تعيين نسب مكونات معقدات الازوتة الناتجة من مفاعلة ٤،٢– ثنائي – هايدروكسي بنزالدهايد ومشتقاته الايمينية الاخرى مع كاشف حامض السلفانيليك المؤزوت.

عادل سعيد عزوز و محمد محمود النعيمي

قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق

(استلم ٢٩ / ١٠ / ٢٠٠٧ ، قبل ٩ / ٣ / ٢٠٠٨)

الملخص:

استعملت الطريقة الفوتومرية لحساب نسب مكونات معقدات الازوتة الصفراء اللون عند اوساط حامضية مختلفة . هذه المعقدات تكونت من تفاعلات الجزيئات الواهبة للالكترونات مثل ٤،٢– ثنائي – هايدروكسي بنزالدهايد ومشتقاته الايمينية الاخرى وبأشكال سين او أنتي اوكزيم او قواعد شيف مع جزيئة حامض السلفانيليك المؤزوت المستقبل للالكترونات.

كذلك استعملت طريقة النسب المولية لتعيين نسب مكونات اصباغ الازو، و وجد أنها من نوع 1:1 . اخيراً توصلت الدراسة الى أن نسب مكونات اصباغ الازو لاتعتمد اساساً على الدالة الحامضية للوسط اذ كانت حامضية ، متعادلة وقاعدية أي بقيم pH 5.4 ، 7.1 و 9.2 على الترتيب والهيئة التركيبية للأيمينين تحت الدراسة.

المقدمة

تستعمل اطياف الامتصاص في المنطقتيين المرئية وفوق البنفسجية من الطيف بدراسة[1-2] معقدات المانح المستقبل او معقدات الشحنة المنتقلة.

وبالنظر لسهولة ودقة الطريقة[1] الطيفية وتوافر مستلزماتها في العديد من المختبرات ، الامر الذي شجع الباحثون على تطبيقها في تحديد نسب مكونات المعقدات المختلفة.

قام الباحث الغبشة وجماعته بدراستين[3-4] منفصلتين الاولى تضمنت تقدير[3] كميات مايكروغرافية من الالدوكزيمات مع كاشف الكلورانيل بدالة حامضية تبلغ 9 ، معتمدين على اطياف انتقال الشحنة للمعقدات المتكونة بين المواد المتفاعلة . اثبتت الطريقة الفوتومرية أنها بسيطة ، دقيقة ومضبوطة . اما الدراسة الثانية فكانت امتداد للدراسة الاولى حيث توجهت بأتجاه حساب نسب[4] مكونات المعقدات الأنفة الذكر . اكدت النتائج أن نسب المعقدات هي من نوع 1:1.

قام العديد من الباحثين[٥-٧] بدراسة نسب تكوين المعقدات المتكونة من تفاعل ٢– بيريدين الدوكزيم مع ايونات العناصر الانتقالية مثل Fe^{+2} ، Fe^{+3} ، Co^{+2} ، Ni^{+2} و Cu^{+2} في اوساط متعادلة[5-6] او حامضية[7] . كانت نسب المعقدات الملحوظة هي ثنائية بالنسبة Fe^{+2} [5-6] ، Ni^{+2} [5] و Cu^{+2} ، بينما اظهرت نسب مكونات معقدي Fe^{+2} [5,7] و Fe^{+3} أنها ثلاثية . بدراسة لاحقة قام عزوز[8] و جماعته بدراسة نسب مكونات معقدات نفس الكاشف الاخير مع ايونات Fe^{+2} ، Co^{+2} ، Ni^{+2} وفي وسط قاعدي والتي اثبتت انها ثلاثية . دعمت النتائج المستحصلة بدراسة حركية اخرى وعلى نفس تفاعل المعقدات.

قام النعيمي[9] بدراستين ، الاولى اهتمت بتعيين الهيئات التركيبية للايمينات المشتقة من ٤،٢– ثنائي – هايدروكسي بنزالدهايد بطرق كيميائية وفيزيائية . والثانية بتعيين الظروف المثلى لبعض اصباغ الازو ايمين الفينولية الناتجة من مفاعلة الايمينات المذكورة تواً مع كاشف حامض السلفانليك المؤزوت.

الدراسة الحالية استمرار لما ذكر اعلاه وهي تهتم بتعيين نسب مكونات معقدات الازوتة . هذه الدراسة الهامة تفتح أفاق مستقبلية لبعض المركبات الدوائية وبهيئة معقدات.

الجزء العملي

إن المواد الكيمياوية المستعملة خلال البحث مجهزة من شركات Fluka السويسرية و BDH البريطانية و PRS الاسبانية وهي هايدروكسيد الصوديوم ، ريسورسنول ، سيانيدالزنك ، هايدروكسيل امين الهايدروكلوريد ، ٤،٢– ثنائي نتروفنيل هايدرازين ، اورثو ، ميتا وبارا امينو فينول ، ٢،١ و ٤،١– ثنائي امينو بنزين ، انيلين ، اورثو ، ميتا وبارا – تولدين و اورثو ،ميتا وبارا – نتروانيلين .

طرائق التحضير للمركبات :–

١. ٤،٢ ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد[10] :–

يوضع ٢٠غم من الريسورسنول ، ١٧٥مل من الايثر المجفف بالصوديوم ، و ٤٠غم من مسحوق سيانيد الزنك غير المائي في دورق دائري سعته ٥٠٠مل ذي عنقين ، مربوط من احد العنقين بمكثف يمر فيه ماء بارد متصل بمصيدة غاز فارغة ، ومتصلة بمصيدة ثانية حاوية على حامض الكبريتيك المركز ، والتي تتصل بدورها بمصيده ثالثة حاوية على محلول NaOH ، التي تتصل بقنينة حاوية على الماء لاذابة غازي HCl و HCN الموجوديين في حيز التفاعل . العنق الثاني من الدورق يستعمل لامرار HCl . بعد ربط الجهاز بمحرك مغناطيسي ، يستمر امرار الغاز والتحريك لمادة ساعة ونصف ساعة حتى يختفي مسحوق سيانيد الزنك . بعدها يرشح المحلول ويبرد ثم ينفصل الناتج بالترشيح وتجرى عملية اعادة بلورة الناتج بالماء فينفصل ١٢غم من الالدهايد الذي درجة انصهاره (١٣٤–١٣٦) م°.

٢. تحضير سين وأنتي ٤،٢– ثنائي – هايدروكسي بنزالدوكزيم[11].

حضرت هاتين المادتين بطريقة معروفة في الادبيات[12] .اذ تمكنا من الحصول على الايزومر سين من مفاعلة ٤،٢– ثنائي – هايدروكسي بنزالدهايد مع NH_2 OH.HCL بوجود قاعدة والذي حول الى الايزومر

أنتي بعد امرار غاز HCl ، وللمزيد من المعلومات يمكن مراجعة احد المصادر[٣] الهامة.

٣. تحضير قواعد شيف[١٢]

حضرت اثنا عشر قاعدة شيف قيد الدراسة وفق الطريقة المعروفة في الادبيات[10,12] وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة من ٤،٢ – ثنائي هايدروكسي بنزالدهايد مع الامين المناسب وفي وجود اقل كمية ممكن من الايثانول ولغرض تكوين محلول ايزوتروبي الجدول (١) يوضح اسماء و رموز و الصيغ الكيمياوية وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة . المركبات بالأرقام (١٥–٤) لم نستطيع تحديد درجات انصهارها و عند تسخينها الى حوالي ٣٥٠ م° و ذلك لتواجدها بهيئات ايونات الزويتر وهذا ينسجم مع مركبات[19] الامينو فينول المختلفة و المشابهة لاملاح اللاعضوية.

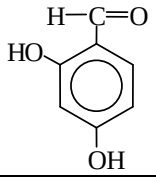
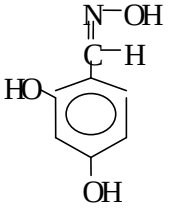
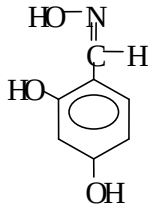
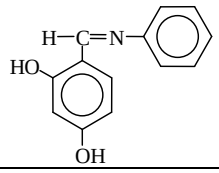
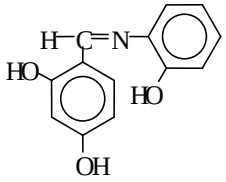
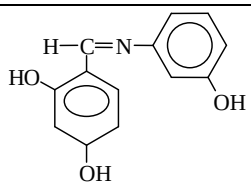
٤. تحضير المحاليل

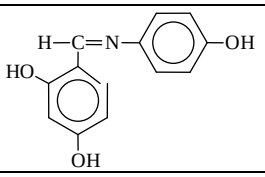
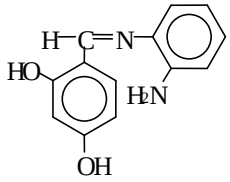
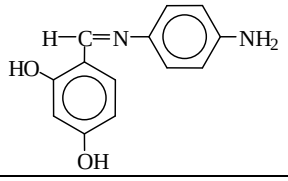
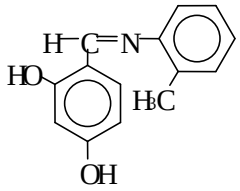
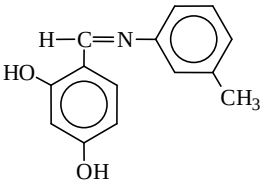
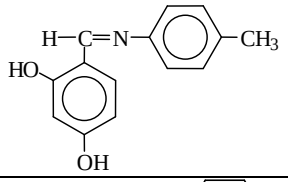
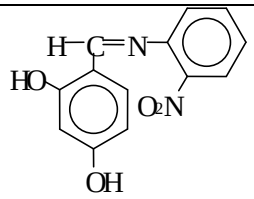
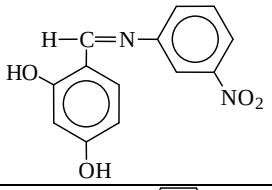
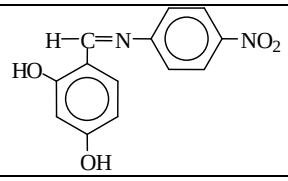
أ– حضر كاشف M $^{-3}$١٠× ٢ من ملح الدايزونيوم[١٣] المشتق من حامض السلفانليك بطريقة قياسية[13].

ب– حضرت المحاليل M 0.1 من كاربونات الصوديوم كقاعدة و 2N من حامض الهيدروكلوريك بطرق قياسية[١٤]، و تستعمل هذه المحاليل لضبط الدوال الحامضية للمعقدات عند القيم المطلوبة و الموضحة في الجداول

الجدول (١)

أرقام وأسماء ورموز وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة مع الصيغ التركيبية لها

Comp. No.	Symbol of 2,4-Comp. Derivatives	Nomenclature	Colour	m.p. (^oC)	Structure
1	DHBAL	2,4-dihydroxy benzaldehyde	وردي فاتح	134-136	
2	Syn DHBO	Syn-2,4-dihydroxy benzaldoxime	حليبي	188-190	
3	Anti DHBO	Anti-2,4-dihydroxy benzaldoxime	عديم اللون	110-112	
4	DHBA	2,4-dihydroxy benzylidene aniline	بني داكن	-	
5	DHB-o-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-hydroxy aniline	بني	-	
6	DHB-m-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-hydroxy aniline	بني فاتح	-	

7	DHB-p-HA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-hydroxy aniline	بني	-	
8	DHB-o-AA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-amino aniline	رمادي	-	
9	DHB-p-AA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-amino aniline	بني	-	
10	DHB-o-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-methyl aniline	بني	-	
11	DHB-m-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-methyl aniline	بني فاتح	-	
12	DHB-p-MA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-methyl aniline	بني	-	
13	DHB-o-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-o-nitro aniline	برتقالي	-	
14	DHB-m-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-m-nitro aniline	اصفر	-	
15	DHB-p-NA	2,4-dihydroxy benzylidene-p-nitro aniline	اصفر	-	

الاجهزة المستخدمة :-

جهاز المطياف الفوتومتري ثنائي المسار والحاوي على الحاسوب صنع شركة Shimadzu اليابانية موديل UV-visible 1601 انتاج عام ٢٠٠٤ . كما استخدمت خلايا كوارتز ذات ابعاد ١×١×٣سم^{٣} . قيست جميع المحاليل ضد المحلول الصوري بعد تثبيت درجات الحرارة في مسعر حراري .

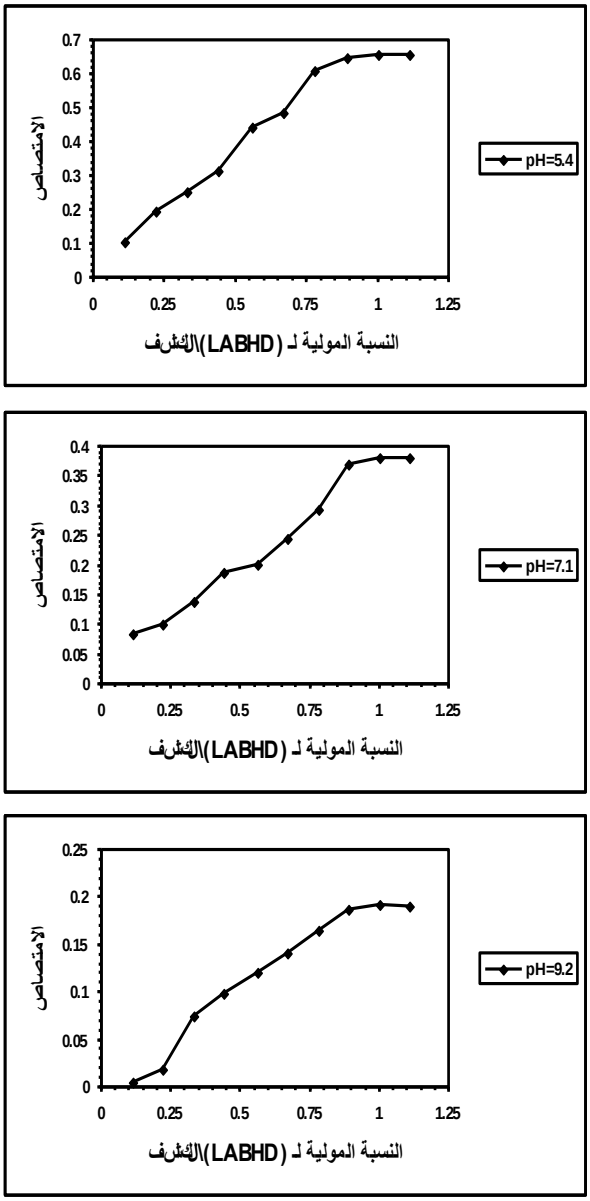
الجدول (١) يوضح ارقام ، اسماء ، رموز و بعض الخواص الفيزيائية للمركبات قيد الدراسة مع الصيغة التركيبية لها.

النتائج و المناقشة

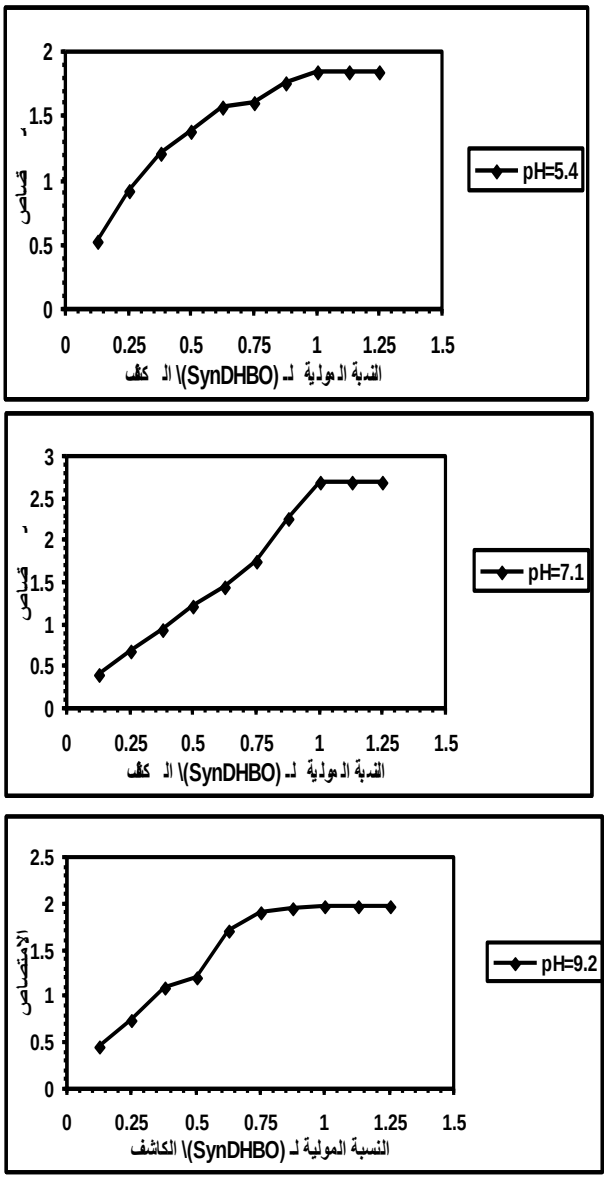
تعيين نسب مكونات المعقد

في بعض الأحيان لا يمكن إعطاء معلومات صحيحة ودقيقة عن نسب مكونات المعقد من خلال التحليل البسيط للعناصر (Elemental Analysis) في المعقدات ، وذلك لأن المسافات البينية بين الأيونات الموجبة والسالبة في الحالة الصلبة للمعقد تكون قليلة بالمقارنة مع الحالة السائلة . ولما كانت دراستنا هذه هي محددة للحالة السائلة فقط فقد استعملنا الطريقة الطيفية الفوتومترية[١] في الحسابات ، وهي إحدى طرائق التحليل الآلي .

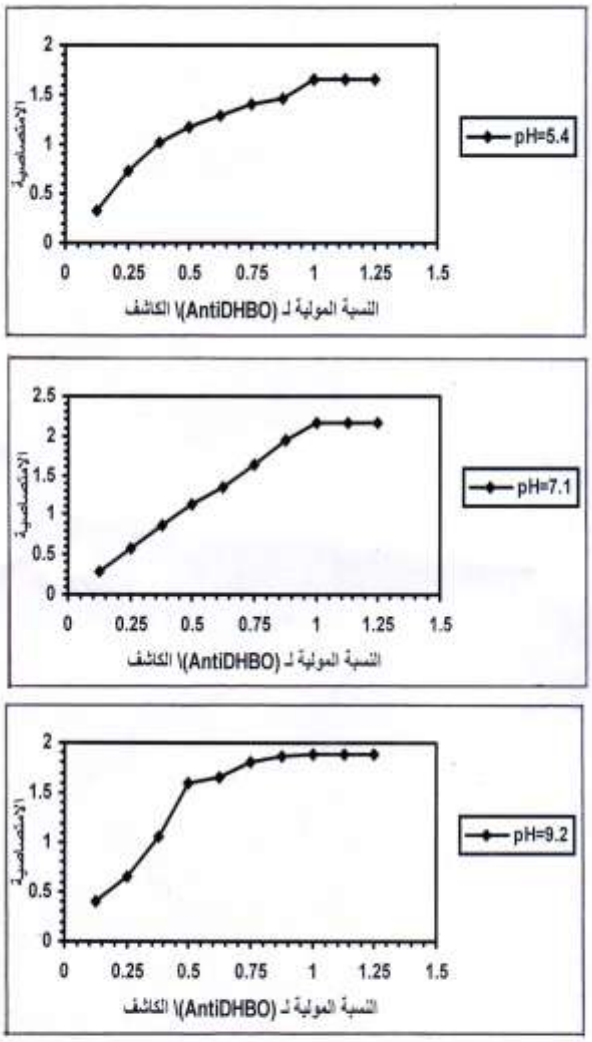
وقد أكدت الدراسات[1,15] البحثية المختلفة أن الطريقة الأخيرة تضم بين طياتها ثلاث طرائق مختلفة وهي:طريقة جوب وطريقة النسبة المولية وطريقة نسبة الميل.كما أكدت الدراسة[١٦] البحثية أن طريقة النسبة المولية الأكثر شيوعاً وبالإمكان تطبيقها على الأنظمة المختلفة.لذلك أُستخدمت طريقة النسبة المولية لتعيين نسب مكونات المعقد للمركبات كافة وعند الدالات الحامضية (1،5.4. و 9.2) وكما في الأشكال (1-4).



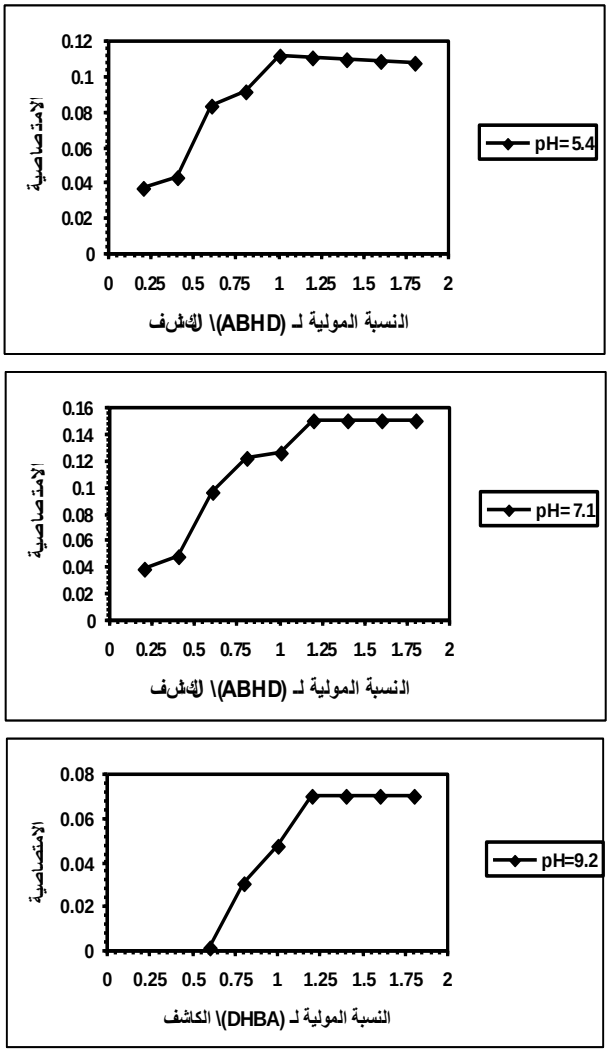
الشكل (١)
النسبة المولية في تقدير نسب مكونات المعقد (DHBAL) مع حامض السلفانيليك المؤزوت بدالات حامضية مختلفة وعند (30°C)



الشكل (٢)
النسبة المولية في تقدير نسب مكونات المعقد (SynDHBO) مع حامض السلفانيليك المؤزوت بدالات حامضية مختلفة وعند (20°C)

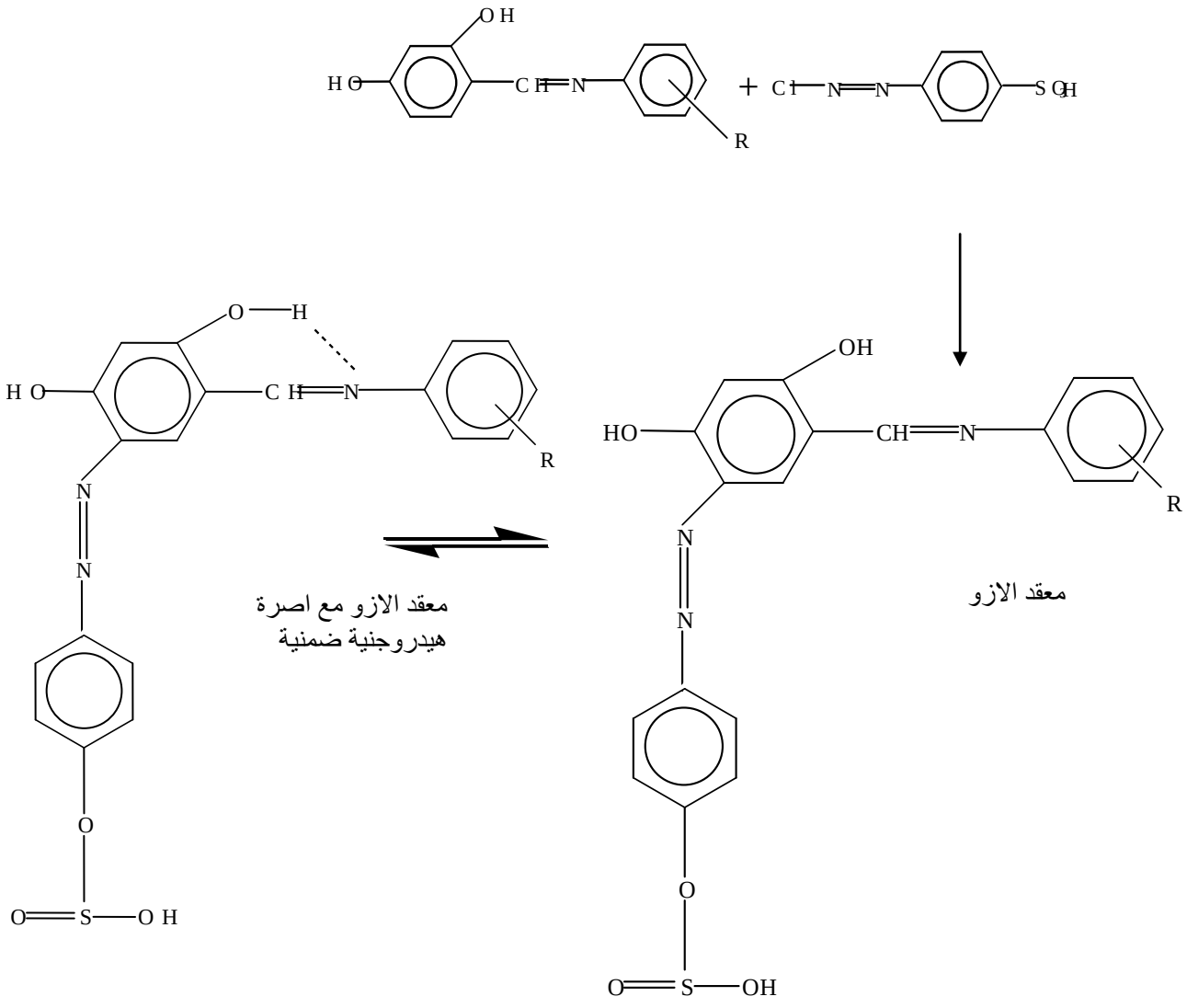


الشكل (3)
النسبة المولية في تقدير نسب مكونات المعقد المشتق من (AntiDHBO) مع ملح حامض السلفانيليك المؤزوت بدالات حامضية مختلفة ودرجة حرارة (20°C)



الشكل (٤)
النسبة المولية في تقدير نسب مكونات المعقد (DHBA) مع حامض السلفانيليك المؤزوت بدالات حامضية مختلفة وعند(50°C)

بدرجات الحرارة المختلفة المحصورة بين(٢٠–٥٠)م° ،ثبت وجود علاقة طردية بين الامتصاصية للمعقدات ضد النسبة المولية .الاشكال (١–٤) هي امثلة نموذجية على ذلك. كما يلحظ عند النسبة المولية الحقيقية والمتمثلة بنسبة (1:1) من المادة الواهبة للالكترونات إلى المادة المستقبلة للالكترونات إما ثبوت الامتصاصية تقريباً أو انحرافاً سالباً . كما أثبتت دراستنا هذه وفي الدالات الحامضية (5.4 ، 7.1 و 9.2) أن نسب مكونات المعقد تبقى (1:1) في المركبات كافة على الرغم من اختلاف الدالة الحامضية . وأخيراً يمكن القول أن الجزيئة المستقبلة للالكترونات ترتبط مع الجزيئة الواهبة للالكترونات وفي الموقع[١٣،١٥،١٧] المحدد بـ (بارا لإحدى المجاميع الفينولية واورثو للأخرى) . بعبارة أخرى أن الحلقة الاروماتية في قواعد شيف المحددة بالأرقام (12-4) لا تساهم في عملية تكوين المعقد على الرغم من احتواء ثلاثاُ منها على مجاميع فينولية إضافية في مواقع (اورثو ، ميتا وبارا) ، وكما موضح في المخطط (١) الذي يوضح تفاعل تكوين المعقد و الذي يبين ان مجموعة الازو تدخل في حلقة الالدهايد في موقع اورثو و بارا بالنسبة لمجموعتي الفينول فيها و الذي يودي الى تكوين المعقد . الاخير في حالة رزونانس مع معقد الازو الحاوي على اصرة هيدروجنية ضمنية و التي تعمل على زيادة استقرارية المعقد.



المخطط (١)

الاستنتاجات :-

١. بينت طريقة النسبة المولية الخاصة بتعيين نسب مكونات معقدات الأزوتة . وإن نسب الاتحاد كانت (1 : 1) في جميعها.وهذا ينسجم مع دراسة[15] سابقة على معقدات أزوتة أخرى مشابهة.وتتكون هذه المعقدات من التحام الايمين الواهب للكترونات بهيأته سين وانتي اوكزيم او قواعد شيف المختلفة بالارقام (٤-١٢) و الحاوية على معوضات H ، OH ,NH_2و CH_3 مع جزيئة الازو الواهبة للالكترونات والمشتقة من حامض السلفانليك.اما قواعد شيف الاخرى الحاوية على NO_2 ، أي بالارقام(١٣-١٥) فأنها اعطت معقدات غير مستقرة بسبب احتوائها على مجموعة قوية ساحبة للالكترونات مثل NO_2.

٢. الاوساط المستعملة اثناء تكوين المعقدات كانت حامضية ، متعادلة و قاعدية أي بقيم pH على الترتيب ٥,٤ ،٧,١ و ٩,٢ .هذه الاوساط المختلفة بالقيم لن تؤثر على نسب مكونات المعقدات المذكورة اعلاه.

٣. عند الدالة الحامضية (5.4)،أظهرت الدراسة تكوين معقدات مستقرة في كافة درجات الحرارة الخمسة في المركبات المرقمة (٢،٥ ،١٠ و ١٢) . أما المركبات المرقمة (١ ، ٣ ، ٤ ، ٧ ، ٨ ، ٩ و ١١) فإنها أعطت معقدات مستقرة عند بعض الدرجات الحرارية لحصول البرتنة الجزيئية . وأما المركب (6) فلم يعط أي معقد مستقر بسبب حصول البرتنة الكاملة .

٤. البرتنة الجزيئية المذكورة في الفقرة السابقة أدت إلى ما يسمى بتكوين إما أيون النتريليوم أو الفينوكزونيوم المتكونين من إتحاد الإيمين مع أيون هيدروجين موجب واحد . أما البرتنة الكاملة فقد أدت إلى تكوّن أيوني الفينوكزونيوم والنتريليوم معاً . الأيون الأخير الثنائي الشحنة الموجبة جاء تكوينه مطابقاً للأدبيات[١٨] .

٥. تتكون معقدات الازو تحت الدراسة من ادخال مجموعة الازو المشتقة من حامض السلفانليك على موقع بارا[١٣،١٧] بالنسبة الى المجموعة الفينولية ، و في حالة اشغال الموقع المذكور ، فهنالك احتمال ارتباط مجموعة الازو في الموقع اورثو و بدرجة اقل.

المصادر

1. A.Martin , Physical Pharmacy , 4th ed. , Lee and Febiger , London , 1993 , 251-370 .
2. R.Foster , Ed.Elek , Molecular complexes , vol.1 , London , 1973 .
3. T.S.AL-Ghabsha , A.S.Azzouz and T.I.Hassan , Analytica Chimica Acta , 1982 , 143 , 289-292 .
4. T.S.Al- Ghabsha , A.S.Azzouz and T.I.Hassan , Microchem.J , 1986 , 33 , 389-391 .
5. K.Burger and I.Egyed , J.Inorg.Nucl.Chem. , 1966 , 28 , 139-145 .
6. M.W.Blackmore and R.J.Magee , J.Inorg.Nucl.Chem. , 1969 , 31 , 2839-2869 .
7. G.I.Hanania and D.H.Irvine , Nature (London), 1959 , 183 , 40-42 .
8. A.S.P.Azzouz , K.A.Abdullah and Kh.I.Niemi , Microchem.J , 1991 , 43 , 54-57 .
9. M.M.AL-Niemi , ph.D Thesis , Mosul University , 2005 .
10. A.I.Vogel , A Textbook of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis , 3rd ed. , Longmans , London , 1964 , pp.622-703 .
11. J.R.Majer and A.S.P.Azzouz , J.Chem.Soc.Farad. Trans.1 , 1983 , 79 , pp.675-688 .
12. A.S.P.Azzouz and S.M.Saleh , J.Edu.Sci. , 2000 , 46 , 51 .
13. Z.Hdzbecher , L.Divis , M.Kral , L.Sucha and F.Vlacil , Handbook of Organic Reagents in Inorganic Analysis , Ellis Horwood Ltd. , Chichester , 1976 , pp.691-914 .
14. A.Finally and J.A.Kitchener , Practical Physical Chemistry , 6th ed. , Longman Green , London , 1963 .
15. A.S.P.Azzouz and A.N.O.Agha , J.Edu.Sci , 2005 , 17 , 10-16 .
16. S.K.Al-Dilami and A.S.Azzouz , J.Indian Chem.Soc. , 1977 , LIV , 678-680 .
17. A.S.P.Azzouz and I.Z.Sulyman , J.Edu.Sci. , 2004 , 16 , 125 .
18. A.A.Saeed , M.H.Watton and A.W.A.Sultan ,Thermochimica Acta , 1983 , 67 , 17-22 .
19. A.Albert and E.P.Serjeant , The Determination of Ionization Constant , Chapman and Hall, London, 1984

.

Abstract

A spectrophotometric method is used for the evaluation of the stoichiometry of a yellow coloured azo dye complexes . These complexes are formed by the reactions of donor molecules as 2,4 – dihydroxy benzaldehyde and its other imine derivatives in forms of syn or anti oximes or Schiff bases with diazotized suphanilic acid as an electron acceptor.

A mole ratio method is used to investigate the stoichiometry of the azo dyes which are found to be of 1:1 types .Finally , it was concluded that stoichiometry of the azo dyes did not depend on the pH of the medium when it is acidic , neutral and basic or at pH values 5.4 , 7.1 and 9.2 respectively , and on the chemical structures of imines under study.