

تحضير معقدات ايونات $Ag(I)$ و $Mn(II)$ و $Cr(III)$ مع الليكاند 2- [4- بنزاييل اوكسي فنيل] آزو -
4، 5- ثنائي فنيل إيميدازول (BOPAI) وتشخيصها

أ.د. رحيم ظاهر مهدي الساعدي

م.م. ابتهاج كاظم كريم

م.م. سحر عقيل حسين

Abstract

In this work we have prepared three complexes by reacting the ligand of azo imidazole 2[(4-Benzyloxy phenyl)azo]-4,5- diphenyl imidazole (P-BOPAI) with the following metal ions Cr(III), Mn(II), and Ag(I).

The preparation has been conducted after fixing the optimum conditions of concentration and (PH).

U.V- visible spectra of the complex solutions of the above metal ions with the ligand (P-BOP AI) have been studied for a range of (PH) and concentration which obey lampert-Beers rule.

The structures of complexes are deduced according to mole ratio method which were obtained from the spectroscopic studies of the complex solutions. The ratios of metal: ligand obtained are (1 :2) to the complexes of Cr(III), Mn(II), ions and (1: 1) to the complex of Ag(II) ion.

The stability of complexes in solution were also studied at the optimum conditions.

All our complexes mentioned above have been identified as follows:

(UV -Vis) absorption spectra of ethanolic solution of complexes showed bath chromic shift, as compared with that of free ligand.

The infrared spectra of the chelating complexes have been studied, they were also compared with the ligand spectrum, they showed obvious changes in the band positions. Some of them has been disappear while others are shifted, this may indicate that a coordination between the metal ions and our ligand takes place.

The conductivity measurements of our complexes have shown that non- ionic characters appear in ethanol solution to Mn(II), Ag(I) ions and ionic characters to Cr(III) ion. Elemental analysis for all complexes were determined, good agreement was obtained between the found and calculated values.

Depending on these results, in addition to the measurements of magnetic susceptibility of our complexes it seems that some of these complexes are paramagnetic, while others are diamagnetic. We can conclude that the proposed geometrical structures of the complexes of Cr(III), Mn(II), ions are octahedral, while the complex of Ag(I) ion is tetrahedral geometry.

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير معقدات الليكاند 2- [4- (بنزاييل اوكسي) فنيل ازو] 4-، 5- ثنائي فنيل اميدازول (P- BOPAI) المشتقة من الاميدازول. مع ايونات الكروم (III) والمنغنيز (II) والفضة (I) ، وقد تم التحضير بعد تثبيت الظروف الفضلى من تركيز ودالة حامضية من خلال دراسة اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل مزج هذه الايونات مع محاليل الليكاند ولمدى واسع من الدالة الحامضية والتراكيز الخاضعة لقانون لامبرت - بير. وقد تم التعرف على التراكيب المحضرة للمعقدات عن طريق ايجاد النسبة المولية لعلاقة (الفلز : الليكاند) بوساطة دراسة اطياف (UV-Vis.) لمحاليل خلط الايونات الفلزية مع الليكاند ، وبينت الدراسة انها (1 : 2) لمعقدات كل من الكروم(III) والمنغنيز(II) وانها (1 : 1) لمعقدالفضة(I) . فضلاً عن التعرف على مدى استقرارية هذه المعقدات المحضرة مع مرور الزمن عند الظروف الفضلى . شخّصت المعقدات الصلبة المحضرة بالوسائل التحليلية والطيفية المتاحة فقد تم تشخيص المعقدات المحضرة بوساطة اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ، إذ اظهرت محاليل هذه المعقدات في الايثانول ازاحة حمراء نسبة لمحلول الليكاند ، ولوحظت في منطقة الطيف المرئي ولجميع هذه المعقدات المحضرة كما تم دراسة اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمعقدات الكيليتية المحضرة وعند مقارنتها بطيف الليكاند الحر لوحظ حصول ازاحة بعض الحزم واختفاء بعضها الاخر او حصول تغير في الشكل والشدة ، مما يدل على حصول تناسق بين الايونات الفلزية والليكاند المحضرة وقد بينت دراسة التوصيلية المولارية انعدام الصفة الايونية للمعقدات كل من المنغنيز والفضة ووجودها في معقد الكروم.

كما تم اجراء التحليل الدقيق للعناصر لهذه المعقدات وتبين ان هناك تطابقاً كبيراً بين النسب المستحصلة عملياً وتلك المحسوبة نظرياً ، وبالاعتماد على هذه النتائج المستحصلة فضلاً عن قياسات الحساسية المغناطيسية لهذه المعقدات التي تبين ان بعضها يمتلك الصفة البارامغناطيسية في حين كانت هذه الصفة معدومة لدى بعضها الاخر استطعنا الاستنتاج بان تكوين المعقدات الكيليتية اتخذت الشكل الهندسي الثماني السطوح في معقدات كل من الكروم(III) والمنغنيز(II) ، والشكل رباعي السطوح لمعقدالفضة(I)

المقدمة:

تحتوي ليكاندات الازو غير متجانسة الحلقة على اكثر من مجموعة فعالة لها القابلية على تكوين معقدات تناسقية كيليتية مع الايونات الفلزية ، ان هذه الخاصية جعلت لهذه الليكاندات اهمية بالغة في السنوات الاخيرة نتيجة دخولها في ميادين تطبيقية مختلفة بما ادى الى استعمالها في المجالات اللاعضوية (6 ، 7) فضلاً عن تطبيقاتها في المجالات التحليلية (1،2) ولاسيما في مجال التقديرات الطيفية (3،4،5) ، حيث تبرز اهميتها في امكانية التعيين الطيفي للتراكيز الضئيلة جداً من الفلزات باستعمال اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية ، كونها تعطي محاليل ملونة عند تفاعلها مع الايونات الفلزية.

الجزء العملي:

الأجهزة المستعملة: تم اجراء القياسات التحليلية والفيزيائية لليكاند المحضرة ومعقداتها باستعمال الاجهزة الأتية : تم قياس الدالة الحامضية للمحاليل المحضرة باستعمال جهاز 720 , WTW 82362 (PH- meter) تم قياس اطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV - Vis.) لمسح اطياف الليكاند ومعقداتها الفلزية لبناء منحنيات المعايرة باستعمال جهاز . UV - Shimadzu - UV-Visible Spectrophotometer (1700) وتم قياس امتصاص المحاليل عند الاطوال الموجية في عموم التجارب باستعمال الجهاز UV-Visible Spectrophotometer , TR UV 754 تم قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها الصلبة المحضرة باستعمال جهاز Tests can Shimadzu FTIR 8000 series في كلية العلوم / جامعة الكوفة تم قياس درجة الانصهار لليكاند ومعقداتها المحضرة باستعمال جهاز .. Stuart Melting point Apparatus تم تعيين نسب عناصر الكربون ، الهيدروجين والنيتروجين (C H N) لليكاند ومعقداتها الصلبة المحضرة باستعمال جهاز .. Eurovector, EA 300 A, Italy في جامعة اهل البيت - المملكة الاردنية الهاشمية تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المخليبية المحضرة باستعمال جهاز Digital conductivitymeter Alpha - 800 في كلية العلوم جامعة الكوفة.

القياسات المغناطيسية تم اجراء قياسات الحساسية المغناطيسية للمعادن المحضرة باستعمال طريقة فراداي باستعمال جهاز .. Balance Magnetic susceptibility model – M.S.B. Auto في كلية العلوم /جامعة النهريين. تم ضبط الاوزان المطلوبة من الليكاند واملاح الايونات الفلزية والمواد الاخرى المستعملة بالميزان الكهربائي الحساس ذي المراتب العشرية الاربعة.

تحضير محلول الليكاند القياسي: تم تحضير محلول الليكاند القياسي⁽⁸⁾ بتركيز (1×10^{-2}) مولاري من اذابة (0.430) غم من الليكاند العضوية (BOPAI) في (100) مل من الايثانول ، وجرى تخفيف المحلول للحصول على التراكيز $(1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6})$ مولاري . (تحضير المحاليل الدائرة) حضرت المحاليل الدائرة بتركيز (0.01) مولاري من اذابة (0.7708) غم من ملح خلاص الامونيوم في (1 لتر) من الماء المقطر. وللحصول على الدالة الحامضية المطلوبة تمت اضافة قطرات من محلول الامونيا المركزة او حامض الخليك المركز الى محلول خلاص الامونيوم قبل اكمال الحجم المطلوب . حضرت المحاليل المطلوبة من الايونات الفلزية بالتخفيف المتعاقب باستعمال المحاليل الدائرة لمدى من الدالة الحامضية تراوح بين (pH = 5 - 10) . تحضير محاليل الاملاح الفلزية: (محلول الكروم (III) القياسي) تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1×10^{-2}) مولاري من اذابة (0.266) غم من ملح كلوريد الكروم (III) المائي في (100) مل ماء مقطر و حضرت منه التراكيز $(1 \times 10^{-3} - 10^{-6})$ مولاري بالتخفيف من محلول الخزين القياسي .

(محلول المنغنيز (II) القياسي) تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1×10^{-2}) مولاري من اذابة (0.198) غم من ملح كلوريد المنغنيز (II) المائي في (100) مل ماء مقطر و حضرت التراكيز $(1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6})$ مولاري بالتخفيف من محلول الخزين القياسي . (محلول الفضة (I) القياسي) تم تحضير هذا المحلول بتركيز (1×10^{-2}) مولاري من اذابة (0.169) غم من ملح نترات الفضة (II) في (100) مل ماء مقطر و حضرت منه التراكيز $(1 \times 10^{-3} - 10^{-6})$ مولاري بالتخفيف من محلول الخزين القياسي.

تعيين التراكيز والدالة الحامضية الفضلى : لتحديد التراكيز الفضلى لعملية المزج حضرت مجموعة من المحاليل تراوحت تراكيزها بين $(1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-6})$ مولاري لكل من الليكاند والايونات الفلزية وجرى خلط حجوم متكافئة لكليهما عند دوال حامضية تراوحت بين (5 - 10) وقياس قيمة الامتصاص لهذه المحاليل اما بالنسبة للدالة الحامضية الفضلى للمعادن الفلزية في محاليلها فقد تمت دراسة تأثير تغير الدالة الحامضية في مدى تراوح بين (pH = 5 - 9) للوصول الى امثل دالة حامضية للايونات الفلزية كل على حده بعد تثبيت الظروف الفضلى التي تضمنت تحديد التراكيز الفضلى لكل من الليكاند والايونات الفلزية.

تعيين منحنيات المعايرة القياسية للمعادن الفلزية :

حضرت مجموعة من المحاليل تراوحت تراكيزها بين $(9 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5})$ مولاري لكل من الليكاند والايونات الفلزية موضوع الدراسة ، وجرى خلط حجوم متكافئة لكليهما عند الدالة الحامضية الفضلى والطول الموجي الذي يعطي اعلى امتصاصية (λ_{max}) لمحاليل معقدات الايونات الفلزية وقيست قيمة الامتصاص لهذه المحاليل وتبين في التجارب العملية ان التراكيز الفضلى المطاوعة لقانون (لامبرت - بيير) لجميع المعقدات المحضرة والملائمة للقياسات الطيفية تقع ضمن المدى $(9 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5})$ مولاري .

تعيين التراكيب المقترحة للمعادن : لتعيين التراكيب المحتملة لمعادن الايونات الفلزية قيد الدراسة مع الليكاند (BOPAI) تم الاعتماد على طريقة النسبة المولية ، اذ تم حساب نسبة (الفلز : الليكاند) عن طريق قياس الامتصاصية لمجموعة من محاليل مزيج الفلز مع الليكاند المحضرة وفق الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها.

تحضير المعقدات الصلبة : حضرت المعقدات الكيليتية الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها من تركيز ودالة حامضية ونسبة مولية وكما يلي:

تحضير معقد الكروم (III): تم تحضير المعقدات وذلك باضافة (0.002 مول ، 0.860 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 مول ، 0.266 غم) من كلوريد الكروم (III) المائي المذاب في المحلول الدارئ عند الدالة الحامضية الفضلى (pH = 8) ، سخن المزيج بدرجة (40C°) ولمدة (15) دقيقة لاتمام التفاعل لوحظ بعدها تكون راسب ذي لون بني

مسود ، رُشِح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم ترك ليُجف ، بعدها تم حساب النسبة المئوية للنتائج ودرجة الانصهار.

تحضير معقد المنغنيز (II) تم تحضير المعقد وذلك باضافة (0.002 مول ، 0.860 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 مول ، 0.198 غم) من كلوريد المنغنيز (II) المائي المذاب في المحلول الدارى عند الدالة الحامضية الفضلى (pH = 8) لوحظ بعدها تكون راسب ذي لون بني محمر ، رُشِح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم ترك ليُجف ، بعدها تم حساب النسبة المئوية للنتائج ودرجة الانصهار.

تحضير معقد الفضة (I) تم تحضير المعقد وذلك باضافة (0.001 مول ، 0.430 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.001 مول ، 0.169 غم) من نترات الفضة (I) المذاب في المحلول الدارى عند الدالة الحامضية الفضلى (pH = 7) وبعد تحريك المزيج ذي اللون الاحمر لوحظ تكون راسب في اللون نفسه ، رُشِح الراسب وغسل عدة مرات بالماء المقطر ثم ترك ليُجف ، بعدها تم حساب النسبة المئوية للنتائج ودرجة الانصهار.

ت	الصيغة الجزيئية	الاسم الكيميائي	اللون	درجة الانصهار C°	النسبة المئوية للنتائج %
1	C ₁₅ H ₁₂ N ₂	4,5 Diphenylimidazole	ابيض	229 – 230 ⁽⁹⁾	85
2	C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O	2-[(4-Benzyloxyphenyl)azo]4,5diphenylimidazole	برتقا لي	171 – 173	80
3	[Cr(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O) ₂ Cl ₂]Cl	Bis2[(4Benzyloxyphenyl)azo]4,5diphenylimidazole)dichloroChromium (III)Chloride.	بني	149 Decom p.	70
4	[Mn(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O) ₂ Cl ₂]	Bis2-[(4-Benzyloxyphenyl)azo]-4,5diphenylimidazole dichloroManganese (II).	بني محمر	169 Decom p.	65
5	[Ag(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O)H ₂ OCl]	2-[(4-Benzyloxyphenyl)azo]-4,5diphenyl imidazolechloro aqua silver(I)	بني غامق	160 Decom p.	80

دراسة استقرارية محاليل المعقدات الصلبة

ان تأثير الزمن في استقرارية المعقدات المحضرة تمت دراسته وفق الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها سابقاً

القياسات الطيفية للمعقدات :شخصت المعقدات الكيلبتية الصلبة باستعمال اجهزة مطياف الاشعة تحت الحمراء(IR) والاشعة فوق البنفسجية – المرئية.(UV – Vis) . وجرى تسجيل اطياف الـ (IR) لهذه المعقدات على شكل اقراص صلبة مع بروميد البوتاسيوم (KBr) عند المدى (4000 – 400 cm⁻¹) واجريت قياسات اطياف (UV – Vis.) لمحاليل المعقدات المحضرة والمذابة في الايثانول بتركيز (1 x 10⁻⁵) مولاري باستعمال خلايا من الكوارتز ذات طول مسار ضوئي (1cm).

قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية (Λ_m) لمحاليل معقداتها في الايثانول بتركيز (1×10^{-3}) مولاري لكل محلول وبدرجة حرارة المختبر

القياسات المغناطيسية: قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات بدرجة حرارة (25°C) باستعمال طريقة فراداي (Faraday Method).

طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند (BOPAI)

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحلول الليكاند في الايثانول ثلاث حزم رئيسية⁽¹⁰⁾ الأولى عند الطول الموجي (205 nm) وقد عزيت الى الانتقال الالكتروني ($\pi - \pi^*$) لحلقة الاميدازول ، في حين تعود الحزمة الثانية ذات الطول الموجي (296 nm) الى الانتقال الالكتروني ($\pi - \pi^*$) لحلقة البنزين ، اما الحزمة الثالثة فقد ظهرت عند الطول الموجي (414 nm) حيث تعود لانتقال الشحنة الداخلي (Intra molecular charge Transfer) ($n - \pi^*$) ، والمعروف ان هذه الانتقالات تحدث من خلال حلقة البنزين الى الحلقات الاخرى غير المتجانسة مروراً بمجموعة الازو الجسرية . وهذه النتائج المستحصلة تتماشى مع ماورد في الادبيات^(11, 12, 13) فعند مقارنة طيف محلول الليكاند باطياف محاليل مزجها مع الايونات الفلزية عند الظروف الفضلى وكما سيرد ذكرها لاحقاً لوحظ حدوث تغير لوني طيفي من اللون الاصفر الى الارجواني يصاحبه ازاحة حمراء تراوحت بين (48 – 92) nm.

اختيار املاح الفلزات: تم استعمال كلوريدات الايونات الفلزية عالية النقاوة لتحضير محاليلها ومحاليل معقداتها مع الليكاند المحضرة وقد رجح الايون السالب المذكور على غيره من الايونات السالبة الاخرى مثل النترات والبروميديات^(14, 15) تحاشياً لحدوث التداخلات الطيفية . كما تم التأكد من خلو المحاليل المحضرة من الدقائق العالقة او الرواسب عند اجراء القياسات الطيفية ، اذ تعد منشأ للخطأ ، وذلك لتشتيتها الضوء او امتصاصه.

اختيار المحلول الدائري: تم اختيار محلول خلاص الامونيوم المشار اليها في الجزء العملي إذ استعمل لاذابة الايونات الفلزية كونه يوفر نسبة استخلاص عالية⁽¹⁶⁾ للمعقدات في محاليله مقارنة بالمحاليل الدائرية الاخرى مثل خلاص الصوديوم وثنائي الفثالات والسترات⁽¹⁷⁾.

تحديد التركيز والدالة الحامضية الفضلى: تمت دراسة مدى واسع من التراكيز ما بين ($1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3}$) مولاري لايونات جميع العناصر المعنية بالدراسة ، ولوحظ عند التحضير لمحاليل المزج ذات التراكيز العالية الواقعة بين ($1 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-4}$) مولاري تكون راسب بعد مزج محلولي الليكاند والايون الفلزي مباشرة الامر الذي يعيق عملية القياس الطيفي لها . في حين اظهرت محاليل اخرى تراوحت تراكيزها بين ($1 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-4}$) مولاري قيم امتصاص خارج حدود القياس . اما التراكيز الواقعة بين ($1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6}$) مولاري فظهر انها غير كافية للقيام بدراسة وافية . ومن هنا اتضح ان التراكيز الواقعة بين ($3 \times 10^{-5} - 9 \times 10^{-5}$) مولاري هي التراكيز المناسبة التي يمكن العمل بها وان قسماً منها خاضع لقانون (لامبرت – بيير) ، ولوحظ ان قيم الامتصاص تتأثر بتغير الدالة الحامضية للمحلول . لقد تم اختيار التركيز (5×10^{-5}) مولاري بوصفه تركيزاً تجريبياً لمحاليل خلط كل من الليكاند والايونات الفلزية وذلك لمعرفة تأثير تغير الدالة الحامضية ومن ثم الوصول الى الدالة الحامضية الفضلى والتي تراوحت بين (5 – 10) وقد اظهرت اطياف محاليل المزج لهذه الايونات عند قيم الدوال الحامضية الواطئة (5 – 5.5) حزمة عالية الشدة لليكاند مع غياب حزمة المعقد او ظهورها بشكل ضعيف بجانب حزمة الليكاند فضلاً عن اصطبغ محاليل المزج هذه باللون الاصفر العائد لليكاند ، وتقل شدة حزمة الليكاند بارتفاع قيم الدالة الحامضية الفضلى لكل ايون من الايونات موضوع الدراسة . وفي حالة تجاوز هذه القيم فان محاليل المزج اما ان تكون عكرة او يغلب عليها لون الليكاند مجدداً . ويبين الجدول (3-1) القيم المستحصلة لهذه الدراسة .

Metal ion complex	λ_{max} nm	PH					
		5	6	7	8	9	10
Cr (III)	497	0.237	0.279	0.340	0.380	0.435	
		0.071	0.0	0.1	0.2	0.1	0.0
Mn (II)	506	0.199	0.233	0.276	0.310	0.344	
		0.05	0.0	0.1	0.2	0.2	0.1
Ag (I)	462	0.385	0.443	0.520	0.630	0.656	
		0.0	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1

شكل (1-3) تأثير الدالة الحامضية في الامتصاصية عند (λ_{max}) لمحاليل مزج الايونات الفلزية الكروم (III) والمنغنيز (II) والفضة (I) مع الليكاند (BOPAI) عند التركيز (5 x 10⁻⁵) مولاري.

منحنيات المعايرة القياسية بعد تحضير مجموعة من المحاليل تراوحت تراكيزها بين (3 x 10⁻⁵ – 9 x 10⁻⁵) مولاري لكل من الليكاند والايونات الفلزية تبين ان التراكيز الواقعة بين (5 x 10⁻⁵ – 9 x 10⁻⁵) مولاري خاضعة لقانون (لامبرت – بيير) وتعطي امتصاصاً طيفياً مقبولاً

ويبين الجدول (2-3) التراكيز المختارة التي تم العمل بها والامتصاصية عند (λ_{max}) لكل ايون فلزي .

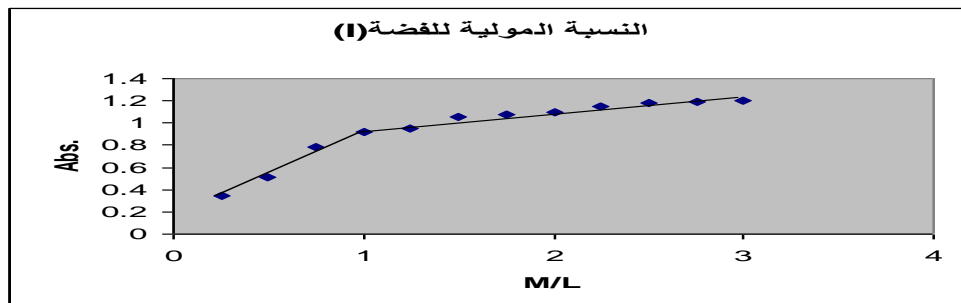
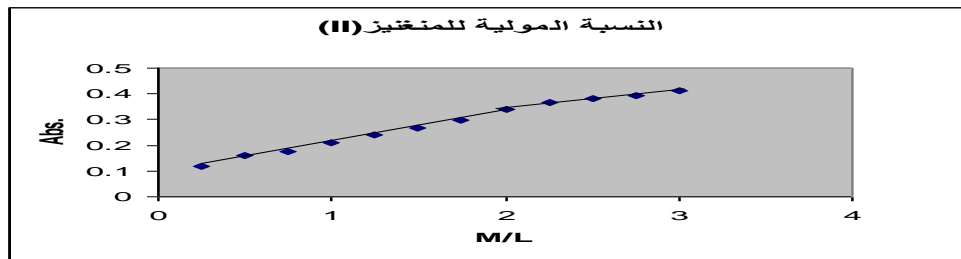
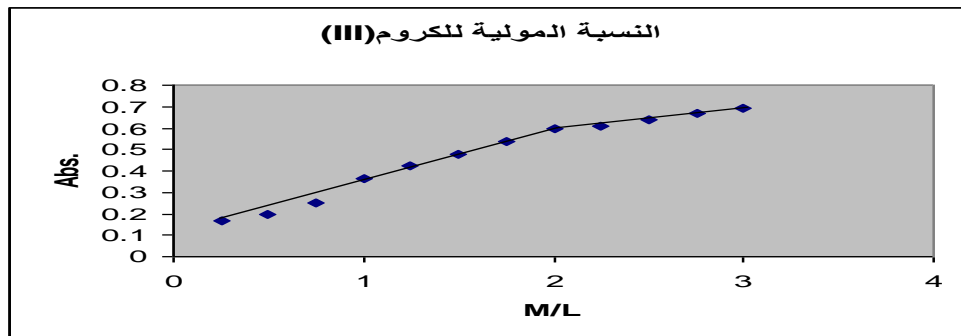
Metal ion complex	λ_{max} nm	Abs. / molar conc. X 10 ⁻⁵				
		5	6	7	8	9
Cr (III)	497	0.237	0.279	0.340	0.380	0.435
Mn (II)	506	0.199	0.233	0.276	0.310	0.344
Ag (I)	462	0.385	0.443	0.520	0.630	0.656

تعيين التراكيب المحتملة للمعقدات: تستعمل اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية بشكل واسع في التقدير الطيفي، وتعد طريقة النسبة المولية (Mole ratio method) من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز : الليكاند)⁽¹⁸⁾ فهي الطريقة الأكثر شيوعاً في تحديد صيغ معقدات ليكاندات الازو⁽¹⁹⁾ لما تتمتع به من بساطة إذ يتم فيها قياس الامتصاصية لسلسلة من المحاليل التي تكون حاوية على كمية ثابتة من الايون الفلزي مع كميات متزايدة من الليكاند عند (λ_{max}) مع عدم ظهور أي امتصاص لكل من الليكاند او الايون الفلزي في تلك المنطقة التي يكون عندها امتصاص المعقد. ومن الملاحظ ان محاليل المعقدات عند تحضيرها تزداد شدة الوانها مع الاقتراب من نقاط التقاطع الدالة على نسبة (الفلز : الليكاند) ، ويستمر اللون ثابتاً عند اجتياز هذه النقطة الامر الذي يدل على ان المعقد المتكون ثابت في محلوله. يوضح الجدول (3-3) العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية لمحاليل هذه المعقدات عند التركيز الافضل و (λ_{max}). ويوضح الشكل (3-3) منحنيات النسبة المولية لمحاليل المعقدات المحضرة عند الطول الموجي (λ_{max}) والدالة الحامضية الفضلى .

		Absorbance of complex		
M/L	Cr (III)	Mn (II)	Ag(I)	
	497	506	462	
01:00.3	0.165	0.12	0.343	
01:00.5	0.197	0.16	0.515	
01:00.7	0.25	0.175	0.78	
01:01.0	0.364	0.21	0.922	
01:01.3	0.422	0.242	0.948	
01:01.5	0.48	0.266	1.056	
01:01.8	0.54	0.298	1.08	
01:02.0	0.596	0.34	1.099	
01:02.2	0.611	0.365	1.152	
01:02.5	0.64	0.381	1.177	
01:02.8	0.666	0.395	1.19	

01:03.0	0.69	0.411	1.199
---------	------	-------	-------

شكل (3-3) منحنيات النسبة المولية لتعيين نسبة (الفلز:الليكاند) لمحاليل معقدات الايونات الفزية مع الليكاند(BOPAI) عند (λ_{max}) لكل ايون والتركيز الامثل (9×10^{-5}) مولاري.



3 : دراسة استقرارية محاليل المعقدات 1 : تأثير الزمن : يظهر تأثير الزمن في الحصول على المعقد بوصفه عاملاً مهماً بغية التوصل الى الفسحة الزمنية التي يحافظ فيها المعقد على استقراريته (20) وليبيان مدى استقرارية المعقدات المحضرة فقد تمت دراستها عند الطول الموجي (λ_{max}) لكل معقد عن طريق المتابعة في التغير الحاصل بالامتصاصية لمحاليل المعقدات لمدة زمنية تراوحت من لحظة تحضير محلول المعقد وصولاً الى (180) دقيقة. ويبين الجدول (4-3) والشكل (4-3) النتائج التي تم الحصول عليها والمنحنيات البيانية بين الزمن بالدقيقة والامتصاصية .

	Cr (III)	Mn (II)	Ag (I)
Time	Abs.	Abs.	Abs.
2	0.45	0.33	0.641
5	0.45	0.33	0.643
10	0.447	0.329	0.643

15	0.446	0.327	0.641
20	0.444	0.325	0.639
30	0.443	0.323	0.637
50	0.441	0.32	0.634
60	0.439	0.318	0.631
75	0.437	0.316	0.629
90	0.434	0.313	0.628
120	0.433	0.313	0.625
150	0.431	0.312	0.62
180	0.53	0.493	0.57

2 : حساب ثابت الاستقرارية: يمكن اللجوء الى الطرائق الطيفية في حساب ثوابت استقرار المعقدات في محاليلها ، ولاسيما اذا كانت المعقدات المعنية ملونة (21) وفي دراستنا هذه تم استغلال قيم الامتصاص المستحصلة من حسابات النسب المولية للمعقدات الكيليتية ، وقد حُسبت الثوابت المشار اليها وفقاً للمعادلات (22) الاتية :

إذ يمثل (M) الايون الفلزي . ويمثل (L) الليكاند . فيما تمثل (n) النسبة المولية (عدد الليكاندات المرتبطة بالايون الفلزي) . عندما $n = 1$ فإن قيمة β هي: $\beta = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c}$ وعندما $n = 2$ فإن قيمة β تصبح: $\beta = \frac{1-\alpha}{4\alpha^3 c^2}$

تم حساب قيم (β) التي تمثل ثابت الاستقرار للمعقدات الكيليتية بعد حساب قيمة (α) التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة: $\alpha = \frac{Am - As}{Am}$: ان (As): هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد (Am): قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من مكونة الليكاند في المحلول c : تركيز المعقد .

جدول (3-5) ثوابت الاستقرار للمعقدات الكيليتية للايونات الفلزية التي احتوتها الدراسة مع الليكاند (BOPAI) عند التركيز الافضل (9×10^{-5}) مولاري ودرجة حرارة المختبر

Mctal ion complex	As	Am	α	β	Log β
[Cr L ₂ Cl ₂]Cl	0.596	0.690	0.136	1.333×10^{10}	10.124
[Mn L ₂ Cl ₂]	0.340	0.411	0.172	0.511×10^{10}	9.708
[Ag L(H ₂ O)Cl]	0.922	1.199	0.231	1.602×10^5	5.204

٣- قياسات التوصيلية المولارية: من الوسائل المهمة التي يمكن من خلالها معرفة الصيغ الايونية للمركبات

في محاليلها⁽²³⁾ هي قياس التوصيلية المولارية الكهربائية فهي تساعد الباحث كثيراً في كيفية التوصل الى اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات. تمت دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة لليكاند (BOPAI) بتركيز (1×10^{-3}) مولاري في مذيب الايثانول وفي درجة حرارة المختبر ، وثبتت النتائج في الجدول (3-7) ، وقد بينت هذه الدراسة انعدام الصفة الايونية للمعقدات كل من ايوني المنغنيزو الفضة. وتتفق هذه النتائج مع ماورد في الادبيات⁽²⁴⁾ فيما اظهر معقد الكروم وجود الصفة الايونية لديه.

جدول (3-6) قيم التوصيلية المولارية Λ_m لمحاليل المعقدات الكيليتية لليكاند (BOPAI) في مذيب الايثانول بتركيز (1×10^{-3}) مولاري ودرجة حرارة المختبر.

No	Complex	Λ_m) S.mol. ⁻¹ .cm ²
		In Ethanol
1	[Cr L ₂ Cl ₂]Cl	40.3
2	[Mn L ₂ Cl ₂]	10.8
3	[Ag L (H ₂ O)Cl]	15.2

٤- التحليل الدقيق للعناصر: وتستعمل تقنية التحليل الدقيق للعناصر لتشخيص المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة ، وقد ادرجت نتائج التحليل المذكورة في الجدول (3 - 7) . وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بتلك القيم المحسوبة نظرياً يتبين بشكل جلي التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (الفلز: الليكاند) وهي بعد ذلك تدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الكيليتية المحضرة .

Compound	C %		H %		N %	
	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي
C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O	78.139	78.539	5.116	5.416	13.023	13.423
[Cr(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O) ₂ Cl ₂]Cl	65.979	64.989	4.320	4.657	10.996	11.244
[Mn(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O) ₂ Cl ₂]	68.154	68.112	4.462	4.503	11.359	11.132
[Ag(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O) (H ₂ O) Cl]	56.814	57.109	3.719	3.655	9.469	9.687

٥- قياسات الحساسية المغناطيسية: وهي وسيلة بسيطة ومهمة تهدف الى تشخيص ودراسة معقدات الفلزات الانتقالية⁽²⁵⁾ ويتعلق الجانب الاكثر اهمية في هذا المجال بالتأثيرات الناتجة عند اشغال الاغلفة الخاصة بالالكترونات المفردة. يعد المركب التناسقي بارامغناطيسياً عند احتواء ذرته المركزية على الالكترونات المنفردة ، وفي حال احتواء هذه الذرة على الكترونات مزدوجة فقط فتعد ديامغناطيسية. تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكيليتية المحضرة في هذه الدراسة عند درجة (298K) كما جرى تصحيح الديامغناطيسية للذرات في

الجزئيات العضوية والجذور اللاعضوية والايونات الفلزية باستعمال (ثوابت باسكال) وقد حسبت قيم العزم المغناطيسي من القانون:

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{X_A T B.M}$$

اذ يمثل كل من T: درجة الحرارة المطلقة 298 و μ_{eff} : العزم المغناطيسي الفعال و B.M: وحدة العزم المغناطيسي (بور مغناتون). وتم ادراج نتائج القياسات في الجدول (3-8).

5- الاشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Visible spectra: أظهرت اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل المعقدات المحضرة في الايثانول قمم امتصاص في المواقع نفسها تقريباً التي ظهرت فيها قمم امتصاص محاليل مزج الايونات الفلزية مع الليكاند ولاسيما تلك المحاليل الدالة على النسبة المولية المختارة بحوالي (48 – 92) نانوميتر. وعلى العموم فان جميع هذه المعقدات اظهرت امتصاصاً عند (λ_{max}) اعلى مما هو عليه في الليكاند وتتفق نتائجنا هذه مع ما نشر في الادبيات⁽²⁶⁾ حول حصول ازاحة حمراء في معقدات هذا النوع من الليكاندات ويوضح الجدول (3-8) قيم λ_{max} والامتصاصية المولارية لمحاليل المعقدات والعزم المغناطيسي الفعال

Complex	pH	λ_{max} (nm)	$\epsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1})$	μ_{eff}
[Cr(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O) ₂ Cl ₂]Cl	8	497	4×10^3	3,87
[Mn(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O) ₂ Cl ₂]	8	506	$3,04 \times 10^3$	0,91
[Ag(C ₂₈ H ₂₂ N ₄ O)(H ₂ O)Cl]	7	462	$16,69 \times 10^3$	Dia

6- اطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared spectra: لقد اعتمدنا في تشخيص مواقع الحزم في اطياف معقداتنا المحضرة على ماسبق من عمل في هذا الميدان. وتم تشخيص⁽²⁷⁾ الحزم العائدة لليكاند الحرة ولوحظ التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الليكاند مع الايونات الفلزية لتكوين المعقدات الكيليتية والاشكال من (3-8) ولغاية (3-10) تبين اطياف المعقدات المحضرة وقد اظهرت اطياف المعقدات تشابهاً فيما بينها الى حد ما ولكنها اختلفت عن طيف الليكاند عموماً وتعود هذه التشابهات الى وجود التأثيرات نفسها في اهتزازات الليكاند، وعانت الحزم في اطياف المعقدات من الاختلاف في شدة الحزم مقارنة بحزم الليكاند، فضلاً عن حصول ازاحات متباينة لمعظم هذه الحزم، وتدل هذه التغيرات على حدوث عملية التناسق لتكوين المعقدات، ولكون هذه الاطياف معقدة بعض الشيء فقد تم تقسيمها الى: منطقة الطيف المحصورة بين (4000 – 1700) cm^{-1} اظهر طيف الليكاند حزمة امتطاط ضعيفة الشدة عند التردد (3400 cm^{-1}) تعود الى الاهتزازات الامتطاطية للاصرة (N – H) لحلقة الاميدازول، ولم تعان هذه الحزمة اية تغيرات تذكر في اطياف المعقدات مما يدل على عدم ارتباط الايون الفلزي مع ذرة النيتروجين (N1) لحلقة الاميدازول غير المتجانسة. اما حزمة امتطاط الاصرة (C – H) v الاروماتية فقد ظهرت عند التردد (3040 cm^{-1}) في طيف الليكاند الحرة الا انه لم يطرأ تغير يذكر على هذه الحزمة في المعقدات من ناحية الشدة والشكل والموقع. منطقة الطيف المحصورة بين (1700 – 400) cm^{-1} تضم هذه المنطقة معظم حزم الامتصاص للمجاميع الفعالة في الليكاند التي قد ترتبط لتكوين المعقدات او لا ترتبط من قبيل مجاميع (C = N) و (N = N) و (M – N) وغيرها. أ- لقد اظهر طيف الليكاند حزمة امتطاط قوية الشدة عند التردد (1600 cm^{-1}) تعود الى التردد الامتطاطي للاصرة (C = N) حلقة الاميدازول واظهرت اطياف المعقدات الكيليتية تغيراً ملحوظاً في الموقع والشدة لهذه الحزمة ويعزى سبب هذا الاختلاف المشاركة المزدوج الالكتروني غير الأصري لذرة نيتروجين حلقة الاميدازول (N3) في عملية التناسق مع الايونات الفلزية كما اظهر طيف الليكاند حزمة امتطاط متوسطة الشدة عند التردد (1440 cm^{-1}) اعزيت الى ترددات الاهتزاز الخاصة بالاصرة (- N = N -) وقد عانت هذه الحزمة تغيراً ملحوظاً في الشكل والشدة والموقع في اطياف المعقدات الكيليتية مما يشير الى اقحام المزدوج الالكتروني لذرة النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية بعملية التناسق. ب- اظهر طيف الليكاند مجموعة من حزم الامتصاص ضمن المدى (1400 –

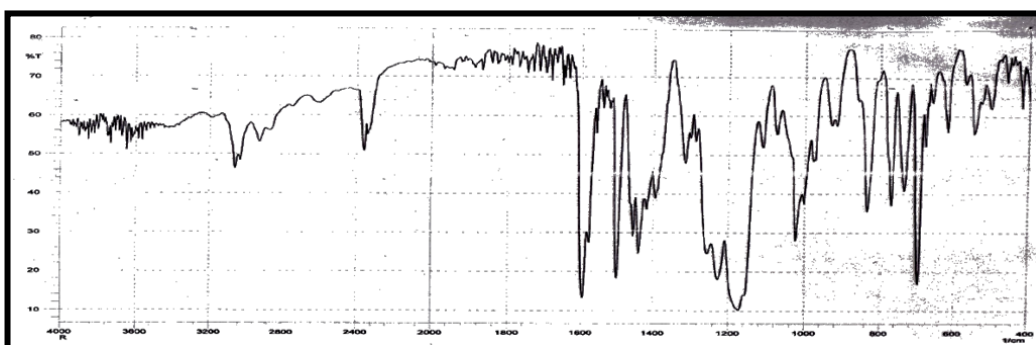
1200 cm^{-1} التي تعود الى اهتزازات المط للاصرة $\nu(C-N=N-C)$ والاصرة $\nu(C=N-N=C)$ (ولوحظ في طيف المعقدات ان هذه الحزم المذكورة قد عانت من تغيرات في الموقع والشكل والشدة ، ويعزى سبب الازاحة الحمراء لهذه الحزم الى التناسق الحاصل بين الايون الفلزي وذرة نيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة من خلال المزدوج الالكتروني الحر ، وهذا ما دلت عليه العديد من الدراسات السابقة (28) كما وتشير حزم الامتصاص الواقعة ضمن المدى $\nu(C-N)$ والاصرة $\nu(C-N=N-C)$ الى اهتزاز الاصرة $\nu(C-N=N-C)$ والاصرة $\nu(C-N)$ وتتفق التغيرات التي طرأت على حزم الامتصاص الواقعة ضمن هذا المدى مع ما نشر في الادبيات (29) .

ح- اظهر طيف الليكاند الحرة حزمتي انحناء متوسطة وقوية الشدة عموما عند الترددات $(720, 760\text{ cm}^{-1})$ تعزبان الى وجود حلقتي الفيل المرتبطتين بالحلقة غير المتجانسة (27) وعند مقارنة طيف الليكاند باطياف معقداتها الكيليتية لم يلاحظ أي تغير في شكل وشدة هاتين الحزمتين . د- ظهور حزم امتطاط ضعيفة الشدة في اطياف المعقدات المحضرة في دراستنا عند الترددات $(420 - 460\text{ cm}^{-1})$. وعند مقارنة هذه الاطياف بطيف الليكاند الحرة لم تظهر في طيف (30) الليكاند وتعود هذه الحزم الى تردد الامتطاط للاصرة $\nu(M-N)$ وان وجود هذه الاصرة هو من الادلة الواضحة التي تشير الى حصول التناسق بين الايون الفلزي و ذرة النيتروجين لتكوين المعقدات المذكورة. ان التغيرات الكثيرة التي تم ذكرها في هذه الفقرة والتي يوضحها الجدول (10-3) دليلا حول حصول عملية التناسق بين الليكاند و الايونات الفلزية لتكوين المعقدات الكيليتية .

جدول (١٠-٣) قيم ترددات الاشعة تحت الحمراء بوحدات (cm^{-1}) لليكاند ومعقداتها الكيليتية

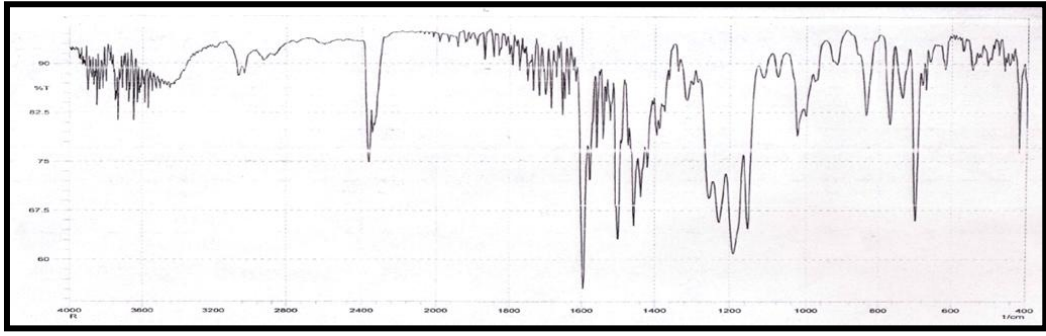
Compound	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{Aro.}}$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{C-N=N-C})$ and $\nu(\text{C=N-N=C})$	$\nu(\text{C-N=N-C})$ and $\nu(\text{C-N})$	Ph- imd	$\nu(\text{M-N})$
$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$	3410w	3050m	1570s	1495s	1280m, 1240s	1180w, 1150m	760m, 720m
$[\text{Cr}(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$	3380w	3040m	1580w	1470s	1270m, 1225s	1195w, 1120m	760m, 720m	440w
$[\text{Mn}(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O})_2\text{Cl}_2]$	3420w	3030m	1560w	1490s	1320m, 1235s	1165w, 1120m	760m, 720m	465w
$[\text{Ag}(\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	3425m	3040m	1580s	1485s	1310m, 1235s	1170w, 1135w	760m, 720m	450w

s=strong ,w=weak ,m=medium

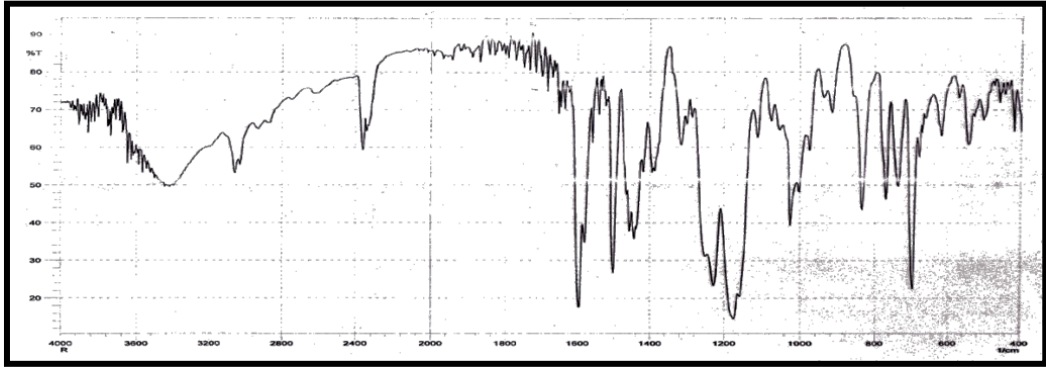


شكل (8-3)

طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكروم مع الليكاند (BOPAI).



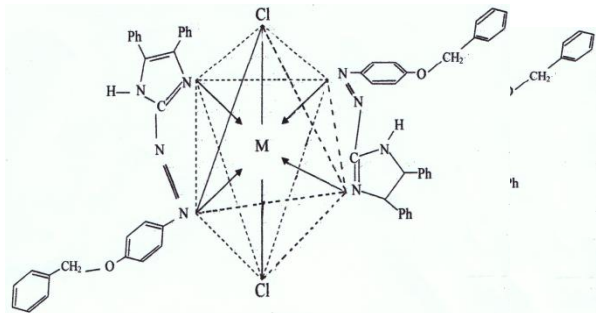
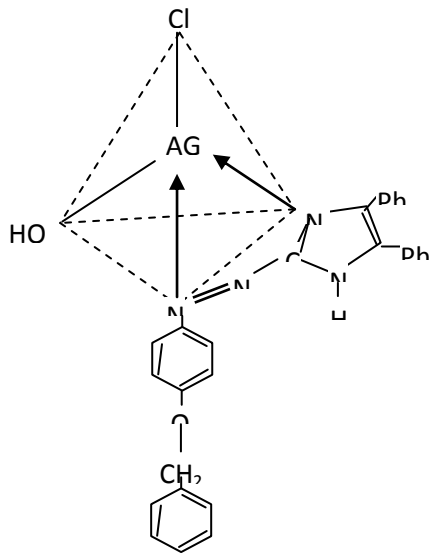
شكل (9-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد المنغنيز مع الليكاند (BOPAI).



شكل (10-3) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الفضة مع الليكاند (BOPAI).

الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات: تعد الاشكال الفراغية لمعقدات ليكاندات الازو المختلفة موضع اهتمام العديد من الباحثين⁽³¹⁾ وقد تبين من دراساتهم مدى التباين في الاشكال الفراغية لهذه المعقدات تبعاً لاختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند فضلاً عن طبيعة الايونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد استناداً الى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفاً للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الادبيات حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الايونات الفلزية يمكننا الاستنتاج، ان التناسق يحدث من خلال ذرتين واهبتين اولاهما ذرة النيتروجين حلقة الاميدازول وثانيها ذرة نيتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة المذكورة التي شاركت بالارتباط مع الايون الفلز لتكوين حلقة كيليتية خماسية مستقرة. من كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والاشكال الفراغية لها ويمكن تصنيفها وفق اشكالها الفراغية كما يأتي ١- المعقدات سداسية التناسق وهي معقدات كل من الايونات الفلزية $Mn(II), Cr(III)$ إذ يمكننا القول ان الشكل الفراغي المقترح لهذه المعقدات المحضرة هو ثماني السطوح Octahedral، كما موضح في الشكل (11-3) حيث يكون مشحون بشحنة سالبة في معقد الكروم ومتعادل بالنسبة للمغنيز كما بالشكل (12-3) ٢- المعقدات الرباعية التناسق: لقد تبين من خلال النتائج ان الايون $Ag(I)$ يرتبط بجزيئة ليكاند واحدة من خلال مواقع التناسق المشار اليها سابقاً تاركة موقعين للتناسق متبقية لارتباط ايون الكلوريد وجزيئة ماء، لذا يمكننا اقتراح الشكل الرباعي السطوح لهذا المعقد وكما موضح في الشكل (13-3).

الشكل (11-3) يوضح معقد الكروم (III)



الشكل (١٢-٣) يوضح معقد المنغنيز (II) الشكل (١٣-٣) يوضح معقد الفضة (I)

المصادر:

- 1- S. Pal and C. Sinha ; Proc. Ind. Acad. Sci. , 113 (3) , 173 (2001) .
- ٢- N. Birbicer ; M. Kurtoglu and S. Serim.; Synth. React. Inorganic Met . Org. Chem. , 29 , 1353 (1999) .
- 3- Ferg , Ke – An , Wen , WU . ran – sheng and shen – Yang ; chin . J. Chem. . , 18 (4) , 537 , (2000) .
- 4- M. Akhond and M. Bagher ; Anal. Sci. , 18 , 1051 (2002) .
- 5- Yongnian Ni ; Talanta , 47 (1) , 137 , (1996) .
- 6- N. Uehara ; K. Fukuda and Y. Shijo ; Anal. Sci. , 14 , 343 (1998) .
- 7- N. C. Lochema ; Kaznesov ; P. North and Czechoslovakia ; Talanta , 16 , 201 (1969) .
- 8-E.K.K ; M. Sc. Thesis , University of Kufa, (2008) .
- 9- Petrov ; J. Gen . Chem. U. S. S. R. , 3, 759, (1933) . Cited in Chem. Abstr., 28 , 2690 (1934) .
- 10- H. Sigel , " Metal ions in biological system " , Marcel Dekker , New York , (1981) .
- 11- K. Hofmann , " Imidazole and its Derivatives " , Inter Science . ; New York (1953) .
- 12- L. A. M. Salih; M. Sc. Thesis , University of Kufa , (2005) .
- 13- N. A. Mousa ; M. Sc. Thesis , University of Kufa, (2007) .
- 14- M. Sirki and M. Koren – Markovic ; "Solvent Extraction and Ion Exchange" , 6 , 771, (1988) .
- 15- K. B. Pandeya and R. P. Singh ; J. Ind. Chem.. Soc. , 14 (A) , 687 , (1976) .
- 16- Yu. A. Zolotov ; " Extraction of chelate Compound " , Science publishers . London , (1970) .
- 17- A. M.Ali and H.J.Mohammed and A.J.Khadim; the Islamic University .J, 85,94,(2008).
- 18- J. H. Yoe and A. L. Jones ; Ind. Eng. Chem.. , Anal. , 16 , 11 , (1944) .

- 19- J. W. Ewing , " Instrumental Methods of chemical Analysis " , 5th ed. , MC Graw – Hill Book Company , (1985) .
- 20- S. K. Jawad ; A. M. Ali and I. Rahcem Alin ; Sic. J. Babylon University ; Accept (2006) .
- 21- M. A. Hadi ; M. Sc. Thesis , University of Kufa , (2007) .
- 22- T. S. Al-Ghabsha and M. Q. Al- Abachi , " Fundamentals of Analytical Chemistry " , (1986) .
- 23- D. A. Skooge , " Fundamentals Analytical Chemistry " , 5th ed. , New York (1988)
- 24- W. J. Geary; Coord. Chem. Rev. , 7 , 81 (1971) .
- 25- R. L. Carlin and A. J. V. Duyneveldt , " Magnetic properties of transition Metal Compounds " , New York (1977)
- 26- S.Ikeda,R.Murakami and K.Akatsuka;Chem..Lece.,15,363,(1981).
- 27- P. Naumov and G.Jovanovski ; Acta Chem .slov. (46) 3,389-404 (1999).
- 28- C. Shina and D. Banerjee ; proc. Indian Acad. Soc. 115 , 169 , (2003).
- 29- W.Wolodkiewicz and T.Glowiak ; Monatsheftefur , Chemie . , 131,711 (2000).
- 30- A. Jassim ; A. J. Abdul – Chain and G. A. Alwan ; Iraq J. Chem.. , 27 (1) , 135 , (2001) .
- 31- H.Ouama,A.Ohashi and H.Watarai.;Anal.Sci.,20 ,1543,(2004).

