

تحضير ودراسة طيفية وثرموديناميكية لليكاند الجديد

2- [(6-Methyl-2-benzothiazolyl) azo]-4- N-methyl -1 – hydroxy aniline
(BTAPHA)

ومعقداته مع ايوني Cu(II) و Ni(II)

سامي وحيد راضي – قسم الكيمياء – كلية العلوم- جامعة الكوفة.

الخلاصة:

حضر الليكاند الجديد

2- [(6-Methyl-2-benzothiazolyl) azo]-4- N-methyl -1 – hydroxy aniline (BTAHA)

بعد أزوتة مشتق الثيايازول المحضر بطريقة الثياسيانوجين مع المركب 4-Hydroxy-N-methyl aniline . تم تعيين ثوابت تأين الليكاند باستخدام الطريقة المجهدية ، حضرت معقدات الليكاند مع ايوني النيكل والنحاس الثنائيين وعينت صيغها باستخدام طريقة النسب المولية . استخدمت مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية لحساب ثوابت استقرارية هذه المعقدات عند اربع درجات حرارية مختلفة وبالتالي حساب الدوال الثرموديناميكية لها . تمت دراسة المعقدات الصلبة بالطرق الطيفية المتاحة [Uv-Vis, FTIR] حيث أظهرت محاليلها في الايثانول إزاحة حمراء مقارنةً بمحلول الليكاند، في حين أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات حصول تغييرات عديدة مقارنة بطيف الليكاند وقد عزي السبب في ذلك الى حصول عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية Cu(II), Ni(II).

تم استخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهبى لتعيين النسب المئوية للأيونات الفلزية في محاليل معقداتها في حين استخدمت قياسات التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات والحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة لاقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات وقد تبين ان الكاشف (BTAHA) يسلك كليكاند ثلاثي السن ويرتبط عن طريق مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدان بروتونها وذرة نايتروجين حلقة الثيايازول وذرة نايتروجين مجموعة الأزو القريبة من الحلقة المتجانسة مكوناً معقدات ثمانية الوجوه .

1-المقدمة :-

نالت مركبات الثيايازول أزو الكثير من الاهتمام في مجالات الكيمياء المختلفة فإضافةً لكونها كواشف طيفية حساسة فقد أثبتت ايضاً أهميتها كعوامل تعقيد مهمة حيث استخدمت في التقدير اللوني للأيونات الفلزية وفي عمليات الاستخلاص وعلى الرغم من كونها اقل قاعدية من كواشف الاميدازوليل أزو ولكنها اصبحت مفيدة جداً في التقدير الطيفي بسبب انتقائيتها الجيدة وحساسيتها العالية في مدى واسع من الدالة الحامضية وكذلك بسبب سهولة تحضيرها وتنقيتها مقارنةً بغيرها من الكواشف (1-5) تضمن هذا البحث تحضير كاشف جديد من نوع الثيايازوليل أزو وتم تحضير معقداته الفلزية مع ايوني النيكل والنحاس الثنائيين .

2-الجزء العملي:-

1-2 – الاجهزة والمواد:-

جهزت جميع المواد الكيميائية من شركتي MERCK, BDH بدون أي تنقية إضافية، قيست الدالة الحامضية باستخدام جهاز *wwwInolab Dig. pHmeter 710* وسجلت أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية باستخدام جهاز *Shimadzu Doublebeam Spectrophotometer 1650* سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز *Shimadzu FTIR 8400 Spectrophotometer* وبأستخدام اقراص *KBr* ، قيست درجات الانصهار باستخدام جهاز *Dig. Electrothermal 9300* . قيست التوصيلية المولارية باستخدام جهاز *wwwInolab. Dig. Conductivity meter 720* قيست امتصاصية المحاليل باستخدام جهاز *ApelpD-303 single beam Spectrophotometer* عينت تراكيز الايونات باستخدام مطيافية الامتصاص الذري اللهب *Shimadzu AA-160* ، وقيست الحساسية المغناطيسية باستخدام جهاز *Magnetic Susceptibility MSB-MKI*.

2-2:- طريقة العمل :

2-2-1:- تحضير الليكاند:

تم تحضير المادة الاولية 2- أمينو-6- ميثيل بنزو ثايازول حسب الأدبيات (6) حيث تمت أوزونة (3.28 gm, 0.02 mole) منه باستخدام طريقة شيباتا (7) و اضيف ملح الدايازونيوم الناتج الى محلول (2.46gm, 0.02 mole) من 4- هيدروكسي -N- ميثيل أنلين المذاب في 50 ml من الايثانول المطلق بدرجة الصفر المئوي، وبإضافة المحلول الناتج الى 500ml ماء مقطر تكون راسب أحمر ، رشح وغسل بالماء المقطر الساخن ، جفف ، اعيدت بلورته من الأيثانول الساخن، النسبة المئوية للناتج 75% ودرجة انصهاره 165 °C .

2-2-2:- تحضير المعقدات الصلبة :

حضرت المعقدات الصلبة بأذابة 0.001 مول 0.299 gm من الليكاند المذاب في الايثانول المطلق الى 0.001 مول من الكلوريدات الفلزية المذابة في الماء المقطر (0.248,0.225 gm) من كلوريدات النيكل والنحاس على التوالي ، حرك المزيج لمدة (30 min) ترك ليستقر ، تكون راسب بني محمر لمعقد النيكل وراسب احمر لمعقد النحاس ، رشح الراسب وغسل بالماء المقطر عدة مرات النسبة المئوية 70% لمعقد النحاس ، 67% لمعقد النيكل ، تتفكك المعقدات فوق 245C، 280 C على التوالي .

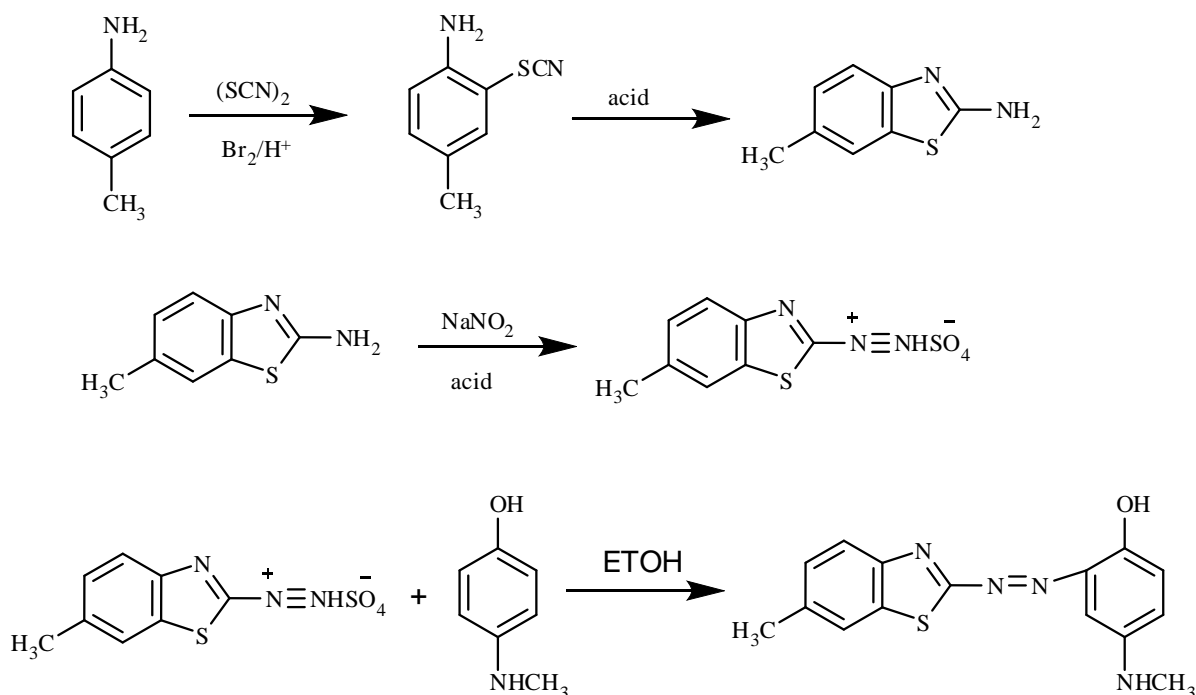
تم استخدام الطريقة المطيافية لحساب ثوابت استقرار المعقدات عند درجات حرارية مختلفة (20,25,30,35) درجة مئوية وبأستخدام محلول كلوريد الصوديوم بتركيز 0.1 مولاري كمحلول قوة ايونية قياسي (8).

استخدمت العلاقة $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ لحساب طاقة كبس الحرة واستخدمت ايزوثيرمات فانث هوف لحساب

(ΔH) وحسبت (ΔS) من العلاقة $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

3-النتائج والمناقشة :

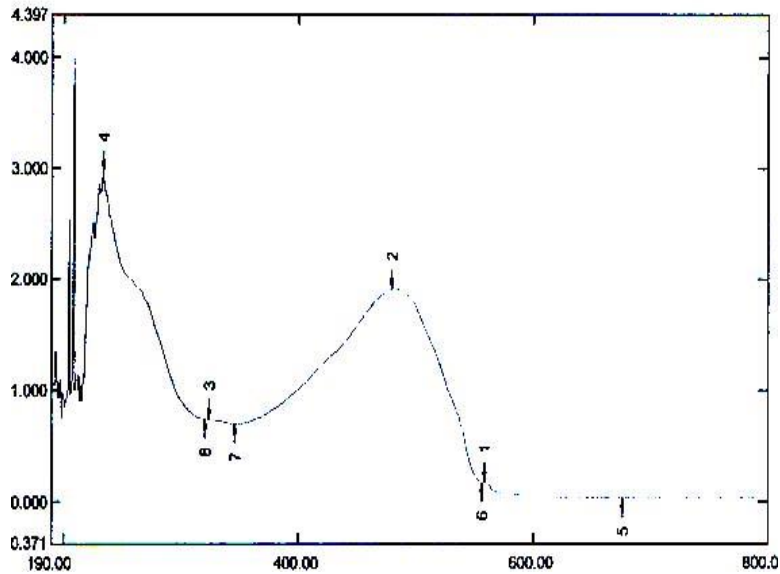
حضرت المادة الأولية أمين الثايازول بطريقة الثاياسيانوجين (9) حيث تمت أوزوتتها وإضافة محلول الدايازونيوم الناتج الى محلول 4- هيدروكسي -N- ميثيل أنلين وحسب المخطط التالي :-



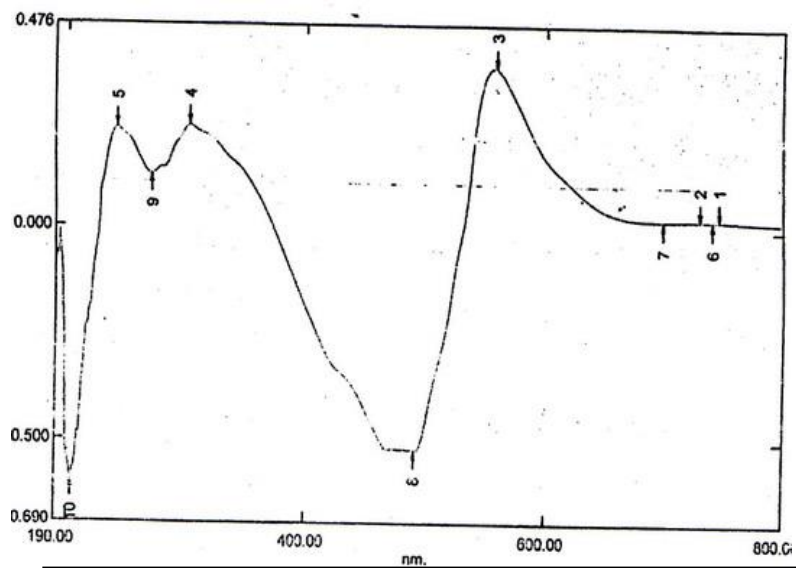
تم تعيين ثوابت تأين الليكاند (10) بالطريقة المجهادية اذ تمت معايرته بمحلول NaOH بتركيز (0.1)

مولاري وكانت $10.8 = \text{pK}_{a2}$, $5.9 = \text{pK}_{a1}$.

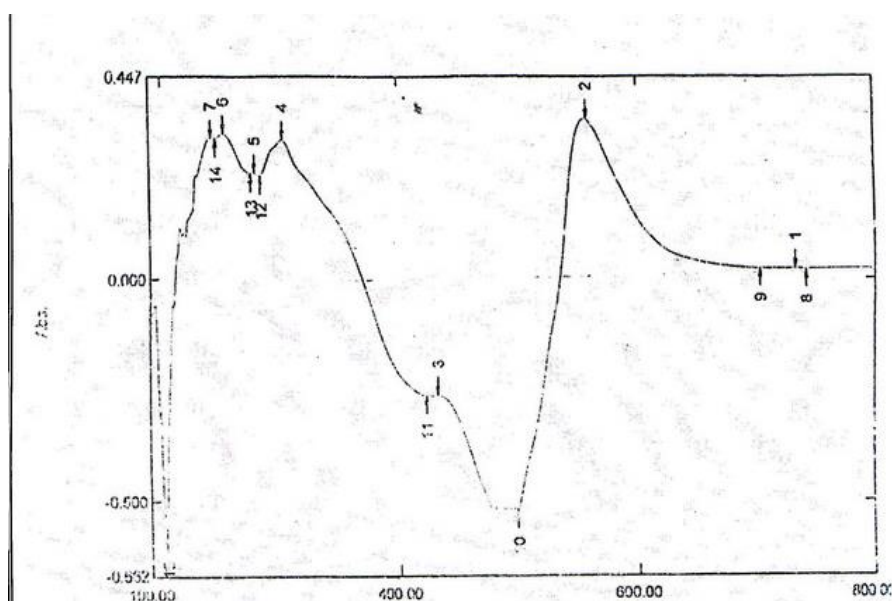
أظهر طيف (uv-Vis) للكاشف في الايثانول قمة امتصاص عظمى عند (479 nm) وقمة ثانية عند (323nm) (الشكل 1)، تمثل القمة الاولى الانتقالات الالكترونية ($\pi \rightarrow \pi^*$) العائدة للحلقات الاروماتية المقترنة عبر مجموعة الأزو الجسرية والخاصة بانتقال الشحنة الحاصل بين الحلقة البنزينية والحلقة غير المتجانسة (11)، في حين تمثل القمة الثانية الاثارة الموضعية ($\pi \rightarrow \pi^*$) للحلقات البنزينية. أما محاليل المعقدات في الايثانول فقد أظهرت قمم الامتصاص الاعظم عند الاطوال الموجية 558 و 559 نانوميتر لمعدي النيكل II والنحاس II على التوالي (الشكال 2,3) وقد تعزى الازاحة الحمراء الى حصول عملية التناسق بين الليكاند والايونات الفلزية(12).



شكل رقم (1) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للنيكاند



شكل رقم (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النيكل



شكل رقم (3) طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النحاس

بينت منحنيات المعايرة مطاوعة محاليل المعقدات لقانون بير- لاميرت ضمن المدى (1×10^{-4} - 0.5×10^{-5}) مولاري، وتم استخدام طريقة النسب المولية في تحديد صيغة المعقدين الذائبين وقد تبين ان نسبة (ليكاند: فلز) هي (1:1) ولكلا المعقدين .(13).

ولدى قياس ثوابت استقرارية المعقدات في اربع درجات حرارية مختلفة (14) بينت قيم K_{st} الاستقرارية العالية نسبياً لهذه المعقدات ، كما كانت ثوابت الاستقرارية تتفق مع سلسلة ارفنك- ويليامس بسبب زيادة الجهد الايوني (15). ان الطاقة الحرة لعملية التناسق يمكن تجزئتها الى انثالي التناسق وانثروبي التناسق (16,17) ومن خلال القيم المستحصلة يظهر ان عملية التناسق مفضلة من خلال القيم السالبة للانثالي والموجبة للانثروبي ، كما بينت القيم الكبيرة السالبة للطاقة الحرة ان عملية التناسق تلقائية (18,19) وبالرغم من صغر مشاركة ΔH الا ان القيم الكبيرة لـ ΔS تؤدي الى دفع التفاعل نحو اليمين نتيجة لتحرر جزيئات المذيب المتناسقة مع الايونات الفلزية (20,21) وقد اتفقت نتائجنا هذه مع ما ورد في الأدبيات لأغلب تفاعلات التعقيد التي تحصل في الاوساط المائية (15).

ويوضح الجدولين (رقم 1، رقم 2) ثوابت الاستقرار والدوال الترموديناميكية لمعقد النيكل والنحاس على التوالي والمستحصلة في هذه الدراسة.

الجدول رقم 1: ثوابت الاستقرار والثوابت الترموديناميكية لمعقد النيكل (II)

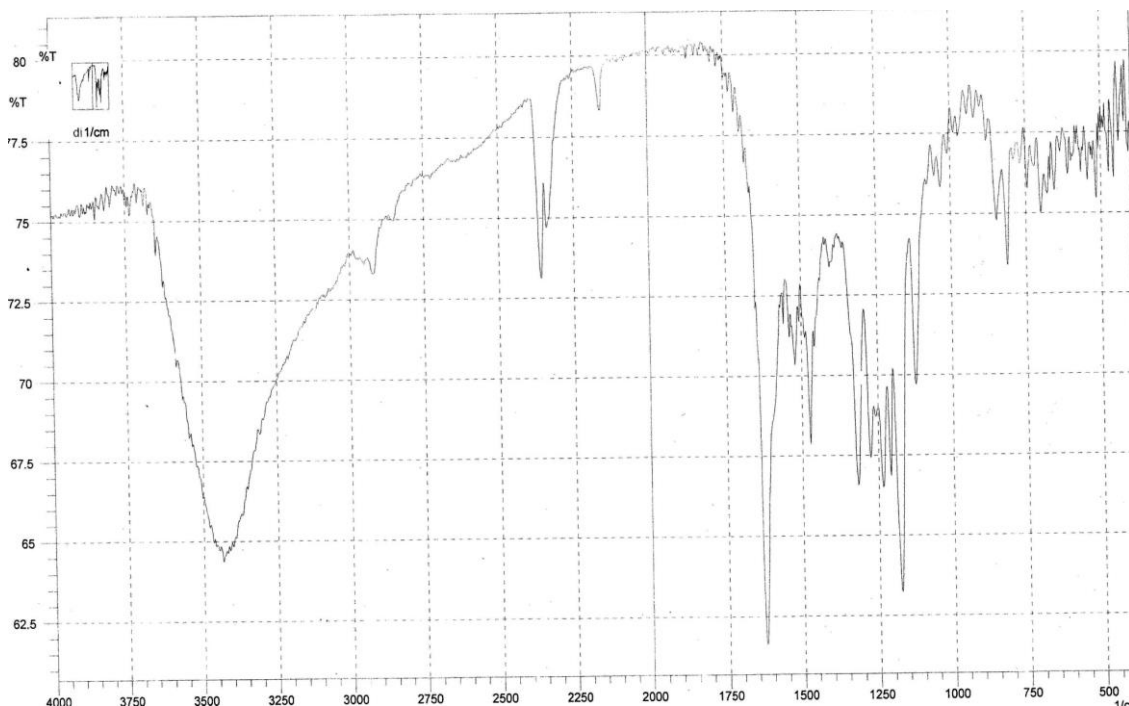
T	α	Lnk	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.Mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔS J. mol ⁻¹
293.16	0.095744	-16.195861	-39.4557	11.9107	93.958
298.16	0.119891	-15.740467	-39.003		90.855
303.16	0.207594	-14.613207	-39.8144		82.147
303.16	0.292676	-13.880751	-35.54596		76.697

الجدول رقم 2: ثوابت الاستقرار والثوابت الترموديناميكية لمعقد النحاس (II)

T	α	Lnk	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.Mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔS J. mol ⁻¹
293.16	0.095238	-16.206564	-39.4817	11.2151	96.420
298.16	0.107954	-15.953293	-38.5276		91.600
303.16	0.195736	-14.735833	-37.1233		85.458
308.16	0.268001	-14.071917	-36.0355		80.541

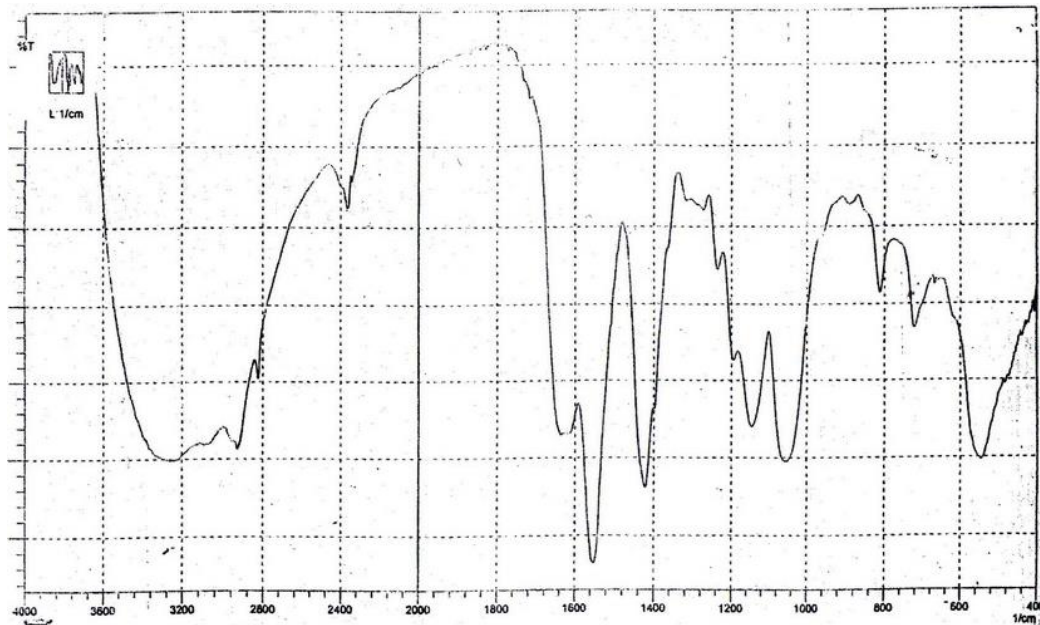
أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (شكل 4) حزمة إمتصاص شديدة وواسعة ضمن المدى (3500- 3200 cm⁻¹) تعود الى التردد الاهتزازي لمجموعة (O-H) الفينولية (22)، وأن تغير شكل وشدة هذه الحزمة في طيفي المعقدين (الشكلين 5,6) يمكن ان يعزى الى وجود جزيئات الماء التناسقية مع الايونات الفلزية (23,24) كذلك فإن الحزمة القوية عند (1630 cm⁻¹) في طيف الليكاند والعائدة الى مجموعة (C=N) ضمن حلقة الثيازول قد

أختزلت شدتها وأزيحت نحو ترددات أوطأ في معقدي النيكل II والنحاس II مما يدل على اشتراك ذرة نتروجين حلقة الثيازول في عملية التناسق ، كما أن الحزمة الواقعة عند (1470 cm^{-1}) في طيف الليكاند والعاندة الى مجموعة ($\text{N}=\text{N}$) ازيحت نحو ترددات أوطأ وصاحبها تغير في الشكل والشدة نتيجة التناسق مع الأيونات الفلزية عن طريق ذرة النتروجين البعيدة عن حلقة الثيازول (²⁵) و أظهرت أطياف المعقدين تغيرات كبيرة في المنطقة ($1000-400 \text{ cm}^{-1}$) باختفاء بعض الحزم وظهور حزم جديدة قد تعود لأرتباطات (M-N, M-O) (26-28) .



شكل رقم (4) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند

كما قيست النسب المئوية للأيونات الفلزية في محاليل معقداتها الصلبة وأظهرت تقارباً كبيراً مع النسب



شكل رقم (6) طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس

المحسوبة نظرياً (الجدول رقم 3) .

الجدول رقم 3: نتائج الأمتصاص الذري للهيبي لنسبتي النيكل (II) والنحاس (II) في معقديهما مع الليكاند

. BTAHA

المعقد	المحسوب نظرياً	المحسوب عملياً
معقد النيكل $Ni(L)(H_2O)_2Cl(II)$	16.54%	16.11%
معقد النحاس $Cu(L)(H_2O)_2Cl(II)$	17.66%	17.12%

وكذلك بينت نتائج قياسات التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الفلزية بتركيز (10^{-3}) مولاري وبدرجة حرارة 25 درجة مئوية في مذيب الميثانول والـ DMF قيماً واطنة وكما مبين في الجدول رقم (4) مما يشير الى عدم امتلاك المعقدات المحضرة للصفة الايونية⁽²⁹⁾.

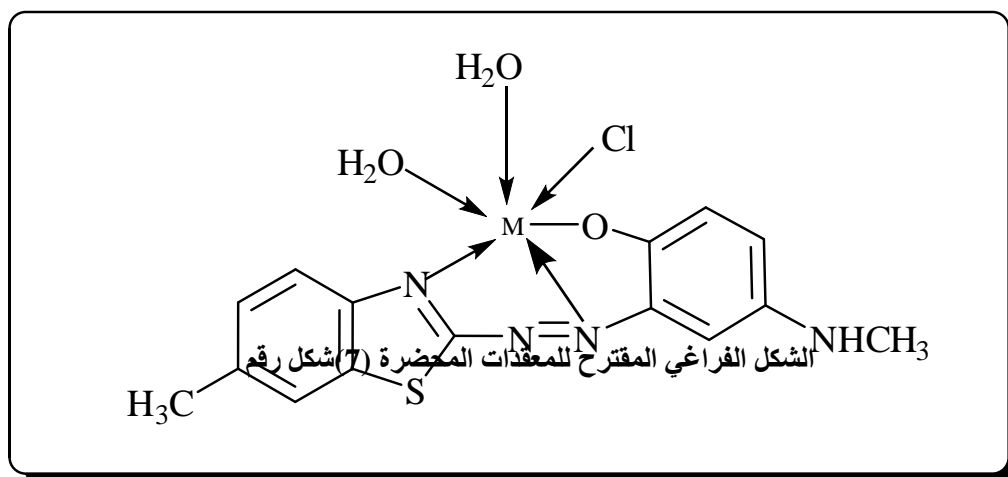
الجدول رقم 4: التوصيلية المولارية لمعقد النيكل (II) والنحاس (II) في مذيب الميثانول و DMF.

التوصيلية المولارية بأستعمال المذيب داي مثل فورماميد		المعقد
DMF	الميثانول MeOH	
12	18	معقد النيكل (II)
15	20	معقد النحاس (II)

اما قياسات الحساسية المغناطيسية فقد بينت امتلاك المعقدين لصفات بارامغناطيسية وكانت قيم μ_{eff} لمعقد النيكل 2.93 ولمعقد النحاس 1.81 مكنيتون بور على التوالي.

واستناداً الى ما تم ايراده من النتائج المستحصلة فقد تم اقتراح الشكل الثماني السطوح كصيغة فراغية للمعقدين المحضرين وتتفق هذه النتائج مع ما جاء في الادبيات بشأن الاشكال الفراغية لمعقدات النيكل II والنحاس II مع كواشف الثيازوليل ازوفينول⁽³⁰⁻³²⁾.

وبناءً على ما تقدم تم اقتراح الصيغة التركيبية التالية لمعقد الليكاند مع أيوني النيكل II والنحاس II وكما مبين في الشكل رقم (7).



Reference

1. k. Fumiakim Anal. Chim. Acta, 44, 129, 1969.

2. S.L.C. Ferreira, A.C.S. Costa and H.A. Andrade, *Micro Chim. Acta*, 111,119, 1993.
3. M. S. Masoud, O. Hafez and A. A. Soay. *Bull. Fac. Sci. Assiut. Univ. B*, 24, 45, 1995.
4. J.L.P. Powon, B.M. Caedero, J.H. Mendez and J.C. Mirallis; *Analyst.*, 114,849, 1989.
5. L. sieron and M.B. Strzyewska, *Acta Cryst*, 55, 169, 1999.
6. R.Q. Berwster and f.B Dains; *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1364, 1936.
7. S. Shibata, M. Furukawa and K. Toei , *Anal. Chem. Acta.*, Vol. 66, 397, 1973.
8. L. Sillen and G. Bieeder, *Ark. Kemi.*, 5,425, 1952.
9. J.L. Wood, *Org. React.*, 3,240, 1957.
10. H. S.M. Seleem, M. El-Bhairy, M. M. Mashaly and H.H. Mena, *J. Serb. Chem. Sec.*, 67, (4), 243, 2002.
11. N.M. Rageh, A. M. Abd El Mawgoud and H.M. Mostafa, *Chem. Papers*, 53, (2), 107, 1999.
12. X. Fan, G. Zhang and C. Zhu, *Analyst*, 123, 109, 1998.
13. J. W. Ewing, *Instrumental Methods of chemicals analysis*, 5th edition, Me Graw Hill, 1985.
14. A. Harvey and D. Manning, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 9488, 1952.
15. D.F. Shriver, P. W. Athins, Cooper H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1990.
16. M. R. Ganijali, M. Karger-Razi, Z. Pourghobati, a. Moghimi, H. Aghabozorg and A. Mohaeri, *Iranian Int. J. Sci.*, 2, 105, 2001.
17. L. R. Morss, K.L. Nash and D.D. Ensor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 285, 2000.
18. T. A. Talay and E. Guler Akgemci, *Tr. J. Of Chem.* 22, 123, 1998.
19. M.G. Abd Al-Wahed, *J. Serb. Chem. Soc.*, 68, (6), 463, 2003.
20. E. Guler Akgemci and T. Atalay, *turk. J. Chem.*, 24, 89, 2000.
21. M. Mashaly, H. A. Bayoumi and A. taha, *Chem. Papers.*, 53, 5, 299, 1999.
22. D. W. Mayo, F.A. Miller and R. W. Hannah, *Course Notes On The Interpretation Of Infrared and Raman Spectra*, John Wiley and Sons. Inc., 2003.
23. H. Barvera, J. Sola and J. M. Vinas, *Transt. Met. Chem.*, 10233, 1985.
24. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*, 5th edition, John Wiley and Sons. Inc., 1997.
25. L. Mangsup, S. Siripaisarnpipat and N. Chaichit, *Jpn. Soc. Anal. Chem., Anal Sci.*, Vol.19, Sept., 2003.

26. A. Z. El-Ssonbati and A.A. El-Bindary, Polish J. Chem., 74, 621, 2000.
27. Mokhles M. Abd-El Zaher, J Chin. Soc., Vol. 48, No. 2, 2001.
28. C. Spinu and A. Kriza, Acta Chem. Slov., 47, 179, 2000.
29. W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7,81, 1971.
30. R. L. Carlin and A.J. Vaan Duyneveldt, Magnetic Properties Of Transition Metal Comounds, Newyork, 1977.
31. N. Sari Kavaki and G. Irez, Turk . J. Chem. 29, 107, 2005.
32. B. Bocian and W. Ference, J. Serb. Chem. Soc. 67, (8-9) , 605, 2002.

Synthesis, Spectroscopic and Thermodynamic Study of New Reagent 2-[(6-Methyl-2-benzothiazolyl)azo]-4-N-methyl-1-hydroxy aniline (BTAHA) And its complexes with CuII, NiII Ions.

Sami W. Radhi
Chemistry Dept. Collage Of Scince Kufa University

Abstract :

The ligand 2-[(6-Methyl-2-benzothiazolyl)azo]-4-N-methyl-1-hydroxy aniline (BTAHA) was prepared after diazotization of amine thiazole derivative [by means of thiocynogen] with compound 4-N-methyl-1-hydroxy aniline . Ionization constant of ligand were determined by using potentiometric titration. The complexes of ligand with divalent cations (Ni and Cu) and their M:L ratio were determined using mole ratio method. Uv-Vis spectroscopy was used to calculate stability constants for these complexes at four different temperatures and estimate the thermodynamic functions . The solid complexes was studies using spectroscopic methods (eg:Uv.-Vis., FTIR technique) , Their solutions in absolute ethanol show red shift compared with the ligand solution, while FTIR spectra show many changes compared with ligand spectrum, and that was attributed to the association between ligand and metal ions. Flame atomic absorption spectroscopy was used to determined the percentage of metal ions in their complexes solutions , the Molar Conductivity of complexes solutions and the Magnetic susceptibility for solid complexes were used to assume the structural formula of complexes .

According to above studies it was found that the ligand was act as tridentate ligand after deprotonated the hydroxyl group on the benzene ring and the nitrogen atom in the thiazole ring and the nitrogen atom of azo group neighboring to the benzene ring, and then the formation of octahedral complexes may take place .