

Preparation of two Azo Compounds and Study of Their Linking Effect with Two Donating Groups and other Drawing on Their Compounds with Hg^{+2}

تحضير مركبي أزو ودراسة تأثير ارتباط احدهما بمجموعتين دافعة و الآخر بساحبة على معقديهما مع ايون (Hg^{+2})

دينغم محمود الجمالي *

أستاذ مساعد , قسم الكيمياء-كلية التربية للبنات –جامعة الكوفة

الخلاصة :

تضمن البحث تحضير مركبي أزو مرتبط احدهما بمجموعتين دافعة و الآخر بمجموعتين ساحبة لدراسة تأثير ارتباط كل مركب بمجموعتين بدلاً من مجموعة واحدة كما درج في الدراسات و البحوث السابقة التي كان فيها أي مركب أزو مرتبط بمجموعة واحدة فقط . و تم أيضا تحضير معقديهما مع ايون (Hg^{+2}) , و أجريت عدة دراسات لتحديد الظروف المثلى لتكوين المعقدات (أمثل تركيز لليكاندين , للايون , الدالة الحامضية , النسبة المولية للمعقدتين بطريقتي جوب والنسب المولية),الدراسات الطيفية (تحديد الطول الموجي لليكاندات و معقداتها بطيف الاشعة فوق البنفسجية , تشخيص الليكاندات و معقداتها بطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR) , درجات الانصهار , ثم الاشكال المقترحة للمعقدات .

Abstract :

This search is concerned with Preparation of two Azo compounds ,the first one attached to two realasing groups while the second one attached to two with drawing groups instead of one group in past studies and their complexes with (Hg^{+2}).Identification of optimum conditions to complexes (Optimal concentration of two legands , ion ,PH ,mole ratio of two complexes by using job and mole ratio methods), spectrophotometric studies (determination of maximum wave length of ligands and their complexes by Uv-Vis-spectra ,identification of ligands with complexes by FT-IR-Spectra),melting points and suggestion figurs of complexes .

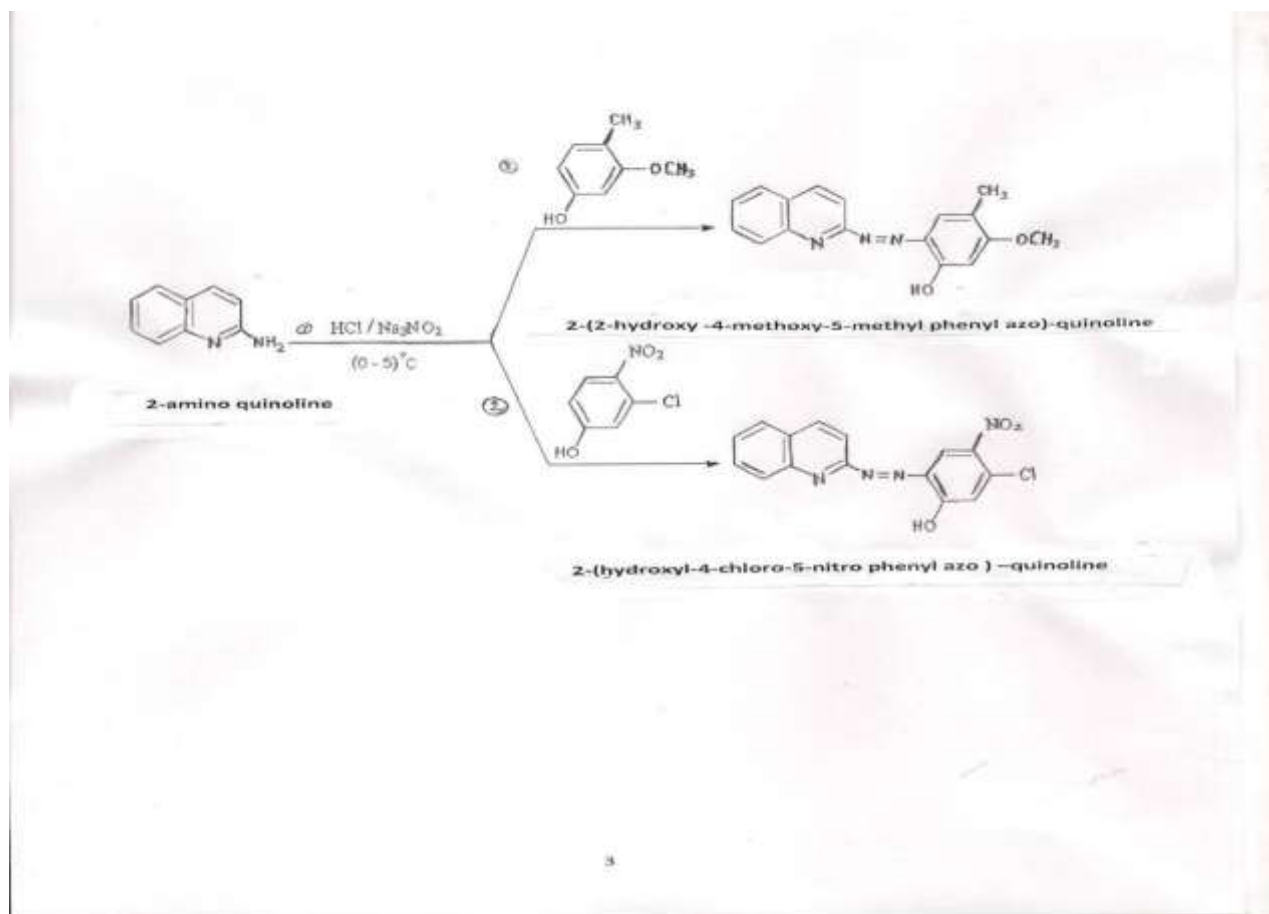
المقدمة :

أهتم الباحثون في دراساتهم المختلفة بمركبات الازو لأتساع تطبيقاتها في عدة مجالات ,حيث تُعد مركبات الازو من الكواشف العضوية المهمة^(2,1) ذات الصفة اللونية المميزة الناجمة من احتواءها ذرات واهبة متمثلة بذرتي نيتروجين لمجموعة الازو(-N=N-) واوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو في الحلقة الأروماتية بالإضافة لأحتواءها لمجاميع الاوكسوكروم و الكروموفور^(4,3) و الذي يجعلها ذات الوان مميزة و عميقة ولهذا السبب تم اعتمادها ككواشف في التقدير اللوني لتراكيز ضئيلة من أيونات العناصر في مجال الكيمياء التحليلية^(6,5) ومجالات الطب^(8,7) و الحياة^(10,9), إذ حُضرت في البحوث السابقة^(12,11) عدة مركبات متضمنة مجموعة واحدة دافعة او ساحبة ,إما في الدراسة الحالية ارتأينا تحضير مركبين احدهما يحتوي ثلاث مجموعتين دافعة و المركب الثاني يحتوي على مجموعتين ساحبة وذلك لدراسة تأثير تلك المجاميع لكل ليكاند على تكوين معقديهما مع ايون الزئبق الثنائي التكافؤ من حيث تأثير تلك المجاميع على مواقع ترددات حزم أطيف الأشعة تح الحمراء وكذلك الأزاحات الحاصلة في أن استقرارية مركبات الازو هذه ناتجة من احتوائها على مجموعة الازو (-N=N-) ذات الاصرة المزدوجة القوية و تأثير نظام التعاقب للمركبات الاروماتية المرتبطة به⁽¹³⁻¹¹⁾ .

طريقة العمل :

تم تحضير المركب 2-(2-hydroxy -4-methoxy-5-methyl phenyl azo)-quinoline والذي رمزنا له بالرمز (H M Q) للسهولة و المركب 2-(hydroxyl-4-chloro-5-nitro phenyl azo) –quinoline و الذي رمزنا له بالرمز (HCQ) باتباع نفس الطريقة المذكورة في الدراسات السابقة⁽¹⁴⁻¹¹⁾ إذ أُذيب (0.8) غم من 2-amino quinoline في (2)مل حامض الهيدروكلوريك المركز و الماء المقطر في حمام ثلجي بدرجة الصفر المئوي ثم اضيف اليه (0.95) غم من نترتيت الصوديوم المذابة في (25) مل ماء مقطر بارد و ببطء و بعد استقرار المحلول نضيف للمزيج (3)غم من 3- 4-methyl-anisole المذاب في (0.3)مولاري من هيدروكسيد الصوديوم و (0.3)مولاري من بيكاربونات الصوديوم ثم نرشح الراسب و نعيد بلورته و نتركه ليحجف فكانت نسبته المئوية 80% و هو المركب (HMQ) .ولتحضير المركب الثاني (H C Q) نتبع نفس الطريقة باستثناء استخدام(2) غم من 3-Chloro-4-nitro-phenol بدلاً من 4-methyl -3- anisole في خطوة الازدواج فيترسب المركب الثاني (H C Q) و الذي كانت نسبته 78% .

ثم حُضِرَ معقديهما مع (Hg^{+2}) بأضافة 20 مل من محلول الليكاند بأخذ 0.57 غم من الليكاند المذاب في الأيثانول المطلق ويضاف بصورة تدريجية بالتحرريك المستمر بأستخدام محرك مغناطيسي الى 10مل من محلول أيون الزئبق المحضر من 0.048 غم من أيون الزئبق ويستمر التحريك لمدة ساعة ثم يُرَشح الراسب ويُجفف, و المعادلات الاتية توضح التفاعل :



النتائج و المناقشة :

أجريت عدة دراسات للمركبين (H M Q) و (H C Q) و لمعقديهما مع ايون الزئبق و تشتمل دراسات طيفية وغير طيفية و هي كالآتي :

1. تحديد الظروف المثلى لتكوين كلا المعقدين مع الايون قيد الدراسة: حيث تم تحديد أمثل تركيز لليكاند وأمثل تركيز لأيون الزئبق وذلك بأخذ تراكيز متدرجة من كلا الليكاندين و كل على حدة متدرجة تراوحت بين $(1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1})$ مولاري مع تحضير منحنيات المعايرة لكل منها و أختير منها التراكيز التي توافق علاقة لامبرت-بيير وأستبعدت التراكيز الأخرى التي تنحرف عن خطية علاقة لامبرت-بيير, و كانت التراكيز التي توافق العلاقة هي $(1 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-5})$ مولاري لكلا الليكاندين اما أيون الزئبق فكانت التراكيز محصورة بين $(1 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4})$ مولاري و الشكل (1) يبين منحنيات المعايرة و كذلك تم تحديد الدالة الحامضية لكلا المعقدين و ذلك بأخذ دوال متدرجة تراوحت بين (PH=4-11) و كانت أفضل دالة حامضية لتكوين معقد الزئبق مع الليكاند (H M Q) هي (PH=8) و أفضل دالة حامضية لتكوين معقد الزئبق مع الليكاند (H C Q) هي (PH=8.5), وبالمقارنة بين المعقدين نلاحظ ان المعقد الأول { Hg(H M Q) } يتكون في دالة حامضية أقل من الثاني و ذلك لأحتوائه مجاميع دافعة في تركيبه تقلل الحامضية و بذلك يحتاج الى وسط قاعدي ضعيف بينما المعقد الثاني { Hg(H C Q) } يحتاج الى وسط قاعدي أقوى قليلاً ليتكون. و من ثم تحديد النسبة المولية للمعقدين (M:L) أي (ليكاند:فلز) و ذلك بأستخدام طريقتي النسب المولية وطريقة جوب أي التغيرات المستمرة^(11,12,15) و من خلالهما وجدنا ان النسبة المولية للمعقدين قيد الدراسة (فلز:ليكاند) هي (2:1) و المعقدين بالصيغة ML_2 , والجدول (1) والأشكال(1-4) توضح النتائج.

2. الدراسات الطيفية :

A – طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV-Vis) :

أدرجت النتائج في جدول رقم (1), إذ تم الأستعانة بطيف الأشعة فوق البنفسجية لتحديد الطول الموجي الأعظم لليكاندين و معقديهما مع أيون الزئبق, فبعد ان حددنا الظروف المثلى لتكوين كل معقد فكان أمثل تركيز لكلا الليكاندين (H M Q) و (H C Q) هو (1×10^{-3}) مولاري أما أيون الزئبق فكان أمثل تركيز هو (3×10^{-4}) مولاري و بدالة حامضية (PH=8) لمعقد الزئبق مع الليكاند (H M Q) أما لمعقد الزئبق مع الليكاند (H C Q) فقد حضر بدالة حامضية (PH=8.5) و نسبة مولية (ليكاند:فلز) هي (1:2), حيث تم تحديد الأطول الموجية لليكاندين و معقديهما مع أيون الزئبق قيد الدراسة فكان الطول الموجي الأعظم لليكاند H

(M Q) هو (480) نانوميتر في حين بلغ معقده مع أيون الزئبق أعظم طول موجي (600) نانوميتر, أما الطول الموجي الأعظم لليكاند (H C Q) فقد كان (450) نانوميتر بينما كان معقده مع أيون الزئبق بطول موجي أعظم (510) نانوميتر, من خلال أطيف الأشعة فوق البنفسجية نلاحظ حصول ازاحة في الطول الموجي لكلا المعقدين عما كان عليه الليكاندين لوحدهما, ومن مقارنة الطول الموجي الأعظم لليكاند (H M Q) نجد أنه أعلى مما هو عليه لليكاند الثاني (H C Q) لأحتواء الأول على مجموعتين دافعة بينما لليكاند الثاني يتضمن مجموعتين ساحبة والمعروف أن المجاميع الدافعة في المركب تزيد من الطول الموجي له بعكس المجاميع الساحبة وهذا يحدث أزاحة حمراء نحو أطوال موجية أطول نتيجة وجود مجاميع أوكسوكروموية و كرموفورية تزيد من شدة اللون وكذلك تزيح الأطوال الموجية نحو الأعلى وهذه المجاميع متمثلة ب (..., -OCH₃, NO₂, CL, N=N) بالإضافة الى نظام التعاقب الذي يزيد الطول الموجي للمركبات (11, 3) والأشكال (6,5) توضح ذلك.

B-طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

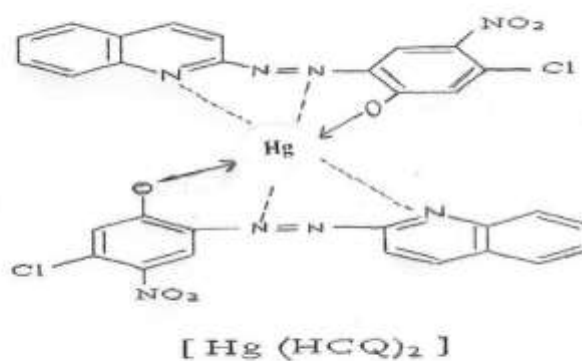
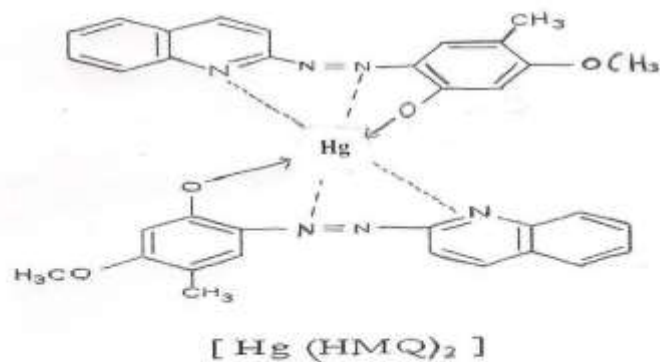
من متابعتنا للجدول رقم (2) و الأشكال (8,7) التي توضح أطيف الأشعة تحت الحمراء و التي أظهرت في طيفي الليكاند ومعقده وجود تردد في منطقة (3500, 3400) سم⁻¹ تعود لمجموعة (-OH) للفينول في حلقة البنزين في كلا الليكاندين على التوالي, في حين نلاحظ اختفاء هذين الترددتين في أطيف المعقدين نتيجة حصول التناسق بين كل ليكاند و أيون الزئبق قيد الدراسة وكذلك أظهر طيف الليكاندين حزمتي أمتصاص في منطقة (1510-1525) سم⁻¹ تعود لمجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) في كل ليكاند (H M Q) و (H C Q) على التوالي, في حين لوحظ ازاحة هذه الحزم عن مواقعها وحصول تغير في شدتها و شكلها الى الترددتين (1530, 1540) سم⁻¹ لمعقديها مع الزئبق على التوالي وهذا دليل آخر واضح على حصول التناسق لتكوين المعقدين, ومن مقارنة ترددات الليكاند الأول الذي يحتوي مجاميع دافعة نلاحظ أن ترددات حزم الطيف أقل مما لليكاند الثاني الذي يحتوي في تركيبه مجاميع ساحبة وهذا معروف في تفسير الطيف بأن المجاميع الدافعة في المركب تزيد الطول الموجي وتقلل التردد وهي تماماً بعكس المجاميع الساحبة وهذا فرق آخر ما بين الليكاندين المحضرين في البحث, إذ أظهر الطيفين ترددات في (430, 420) سم⁻¹ تعود لأرتباط أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل بعد ازالة بروتونه في (PH=8) و ارتباطه مع الزئبق بالأصرة (M-O) لكلا المعقدين على التوالي وكذلك الحزمتين (335, 342) سم⁻¹ التي تعود للارتباط أيضاً لذرة النيتروجين في حلقة الكوبولين و مجموعة الأزو بأيون الزئبق بالأصرة (M-N) لكلا المعقدين, إذ لم تكن هذه الحزم موجودة أصلاً في طيفي الليكاندين الحرين... وهذه أدلة واضحة لتكوين المعقدين (12, 11, 3).

3. قياس درجات الانصهار :

تم قياس درجات انصهار الليكاندين و معقديهما مع أيون الزئبق, إذ أعطى المعقدين درجات انصهار تفوق كثيراً درجات انصهار ليكانداتها الحرة, حيث وجد أنها مقاربة للبحوث السابقة في هذا المجال (11) والنتائج مبينة في الجدول رقم (1).

4. أشكال المعقدين :

بعد تحديد الظروف المثلى لتكوين المعقدين مع أيون الزئبق و بعد تفسير نتائج أطيف الأشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء و النسبة المولية للمعقد و التي كانت بالصيغة ML₂ لكلا المعقدين و بالاعتماد على الدراسات السابقة (12, 11, 3) يمكننا الاستنتاج بأن الليكاندين المحضرين في الدراسة الحالية تُكوّن حلقتين خماسيتين مستقرتين وشكلي المعقدين مُبينين في الآتي :



6

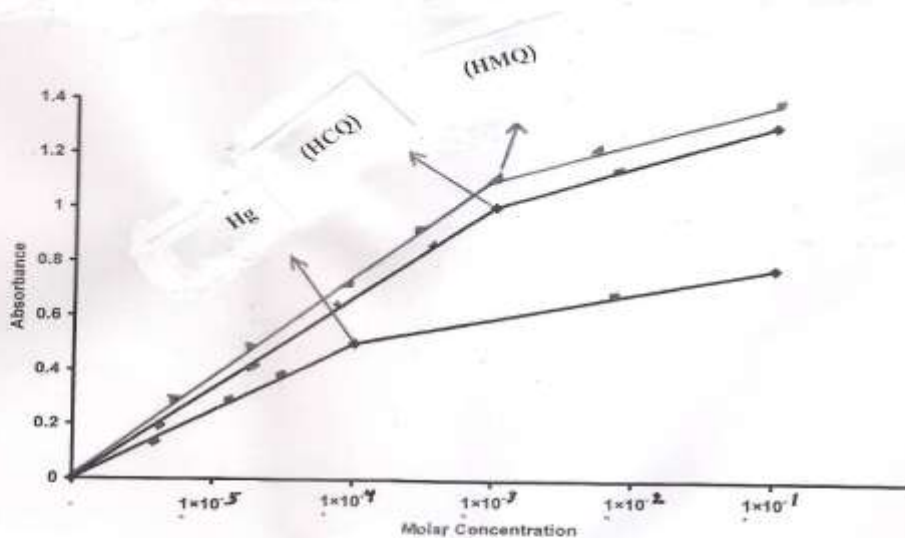
جدول رقم (1) يوضح نتائج الدراسات الفيزيائية والليكاندين ومعدديهما.

Compounds	M.P (°C)	Colour	Yield %	λ_{\max} (nm)	pH
(H M Q)	149	بني محمر	80	480	
{Hg(H M Q) ₂ }	345	أزرق		600	8
(H C Q)	138	برتقالي	78	450	
{Hg(H C Q) ₂ }	350	أرجواني		510	8.5

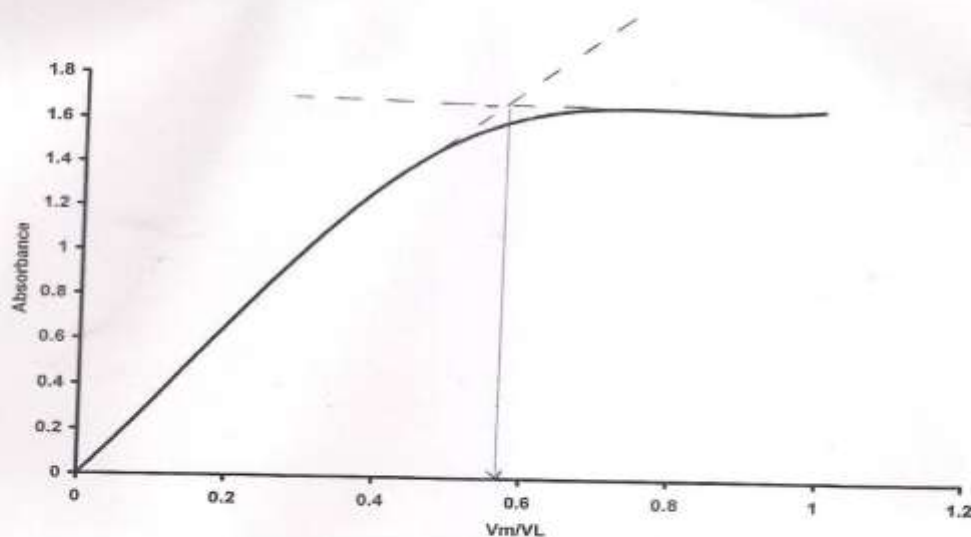
جدول رقم (2): ترددات طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاندين و معقديهما بوحدة (Cm⁻¹).

Compounds	ν (O-H)	$\nu(-N=N-)$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-O)$
(H M Q)	3400	1525		
{Hg(H M Q) ₂ }		1540	430	342
(H C Q)	3500	1510		
{Hg(H C Q) ₂ }		1530	420	335

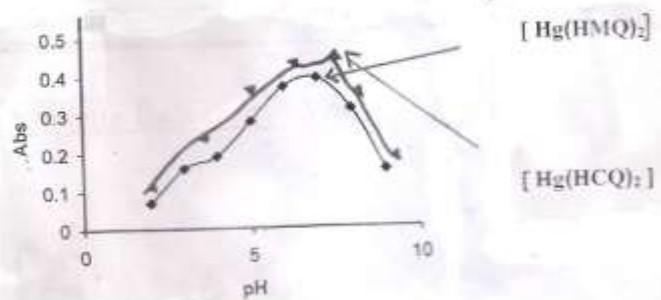
ν = Stretching



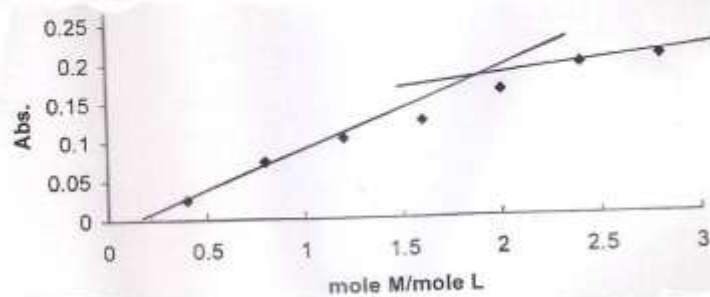
شكل رقم (1) منحنيات المعايرة



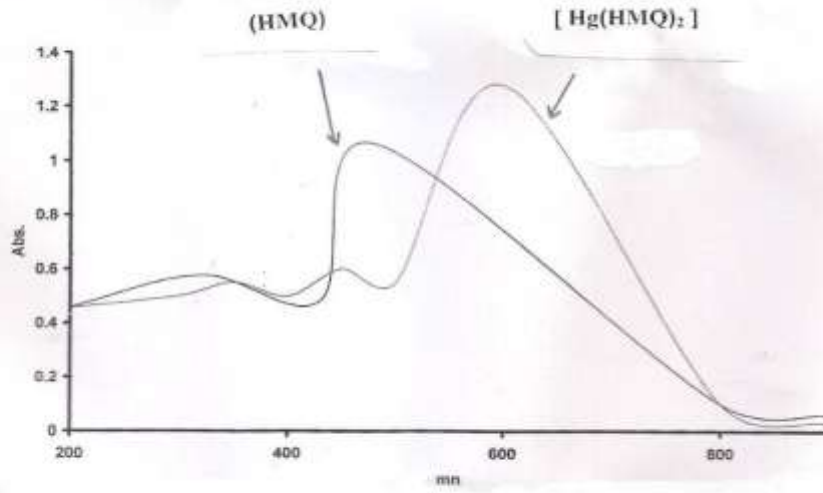
شكل رقم (2) طريقة التغيرات المستمرة للمعقدتين



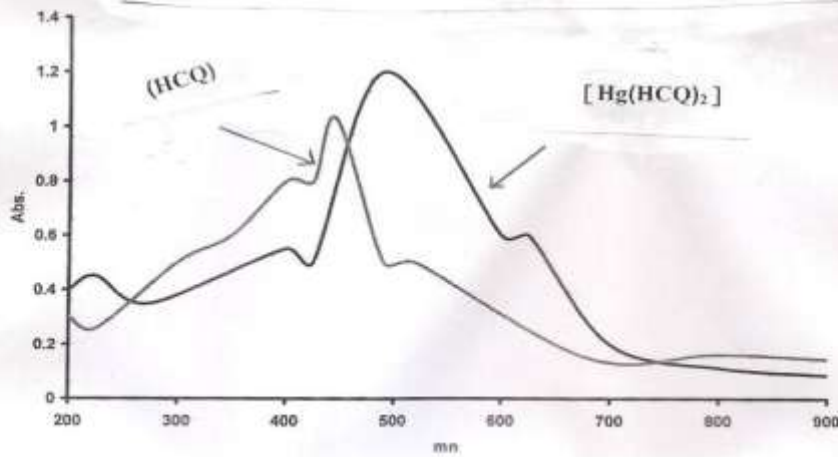
شكل رقم (4) تعيين الدالة الحامضية المثلى للمعقدتين



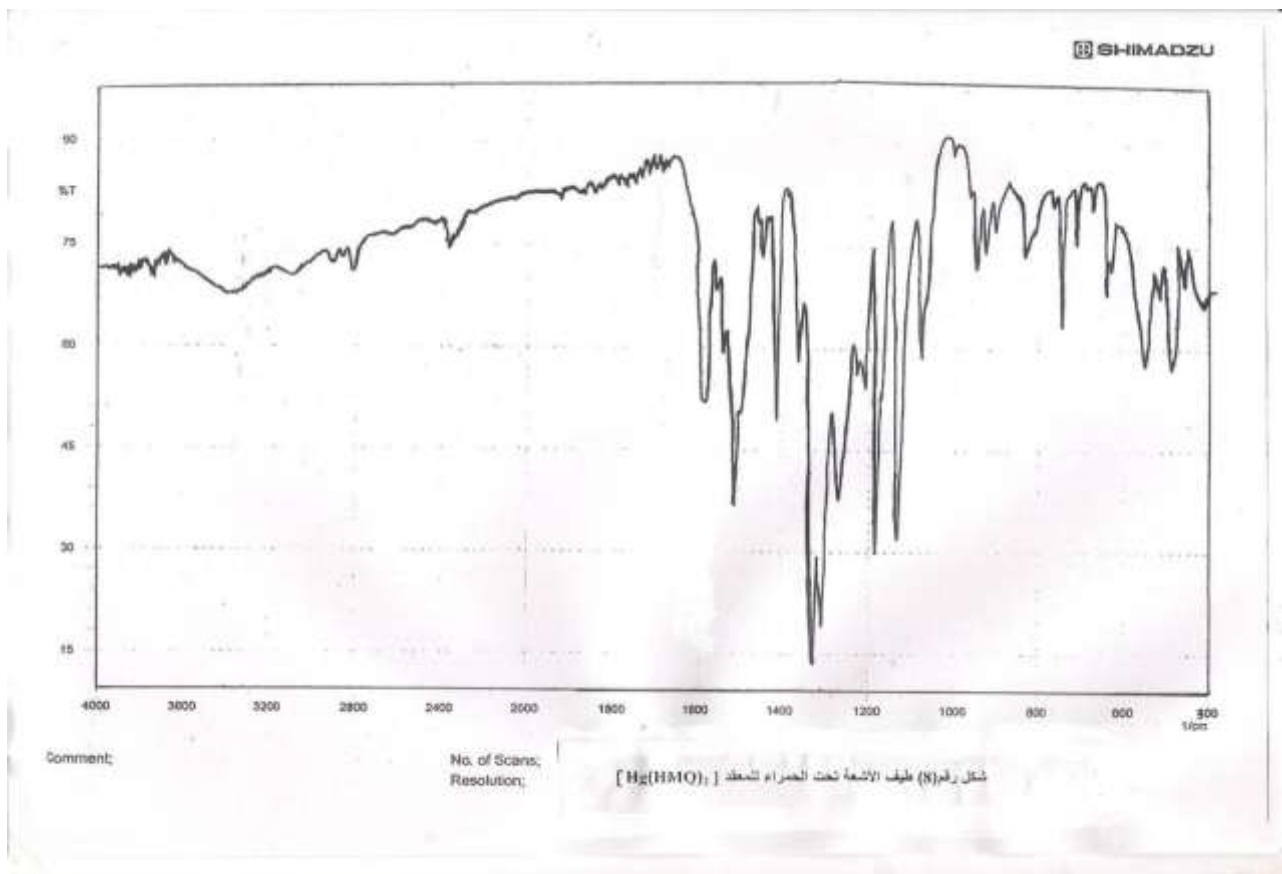
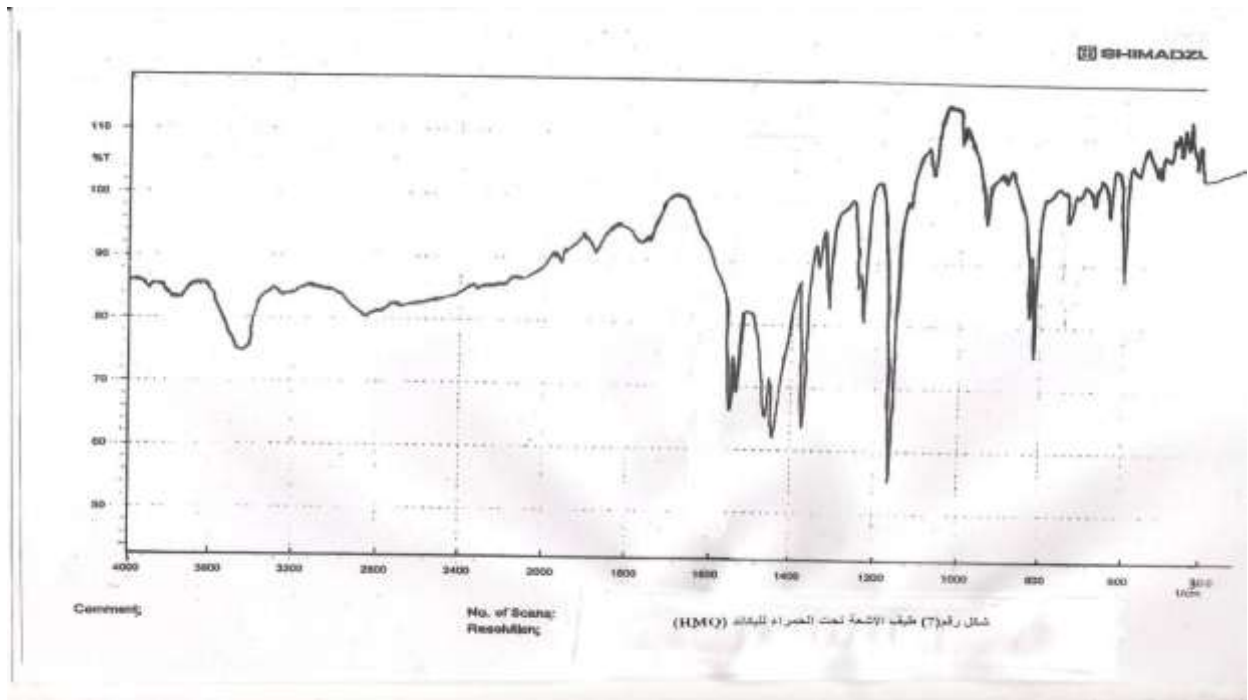
شكل رقم (3) طريقة النسبة المولية للمعقدتين



شكل رقم (5) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للبيكاتد (HMQ) ومعقدته



شكل رقم (6) طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للبيكاتد (HCQ) ومعقدته



References:

1. Hussein.K ,Haitham.D and Ahmad.F ., 2009, J.Kerbala, 7,1,70-79 .
2. Savic.J and Vasic.V ., 2006 , Acta.Chem.Solv., 53,36-42 .
3. Nagham .Aljamali ., 2007 , J.Al-Qadisiya .Sci .,3,12,216-220 .
4. Shibata .S,Furukawa .M and Nakashima .R., 1976 ,Anal .Chem.Acta ,81,131 .
5. Dutt.S ,Basu.P and Chakravorty.A ,1991, Inorg.Chem.,30,4031 .
6. Nagar.M Sharma.R and Agawal,S ., 2006, Trans.Met.Chem., 31, 201 .
7. Uehara.N,Annoh.Y,Shimizu .T and shijo .Y., 1989 ,Anal .Sci.,5,111.
8. Belanger .S and Al-Beauchamp ., 1996 ,Inorg.Chem.,35 ,7836.
9. Tordrov .T,Nikolova .I,Tomova .V and Dragostinova .V., 1992 .,J.Phs.Chem,96,3055.
10. Wang .L,Baolly .C, Kumar .A,Ding.D and Wiloson.W.,2002,Proc .Natl .Acad .Soci .USA , 97.
11. Nagham .Aljamali .,Mead.M and Iman .H., 2009 .,J .Karbala University ,Sci,7,1,135-143 .
12. Nagham .M. Aljamali ., 2008 ,J .Karbala . Sci, 6,4,192-200.
13. Rajaa.A., 2008 ,M.Sc,Thesis ,University of Kufa .
14. Shibata .S, Furukawa .M and Toei.K., 1973 ,Acta ,66,397.
15. Mahmoud .M ,Hamman .A and Ibrahim .S., 1984 ,Z. Phys.Chem.,265,203.