

Preparation of Cadmium(II) Complexes with Azomethine-Azo Organic Reagents and Study some of Its Spectral and Physical Properties.

تحضير معقدات الكاديوم(II) مع كواشف عضوية من نوع أزوميثين-أزو ودراسة بعض خصائصها الطيفية والفيزيائية.

ا.م.د. نغم محمود الجمالي
قسم الكيمياء-كلية التربية للبنات –جامعة الكوفة

الخلاصة :

حُضِر في هذه الدراسة ثلاثة كواشف عضوية، كلٌّ منها يحتوي مجموعتين فعاليتين من الأزوميثين (-C=N-) و الأزو (-N=N-) في نفس المركب و من ثم تحضير معقداتها مع أيون الكاديوم و دراسة الظروف المثلى لتكوينها (أمثل تركيز للليكاندات، أمثل تركيز للأيون الفلزي، الدالة الحامضية المثلى، النسبة المولية للمعقدات)، الدراسات الطيفية (تحديد الطول الموجي للأمتصاص الأعظم للليكاندات و معقداتها، التشخيص بطيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR)، قياس درجات الانصهار، وبالاعتماد على نتائج هذه الدراسات تم اقتراح أشكالها الفراغية.

Abstract :

In present study ,three reagents have been prepared ,which contain azomethine group (-C=N) and azo group (-N=N-), then ,preparation their complexes with cadmium ion .The optimum conditions of complexes have been studied for range of (optimal concentration of ligands and metal ion ,PH ,mole ratio of complexes), spectrophotometric studies (determination of maximum absorbance wave length of ligands with their complexes ,identification by FT.IR-spectra), melting points ,depending on these results ,we may conclude the proposed geometrical structural for complexes .

المقدمة :

تعد مركبات الأزوميثين ومركبات الأزو من المركبات البالغة الأهمية في مجالات الكيمياء كافة حيث يادر الكثير من الباحثين لتحضير العديد منها⁽¹⁾، وأستُخدمت ككواشف لتقدير بعض العناصر الانتقالية⁽²⁾ والأيونات النزرية والضئيلة التركيز في مجالات الكيمياء التحليلية⁽³⁾ واللاعضوية⁽⁴⁾. إذ تُعد مركبات الأزوميثين مركبات وسطية لتحضير العديد من المركبات العضوية⁽⁵⁾ واللاعضوية⁽⁶⁾ لما تتمتع به من مزايا عديدة مثل الأوزان الجزيئية العالية⁽⁷⁾ و تكوينها للمعقدات مع عناصر الجدول الدوري المختلفة⁽⁸⁾. أما مركبات الأزو فهي لا تقل أهمية عن غيرها من المركبات في مجال التخليق العضوي⁽⁹⁾ لأستقراريتها العالية⁽¹⁰⁾ المتأتية من المجاميع المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو وعدد تلك المجاميع وخاصة إذا احتوت تلك المجاميع على نظام (π) المتعاقب للأصرة المزدوجة في الحلقات الأروماتية و الذي يُحدث في هذه المركبات ظاهرة الرنين و هذا ما زاد من أستقراريتها وأهميتها وجعلها ذات تطبيقات في عدة مجالات⁽¹¹⁻¹²⁾.

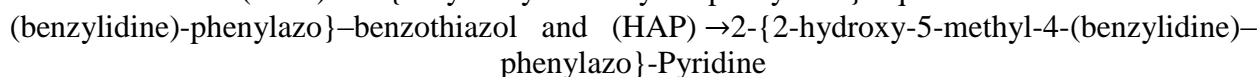
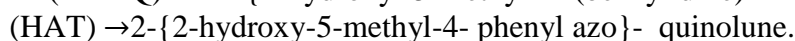
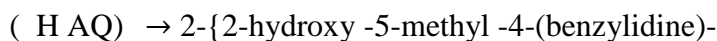
الجزء العملي :

-المواد الكيميائية:مجهزة من شركتي (B D H) و (Merck) و بنقاوة عالية (99.98 %) .
-الأجهزة المستعملة :

- جهاز قياس درجات الانصهار الكهروحراري Stuart Melting Point Apparatus
- جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية-المرئية Uv Visible –Spectrophotometer (Shimadzu –UV-1700)
- جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء FR-IR –Spectrophotometer(Testsan Shimadzu-800 Serise)

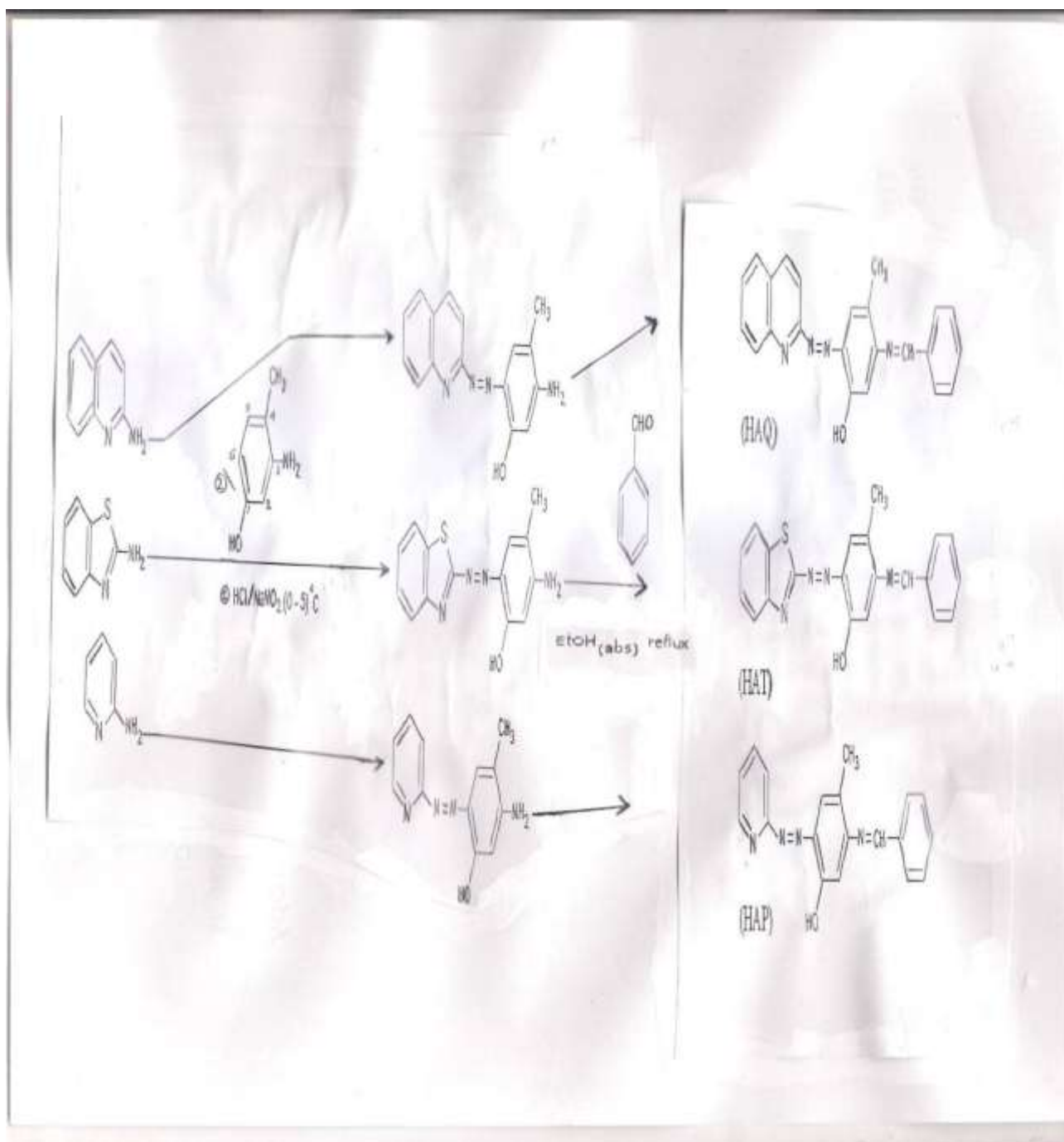
طريقة العمل :

A-تحضير المركبات الثلاثة :



حضرت المركبات الثلاثة بأتباع الطريقة المذكورة في الدراسات^(3,2) اذ أذيب (0.8) غم من 2-أمينوكوينولين في (3) مل من حامض الهيدروكلوريك المركز و الماء المقطر و هي موضوعة بداخل حمام تلجي بدرجة الصفر المنوي ثم أضيف اليه (0.07) غم من نترت الصوديوم المذابة في (50) مل ماء مقطر بارد و ببطء و بعد استقرار المحلول نضيف للمزيج (0.83) غم من 5-مثيل 3-أمينو فينول المذاب في محلول هيدروكسيد الصوديوم المحضر من أذابة (10) غم منها في (100) مل ماء مقطر ثم نتركه (48) ساعة و بعدها نرشح الراسب و نجففه ثم نأخذ (0.3) غم من الراسب مع (0.3) غم من البنزليدهايد في (50) مل من الايثانول المطلق مع اضافة قطرتين من حامض الخليك الثلجي للمزيج و سخن مع التحريك الميكانيكي باستخدام المكثف لمدة ثلاث ساعات ثم ترك المزيج ليبرد و بعدها رشح الراسب و ترك ليحجف ثم أعيدت بلورته بالايثانول المطلق فكانت نسبة الناتج 76 % من المركب (HAQ). و حضر المركبين (HAT) و (HAP) بنفس الطريقة أعلاه باستثناء استخدام 2-أمينوبنزوثيازول و 2-بيريدين على التوالي للمركبين بدلاً من 2-أمينوكوينولين.

B- و لتحضير المعقدات الثلاثة مع أيون الكاديوم (II): وذلك بنسبة (2:1) (فلز:ليكاند) بأخذ 0.62 غم من محلول الليكاند المذاب في الايثانول المطلق و بحجم 8 مل و تُضاف بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى 0.53 غم من محلول الكاديوم و بحجم 4 مل وفي دالة حامضية (pH=7) و كل معقد على حدة فيتكون راسب أزرق لمعقد الكاديوم مع (HAQ) و راسب أزرق غامق مع معقد (HAT) و راسب بنفسجي مع معقد (HAP).



النتائج و المناقشة:

أُجريت عدة دراسات للمركبات (H A Q)(H A T) و (HAP) و معقداتها مع أيون الكاديوم الثنائي التكافؤ و أشتملت دراسات طيفية وفيزيائية و هي كما يأتي :

A- طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية: تم تحديد الطول الموجي للامتصاص الأعظم لكل ليكاند و كذلك معقداتها مع أيون الكاديوم, حيث حددنا الظروف المثلى لكل معقد من حيث أمثل تركيز لكل ليكاند و هي (4×10^{-3}) مولاري و هو يمثل أفضل تركيز لكلا الليكاندين (H A Q) و (H A T) أما الليكاند (H A P) فكان أفضل تركيز له هو (6×10^{-3}) مولاري لتكوين المعقدات, أما أمثل تركيز لأيون الكاديوم فهو (4×10^{-4}) مولاري و بدالة حامضية (pH=7) و بنسبة مولية (M:L) هي (1:2) و بعد أن حضرت المعقدات الثلاثة تحت الظروف المثلى لكل منها فقد تم تحديد الأطوال الموجية العظمى لكل منها, فكان الطول الموجي للامتصاص الأعظم لليكاند (H A Q) هو (485) نانوميتر في حين بلغ معقده مع أيون الكاديوم أعظم طول موجي في (560) بينما كان الطول الموجي للامتصاص الأعظم لليكاند (H A T) هو (490) نانوميتر و لمعقده بلغ (585) نانوميتر, أما الليكاند (H A P) فقد كان بطول موجي (420) نانوميتر و لمعقده مع الكاديوم كان (500) نانوميتر, حيث لاحظنا من نتيجة أطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية حصول ازاحة في الأطوال الموجية العظمى لكل المعقدات قيد الدراسة عما كانت عليه الليكاندات الحرة لوحدها. ويعود سبب عمق ألوان الليكاندات المحضرة الى وجود مجاميع أوكسوكرومية و كروموفورية تزيد من شدة ألوانها وهي متمثلة بـ (مجموعة الأزو- $N=N$ -, مجموعة الأزوميثين $-CH=N$ -, $-OH$ -, ...). بالإضافة الى نظام التعاقب و الحلقات الأروماتية المتمثلة بحلقة الثيازول و الكونولين و البيريدين و هذا يزيد الطول الموجي للمركبات (3,2) إذ كانت ألوان الليكاندات ((H A P), (H A T), (H A Q)) هي (بنى محمر, بني, برتقالي مصفر) على التوالي, و الأشكال (1 و 2) توضح ذلك.

B- تحديد الظروف المثلى لتكوين المعقدات الثلاثة مع أيون الكاديوم: حيث أُجريت عدة تجارب لتحديد أفضل تركيز لكل ليكاند و أفضل تركيز للأيون الفلزي حيث أُخذت تراكيز متدرجة من الليكاندات الثلاثة و كل على حدة متدرجة تراوحت بين 1×10^{-1} و 1×10^{-6} مولاري مع تحضير منحنيات المعايرة لكل منها و أُختبر منها التراكيز المطاوعة لعلاقة لامبرت – بير و أُعدت التراكيز الأخرى التي تعاني انحراف في خطية علاقة لامبرت- بير, وكانت التراكيز التي تطاوع خطية العلاقة هي 6×10^{-3} و 5×10^{-5} مولاري لليكاندات الثلاثة أما أيون الكاديوم فكانت التراكيز المطاوعة محصورة بين (4×10^{-4} - 1×10^{-5}) مولاري والشكل رقم (3) يوضح منحنيات المعايرة. و تم أيضاً تحديد الدالة الحامضية لكل المعقدات قيد الدراسة, إذ أُخذت عدة دوال حامضية متدرجة تراوحت بين (pH=5-10) و كانت أفضل دالة حامضية لتكوين المعقدات قيد الدراسة مع أيون الكاديوم هي (pH=7) والشكل (4) يبين ذلك.

ومن الدراسات الأخرى التي أُجريت هي تحديد نسبة الليكاند الى الفلز للمعقدات (M:L) و ذلك باستخدام طريقتي النسب المولية و طريقة التغيرات المستمرة (13,2) و من خلالهما وجدنا أن النسبة المولية للمعقدات قيد الدراسة (فلز:ليكاند) هي (2:1) و المعقدات كافة بالصيغة ML_2 ,

و الشكليات (5 و 6) يوضحان ذلك.

C- طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR :

أظهرت النتائج المبينة في الجدول رقم (1) و الشكليات (7, 8) التي تمثل أطيف الأشعة تحت الحمراء لأحد الليكاندات و معقده مع أيون الكاديوم و التي أظهرت وجود ترددات (3480, 3440, 3445) سم⁻¹ تعود لمجموعة ال(OH-) لليكاندات H A P, H A (T, H A Q) على التوالي في حين أختفت هذه الحزم في أطيف معقداتها كافة لحدوث تناسق لأيون الكاديوم مع الليكاندات الثلاثة و كل على حدة, وأيضاً حصلت ازاحة واضحة للتردد الخاص بمجموعة الأزو الجسري و كذلك (C-N) الحلقية لكل من حلقات الكونولين في الليكاند (H A Q) و حلقة الثيازول في الليكاند (H A T) و حلقة البيريدين في الليكاند (HAP) و كذلك عانت من تغيير في شدة الحزم و تردداتها و مواقعها في حالة الليكاندات الحرة عما هو عليه في أطيف معقداتها و هذا يعود لتناسق الأيون الفلزي مع ذرة النيتروجين في مجموعة الأزو و كذلك ذرة الأوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدان بروتونها و حصول الارتباط لتكوين المعقد وبالتالي ظهور الأصرة (M-O) و (M-N) الخاصة بتناسق أيون الكاديوم مع الليكاند و ظهور ترددات بين (300-500) سم⁻¹ في أطيف المعقدات والتي لم تكن موجودة أصلاً في أطيف الليكاندات لوحدها, و هذا ما يساعد على تشخيص المعقدات. (3,2)

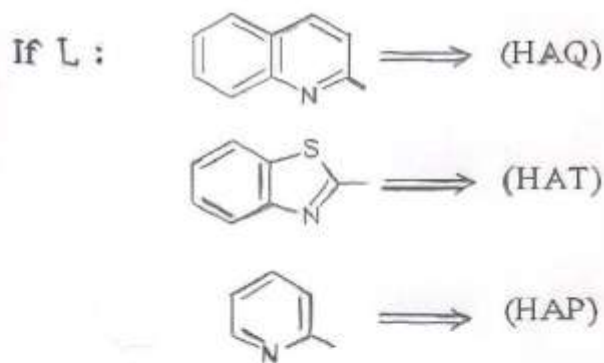
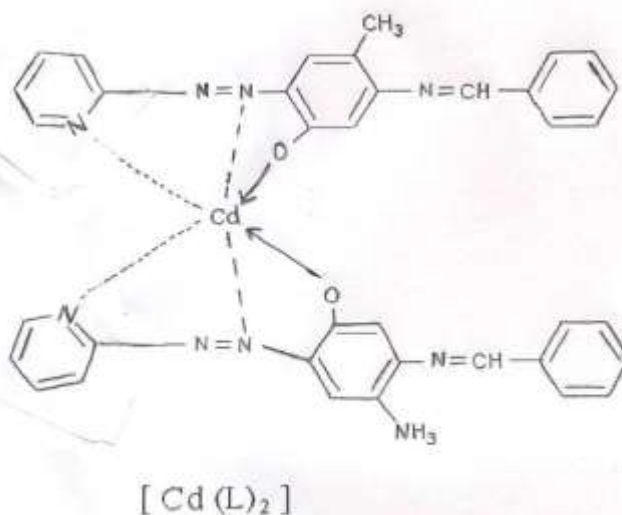
D- قياس درجات الانصهار :

قيست درجات انصهار الليكاندات الثلاثة و معقداتها مع أيون الكاديوم حيث بلغت درجة انصهار الليكاند (HAQ) (176) م° في حين بلغ معقده مع أيون الكاديوم درجة انصهار (330) م°, بينما كان ليكاند (HAT) بدرجة انصهار (183) م° أما معقده مع الكاديوم بلغ (348) م°, أما الليكاند (H A P) كان بدرجة انصهار (155) م° و بلغ معقده مع الكاديوم (318) م° و هذه النتائج تطابق مع الدراسات السابقة (3,2).

E- أشكال المعقدات :

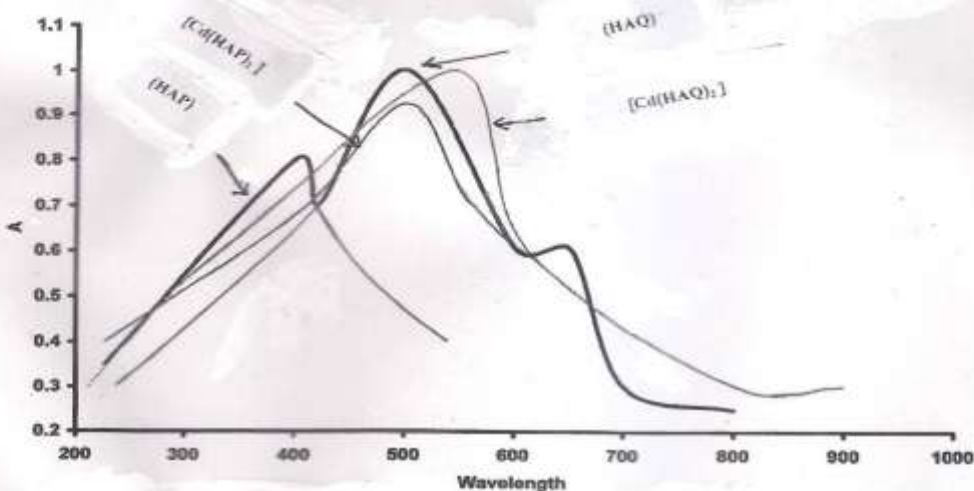
بعد أن حضرت المعقدات تحت الظروف المثلى التي توصلنا إليها في هذه الدراسة, و بعد ظهور نتائج أطيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية و الأشعة تحت الحمراء و اختبار نسبة (ليكاند:فلز) للمعقدات كافة و التي أثبتت كلها ان المعقدات كافة بالصيغة ML_2 و نتيجة تفسيرنا لنتائج الأطيف و الدراسات التي تمت في هذا البحث و بالاعتماد على الدراسات السابقة (3,2) أثبتنا أن الليكاندات ثلاثية السن حيث تشارك ذر أوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع اورثو بعد ازالة البروتون منها و كذلك

مجموعة الأزو (-N=N-) الجسرية و كذلك ذرة النيتروجين في حلقة الكوينولين و الثيازول و البيريدين في الليكاندات الثلاثة على التوالي والتي تتناسق مع ايون الكاديوم لتكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين والشكل الآتي يوضح ذلك:

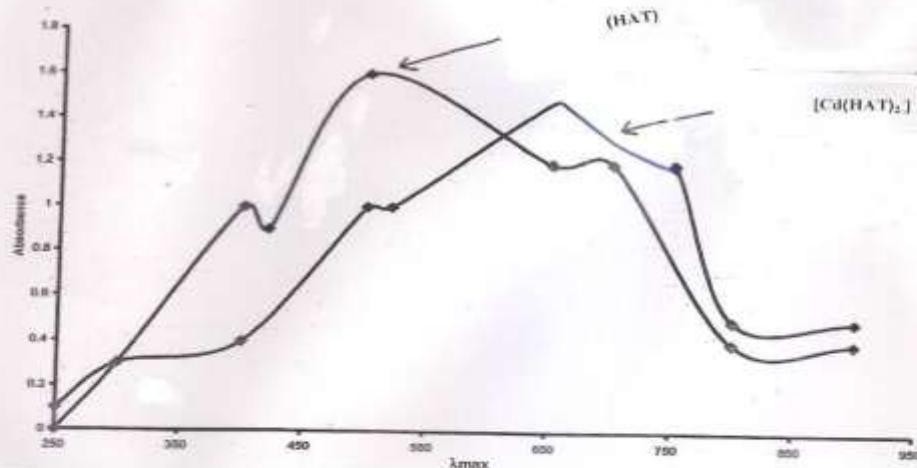


جدول رقم (1) :ترددات طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR لليكاندات الثلاثة ومعقداتها بوحدات (Cm^{-1}) تضمنت فقط الحزم التي عانت تغيير

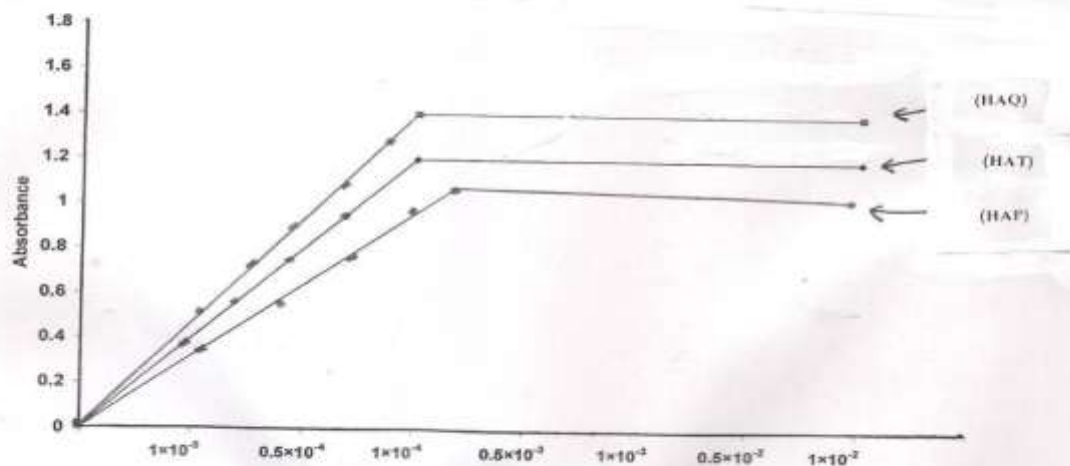
| Compounds | (O-H) | (-N=N-) | (M-O) | (M-N) | Others |
|-------------|-------|---------|-------|-------|------------------------------------|
| (H A Q) | 3445 | 1560 | _____ | _____ | (C-N)endo cyclic of quinoline:1515 |
| {Cd(HAQ)} | _____ | 1525 | 430 | 345 | (C-N)endo cyclic of quinoline:1500 |
| (H A T) | 3440 | 1550 | _____ | _____ | (C-N)endo cyclic of thiazole:1530 |
| {Cd(H A T)} | _____ | 1520 | 415 | 345 | (C-N)endo cyclic of thiazole:1505 |
| (H A P) | 3480 | 1565 | _____ | _____ | (C-N)endo cyclic of pyridine:1530 |
| {Cd(H A P)} | _____ | 1535 | 455 | 350 | (C-N)endo cyclic of pyridine:1510 |



شكل رقم (1) طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاندين (HAQ) و (HAP) ومعقديهما



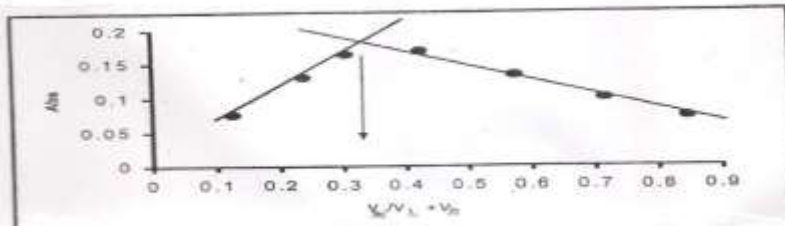
شكل رقم (2) طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند (HAT) ومعقده



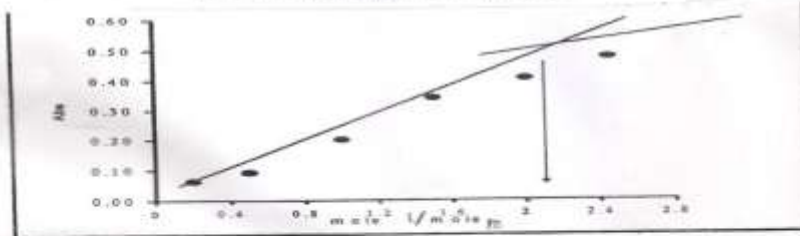
شكل رقم (3) منحلتيات المعايرة



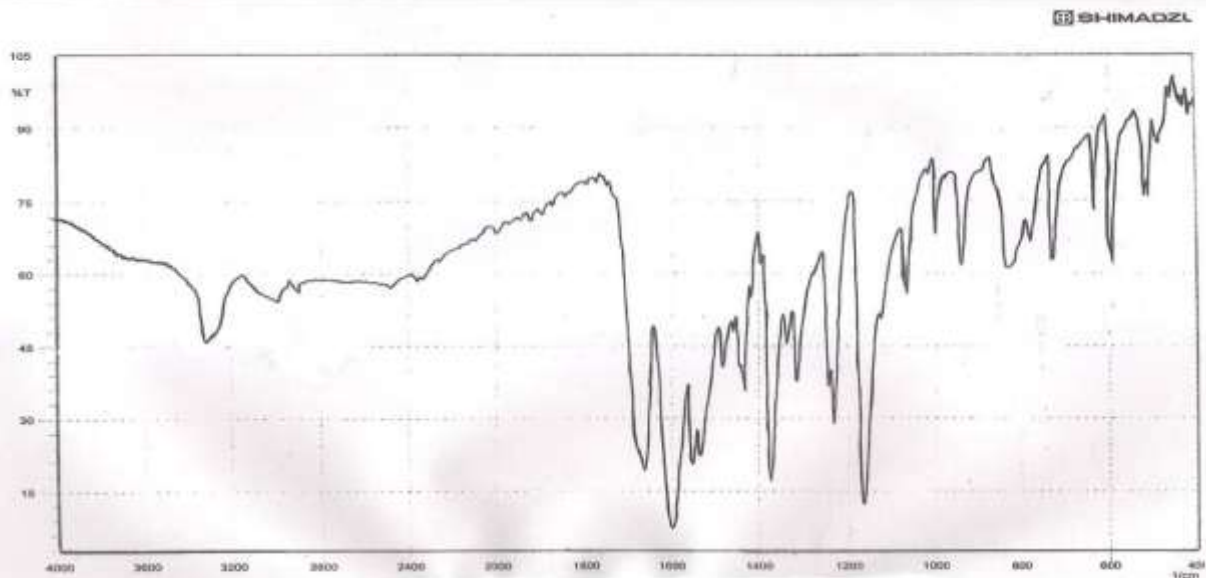
شكل رقم (4) تعيين الدالة الحامضية المعنى للمعقدات



شكل رقم (5) طريقة التخفيف المستمرة للمعدنات

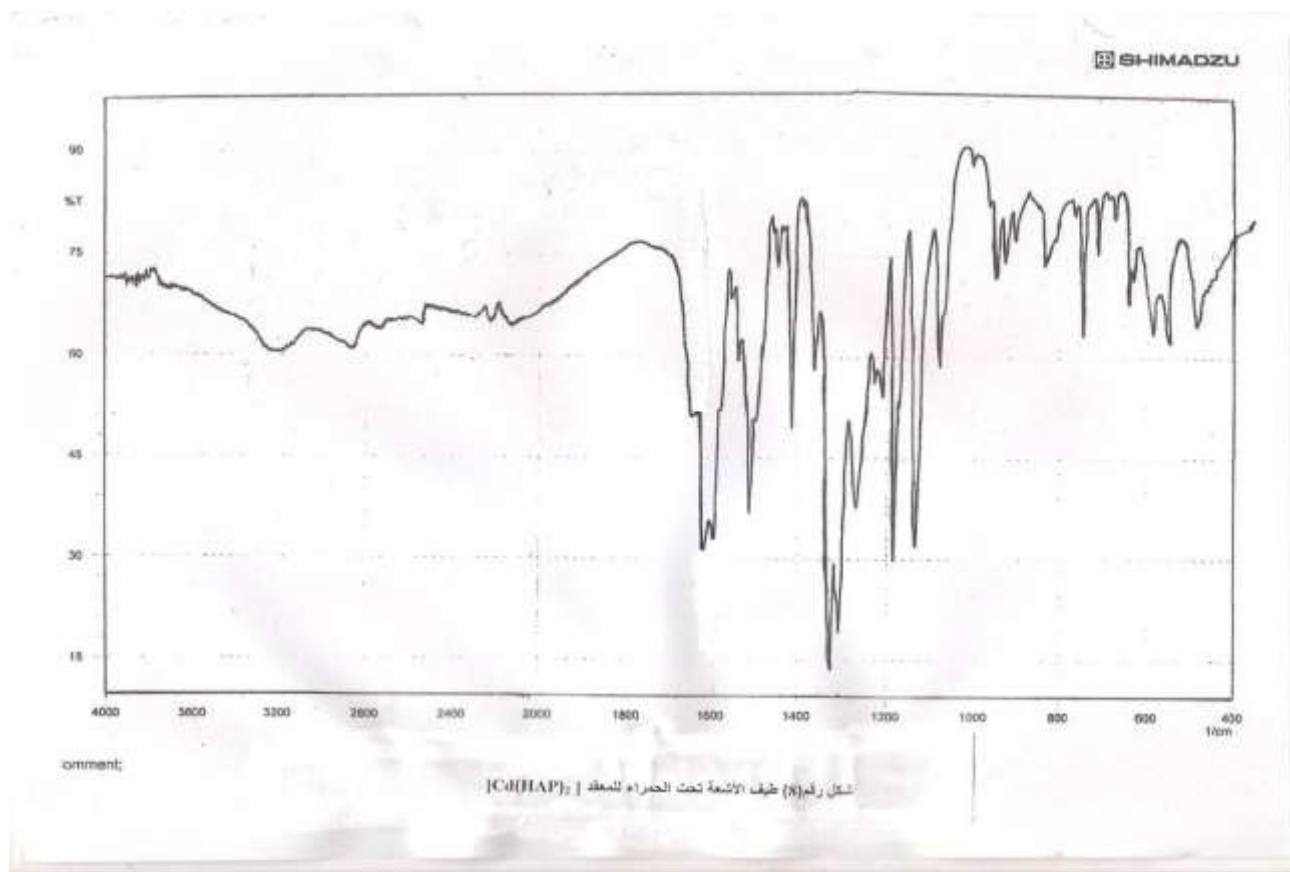


شكل رقم (6) طريقة النسبة المولية للمعدنات



Comment:

شكل رقم (7) طيف الأشعة تحت الحمراء للتبلات (HAP)



References:

- 1-Jewad,A.A; Kadhim ,K and Sharef,A., 2005 ,National. J.Chem.,19,31.
- 2-Nagham,Aljamali ; Husein ,A and Mead ,M., 2009 ,J.karbala Univ.Sci,7(3),148-153.
- 3-Nagham.Aljamali ,Mead.H and Shadia.R ., 2009, J.Karbala Univ. Sci ,7(2),214-218.
- 4-Mehdi,R and Ali, A; 2005, Ibn Al-Haitham.J for pure and Appl . Sci.,18(3),331.
- 5-Nagham ,Aljamali ; 2009, J. Karbala Univ .Sci ,7(1),323-327.
- 6-Amjid,I and Hamid, A; 2007, Molecules ,12,254.
- 7-Nagham, Aljamali; 2005, J.Qadisia.Sci .,10(1),131-135.
- 8- Correa, W and Scoot ,J ; 2004 ,Molecules,9,513.
- 9-Frememan,J; 1963 ,Org .Chem .,28,2508.
- 10-Shamsipur,M .,Poursaberi ,T .,Karami ,A and Hussein ,M.,2004 ,Anal .Chem . Acta , 501,55-60.
- 11-Magan,R ., Marn ,C .,Salas ,J .,Barrea ,M .,Rosales ,M and Sanchez ,M .,2004 ,Meninso Swold .Riode Jeneiro .,99(6),651-656
- 12-Morsin,R and Boyed ,R ; 1992 ,(Organic Chemistry) ,John Wiley and Sons ,New Jersey .,6th Ed .
- 13-Mahmoud ,M; Hamman ,A and Ibrahim ,S.,1984 ,Z .Phys .Chem ., 265 ,203 .