



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية التربية

قسم الكيمياء

كواشف الازو العضوية والعوامل المؤثرة على ارتباطها بالعناصر

بحث مقدمة الطالبة (رقية مارد توتي) الى مجلس كلية

التربية جامعة القادسية وهو جزء من متطلبات نيل شهادة

البكالوريوس في الكيمياء

أشرف

م. شيماء محسن

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿يُؤْتِي الْحِكْمَةَ مَنْ يَشَاءُ وَمَنْ يُؤْتَ الْحِكْمَةَ فَقَدْ أُوتِيَ

خَيْرًا كَثِيرًا وَمَا يَذَّكَّرُ إِلَّا أُولُو الْأَلْبَابِ﴾

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيِّ الْعَظِيمِ

سورة البقرة الآية (269)

(إهداء)

الى من جرع الكاس فارغا ... ليسقيني قطرة حب

الى من كلت انامله ليقدم لنا لحظه سعيدة

الى من حصد الاشواك عن ... ليمهد الي

طريق العلم

الى القلب الكبير

والذي العزيز

الى من ارضعتني الحب والحنان

الى رمز الحب وبلسم الشفاء

الى القلب الناصح بالبياض

والدتي الحبيبة

الى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البرية الى رياحين

حياتي اخوتي

اهدي الي صديقتي الغالية زهراء كاظم

شكر وتقدير

الحمد والشكر لله سبحانه وتعالى اولا واخرا

على ما سخر لنا من اسبابه ووهب لنا من احسانه وفضله
والصلاة والسلام على سيدنا محمد (صلى الله عليه واله وسلم
وعلى اله بيته الطيبين الطاهرين O

اطيب لي ان اضع لمساتي الاخيرة لبحثي هذا التقدم
بالجزيل الشكر وبخالص الوفاء والاحترام للأستاذة (م . شيماء
محسن) لتفصيلها بالأشراف على هذا البحث لما أبدته لي
من توجيه ومتابعة مستمرة في بذل الكثير من وقتها
وراحتها ولم تبخل علي بالرأي والمشورات والتوجيهات
العلمية لرفع مستوى هذا البحث حتى خرج بهذه الصورة
فقد ساعدتني كثيرا فجزاها الله خيرا

الباحثة

ثبت المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
	الاية
	الاهداء
	الشكر والتقدير
1	المقدمة
2-4	مركبات الازو
5	مركبات الازوم متجانسة الحلقة
6-8	مركبات الازو غير متجانسة الحلقة
8-9	مركبات اليتازوليل
10	مركبات الاميدازول والبريميديل ازو
11	الارتباط الكيليتي في كواشف الازو
11	متجانسة الحلقة
	الارتباط الكيليتي كواشف الازو
11_13	غير متجانسة الحلقة
17-15	المصادر

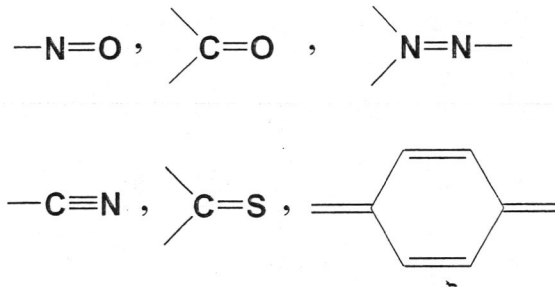
المقدمة

Introduction

1-1 مقدمة عامه

General Introduction

إن الخصائص التي تميز الكواشف العضوية الحاسوبية على مجاميع فعالة هو تفاعلها مع العديد من عناصر الجدول الدوري لتعطي معقدات غالباً ما تكون كيميائية وملونة، ولهذا نجد أن هذه الكواشف انتشرت بشكل واسع ولاقت تطبيقات واستخدامات واسعة النطاق في الحقول الصناعية والبيولوجية والطبية^(2,1). وفي مجال الكيمياء التحليلية استخدمت هذه الكواشف في التحليل النوعي والكمي^(4,3). تختلف هذه الكواشف في نوع المجاميع الفعالة الداخلة في تركيبها من حيث احتواء الكاشف العضوي على مجموعة واحدة حاملة للون (chromophoric group) أو أكثر، ومن أمثلتها:



قد يحتوي الكاشف أيضاً⁽⁵⁾ على معوضات تعمل على زيادة شدة لون محاليلها وتدعى بالمجاميع المطورة للون (auxochromic group) ومن هذه المجاميع الشائعة (-OH, -NH₂, -SH, -CH₃, -Cl, -Br, ... etc) إذ تعمل هذه المعوضات على إزاحة الطول الموجي الأعظم (λ_{\max}) إلى أطوال موجية أعلى، أي حصول إزاحة حمراء (bathochromic shift). ويستفاد عادة من صفة تغير اللون في تعيين كميات ضئيلة جداً قد تصل إلى جزء بالمليون (ppm) من الأيونات الفلزية في نماذج مختلفة باستخدام الطرائق اللونية والطيفية (colorimetry and spectrophotometry)⁽⁶⁾. وغالباً ما تكون هذه المعقدات ومحاليلها ملونة، لذا اعتمدت هذه الخاصية على أنها أحد أدلة التناسق بين الأيون المركزي والكاشف⁽⁷⁾.

إن قابلية هذه الكواشف على تكوين معقدات كيميائية مع الأيونات الفلزية يعتمد على عوامل عديدة منها طبيعة الأيون الفلزي وتكافؤه، والكيمياء الفراغية للمعقد المتكون من حيث طبيعة الذرة أو الذرات الواهبة الداخلة في تركيبه.

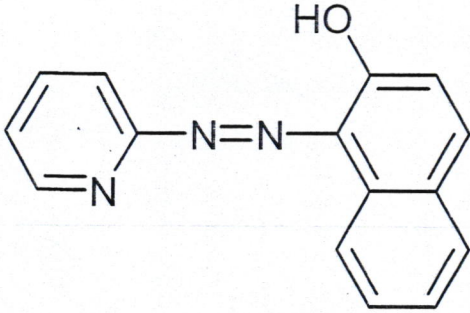
إن من أهم المركبات العضوية التي تستخدم كواشف في التحليل غير العضوي للأيونات الفلزية، هي مركبات الأزو الواسعة الانتشار بسبب قدرتها العالية على التناسق مع معظم عناصر الجدول الدوري وتكوينها نواتج

مستقره وملونه^(9,8)، وسنتطرق في ادناه بشيء من التفصيل إلى هذا النوع من المركبات .

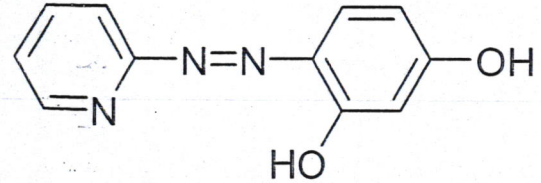
Azo Compounds

2-1 مركبات الأزو

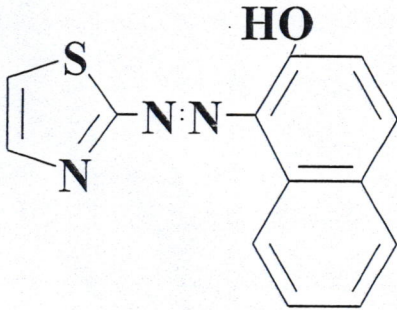
تعد من الكواشف العضوية ذات الانتشار الواسع التي تميزت باستخداماتها المتعددة وذلك لثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع مختلف الأيونات الفلزية، إذ تمتلك الكثير منها حساسية وانتقائية عاليتين مما جعلها محط انظار العلماء والباحثين⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ وفي ادناه صيغ لاكثر هذه الكواشف شهرة واستخداما :



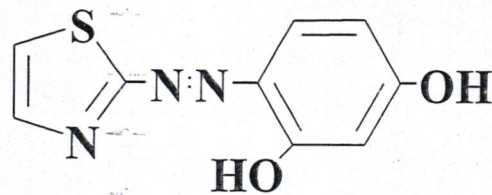
1-(2-Pyridyl azo)-2-naphthol
(PAN)



4-(2-Pyridyl azo)resorcinol
(PAR)



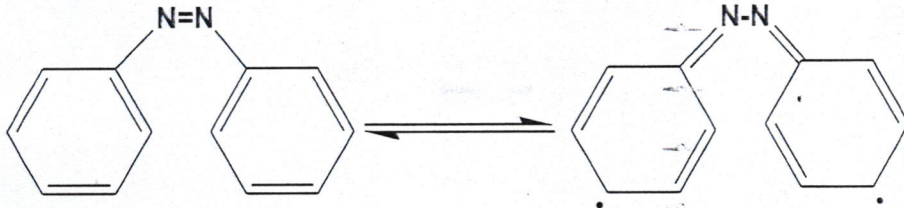
1-(2-Thiazolyl azo)-2-naphthol
(TAN)



4-(2-Thiazolyl azo)-resorcinol
(TAR)

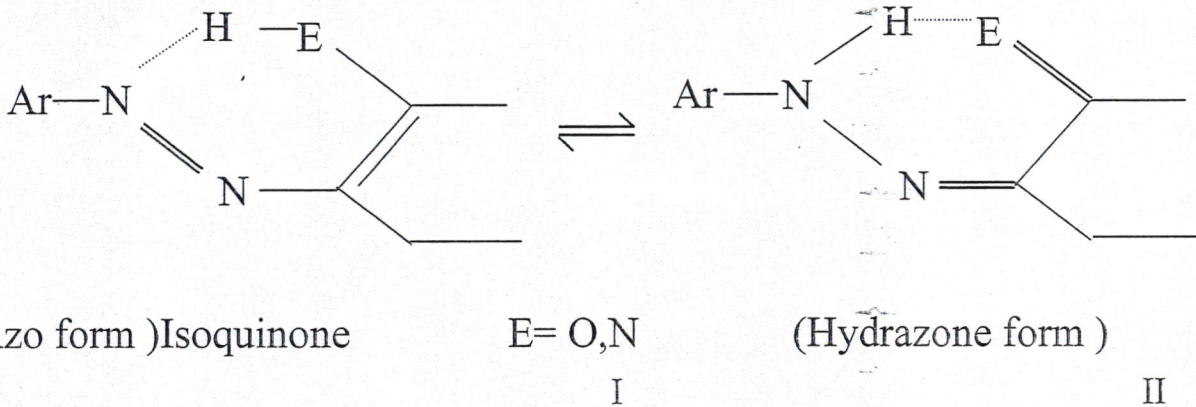
يحتوي هذا النوع من الكواشف على مجموعة الأزو الجسرية (-N=N-) وتتخذ الأليفاتية منها الصيغة العامة (R-N=N-R') في حين أن الأروماتية تكون فيها R و R' مساوية إلى Ar و Ar' على التوالي. تمتاز مركبات الأزو الأروماتية باستقراريتها العالية نظرا لوجود ظاهرة الرنين فيها وسرعة تفاعلها مع الأيونات الفلزية واستقرارية المعقدات التي تكونها وهذا يعلل سبب الانتشار الواسع لمثل هذا النوع من مركبات

الأزو. أما الأليفاتية منها فإنها قليلة الإنتشار بسبب تفككها السريع إلى النيتروجين والهيدروكربون⁽¹⁵⁾. إن أبسط مركبات الأزو الأروماتية تتمثل في مركب الأزو بنزين (Azo benzene) الذي يمتلك صيغتي رنين يعود اليها سبب إستقرارية هذا النوع من المركبات.



وعلى العموم ليس مركبات الأزو الأروماتية فقط هي التي تكون مستقرة وإنما معظم المعقدات التي تكونها مع الأيونات الفلزية مستقرة أيضاً. ومما يزيد من استقرارية هذه المعقدات وجود معوضات حامضية مثل (SH-) و (SO₃H-) أو قاعدية مثل (NH₂- و OR-) على الحلقات الأروماتية⁽¹⁶⁾.

ان مركبات الأزو التي تحوي مجموعة معوضة بروتونية في الموقع أورثو، التي على العموم اما مجموعة هيدروكسيل، وعندئذ تسمى بالأورثوهيدروكسي (*o*-hydroxy) او مجموعة امين فتسمى الأورثوامينو (*o*-amino). وفي الحالتين سواء كانت متجانسة الحلقة او غير متجانسة الحلقة، فان لها القابلية على تكوين اصره هيدروجينية ضمنيه (IMHB)⁽¹⁷⁾ لتعطي الصيغتين التوتومريتين (tautomeric forms) الاتيتين :

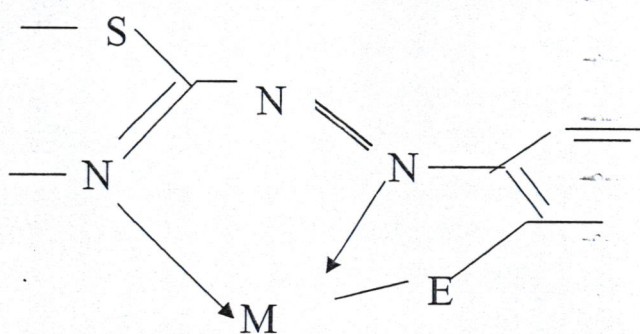


ان مجموعة الهيدروكسي⁽¹⁸⁾ تظهر في هذه المركبات بشكل حزمة واسعة وضعيفة في المنطقة (3150-

3550) سم¹ في أطيف الأشعة تحت الحمراء، مع ظهور ازاحة نحو ترددات اوطأ لحزمة الكربونيل في المنطقة (1730-1700) سم¹ وهذا يدل على وجود نظام رنين يتضمن مجموعة الازو والمجموعة التي تشغل الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو. وكذلك الحال بالنسبة الى مجموعة الامين فانها تظهر ازاحة نحو ترددات اوطأ. لقد دعمت هذه النتائج من خلال دراسات^(20,19) اخرى منها الليزر - رامان (Laser-Raman) والاشعة السينية (X-rays) فضلا عن دراسات كيميائية وطيفية اخرى مختلفة^(22,21). اذ دلت دراسات⁽²⁵⁻²³⁾ طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (¹H-NMR) أو طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون (¹³C-NMR) لعدد من مركبات الازو ذات المجاميع التعويضية المختلفة وفي مذيبات مختلفة وجود كلتا الصيغتين (I) و (II)، ولكن يعتقد ان الاكثر وجوداً في المحاليل هي صيغة الازو حيث تشكل نسبة (99%)⁽²⁶⁾.

وتتأثر استقرارية هذه الصيغة بنوع المجاميع المعوضة على الحلقة الاروماتية اذ ان المجاميع المتقبلة للإلكترونات (electron withdrawal) تقلل من تواجد صيغة الازو وعلى العكس من ذلك فان المجاميع الدافعة للإلكترونات (electron donor) تزيد من استقرارية صيغة الازو. ولقد وجد ان (IMHB) في صيغة الازو تكون اقوى في مركبات الاورثوامينو مقارنة مع الاورثو هيدروكسي⁽¹⁷⁾.

اما في مركبات الازو غير المتجانسة كما في (PAN و PAR)، التي تحتوي على البريديين كحلقة غير متجانسة، تتواجد كلتا الصيغتين لكن عند تكوين المعقدات المخيلية مع الايونات الفلزية تتواجد صيغة الازو فقط. اما في حالة الـ (TAR) والذي يحوي على حلقة الثيازول فانه يوجد بصيغة الازو في كل من الكاشف والمعقد وذلك لان حلقة الثيازول اكثر قاعدية من حلقة البريديين مما يزيد من استقرارية الحلقة السداسية للـ (IMHB) المتكونة بين احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو والمجموعة المعوضة في الموقع اورثو نسبة لمجموعة الازو، وعند التناسق تتكون حلقتان خماسيتان تزيدان من استقرارية صيغة الازو كما موضح ادناه^(27,24).



E=N,O
M=Metal Ion

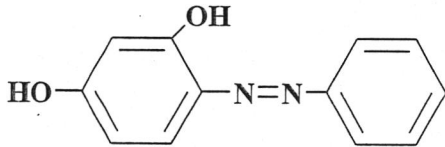
ولاعطاء صورة واضحة يتم خلالها معرفة مركبات الازو وانواعها بشكل اوسع فقد تم تقسيمها وفقاً إلى نوع الحلقات المرتبطة بطرفي مجموعة الازو، اذ تقسم إلى نوعين هما مركبات الازو متجانسة الحلقة ومركبات الازو

غير متجانسة الحلقة. وسنركز معظم اهتمامنا على المركبات غير متجانسة الحلقة لتعلقها بموضوع البحث.

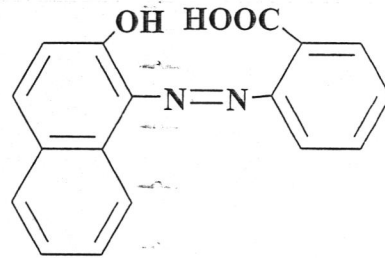
Homocyclic Azo Compounds

1-2-1 مركبات الأزو متجانسة الحلقة

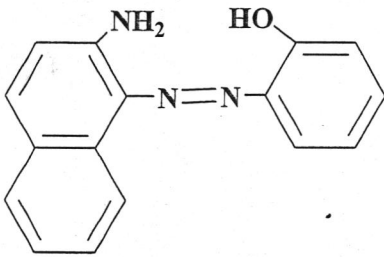
وتكون فيها الحلقات الأروماتية المرتبطة بمجموعة الأزو من نوع حلقات البنزين التي لا تحتوي على ذرات هجينة ومنها مركب الأزو بنزين المار الذكر، كما أن هناك العديد من مركبات الأزو الأخرى التي تختلف باختلاف المعوضات على الحلقة الأروماتية. لقد تم تقسيم هذا النوع من المركبات إلى أحادية أو ثنائية التعويض نسبةً إلى وجود مجموعة تعويضية واحدة أو مجموعتين في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو وللسلسلة من حلقات البنزين والنفثالين المجاورة لهذه المجموعة⁽²⁸⁾. وفيما يلي الصيغ التركيبية لبعض هذه المركبات.



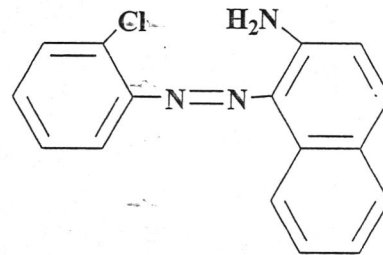
4-(Phenylazo)resorcinol



1-(o-Carboxy benzene azo)-2-naphthol (CBAN)



1-(2-Amino-1-naphthyl azo)-2-hydroxy benzene (ANAHB)



1-(2-Chloro benzene azo)-2-amino naphthyl (2-Cl-BAAN)

إن وجود هذا النوع من المعوضات على حلقات مركبات الأزو ثنائية التعويض تزيد من إمكانية حدوث الارتباط الكليتي لهذه المركبات من خلال تكوين حلقات كيليتية خماسية أو سداسية أو الاثنيين معاً مع العديد من الأيونات الفلزية. إن وجود المعوضات في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو يعمل على زيادة

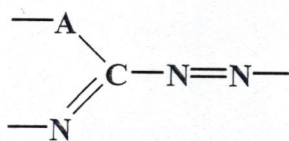
استقرارية المعقدات المتكونة وثباتها تجاه الضوء⁽²⁹⁾ . وهذه الإستقرارية يمكن ان تعزى الى تكوين الحلقات الخماسية والسداسية المارة الذكر.

أما التعويض في الموقع ميتا أو بارا نسبة إلى مجموعة الأزو الجسرية فقد تبين أن ليس له أي تأثير في تكوين الحلقات الكيليتية واستقرارية المعقدات المتكونة⁽³⁰⁾ .

إن هذا النوع من مركبات الأزو يمتاز بحساسية وانتقائية عاليتين، وبسبب هاتين الصفتين ازداد استخدام هذه المركبات في المستحضرات الطبية ومواد التجميل⁽³¹⁾ .

2-2-1 مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic Azo Compounds تعد هذه

المركبات من الكواشف المهمة في مجال الكيمياء التحليلية نظراً لاحتوائها على أكثر من مجموعة فعالة واحدة لها القابلية على تكوين معقدات كيليتية مع الأيونات الفلزية المختلفة، لذا أصبحت من الكواشف الهامة جداً في فصل وتعيين التراكيز الضئيلة من الأيونات الفلزية المختلفة⁽³²⁾ . إن الحلقات غير المتجانسة في هذا النوع من مركبات الأزو تتباين بتباين نوع وعدد الذرات المغايرة المشاركة في تركيبها ونوع المجاميع المعوضة على الحلقة إلا أنها تشترك جميعاً بوجود ذرة نيتروجين في الموقع أورثو نسبة إلى مجموعة الأزو الجسرية التي تحتوي على مزدوج الكتروني غير متأصر يؤهلها للتناسق مع الأيونات الفلزية وتكوين حلقة كيليتية خماسية مستقرة⁽³³⁾ .



يمكن تقسيم مركبات الأزو هذه باختلاف الذرة (A) إلى الأنواع الآتية:

Pyridyl Azo Compounds

1-2-2-1 مركبات البيريديل أزو

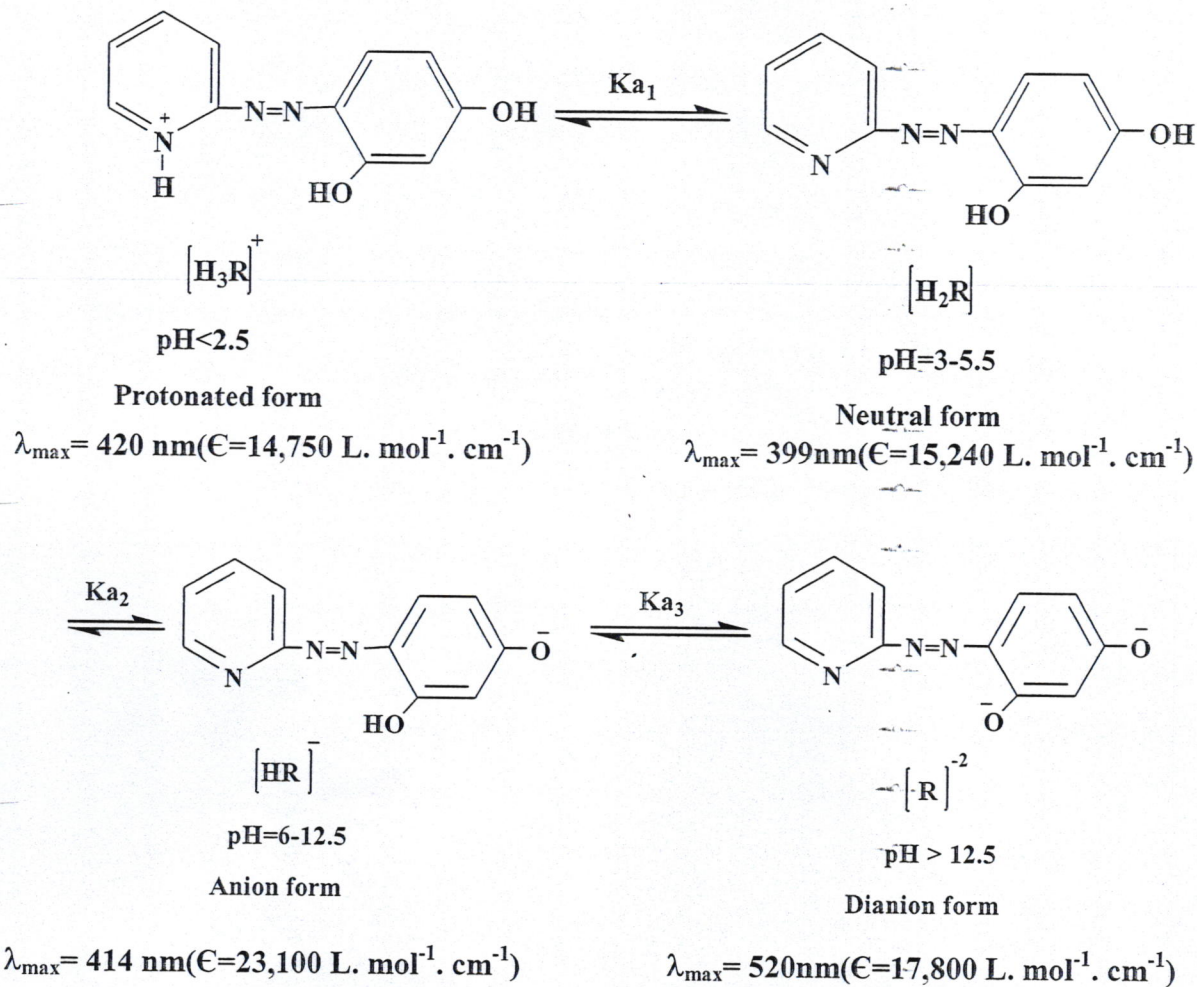
وفيها تمثل الكربون الذرة (A) هذا يعني وجود ذرة مغايرة غير متجانسة (ذرة نيتروجين) وإن أفضل من

يمثل هذا النوع من المركبات كاشفاً (PAR) و (PAN).

ويعد هذا النوع من الكواشف من الأصباغ الحامضية لاحتوائها على مجاميع الهيدروكسيل التي تمتاز بذوبانيتها العالية في المذيبات العضوية مثل الكحول الميثيلي والاثيلي والكلوروفورم والبنزين وغيرها وعدم ذوبانها في

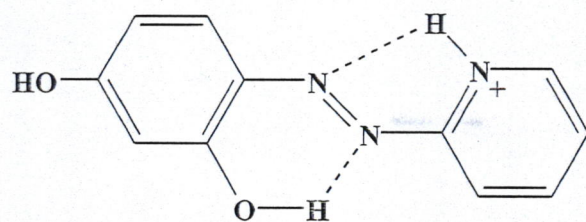
الماء.

لقد توصل عدد من الباحثين من خلال دراسة طيفية⁽⁷⁾ وأخرى حركية⁽³⁴⁾ لكاشف (PAR) في محلول مائي ومحلول (50%) دايوكسان - ماء إلى تشخيص أربع صيغ تركيبية لهذه الجزيئة تتغير تبعاً للدالة الحامضية (pH) للمحلول، وتكون في حالة توازن حامضي- قاعدي. وقد لوحظ أيضاً وجود اختلاف واضح للأطوال الموجية العظمى ومعاملات الامتصاص المولارية (ε) المقاسة. ونوضح في أدناه حالة التوازن لهذه الصيغ :

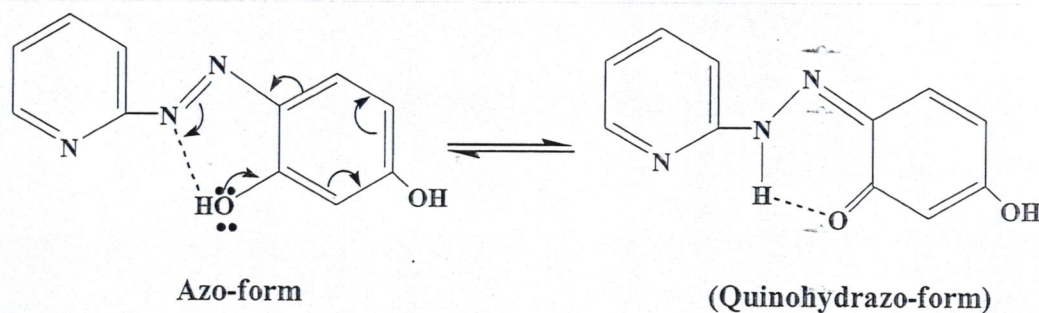


لقد بين Fedorov وجماعته⁽³⁵⁾ أن بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع بارا لهذه الجزيئة في صيغتها المتعادلة $[H_2R]$ أسرع تأيئاً في محاليتها من بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو، ويعزى ذلك إلى ارتباط الأخير بأواصر هيدروجينية ضمنية مع نيتروجين مجموعة الأزو القريبة من حلقة البيريدن. كما

أن هناك احتمالية أيضاً لتكوين (IMHB) بين البروتون الحامضي المرتبط بنيتروجين حلقة البريديين للجزيئة في صيغتها $[H_3R]^+$ مع نيتروجين مجموعة الأزو القريبة من حلقة الريزورسينول وكما موضح في الصيغة أدناه :



لقد أعطت هذه النتيجة برهاناً مقنعاً لوجود صيغتي الأزو والكوينوهيدرازو (azo and quinohydrazo form) لكلا الصيغتين البروتونية والمتعادلة لجزيئة الـ (PAR) المبينة أدناه⁽³⁶⁾.



إن الحالة الوحيدة التي يكون فيها بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو أسرع تأيناً من بروتون الموقع بارا هي بإضافة محاليل الأيونات الفلزية إلى محلول الكاشف وتكوين معقدات كيليتية يكون فيها الفلز مرتبطاً \square بأوكسجين مجموعة الهيدروكسيل في الموقع أورثو كأحد مواقع التناسق بعد تأين بروتونها⁽³⁷⁾، ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة الآتية

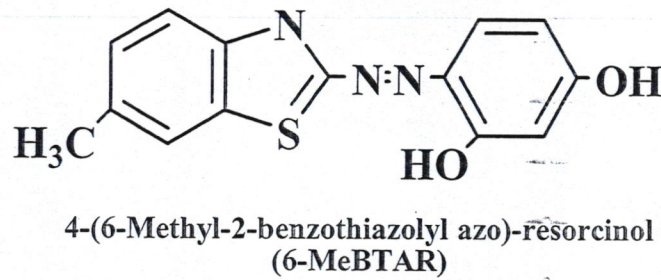
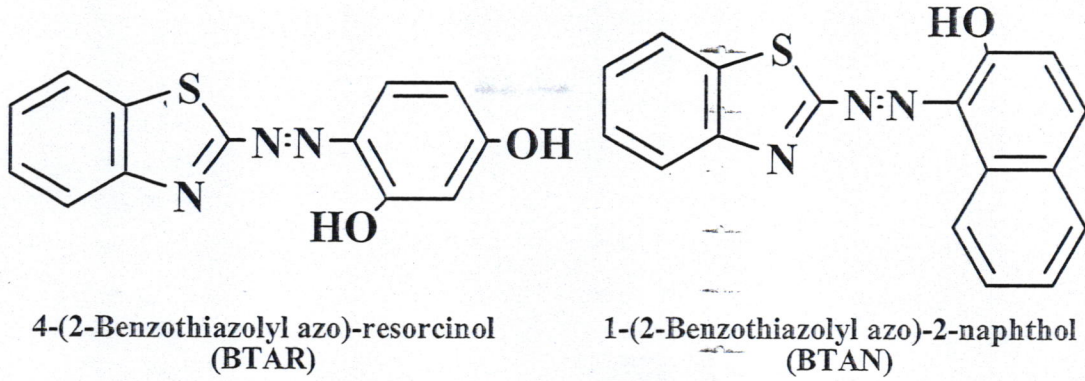


حيث تمثل $[H_2R]$ جزيئة الـ (PAR) المتعادلة، أما $[MRH]^+$ فتمثل المعقد الكيليتي المتكون والحاوي على بروتون مجموعة الهيدروكسيل في الموقع بارا.

Thiazolyl Azo Compounds

2-2-2-1 مركبات الثيازوليل أزو

وتشمل هذه الكواشف مركبات الثيازوليل وبنزوثيرازوليل أزو- وفيها تمثل ذرة الكبريت الذرة (A) وهذا يعني وجود ذرتين مغايرتين في الحلقة غير المتجانسة هما النيتروجين والكبريت، ومن أشهر مركبات هذا النوع هما الـ (TAR) والـ (TAN)⁽⁴¹⁻³⁸⁾ ومركبات أخرى صيغها التركيبية مبينة في ادناه :



لقد حظيت هذه الأنواع من الكواشف باهتمام عدد كبير من الباحثين من حيث كونها كواشف حساسة وسهلة التحضير وتمتاز محاليلها مع الأيونات الفلزية بشدة لونية أكثر من كواشف البريديل أزو⁽⁴²⁾. إن أغلب هذه الأنواع من الكواشف تكون شحيحة الذوبان في الماء باستثناء تلك الحاوية على مجاميع حامضية مثل (-CO₂H و -SO₃H) وتزداد قابليتها على الذوبان في الماء بإضافة المذيبات العضوية مثل الكحول الايثيلي وثنائي مثيل فورماميد والأسيتون. وتذوب بشدة في المذيبات قليلة القطبية مثل الكلوروفورم والبنزين و 1- بيوتين. وقد استغلت هذه الظاهرة في الاستخلاص بالمذيب للأيونات الفلزية⁽³²⁾. تتفاعل مركبات الثيازوليل أزو مع العديد من الأيونات الفلزية مكونة معقدات كيليتية مستقرة ذات ألوان واضحة⁽⁴³⁾، لذا استخدمت في التعيين الطيفي للعديد من هذه الأيونات، فقد استخدم كاشف الـ (TAR) لتعيين أكثر من خمسة عشر أيوناً فلزياً⁽⁴⁴⁾، كما استخدم الكاشف 4-(6-nitro-2-benzothiazolylazo)resorcinol في تقدير أيون الخارصين^(II)⁽⁴⁵⁾ واستخدمه أيضاً (Nasser)⁽⁴⁶⁾ في تقدير أيون الكوبلت^(II).

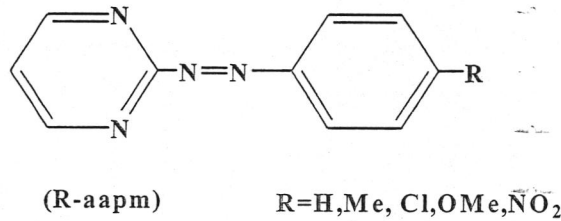
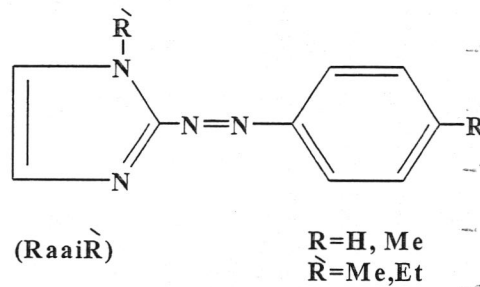
وفي دراسته أخرى⁽⁴⁷⁾ تم تقدير أيون الكروم (VI) باستخدام الكاشف العضوي 2-(6-methyl-2-

الكاشف. $(\text{benzothiazolylazo})4\text{-chlorophenol}$ وقام Kadhim⁽⁴⁸⁾ وجماعته بتقدير الكوبلت (II) باستخدام هذا

3-2-2-1 مركبات الإמידازول والبريميديل أزو

Imidazole and Pyrimidyl Azo Compounds

في مثل هذا النوع من الكواشف تمثل ذرة النيتروجين الذرة (A) وهذا يعني وجود ذرتين مغايرتين في الحلقة غير المتجانسة، التي إما أن تكون خماسية وحينئذ تسمى مركبات الإמידازول أزو، أو سداسية وعندها تسمى مركبات البريميديل أزو. ومن الأمثلة على ذلك كاشفا 1-الكيل-2- (اريل أزو) اميدازول (RaaiR) و $1\text{-Alkyl-2-(aryl azo)-imidazole}$ ⁽⁴⁹⁾ و 2-(اريل أزو) - بريميدين (R-aaPm) و pyrimidine ⁽⁵⁰⁾ والمبينة صيغتهما أدناه:



ان كواشف البريميديل أزو قليلة الانتشار مقارنة بكواشف البريديل أزو والإמידازول أزو لكونها باهضة الثمن ولحاجتها إلى ظروف خاصة عند التحضير، وتفيد الدراسات⁽⁵¹⁾ العديدة إلى تفوق كواشف البريميديل أزو على مثيلاتها من كواشف البريديل أزو من حيث حساسيتها وانتقائيتها تجاه الأيونات الفلزية واستخداماتها المتعددة كدلائل تسحيحية بسبب قابلية ذوبانها العالية في الماء. وبذلك يمكن الاستغناء عن إضافة المذيبات العضوية إلى المحلول أثناء التسحيح، كما أنها تمتاز بنقطة انتهاء حادة وتغير لوني واضح، فضلاً عن الإستقرارية العالية لها

ولمعقداتها الفلزية بسبب صيغ الرنين التي تمتلكها.

لقد وجد Shibata وجماعته⁽⁵²⁾ أن هذه الكواشف تتأثر بمثيلاتها من أصباغ الأزو الأخرى بالدالة الحامضية للمحلول، إذ تتغير ألوانها وأطوالها الموجية العظمى، ومعاملات الامتصاص المولاري وفقاً لتغير pH المحلول، وتكون دائماً في حالة توازن حامضي-قاعدي.

كذلك استخدمت كواشف الأيمدازول أزو في الكيمياء التحليلية في التقدير الطيفي للعديد من الأيونات الفلزية مثل أيونات الفضة (I)، الخارصين (II)، الكاديوم (II)، النحاس (II) والبلاديوم (II)^(54,53) مع ذلك فإن مجالات استخدام كواشف الأيمدازول أزو تعد قليلة نوعاً ما خاصة في مجال الكيمياء التحليلية بالمقارنة مع كواشف البريديل أزو والثيازوليل أزو ومشتقاتهما.

Chelation in Azo Reagents

3-1 الارتباط الكيليتي في كواشف الأزو

1-3-1 الارتباط الكيليتي لكواشف الأزو متجانسة الحلقة

تعد هذه الكواشف ضعيفة عندما تكون مجموعة الأزو هي المركز الوحيد للتناسق أما إذا كانت هذه المجموعة جزءاً من حلقة كيليتية فإنها تكون معقدات مستقرة، بحيث تشكل مجموعة الأزو أحد مراكز التناسق لتكوين تلك الحلقة⁽⁵⁵⁾. أما أجزاء التناسق الأخرى في الحلقة أو الحلقات الكيليتية فهي إما مجاميع متعادلة مثل (-) OCH_3 , -NH_2 وغيرها أو مجاميع لها القابلية على فقدان البروتون مثل (-OH , -SH , -COOH) وغيرها. وتختلف الأشكال الحلقية المتكونة باختلاف طبيعة الفلز والمجاميع الفعالة للكاشف نفسه. ولغرض الحصول على استقرارية عالية للمعقدات المتكونة مع هذا النوع من الكواشف يفضل وجود مجموعة فعالة واحدة على الأقل في موقع أورثو للحلقة الأروماتية المرتبطة بمجموعة الأزو الجسرية يمكنها الدخول في عملية التناسق، وإذا فقدت هذه المجموعة بروتونها أثناء التناسق فإنها تعمل على اختزال الشحنة على المعقد المتكون ويصنف الكاشف حينئذ ثنائي السن (bidentate) ويشارك بشحنة مقدارها (-1). أما إذا احتوى الكاشف على مجموعتين حامضيتين يمكنها فقدان بروتونها والمشاركة في عملية التناسق مع الأيون الفلزي عندئذ يصنف من ضمن الكواشف ثلاثية السن (tridentate) ويشارك بشحنة مقدارها (-2)⁽⁵⁶⁾.

إن وجود هذا النوع من المعوضات على حلقات كواشف الأزو ثنائية التعويض يجعلها تشارك في تكوين نوعين من الحلقات الكيليتية الخماسية والسداسية المستقرة عند ارتباطها مع العديد من الأيونات الفلزية.

2-3-1 الارتباط الكيليتي في كواشف الأزو غير متجانسة الحلقة

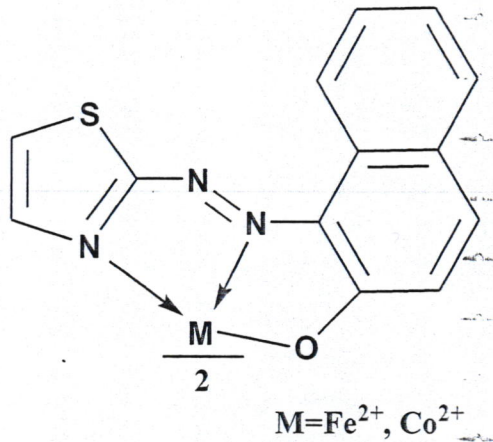
سيتم تسليط الضوء على طرق تناسق كواشف الثيازوليل أزو بشيء من التفصيل.

(N,N,O- tridentate)

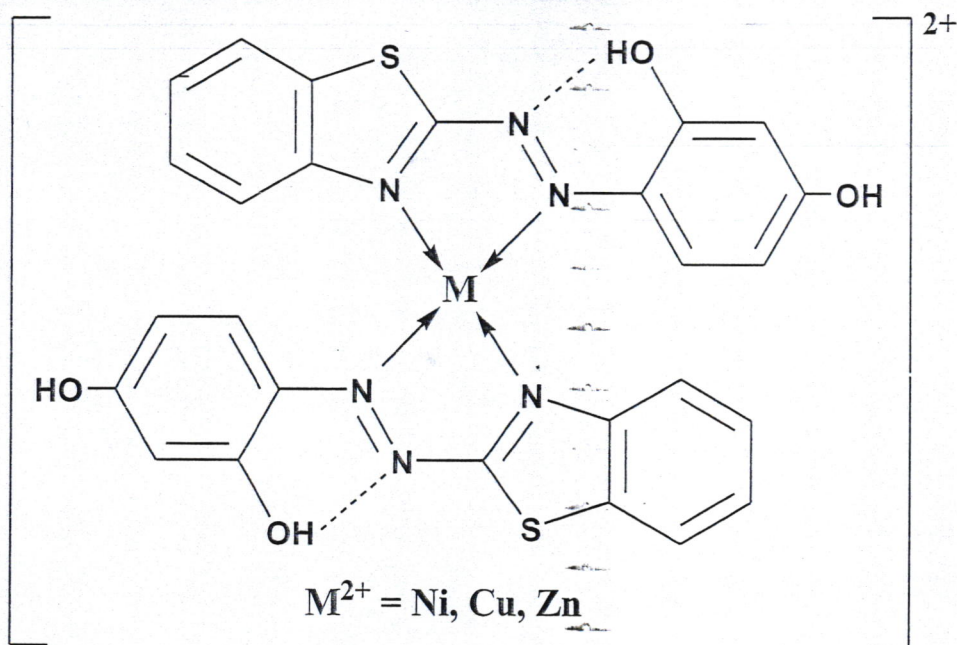
تصنف كواشف الثيازوليل أزو من ضمن الكواشف ثلاثية السن

إن احتوت على مجموعة (-OH) في الموقع أورثو في الحلقة المتجانسة. كما أن مراكز تناسقها مماثلة لمراكز كاشف (PAN) إذ ينتج عن التناسق حلقتان خماسيتين مستقرتان^(58,57).

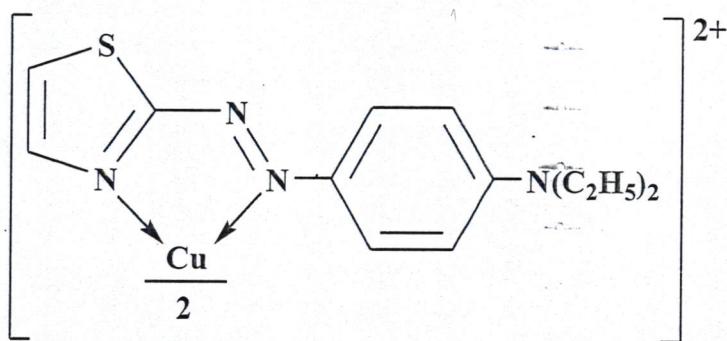
إن كاشف (TAN) يكون معقدات كيليتية مستقرة مع أغلب العناصر الإنتقالية وتختلف النسبة المولية للفلز : الكاشف في هذه المعقدات باختلاف pH المحلول، إذ تكون النسبة المولية لبعض الأيونات الفلزية هي (1:1) في الأوساط الحامضية كما حصل مع أيونات Cu^{2+} و Pd^{2+} ، بينما تكون النسبة (2:1) مع أيونات Fe^{2+} و Co^{2+} في الأوساط القاعدية⁽⁵⁹⁾ وفقاً للصيغة الآتية :



وأجريت دراسة⁽⁶⁰⁾ على مجموعة من كواشف الثيازوليل أزو أن طريقة تناسق هذه الكواشف تعتمد على نوع القاعدة المستخدمة وتركيزها خلال عملية التحضير، فإن استخدام تركيز ضئيل من البريديين قد يؤدي إلى تكوين معقد يكون فيه كاشف (BTAR) على سبيل المثال ثنائي السن ويحتفظ بالأصرة الهيدروجينية الضمنية على نحو ما موضح في أدناه:



بينما تؤدي إضافة تراكيز عالية من البريديين إلى جعل الكاشف يسلك سلوكاً ثلاثي السن بعد كسر الأصرة الهيدروجينية الضمنية والإرتباط عن طريق ذرة الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل. إن هذه الكواشف قد تسلك سلوكاً ثنائي السن أيضاً من النوع (N,N- bidentate) عندما لا يكون هنالك مجاميع تعويضية في الموقع أورثو كما هو الحال في معقد النحاس الثنائي مع كاشف 4-(2- ثيازوليل أزو)-N,N-ثنائي أثيل أنلين (TAEA)⁽⁶¹⁾ الذي توضحه الصيغة الآتية :



لقد أشارت الأدبيات⁽⁶²⁾ إلى أن كواشف الثيازوليل أزو لا تفضل التناسق من خلال ذرة الكبريت وإنما تتناسق من خلال ذرة النتروجين، وذلك لأنها أكثر قاعدية وأكثر صفة لا فلزية كما ان احتمالية تناسق ذرة الكبريت في حلقة الثيازول ضعيفاً إذ لا تستطيع الدخول في حلقة التناسق بسبب الشحنة الموجبة الجزئية المتوافرة عليها، وقد وجد أن إرتباط الأيون الفلزي مع الشحنة الموجبة لذرة الكبريت تكون غير مفضلة نظراً لحدوث التشويه الفراغي للحلقات الكيائية المتكونة⁽⁶³⁾.

References

- 1- G.Mcmullan, C.Meehan, A.Conneely, N.Kirby, T.Robinson, P.Nigam, I.Banat, R.Marchant and W.Smyth, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **56** (2001) 81.
- 2- S.Wang, S.Shen and H.Hu, *Dyes and pigments*, **44** (2000) 195.
- 3- P.Nagaraja, M.Kumar and K.Rangappa, *Anal. Sci.*, **17** (2001) 439.
- 4- B.Maria and P.Katarzyna, *Anal. Chem.*, **48** (2003) 87.
- 5- J.Howell, "Hand Book of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry", John wiley Inc., New York (1990).
- 6- S.Matsuka, Y.Tennichi, K.Takehara and K.Yoshimura, *Analyst*, **124** (1999) 787.
- 7- Z.Marczenko, "Spectrophotometric Determination of Elements", John Wiley & sons 1st Ed. (1976).
- 8- S.Keda, Y.Murakami and K.Akatsuka, *Chem. Lett.*, (1981) 363.
- 9- M.Siroki and M.Koren, *Mikrochimica Acta*, **1** (1983) 75.
- 10- S.Matsuka, Y.Tennichi, K.Takehara and K.Yoshimura, *Analyst*, **124** (1999) 787.
- 11- E.Vereda, A.Rios and M.Valcarcel, *Analyst*, **122** (1997) 85.
- 12- M.Maksimova, E.Morosanova, *J. Anal. Chem.*, **49** (1994) 543.
- 13- M.Valencia, S.Budra and J.Bosque, *Anal. Chim. Acta.*, **73** (1996) 327.
- 14- L.Mangsup, S.Sarnpipat and N.Chaichit, *Anal. Sci.*, **19**(2003) 1345.
- 15- H.Maradiya and V.Patel, *J. Serb. Chem. Soc.*, **66** (2001) 87.
- 16- G.Hallas and J.Choi, *Dyes and Pigments*, **40** (1999) 119.
- 17- E.Snavely and C.Yoder, *J. Org. Chem.*, **3** (1968) 513.
- 18- L.Pate, K.Chikhalia and P.Desai, *Oriental J. Chem.*, **15** (1999) 363.
- 19- P.Trotter, *Appl. Spectro*, **31** (1977) 30.
- 20- J.Connor and D.Fine, *J. Chem. Soc.*, (1980) 559.
- 21- H.Eskandrai and A.Saghseloo, *Anal. Sci*, **19** (2003) 1513.
- 22- K.Teo and J.Chen, *Analyst*, **126** (2001) 534.
- 23- L.Fedorovo, M.Zhukov and N.Korsakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. khim.*, (1984) 1763.

- 24- L.Fedorov, Zh. Anal. Khim, **40** (1984) 5.
- 25- P.Jacques, H.Strub, J.See and J.Fleury, Tetrahedron, **35** (1979) 2071.
- 26- A.Lycka, D.Snobl, V.Machocek and M.Vecera, Org. Magn. Reson., **15** (1981) 390.
- 27- M.Kurahsohi and A.Kawae, Bull. Chem. Soc. Jpn., **49** (1976) 1419.
- 28- S.Patel; "The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Group", John wiley and Sons, New York, part 1 (1975).
- 29- K.Bluss, Dyes and pigments, **41** (1995) 149.
- 30- R.Sharma, M.Singha and K.Kalia, Indian J. Chem., **35A** (1996) 661.
- 31- P.Kupradinum, M.Rienkijakarn and M.Tanyakaset, Asian pacific Journal of Cancer prevention, **3** (2002).
- 32- K.Gavazor, V.Lekova and G.Patronov, Acta. Chim. Slov., **53** (2006) 506.
- 33- A.Yuchi, K.Matsui, T.Ishizuki and H.Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn., **66** (1993) 1826.
- 34- A.Ekstrom and D.Jhnsen, J. Inorg. Nucl. Chem., **36** (1974) 2549.
- 35- L.Fedorov, M.Zhukov and A.Ermakov, Izv.Akad.Nauk.SSSR, Ser. Khim, (1984) 1185.
- 36- K.Mochizuki, T.Imamura, T.Ito and M.Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., **51** (1978) 1745.
- 37- H.Hoshino, K.Nakano and T.Yotsuyanagi, Analyst., **115** (1990) 133.
- 38- D.Ma, F.Cui, D.Xia and Y.Wang, Anal. Lett., **35** (2002) 413.
- 39- A.Anlhemidis, D.Themelis and J.Stratis, Talanta, **54**(2001) 37.
- 40- L.Teixeira, A.Costa and M.Freitas, J. Braz. Chem. Soc., **10** (1999) 519.
- 41- N.Pourreza and S.Rastegarzadeh, Anal. Chem. Acta, **437** (2001) 273.
- 42- J.Chem and K.Teo, Anal. Chim. Acta, **450** (2001) 215.
- 43- A.Towns, Dyes Pigments, **42** (1999) 3.
- 44- V.Grdinie and Luterotti, Croatica Chim. Acta, **73** (2000) 23.
- 45- M.Kahloul, K.Kadhim and A.Al-Sharefy, Iraqi National J. Chem., **20** (2005) 493.

- 46- N.Nasser, Iraqi National J. Chem., **26** (2007) 263.
- 47- A.Jreo, K.Kadhim and A.Al-Sharefy, Iraqi National J. Chem., **24** (2006) 608.
- 48- K.Kadhim, N.Nasser, A.Jreo, A.Majeed and A.Ali, Iraqi National J. Chem., **32** (2008) 709.
- 49- U.Ray, D.Banerjee, G.Mostafa, T.Lu and C.Sinha, New. J. Chem., **28** (2004) 1437.
- 50- P.Byabartta, S.Jasimuddin, B.Ghosh, C.Sinha, A.Slawin and J. Woollins, New. J. Chem., **26** (2002) 1415.
- 51- S.Jasimuddin, P.Byabartta, G.Mostafa, T.Lu and C.Sinha, Inorg. Chim. Acta., **357** (2004) 201.
- 52- S.Shibata, M.Furukawa and R.Nakashima, Anal. Chem. Acta., **81** (1976) 131.
- 53- S.Saad, M.Sc. Thesis, University of Babylon(2001).
- 54- S.Mohsen, M.Sc. Thesis, University of Babylon(2006).
- 55- R.Carballo, A.Castineirars, B.Covelog, J.Niclos and E.Lopez, Polyhedron, **20** (2001) 2415-2420.
- 56- H.Park and W.Choi, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **159** (2003) 241.
- 57- A.Yuchi, K.Matsui, T.Ishizuk and H.Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn., **66** (1993) 1826.
- 58- M.Chen and C.Liu, J. Chin. Chem. Soc., **46** (1999).
- 59- L.Teixeira, A.Costa, S.Garvoguess and M.Guardia, J. Braz. Chem. Soc., **13** (2002) 54.
- 60- T.Zhuchenko, L.Kuznetsova and V.Kogan, Russ. J. Inorg. Chem., **16** (1971) 1157.
- 61- K.Ohashta, H.Wada and G.Nakagawa, Anal. Chem. Acta., **179**(1985).
- 62- K.Desai, B.Modi and B.Mistry, J. Indian Chem. Soc., **72** (1995) 141.
- 63- S.Ferreira, A.Costa and H.Andrade, Microchim. Acta., **111** (1993) 119.