تحضير ودراسة طيفية لصبغة Azo Schiff Base جديدة ومعقداتها مع الكوبلت (II)

جاسم محمد صالح الشاوي

قسم الكيمياء –كلية التربية للعلوم الصرفة – جامعة البصرة – العراق

jassim_alshawi@yahoo.com

ABSTRACT:

Synthesis Azo Schiff base (N,N-bis(5-hydroxy salicylidene)- 4,4-Azodiaminobenzene) include two steps, the first step for preparation of Azo compound (I) in presence of Zn metal as catalyst, second step was

Treated Azo compound (I) with Salicyaldehyde to produce Azo Schiff base. Azo compound and Schiff base detected by uv-vis spectrum and IR spectrum as well as studied the complexation abilty of Azo Schiff base as ligand with Co (II) in addition to studied this complex by uv-vis spectrum and its composition by mole ratio method.

Key words: Azo compound, Schiff base , Azo Schiff base

الخلاصة:

تم تحضير Azo Schiff base من خلال خطوتين تم في الخطوة الاولى تحضير مركب أزو (4,4-Azo diaminobenzene) باستخدام فلز الخارصين كعامل مساعد وتم في الخطوة الثانية مفاعلة مركب الازو الناتج مع السالسيلديهايد للحصول على قاعدة شف المقابلة (N,N-bis(5-hydroxy salicylidene)- 4,4-Azodiaminobenzene) وشخصت مركبات الازو وقاعدة شف المحضرة منه بأستخدام مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية ومطيافية الاشعة تحت الحمراءز كما درست قدرة Azo Schiff base على تكوين معقدات مع ديون الكوبلت (II)، وتمت دراسة المعقد المتكون بأستخدام مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية، وتمت دراسة نسبة تكوين المعقد بأستخدام طريقة النسبة المولية.

المقدمة

تعتبر أصباغ الازو أكبر مجموعة ضمن المواد الملونة العضوية Dyes المحضرة صناعياً ذرات النايتروجين بذرات الكاربون ذات التهجين SP^2 وترتبط ذرة كاربون واحدة على الاقل بحلقة (البنزين عادةً أو مشتقات النفثالين) أو متعددة الحلقات مثل (Pyrazolone)أو (Thiazole) [1].

حضر مركب أزو ٣-امينو-٦- مثيل بايرزوكوينولين ومشتقاتهودرست من حيث نسب أنتاجها ودرجة انصهارها وتشخيصها طيفياً ورجة صباغتها على ألياف النايلونوالبولي استر ومشاطها المضاد للجراثيم[2].

كما أستأثرت قواعد شف بدراسات تحليلية وطيفية من خلال تكوينها معقدات مع مختلف ايونات العناصر أذ تبين ان قواعد شف المحضرة من السلسيلديهايد مع مختلف الامينات المعوضة والمعقدات الناتجة قد درست من حيث تأصرها الهيدروجيني التوتمري وقد شخصت بمختلف التقنيات الطيفية [3].

ازدادت في الاونة الاخيرة الدراسات حول المركبات التي تحتوي على اواصر أزو واواصر أزو ميثان وسميت Azo Schiff Base واختلفت الراسات التي أجريت حول هذا الموضوع أذ حضرت سلسلة من ليكاندات قواعد شف ثنائية السن ٥((٤-الكوكسي فنايل)ازو)N – الكايل)-سالسلدين وشخصت بتقنيات الـIR و NMR ورست معقداتها مع أيوني النحاس والنيكل ، كما حضرت مركبات ازو- قاعدة شف من السلسيلديهايد والفنايل هيدرازين والبنزلدين متناظرة وشخصت طيفياً ودرست معقداتها مع بعض العناصر الانتقالية [4,5].

حضرت مجموعة جديدة من ازو – قاعدة شف وبحصيلة جيدة من تكاثف امينات اروماتية مختلفة مع أزو الديهايد ٢-هيدروكسي-٣-ميثوكسي-٥-(٤-ميثوكسي فينايل ازو)بنزالديهايد ورست فعاليتها البيولوجية تجاه البكتريا والفطريات، كما حضرت مجموعة واسعة من مركبات ازو- قاعدة شف ومشتقاتها من البنزالديهايد المعوض والنفثايل أمين ومن ثم تحضير صبغة الازو بتفاعل الناتج مع ٣-كلوروبنزين دايازونيوم تتراكلوروبورات الصوديوم تفاعا ازدواج وشخصت هذه المركبات بتقنية IRو H-NMR [6,7].

في هذه الدراسة تم تحضير Azo Schiff baseمتناظرة مشتقة من 4-Nitro Aniline وأستخدامها ككاشف عضوي لآيون الكوبلت (II) حيث يكون معقد ملون مع هذا الكاشف.

الجزء العملي

١-المواد المستخدمة:

٤-نايترو أنلين 4-Nitro Aniline، هيدروكسيد الصوديوم Sodium Hydroxide، حامض الهيدروكلوريك Hydrochloric Acid، ماء مقطر Distilled Water، ميثانول Methanol، الخارصينZinc، سالسيلديهايد Salicyaldehyde، نترات الكوبلت $Co(NO_3)_2$

الأجهزة المستخدمة:

١-ميزان Balance

٢-جهاز تسخين Heater

٣-جهاز تسخين مع هزاز مغناطيسي Hot plate magnetic stirrer

٤-جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء Buck Scientific model 500 Infra –red spectro photometer S.N 997

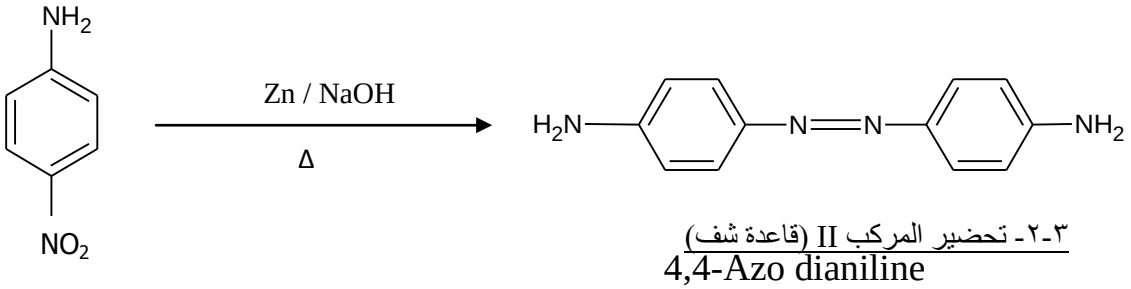
٥-جهاز قياس الاشعة المرئية وفوق البنفسجية Spectrophotometer LKB (biochorm) Ultrospect II 4050 UV/ visible

٣-طريقة العمل:

٣-١- تحضير المركب I (صبغة الازو)

نضع في ورق دائري (0.563g) من 4-nitro aniline ونضيف فوقه محلول هيروكسي الصويوم المحضر من أذابة (0.65g) منه في (1.5ml) ماء مقطر. وبعد مزج محتويات الدورق يضاف لها (0.53g) من الزنك و (5ml) من الميثانول وتمزج جيداً. ثم اجراء عملية التقطير الارجاعي Reflux لمدة ثلاث ساعات. وبعد ذلك يتم ترشيح المحلول وهو ساخن يتكون راسب Sodium zincate المتكون عرضياً على ورقة الترشيح أذ يغسل هذا الراسب بالميثانول لغرض انزال دقائق الأزو الهالقة به، ثم معادلة الراشح بأستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز بحذر ويرشح مرة أخرى للتخلص من الشوائب، ثم يبرد المحلول ويرسب مركب الأزو.

تجري عملية أعادة البلورة لمركب الازو الناتج اربع مرات [8] بالميثانول، تم قياس درجة انصهار صبغة الازو وكانت 220C° وللتأكد من صحة تركيب المركب المحضر فق أجريت دراسة طيفية للناتج بأستخدام مطيافية فوق البنفسجية والمرئية uv-vis spectrophotometer ومطيافية الاشعة تحت الحمراء IR-spectrophotometer بأستخدام تقنية قرص بروميد البوتاسيوم KBr.



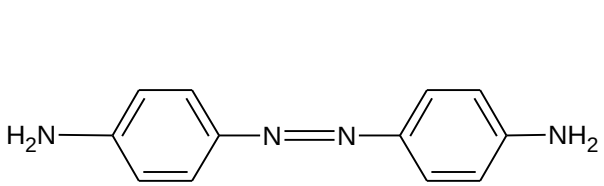
٣-٢- تحضير المركب II (قاعدة شف)

4- Nitro Aniline

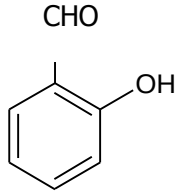
4,4-Azo dianiline

نضع في دورق دائري (0.265g) من صبغة الازو المحضرة في الخطوة السابقة مع (0.3ml) من السالسيلديهايد وثم يضاف (25ml) من الميثانول كمذيب مع أضافة قطرة واحدة من حامض الهيدروكلوريك المركز، ومزجت المحتويات جيداً. ثم اجرريث عملية التقطير رشح الراسب وتم أجراء عملية اعادة البلورة لقاعدة شف الناتجة مرتين باستخدام الميثانول وقيست له درجة الانصهار فكانت 240C°. وللتأكد من صحة

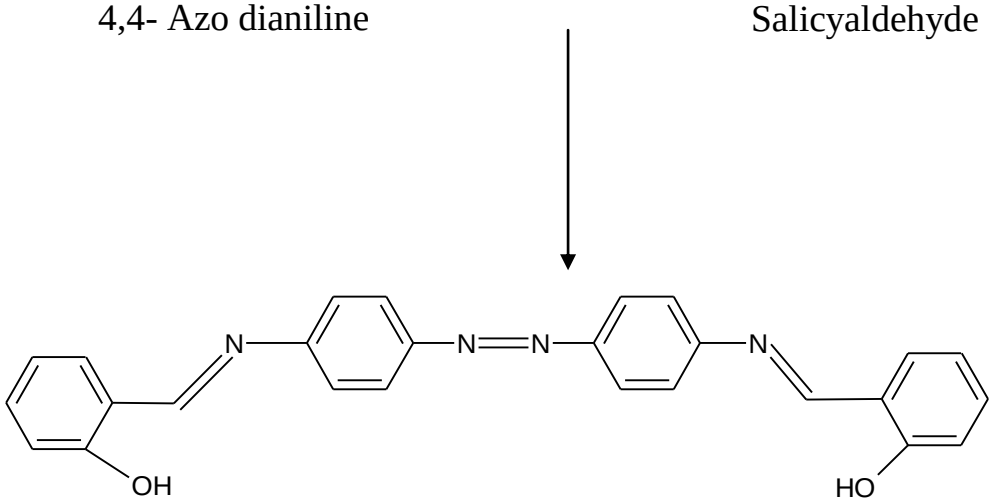
تركيب المركب المحضر Azo Schiff base فقد شخص الناتج باستخدام مطيافية فوق البنفسجية والمرئية uv-vis spectrophotometer ومطيافية تحت الحمراء IR- spectrophotometer بأستخدام تقنية قرص بروميد البوتاسيوم KBr.



4,4- Azo dianiline



Salicyaldehyde



N,N – bis (5-Hydroxy salicylidene) 4,4 – Azo dianiline

المركب **II**

٣-٣ تحضير المعقد (قاعدة شف +آيون الكوبلت II)

لغرض تحضير معقد الكوبلت Co(II) مع الليكان لقاعدة شف (II) المحضر سابقاً تخلط احجام متساوية من المحلول الكحولي للآيون الفلزي ومحلول قاعدة شف المذابان في الميثانول وبتركيز 1×10^{-4}M لكل منهما، وقد ظهر معقد ذائب ذو لون أخضر غامق.

وبعد الدراسة الطيفية لمحلول المعقد في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية عند مدى من الاطوال الموجية 280-600 nm وقد ظهر أن الطول الموجي الأقصى للمعقد هو (395 nm).

٣-٤ طريقة النسب المولية

تم تحضير سلسلة من المحاليل بتركيز ثابت من آيون الكوبلت (1×10^{-5}M) مع تغيير منتظم في تركيز قاعدة شف للمدى (0.25×10^{-5} – 4×10^{-5}M). ثم قيست الأمتصاصية عند الطول الموجي الأقصى (395 nm) للمعقد وعند كل نسبة.

رسمت علاقة بيانية بين النسب المولية المحضرة M/L وقيم الامتصاص للمعقد المتكون عند الطول الموجي (395 nm) وتم تحديد تركيب المعقد.

النتائج والمناقشة

يبين الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للصبغة المحضرة حيث يلاحظ من الطيف ظهور أهم الحزم المتوقعة وهي حزمة الأزو (N=N) والتي تثبت تكون الصبغة والتي ظهرت واضحة في الموقع (1510 cm^{-1}) من الطيف. اما طيف الأهتزاز الأتساعي للاصرة (N-H) فظهر بشكل حزمتين ضعيفتي الشدة في الموقع (3350 cm^{-1}) و(3475 cm^{-1}) و قد يعزى سبب ضعف الشدة الى التآصر الهيدروجيني البيني بين جزيئات المركب [9].

لوحظ ظهور حزمة في الموقع (1310 cm^{-1}) العائد للاصرة (C-N) كما ظهر طيف للتركيب الاروماتي متمثلاً بطيف الآصرة (C=C) في الموقع (1585 cm^{-1}) وظهور حزمة في المنطقة (2900- 3150 cm^{-1}) العائدة للاهتزاز الاتساعي للأصرة (C-H) اما حزمة الاهتزاز الانحنائي لهذه الآصرة فظهر في الموقع (720 cm^{-1}) ،والجدول (1) يوضح اهم الحزم الظاهرة في هذا الطيف .

يوضح الشكل (٢) طيف الاشعة تحت الحمراء لقاعدة شف المشتقة من صبغة الازو ، حيث لوحظ ظهور اهم الحزم المتوقعة و هي حزمة الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C=N) في الموقع (1650 cm^{-1}) و ظهور حزمة آصرة الازو (N=N) في الموقع (1510 cm^{-1}) ذات شدة ضعيفة ، اما طيف الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C–N) فظهر في الموقع (1150 cm^{-1}).

من الحزم المهمة الاخرى هو طيف التركيب الاروماتي متمثلاً بطيف الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C–H) في الموقع (2900 cm^{-1} - 3000 cm^{-1}) و طيف الاهتزاز الاتساعي لهذه الاصرة فظهر في الموقع (650 cm^{-1}) اما حزمتي الاصرة (C=C) فظهرت في الموقعين(1600 cm^{-1}) و (1480 cm^{-1}).

ظهر طيف الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C – O) في المنطقة (1260 cm^{-1})، اما حزمة الاهتزاز الاتساعي لمجموعة الهيدروكسيل (OH) فلم تظهر في الطيف بسبب تأصر ذرة الهيدروجين ضمنياً مع ذرة النيتروجين العائدة لمجموعة الازو ميثان مكونة حلقة سداسية مستقرة ، والجدول (2-3) يوضح اهم الحزم الظاهرة في هذا الطيف[١٠] .

تم دراسة طيف الاشعة المرئية للصبغة المحضرة ولقاعدة شف المشتقة منها باستخدام الميثانول كمذيب حيث يحصل تجاذب الكتروستاتيكي بين المذيبات القطبية و الكروموفورات القطبية والتي تؤدي الى حصول انتقالات الكترونية بين مستويات الطاقة.

ظهر مدى الامتصاص للطيفين بين(280-540nm) ضمن المنطقة المرئية لآن المركبين ملونان يمتصان في المنطقة المرئية ،يعزى سبب ظهور حزم الامتصاص لطيف الأشعة المرئية في الاشكال (3)و(4) الى الانتقال $\pi^* - \pi$ بسبب النظام المتعاقب للآصرة المزدوجة الموجودة في المركبين حيث لوحظ ان λ_{max}

لمركب الصبغة I هو 300nm اما مركب قاعدة شف II فظهرت λ_{max} له عند 325nm حيث يعزى ذلك الى زيادة النظام المتعاقب للاصرة المزدوجة في المركب II إضافة الى ظهور الكروموفورC=N والاكسوكروم OH والتي ادت الى ازاحة الطيف نحو اطوال موجية اعلى اي ازاحة حمراء[١٢] .

كما لوحظ ظهور كتف في طيف المركب Iفي الشكل(3) عند الطول الموجي (365nm) يعزى الى انتقال n π^* - والذي لوحظ اختفاء هذا الكتف في طيف المركب II في الشكل (4) بسبب عدم وجود الكترونات n بسبب الترابط وأختفاء الانتقال π^* - n.

وعند قياس طيف الامتصاص في المنطقة المرئية للمعقد الناتج من اضافة آيون الكوبلت الثنائي الى الـ Azo Schiff base أذ نلاحظ تكون معقد ملون مائل للاخضر الغامق قيمة λ_{max} له هي(395 nm) كما في الشكل (٥) الذي يمثل طيف أمتصاص المعقد اذ نلاحظ حصول انزياح نحو طول موجي أعلى في المنطقة المرئية نتيجة الارتباط مع آيون الكوبلت الثنائي.

كما تم تحديد تركيب المعقد بأستخدام طريقة النسب المولية Mole Ratio أذ قيست قيم الامتصاص لكل نسبة تركيز M/L حيث تم الحصول على منحنى تمثل نقطة التقاء مماسيه النسبة المولية المثلى لتكوين المعقد أذ كانت النسبة لتكوين المعقد هي 2:1 من آيون الكوبلت الثنائي الى الليكاند على التوالي $[ML_2]$. كما في الشكل (٦).

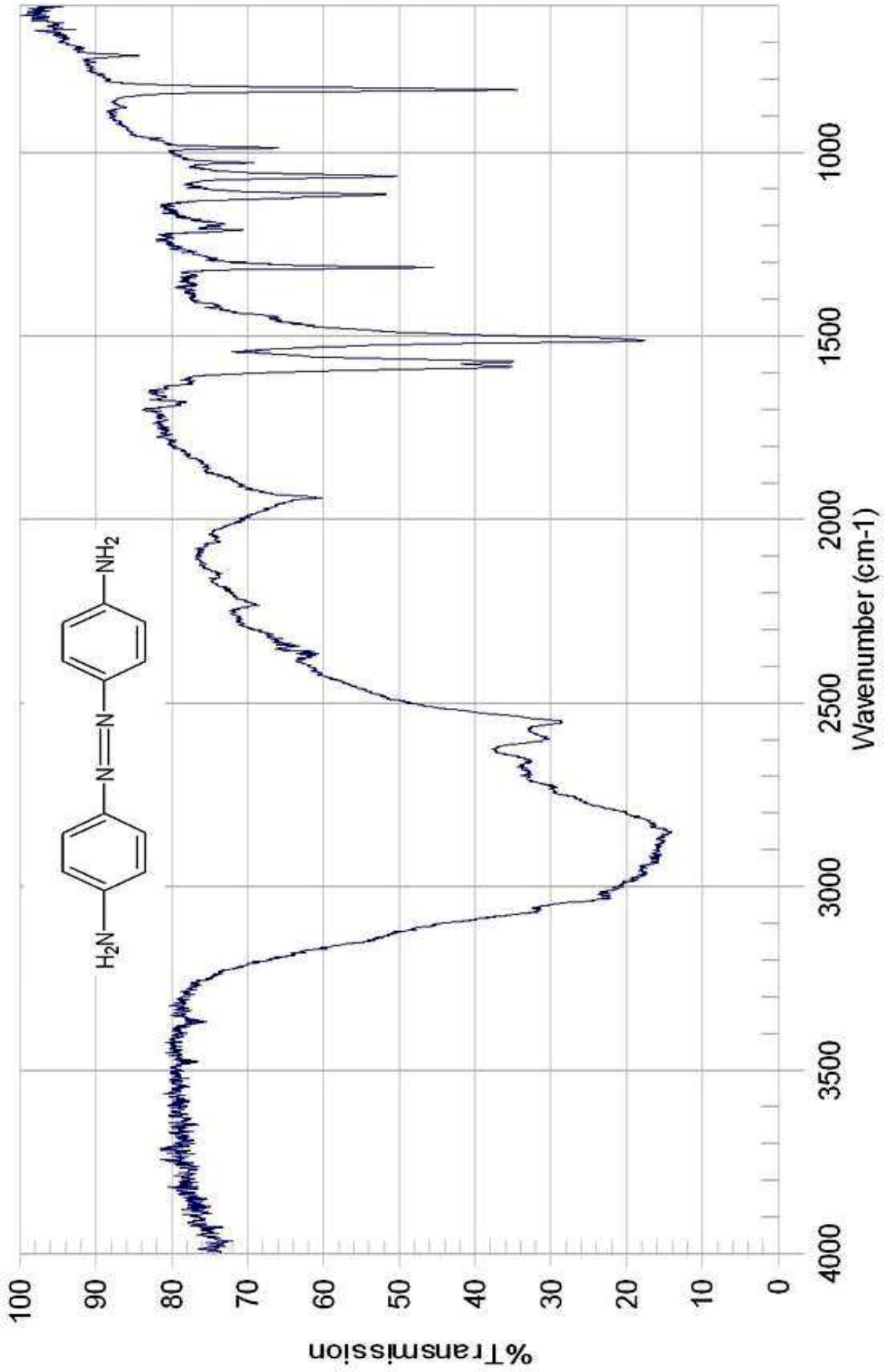
الجدول (1) **مواقع حزم أمتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب I .**

الآصرة	موقع الحزمة (cm^{-1})
(Aromatic) C– H (stretch)	3150-2900
(Aromatic) C– H (bend)	720
N– H	3475&3350
(Aromatic) C=C	1585
N=N	1510
C – N	1310

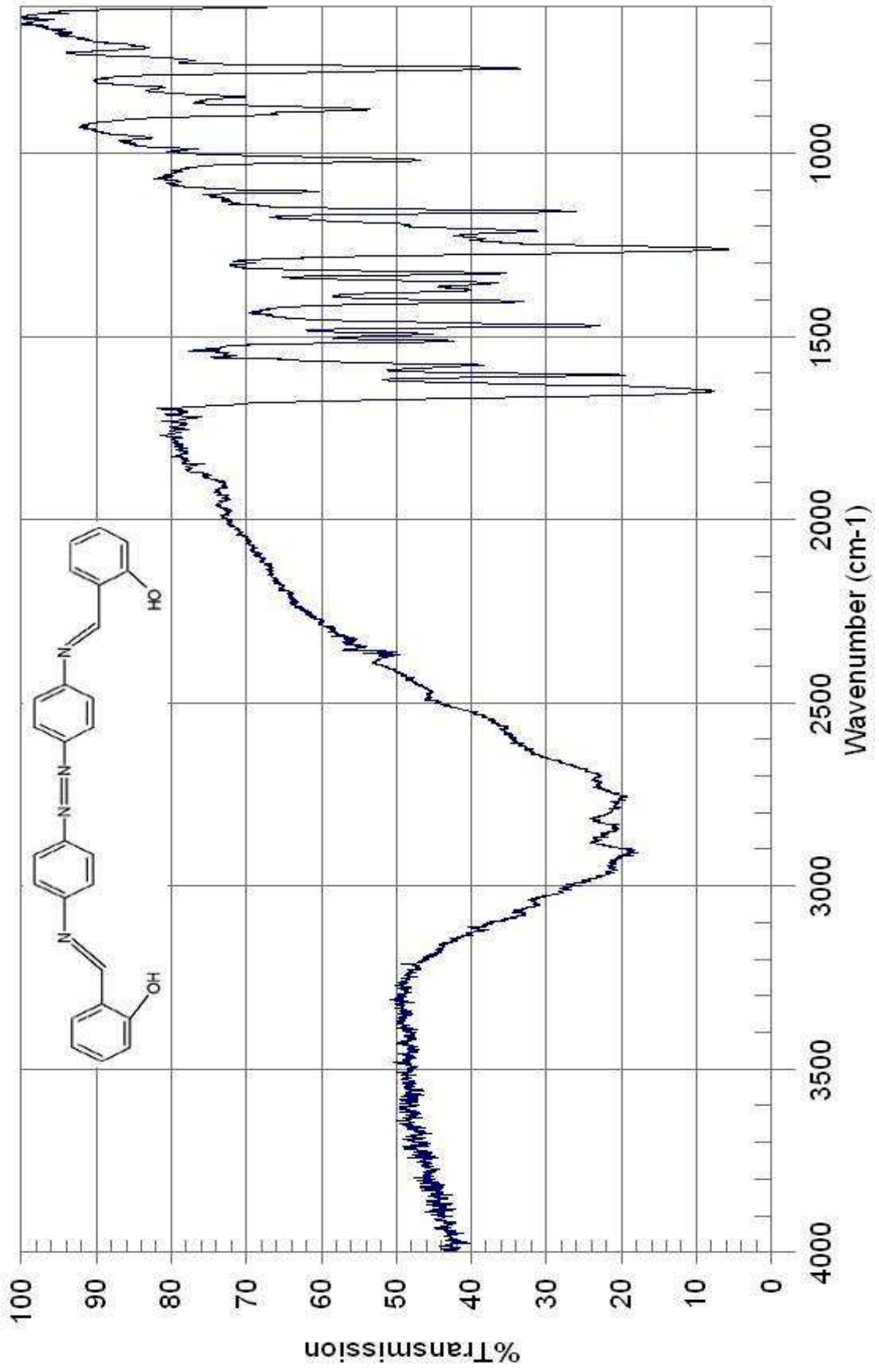
الجدول (2) **مواقع حزم أمتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب II .**

الآصرة	موقع الحزمة (cm^{-1})

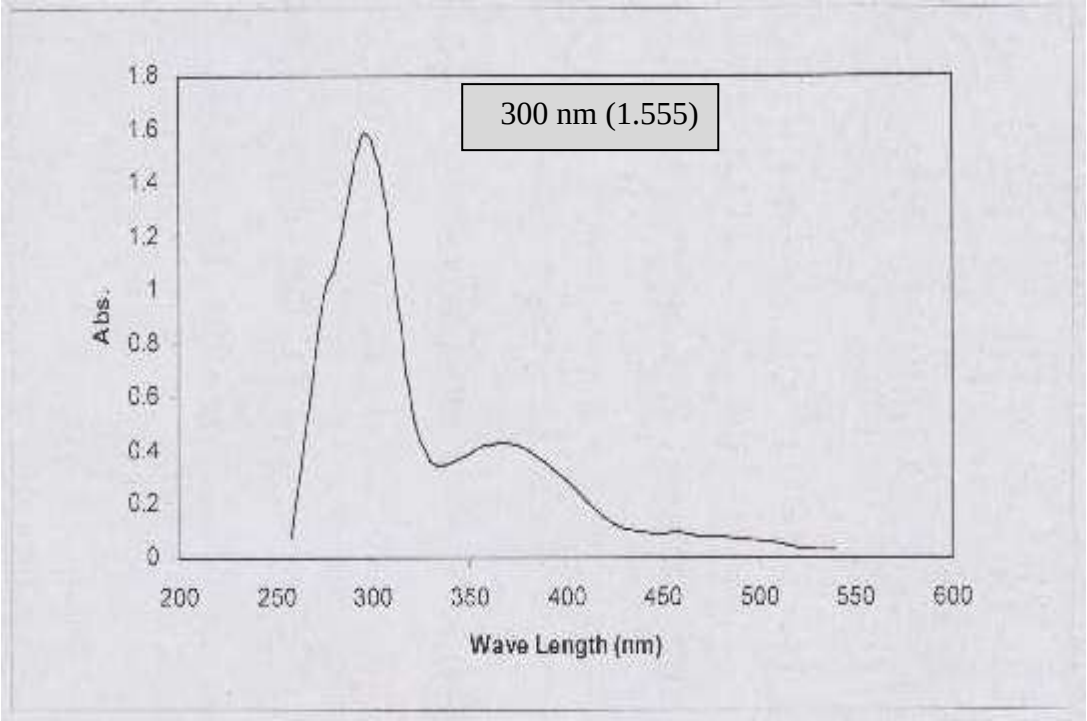
(Aromatic) C-H (stretch)	2900-3000
(Aromatic) C-H (bend)	750
C=N	1650
(Aromatic) C=C	1480 & 1600
N=N	1510
C-O	1260
C-N	1150



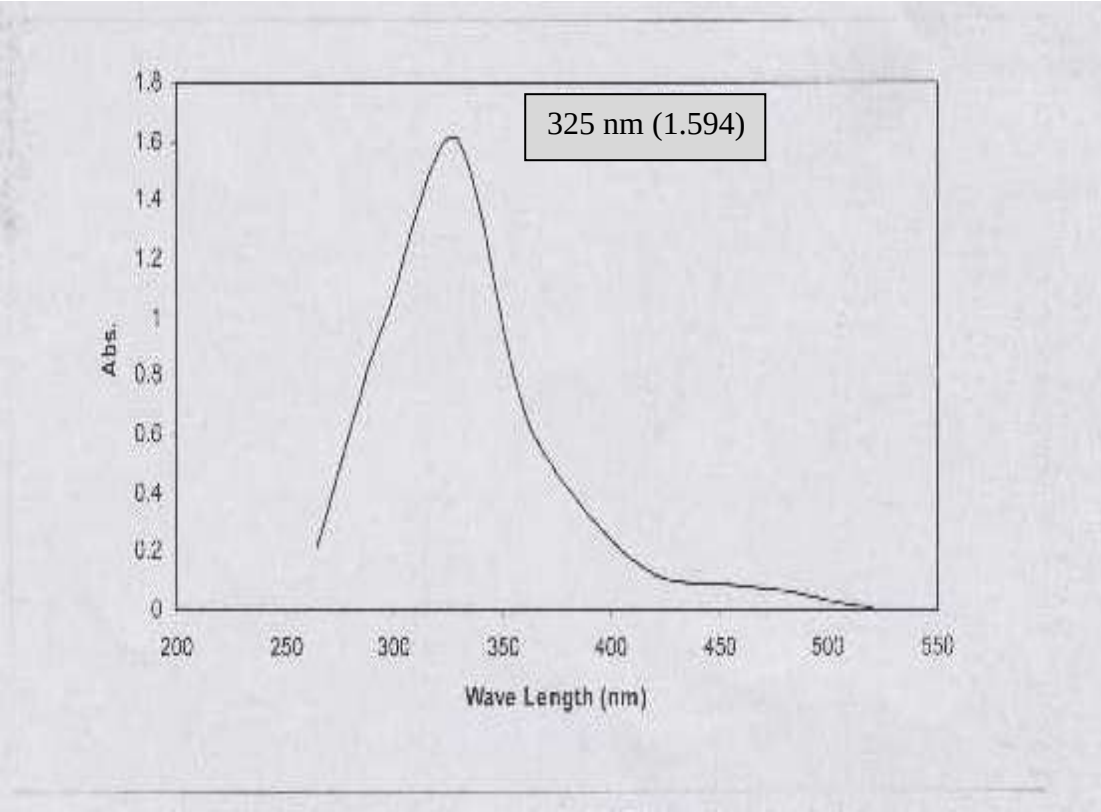
الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب I



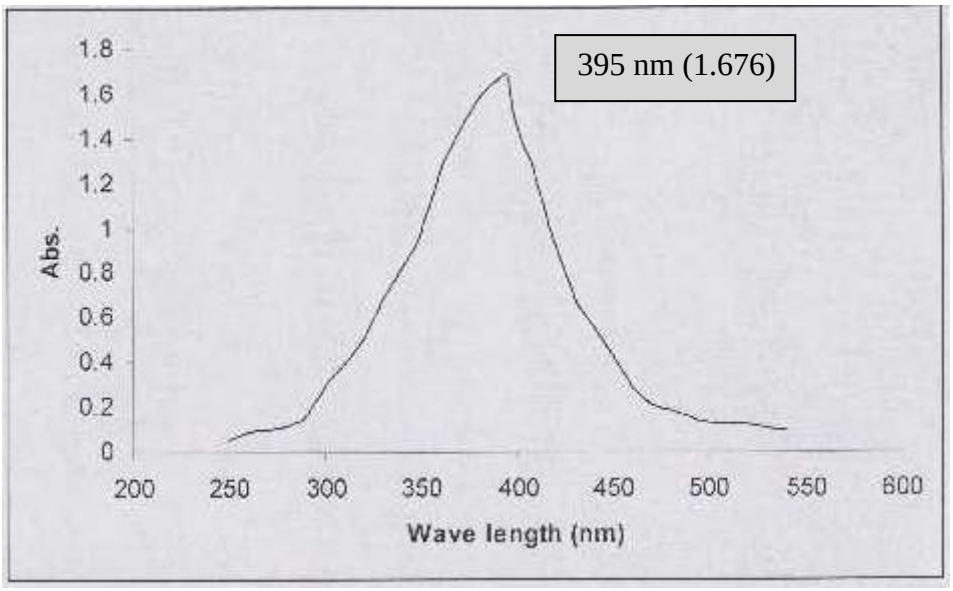
الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب II



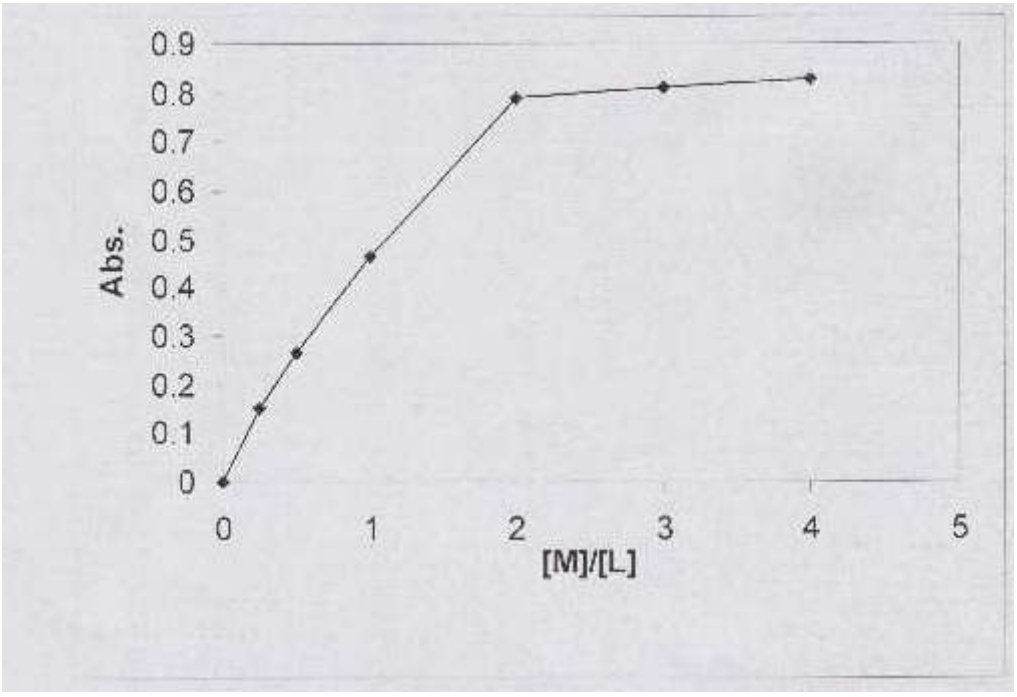
الشكل (٣) طيف الاشعة المرئية لصبغة الازو (المركب I) في الميثانول.



الشكل (٤) طيف الاشعة المرئية لأزو – قاعدة شف (المركبII) في الميثانول.



الشكل (٥) طيف الاشعة المرئية لمعقد Azo Schiff base مع آيون الكوبلت (II) في الميثانول.



الشكل (٦) حساب النسبة المولية لتكوين معقد الكوبلت (II) مع المركب أزو – قاعدة شف.

المصادر:

1- Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Realease, (2002).
2- Thakor, S.F., Patel, D.M., Patel, M.P. & Patel, R.G., Saudi Pharm. J., 15, 1, 48-55, (2007).
3- Asiri, A.M., Badahadh, K.O., Molecules, 12, 1796-1805, (2007).
4- Rezvani, Z., Ahar, L., &Nejasti, K., Acta Chim. Solv., 51, 675-686, (2004)
5- Jadeja, R.N., Parmar, N.J. & Shah, J.R. Iranian poly. J., 14, 11, 1008-1015, (2005).
6- Jarrahpour, A.A., Motamedifar, M. &Pakshir, N., Molecules, 9, 815-824, (2004).
7- Kararer, H. Turk.J.Chem., 23,67-71,(1999).
8- - A.I. Vogel, "practical Organic Chemistry", 3rd edition , Longman group , USA , (1974).
9- J.M. Shawi, M.Sc. Thesis, Basrah university, Iraq, (2002).
10- Robert M. Silverstein, F. X. Webster, "Spectrometric Identification of Organic Compounds" , 5th edition , (1998).
١١- فتحي احمد عبيد، "طرق التحليل الآلي" ،جامعة الموصل، (1990) .