تحضير وتقدير النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II) بواسطة كاشف عضوي جديد وبالطرق الطيفية

ميساء عبد الرضا مجيد الحار
كلية الزراعة/جامعة الكوفة

الخلاصة

تم وصف وتطوير طريقة طيفية بسيطة ودقيقة وحساسة في تقدير النيكل (II) والنحاس(II) والكوبلت (II). أعتمدت الطريقة على اساس عملية التعقيد لهذه الايونات الثلاثة مع الكاشف العضوي الجديد 5-((4'-amino-3,3'-dimethyle-[1,1'-biphenyle]-4-yl)azo)-2-hydroxy benzoic acid والذي رمزنا له بالرمز (ADBHB) والذي اظهر اعلى طول موجي عند 370 نانوميتر وتكوين محاليل ملونة ذائبة ثابتة للايونات Ni^{+2} ، Cu^{+2} ، Co^{+2} عند اعلى طول موجي (443 ،455 ،472) نانوميتر وعلى التوالي ولها معاملات أمتصاص مولاري مقداره 4.2×10^{4} و 1.7×10^{4} و 0.26×10^{3} لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$على التوالي. كانت ثوابت الاستقرار ومقدار الخطأ النسبي والانحراف القياسي النسبي للنيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II) 4.4×10^{7} و 2.5×10^{6} و 1.3×10^{6} لتر.مول$^{-1}$ ، (7×10^{-4} ، 0.37%) و(1.2×10^{-3} ، 0.7%) و (8.6×10^{-4} ، 0.4%) على التوالي. تم تحضير الكاشف ومعقداته من محاليل مائية وقد تم تشخيصها بوساطة أ طياف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية ، ومطيافية ماتحت الحمراء. وباستخدام الظروف الفضلى تم تعيين الفعالية البايلوجية على البكتريا الممرضة للنبات *Erwinia cartovora* و *Xanthomonas* .sp.

Preparation and Determination of Nickel (II), Copper (II) and Cobalt (II) with new organic reagent by spectrophotometric methods

Maysaa A. Majeed Al-Har
Agriculture College/University of Kufa

Abstract

A simple, accurate and sensitive spectrophotometric method for the determination of Nickel (II), Copper (II) and Cobalt (II) is described. The method is based on the chelation of these ions with 5-((4'-amino-3,3'-dimethyle-[1,1'-biphenyle]-4-yl)azo)-2-hydroxy benzoic acid (ADBHB) that show maximum absorption at 370 nm to form an intense colour soluble products, that are stable and have a maximum absorption at 443, 455 and at 472 nm respectively. The molar extinction coefficient (ε) 4.2×10^4, 1.7×10^4 and 1.3×10^3 L.mole^{-1}.cm^{-1} for Ni (II), Cu (II) and Co (II) respectively .The stability constant, relative error and standard deviations for these ions were, 4.4×10^7, 2.5×10^6 and 1.3×10^6 L.mole^{-1} and (7×10^{-4}, 0.37%), (1.2×10^{-3}, 0.7%) and (8.6×10^{-4}, 0.4%) respectively. The new reagent and the three metal complexes have been prepared in aqueous solutions and were characterized by electronic spectrum, F.T.IR. Under optimum conditions the described methods were applied to find the biological activity of these complexes with *Erwinia caratovora* and *Xanthomonas* sp. Bacteria.

Keywords: Spectrometry, nickel , cupper , cobalt 5-((4'-amino-3,3'-dimethyle-[1,1'-biphenyle]-4-yl)azo)-2-hydroxy benzoic acid

المقدمة

تحظى الكواشف العضوية وخاصة مركبات الازو بالكثير من الاهتمام من قبل الباحثين ، حيث تستخدم هذه المركبات في الوقت الحاضر في مجالات تطبيقية مختلفة مثل العلوم الطبية والتجميلية وعلوم الاغذية وفي صناعة الاصباغ والمواد البلاستكية وصناعة السفن والسيارات والكوابل وغيرها.[1-10].

فضلا عن التطبيقات التقليدية لهذه المركبات في الصناعات النسيجية وادوارها المهمة والكبيرة كمواد مضادة للاحياء الدقيقة [11-14]. وقد قام العديد من الباحثين بدراسة مركبات الازو بخصائصها المختلفة الملونة باعتبارها مركبات غير ملوثة للبيئة[15].

ومن الدراسات التي استعملت مركبات الازو كمضاد بكتيري[16] للبكتريا *Shiewanella* وذلك عن طريق استعمال عدد من مركبات الازو وتعقيدها مع الايونات As^{+5}, Mn^{+4},Fe^{+3}.

ولكونها سهلة التحضير وذات الوان مميزة فقد استعملت وبشكل واسع في تقدير العناصر الفلزية.[17-20]

الجزء العملي

الاجهزة المستخدمة

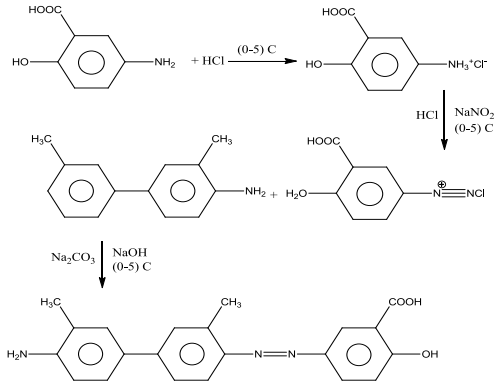
قيست كل الاطياف والامتصاصيات باستخدام جهاز Shimadzu Uv-visible 1700 ثنائي الحزمة وباستخدام خلايا كوارتز ذات عرض 1 سم اما بالنسبة لطيف الاهتزاز فقد قيس باستعمال جهاز Shimadzu FT.I.R. 8400 series ، كما تم قياس الاس الهيدروجيني باستعمال جهاز pH-meter.

تحضير الليكاند (ADBHB) والمعقدات

تم تحضير المركب 5-((4'-Amino-3,3'-dimethyle-[1,1'-biphenyle]-4-yl)azo)-2-hydroxy benzoic acid وذلك باذابة (0.03) مول من المركب 5-Amino-2-hydroxy benzoic acid بـ 40 مل ايثانول وبعدها تم اضافة حامض الهيدروكلوريك المركز (HCl) مع التحريك وبدرجة حرارة منخفضة تتراوح بين (0-5) م° ثم يضاف له محلول نتريت الصوديوم($NaNO_2$) وكذلك (10) مل من محلول (5%) كاربونات الصوديوم $NaCO_3$ مع الحفاظ على درجة الحرارة المنخفضة ، وفي دورق اخر اذيب (0.02) مول من المركب -(1,1'-3,3'-dimethyle

biphenyle)-4-amine بالايثانول ، يمزج المحلولان مع بعضهما مع التحريك ليتكون الراسب البني الغامق ، يرشح الراسب ويترك ليجف ويتم اعادة بلورته بالايثانول.

اما لتحضير معقدات هذا الليكاند مع الايونات قيد الدراسة فيضاف مكافئ واحد من محلول املاح كلوريدات (Ni^{+2} , Co^{+2}) كل على حدة مع مكافئين من محلول الليكاند المذاب في الايثانول اما بالنسبة لايون (Cu^{+2}) فيضاف مكافئ واحد من محلول كلوريد النحاس مع مكافي لمحلول الليكاند ، كما موضح في المعادلات التالية:

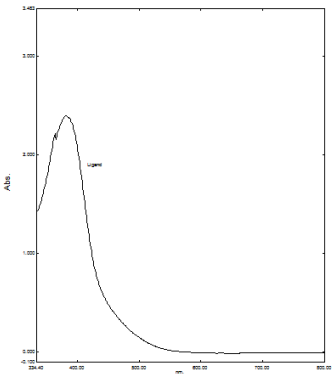


[ADBHB]

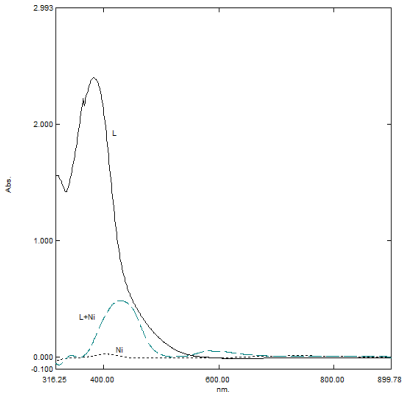
النتائج والمناقشة

طيف الاشعة فوق البنفسجية

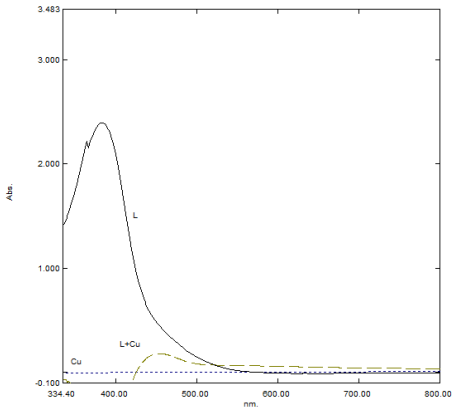
يبين الشكل (1) طيف امتصاص محلول الكاشف بتركيز ($2.5x10^{-3}$ M) المذاب في كحول الايثانول والذي يظهر اعلى قمة امتصاص له عند الطول الموجي (370) نانوميتر بينما تظهر الاشكال (2 ، 3 ، 4) الطول الموجي الاعظم للايونات (Ni^{+2} ، Cu^{+2} ، Co^{+2}) والتي كانت 443 ، 455 ، 472) نانوميتر وعلى التوالي

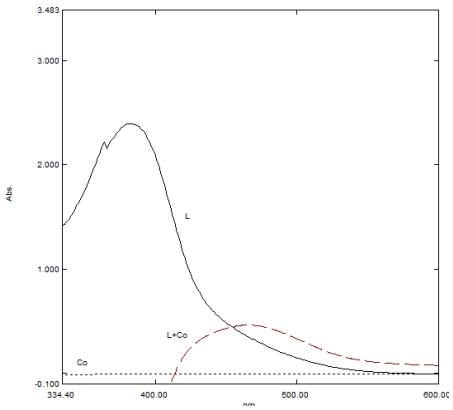


شكل (1) طيف الاشعة فوق البنفسجية للكاشف العضوي (ADBHB)



شكل (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية للكاشف العضوي (ADBHB) ومعقده مع النيكل (II)



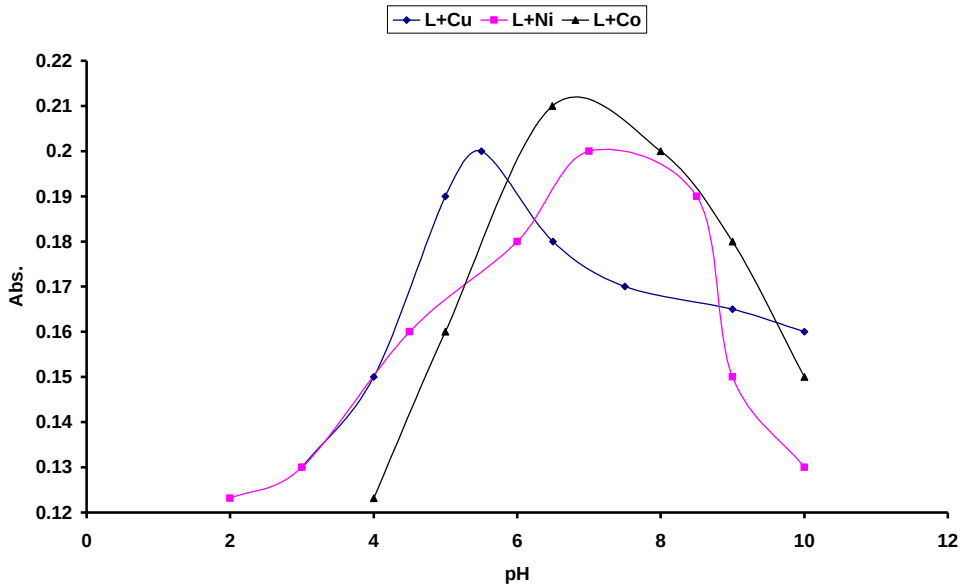


شكل (3) طيف الاشعة فوق البنفسجية للكاشف العضوي (ADBHB) ومعقده مع النحاس (II)

شكل (4) طيف الاشعة فوق البنفسجية للكاشف العضوي (ADBHB) ومعقده مع الكوبلت(II)

تأثير الدالة الحامضية

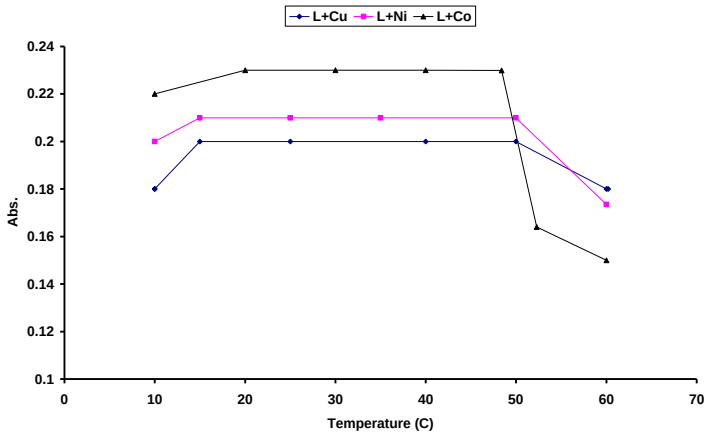
يتضح من الدراسة انه بالامكان تقدير ايون النيكل (II) والنحاس (II) و الكوبلت (II) مع الكاشف (ADBHB) في مديات دالة حامضية الى متعادلة تراوحت ما بين (5.5–7.5) وضبطت الدالة الحامضية باستعمال محاليل مخففة من HCl و NaOH وكما موضح في الشكل (5).



شكل (5) تأثير الدالة الحامضية على امتصاصية معقد النحاس (II) والنيكل (II) والكوبلت (II)

تاثير درجة الحرارة

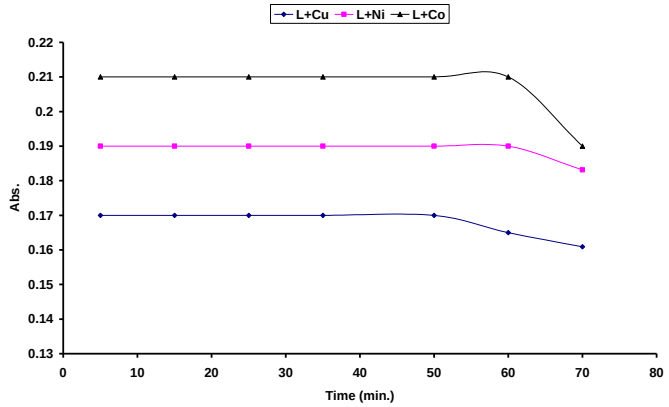
لمعرفة تاثير درجة الحرارة في امتصاص المعقدات فقد تم اخذ قيم الامتصاصية لهذه المعقدات في مديات حرارية مختلفة تتراوح بين (60–10) م° فقد لوحظ ثبوتية المعقدات بالنسبة لايوني النيكل (II) والنحاس (II) تكون بدرجة حرارة (15–50) م° بينما لمعقد الكوبلت (II) تكون ضمن (20–45) م° وعند زيادة درجة الحرارة فوق هذه القيم سوف نلاحظ نقصان في قيم الامتصاص بسبب تفكك المعقدات في هذه المديات العالية من درجة الحرارة.كما موضح في الشكل (6).



شكل (6) تأثير درجة الحرارة في معقد النحاس (II) والنيكل (II) والكوبلت (II)

تأثير المدة الزمنية

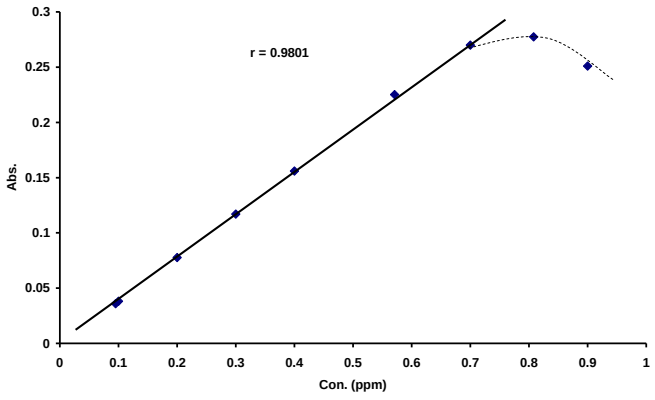
لغرض دراسة تأثير الزمن في استقرارية المعقد المحضر تم متابعة قيم الامتصاص لمعقد النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II) مع الكاشف (ADBHB) بوصفها دالة للزمن ومن خلال النتائج التي أظهرها الشكل (7) يتضح إن المعقد المتكون ذو ثبوتية عالية.



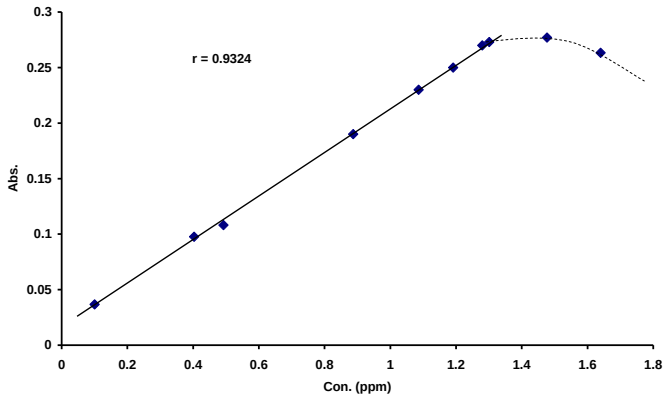
شكل (7) تأثير المدة الزمنية في استقرارية معقدات النحاس (II) والنيكل (II) والكوبلت (II)

منحنيات المعايرة

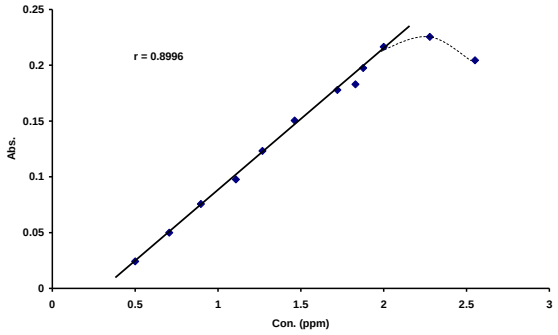
يوضح الشكل (8) منحنى المعايرة القياسية لايون النيكل (II) ، مع الكاشف اذ يتضح من الشكل ان معقد النيكل (II) يتبع قانون لامبرت بيير تحت الظروف التجريبية (0.7-0.1) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r = 0.9801) وبحد كشف (0.01) جزء بالمليون. في حين اشار الشكل (9) الى ان معقد النحاس (II) يتبع قانون لامبرت بيير تحت الظروف التجريبية (1.3-0.1) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r = 0.9324) وبحد كشف (0.042) جزء بالمليون ، كما وضح الشكل (10) ان معقد الكوبلت (II) مع الكاشف يتبع ايضاً قانون لامبرت بيير تحت الظروف التجريبية (2-0.5) جزء بالمليون وبمعامل ارتباط (r = 0.8996) وبحد كشف (0.012) جزء بالمليون.



شكل (8) منحني المعايرة لايون النيكل (II)



شكل (9) منحني المعايرة لايون النحاس (II)



شكل (10) منحني المعايرة لايون الكوبلت(II)

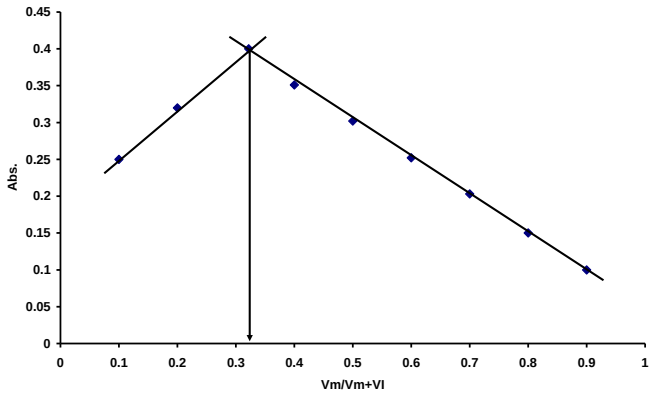
والجدول (1) يبين بعض القيم التحليلية لمعقدات النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II)

الجدول (1) القيم التحليلية لمعقدات النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II) مع الليكاند قيد الدراسة

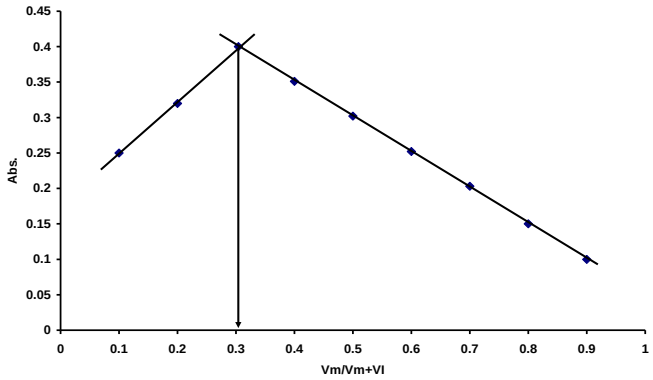
Parameters	Ni (II)	Cu(II)	Co (II)
pH range	7	5.5	6.5
Beer's law range (µg/ml)	0.1-0.7	0.1-1.3	0.5-2.0
Molar absorptivity ($L.mole^{-1}.cm^{-1}$)	4.2×10^{4}	1.7×10^{4}	0.26×10^{3}
Sandell's sensitivity (µg. cm^{-1})	3.4×10^{-4}	6.7×10^{-3}	7.2×10^{-3}
Stability constant	4.4×10^{7}	2.5×10^{6}	1.3×10^{6}

طبيعة المعقد

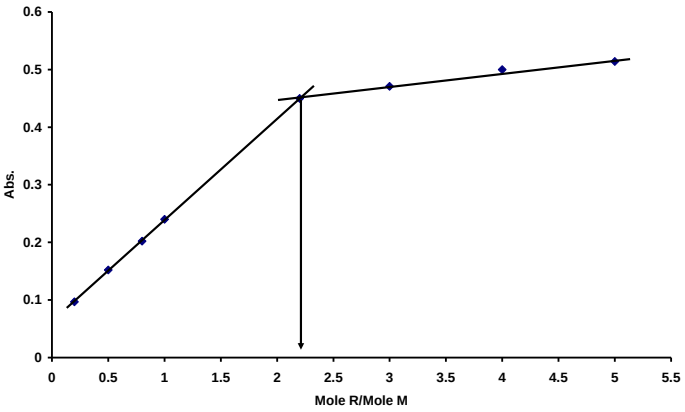
تتبين من الاشكال (11 ، 12) ، (13 ، 14) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقدات االنيكل (II) والكوبلت (II) مع الكاشف، إذ يستنتج من هذين الشكلين أنّ نسبة الايونين إلى الكاشف هي (2:1) عند (pH=6.5 -7) تقريباً.



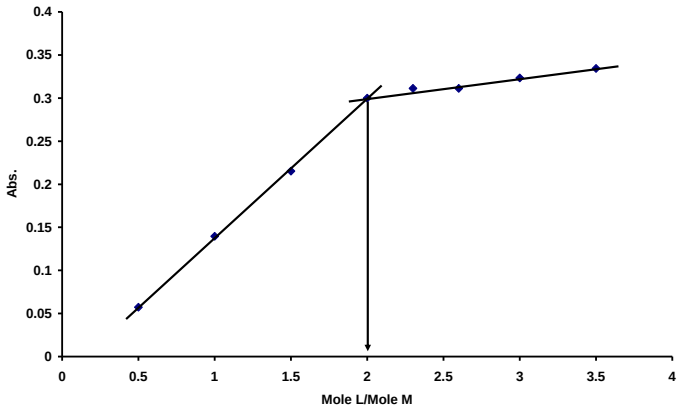
شكل (11) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النيكل (II)



شكل (12) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد الكوبلت (II)

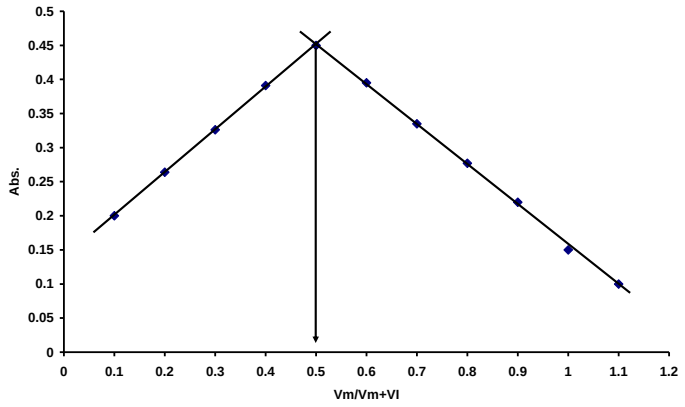


شكل (13) طريقة النسب المولية لمعقد النيكل (II)

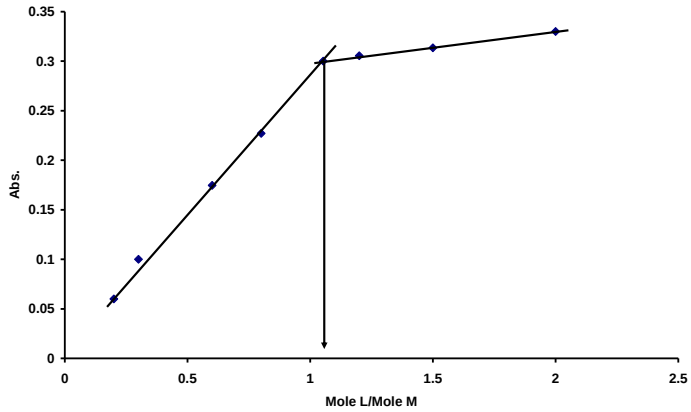


شكل (14) طريقة النسب المولية لمعقد الكوبلت (II)

بينما يظهر الشكلين (15 و 16) طريقتي التغيرات المستمرة والنسبة المولية لمعقد النحاس (II) مع الكاشف حيث يتبين ان نسبة الايون الى الكاشف هي (1:1) عند (pH=5.5).



شكل (15) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد النحاس (II)



شكل (16) طريقة النسب المولية لمعقد النحاس (II)

تأثير عوامل الحجب

تم دراسة تأثير عوامل الحجب المختلفة إذ تم اختيار (4) عوامل حجب تعمل على حجب معظم الايونات متداخلة في امتصاصية معقدات النيكل (II) ، النحاس (II) والكوبلت (II) بأخذ (1) مل من عوامل الحجب حيث يوضح الجدول (2) قيم الامتصاصية بوجود عوامل الحجب المختلفة

جدول (2) تأثير عوامل الحجب على امتصاصية معقدات النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II)

Compexes	قيم الامتصاصية قبل الاضافة	Salicylic acid	Tartric acid	EDTA	KCN
L+Ni	0.191	0.120	0.160	0.102	−0.003
L+Cu	0.169	0.076	0.124	-0.023	0.082
L+Co	0.213	0.132	0.151	0.097	0.046

تأثير المتداخلات الموجبة والسالبة في استقرارية المعقدات

لبيان تأثير تداخل الايونات الموجبة والسالبة في ايونات النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II) المقدر طيفياً بحسب الظروف التجريبية التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة ، فقد انتخبت مجموعة من الايونات الموجبة الثنائية ومجموعة الايونات السالبة الأحادية والثنائية والنتائج مبينة في الجدول (3).

جدول (3) تأثير الايونات الموجبة والسالبة في امتصاصية معقدات النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II)

Ions	InterferencesNi %E	Interferences Cu %E	Interferences Co %E
Cd^{+2}	-41.00	33.00	6.70
Hg^{+2}	18.20	-13.00	-17.12
Pd^{+2}	-12.30	60.00	36.00
Fe^{+3}	-26.00	58.00	27.10
Cl^{-1}	15.00	18.70	53.00
NO_3^{-1}	35.50	20.30	21.00
CO_3^{-2}	4.30	8.90	8.90

معالجة النتائج احصائيا

تم حساب الانحراف القياسي النسبي المئوي R.S.D% وحد الكشف والخطأ النسبي المئوي للتعرف على تكرارية ودقة الطريقة لتركيز (5) جزء بالمليون من محلول ايوني النيكل (II) والكوبلت (II) وبتركيز (1) جزء بالمليون من محلول ايون النحاس (II) وبحسب النتائج الموضحة في الجدول (4)

جدول (4) النتائج الاحصائية لمعقدات النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II)

Complexes	% R.S.D	D.L.	% E
L+Ni	0.37	0.01	-1.5
L+Cu	0.70	0.04	-1.1
L+Co	0.40	0.012	-2

ومن النتائج أعلاه نستنتج ان الطريقة التحليلية المتبعة في القياس باستعمال الكاشف المعني بالدراسة ذات دقة وضبط جيدين . والطريقة الطيفية المستعملة ذات حساسية عالية لتقدير العناصر باستعمال الكاشف (ADBHB)

طيف الاشعة تحت الحمراء

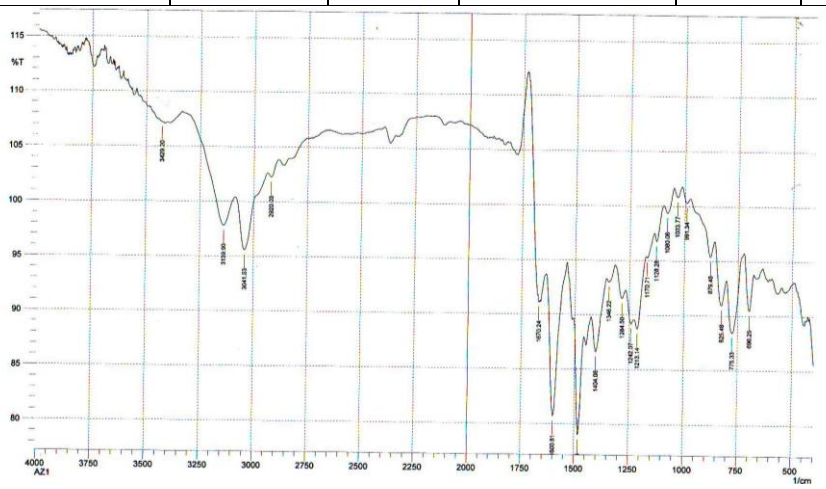
سجلت أطياف تحت الحمراء لكل من الكاشف العضوي ومعقداته مع ايونات النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II) وكما موضحة بالأشكال (17) ، (18) ، (19) ، (20) على التتالي ، ويتضح فيها تميز ملحوظ في أطياف المعقدات عن طيف الكاشف الحر متمثل في إزاحة الحزم العائدة إلى كل من مجموعة الكاربونيل والازو الجسرية(C=O) و (N = N) υ نحو ترددات أوطأ وظهور حزم جديدة مع اختلاف في شدة بعض الحزم وهذه الاختلافات تمثل الأدلة على حدوث التناسق بين الكاشف والايونات الفلزية قيد الدراسة ، إما التشابه بين أطياف هذه المعقدات يعود إلى وجود التأثيرات نفسها على اهتزازات الكاشف.

يلاحظ من الاشكال ظهور حزم امتصاص عريضة تقع بين (3000–3500) سم$^{-1}$ وهذه الحزمة تعود إلى الترددات الامتطاطية لمجموعة (O – H) υ ، والجدول(5) يبين اهم الترددات بوحدة (cm^{-1}) للمجاميع الفعالة للكاشف العضوي ومعقداته.

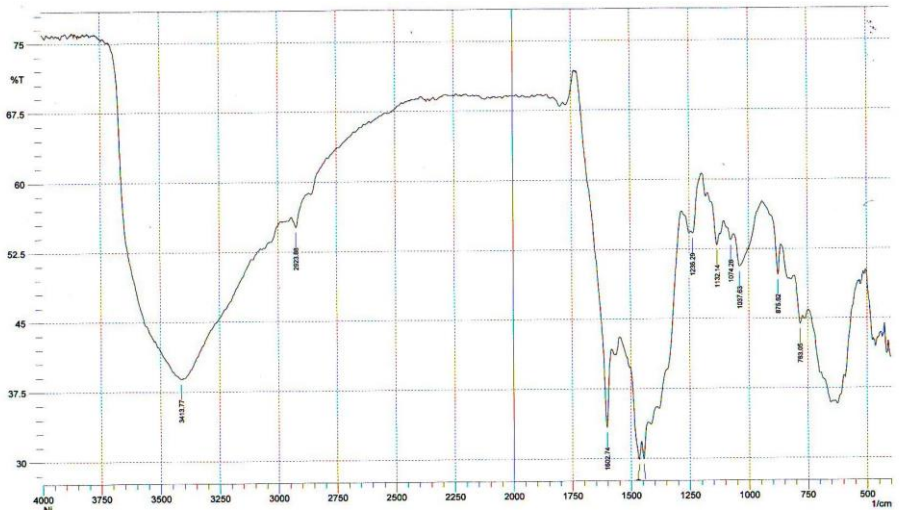
جدول (5) اهم الترددات بوحدة (cm^{-1}) للمجاميع الفعالة للكاشف العضوي ومعقداته

Compound	νN=N	νO-H	νC-N aromat	νM-N	νM-O

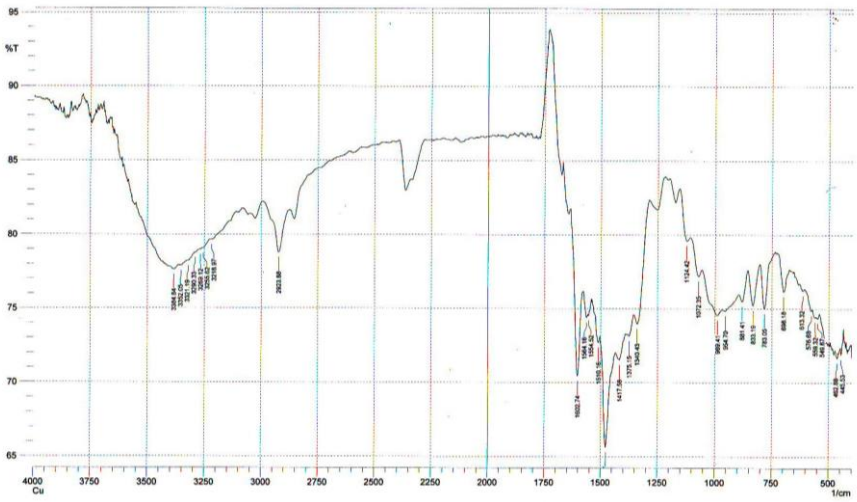
ADBHB	1505	3429	3139		
$Ni[ADBHB]_2.H_2O$	1490	3413	2923	560	470
$Co[ADBHB]_2.H_2O$	1550	3425	3010	510	485
$Cu[ADBHB].H_2O$	1564	3384	3218	549	462



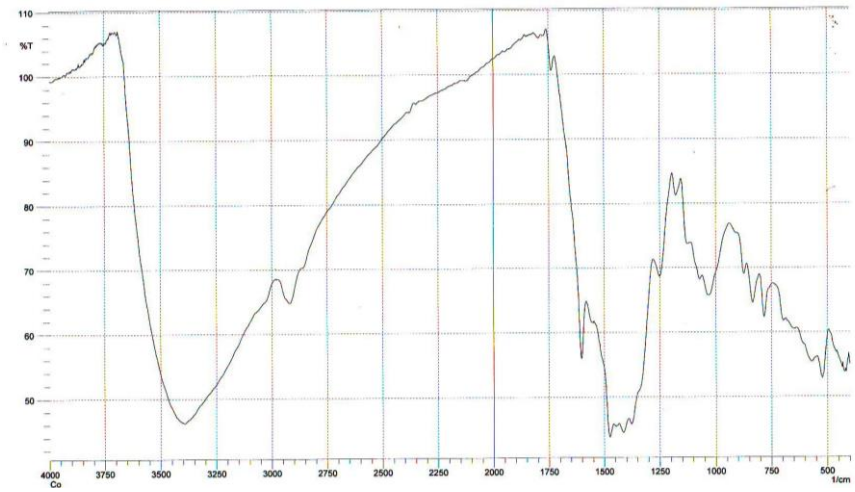
شكل (17) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (ADBHB)



شكل (18) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (II)



شكل (19) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (II)



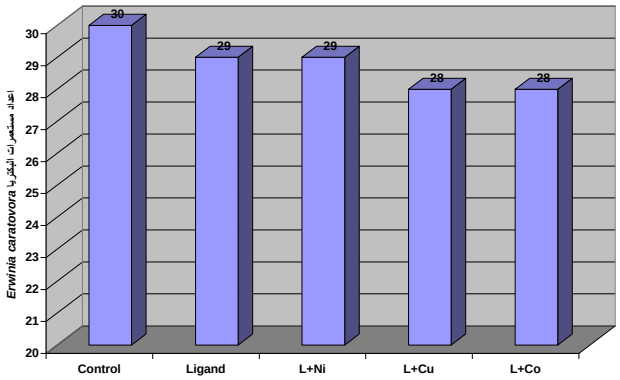
شكل (20) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت(II)

الفعالية الحياتية

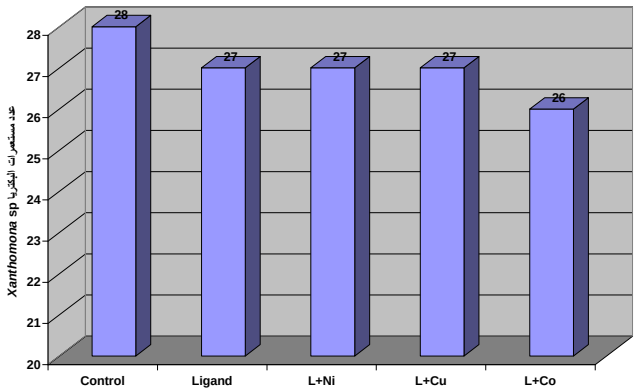
ونظراُ لما تتمتع به مركبات الازو ومعقداتها من أهمية كبيرة في المجال البايولوجي في تثبيط الفعاليات الحيوية لأنواع متعددة من البكتريا المرضية لاحتواء هذه المركبات ذرات هجينة مثل الأوكسجين والنتروجين والكبريت تؤهلها للارتباط مع مختلف العناصر [21 ، 22].

فقد ارتأينا دراسة الفعالية البايولوجية للكاشف العضوي (ADBHB) ومعقداتهِ المحضرة مع ايونات النيكل (II) ، النحاس (II) والكوبلت (II) بأنواع من البكتريا الممرضة للنبات ، تم عزلها كلياً من حالات مرضية بعد تشخيصها واثبات صفاتها ، إذ تم استعمال أقراص حضرت من ورق ترشيح (White man No.1) جرى غمر (100) قرص من تلك الأقراص بـ (1) مل لكل محلول من محاليل الكاشف العضوي ومعقداته المذكورة أنفاً بعد تعقيم تلك الأقراص بجهاز التعقيم (Autoclave) لمدة (45) دقيقة وجرت بعد ذلك عملية تنمية البكتريا في وسط الـ (Nutrient agar) بدرجة (37 C°)[23 ، 24] وهذهِ البكتريا هي *Erwinia cartovora* و *Xanthomonas* sp.

وقد لوحظ من النتائج عدم وجود تأثير الكاشف العضوي (ADBHB) ومعقداته على نمو هذين الجنسين من البكتريا وحيث ظهر اعلى تثبيط للنمو البكتيري في معقد الكوبلت (II) الذي اظهر اقل عدد لمستعمرات البكتريا *Erwinia cartovora* و *Xanthomonas* sp. وبلغ 28 و 26 مستعمرة مقارنة بمعاملة السيطرة التي كانت 30 و 28 مستعمرة لكلا البكتريا على التوالي وكما في الشكلين (21) و (22).



شكل (21) التاثير البايولوجي للكاشف العضوي (ADBHB) ومعقداته مع النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II)



شكل (22) التاثير البايولوجي للكاشف العضوي (ADBHB) ومعقداته مع النيكل (II) والنحاس (II) والكوبلت (II)

المصادر

1. Wainwright, M., *J. Antimicrob. Chem*., 47, 2001, p. 1
2. Klink, S.I., Alink, P.O., Grave, L., Peters, F.G.A., Hofstraat, J.W., Geurts F., Van Veggel, F.C.J.M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans*., 2, 2001, p.363
3. Gong, G., Gao, X., Wang, J., Zhao, D., Freeman, H. S., *Dyes Pig*ments, 53, 2002, p.109
4. Hinks, D., Freeman, H. S., Nakpathom, M., Sokolowska, J., *Dyes Pigments*, 44, 2000, p.199
5. Wojciechowski, K., Wyrebak, A., Gumulak, J., *Dyes Pigments*, 56, 2003, p. 99
6. Wojciechowski, K., Gumulak, J., *Dyes Pigments*, 56, 2003, p. 195
7. Rudyk, H., Knaggs, M.H., Vasiljevic, S., Hope, J., Birkett, C., Gilbert, I.H., *Eur. J. ofMed. Chem.*, 38, 2003, p.567
8. Pielesz, A., Baranowska, I., Rybak, A., Wlochowicz, A., *Ecotoxicology and environmental safety*, 53, 2002, p. 42
9. Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J., *Journal of Hazardous Materials*, 146, 2007, p. 243
10. Wainwright, M., *Dyes and Pigments*, 76, 2008, p. 582
11. Ahmed, A.E.I., Hay, J.N., Bushell, M.E., Wardell, J.N., Cavalli, G., *Reactive & Functional Polymers*, 68, 2008, p. 248
12. Simu, G., Chicu, S. A., Morin, N., Schmidt, W., Sisu, E., *Turk. J. Chem.*, 28, 2004, p. 579
13. Simu, G., Funar-Timofei, S., Hora, S., Schmidt, W., Kurunczi, L., Sisu, E., Morin, N., *Rev. Chim.-Bucharest*, 53, 2002, p. 826
14. Simu, G. M., Hora, S. G., Grad, M. E., Sisu, E. N. V., *Rev. Roum. Chim*., 50(2), 2005, p.113
15. Simu, G.M., Dragomiresu, A., Grad, M.E., Savoiubalint, G., Andoni, N. and Bals, G. *14th International Electronic conference on Synthetic organic chemistry*, Romania. 2010.
16. Hong, Y., Xu, M., Guo, J., Xu, Z., Chen, X. and Sun, G. *Applied and Environmental Microbiology*, 2007, Vol. 73, No.1, p (64-72).
17. Mohammed, I.A., Mustapha, A., *Molecules*, 2010, 15, 7498-7508.
18. Kirkan, B., Gup, R., *Turk. J. Chem.*, 2008, 32, 9-17.
19. Abed Al-Rudha, M. and Mohammed, H.J., *J. Kerbala Univ.*, 2007, 5(4), 51.
20. Majeed, M.A., Mohammed, H.J. and Deli, Sh., 2010, *National Journal of Chemistry*, 40, 650-663.
21. A. Kumar; S. Sinha and M. Schauhan, Synthesis of Novel Antimicrobial aerial Combinatorial Libraries of structurally diverse substituted pyrimidines by three compound solid phase reaction Biory. *Med. Chem. Lett.*, 2002, 12, 667–870.
22. Baner, K., *J. Amer, Ciln. Path*., 1966, 45; 493.
23. Hassan, M.N.; Chohan, Z.H., and Supuran, C.T., 2002, *Articale*, 32, 1445.
24. Al-Dahaan, N.A.; M.Sc. Thesis, University of Kufa, (2006).