مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (30) العدد (1) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (30) No. (1) 2008

منتجات تفاعل 5،1- ثنائي(4-توليل)-3- سيانو فورما زان مع النحاس الثنائي

الدكتور محمد ناصر*

(تاريخ الإيداع 5 / 12 / 2006. قُبِل للنشر في 2008/1/27)

□ الملخّص □

درس تفاعل 5,1- ثنائي(4-توليل)-3-سيانوفورمازان مع خلات النحاس في وسط من الإيتانول. أعطى التفاعل نوعين من المعقدات.تختلف هذه المعقدات في تركيبها وخصائصها الفيزيائية والكيميائية،على الرغم من أن المرتبطة العضوية organic ligand تدخل في كلا المعقدين بالشكل الحلقي الأنيوني.

يملك المعقد الأول (I) البنية [Cu(OH)L]،ويدخل في تركيبه كل من النحاس والمرتبطة العضوية بنسبة (1 :1) ،أما المعقد الثاني (II) فيملك البنية [$Cu\ L_2$]، ويدخل في تركيبه كل من النحاس والمرتبطة العضوية بنسبة (2 :1).

تساهم مجموعة السيانو (CN-) في التساند في المعقد (I)، حيث تتشكل الروابط مع النحاس بمشاركة كل من أنيون المرتبطة العضوية ومجموعة السيانو العائدة لمرتبطة آخرى وأيضاً مجموعة الهيدروكسيل التي تظهر نتيجة حلمهة خلات النحاس، بينما لاتشارك مجموعة السيانو في التساند مع النحاس في المعقد (II) وتتشكل الروابط مع النحاس فيه بمشاركة مرتبطتين عضويتين.

كلمات المفتاحية:

أصبغة الفورمازان، معقدات سيانو الفورمازان مع النحاس الثنائي.

* **أستاذ مساعد – قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (30) العدد (1) 2008
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (30) No. (1) 2008

Products reaction of 1, 5 –di(4- tolyl)- 3- cyanoformazane with Copper (II)

Dr. Mohammad Nasser *

(Received 5 / 12 / 2006. Accepted 27/1/2008)

□ ABSTRACT □

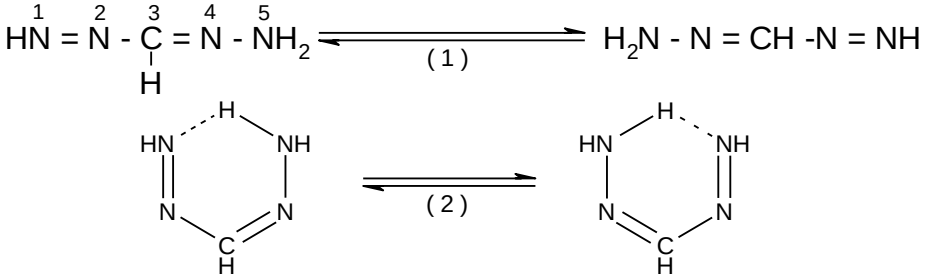
The reaction of 1,5- di (4-Tolyl)-3-cyanoformazane with copper acetate in ethanol had been studied. The reaction gave two kinds of complexes. These complexes differ in their compositions, physical and chemical properties, although organic ligand is contained in both complexes in the anionic cyclic form. The first complex (I) has the structure [Cu (OH) L], contains copper and organic ligand by proportion (1:1) .The second complex (II) has the structure [Cu L_2], contains copper and organic ligand by proportion (1;2). The cyano group (-CN) contributes in coordination process in the complex (I). The bonds with copper are formatted by contribution anionic ligand, cyano group of other organic ligand and (-OH) group, which occur as result of hydration of copper acetate. In the complex (II) the cyano group does not contribute in coordination process with copper. The bonds with copper in complex (II) are formatted by contribution two organic ligands.

Keywords:
Formazane dyes, Complexes of cyanoformazane with copper.

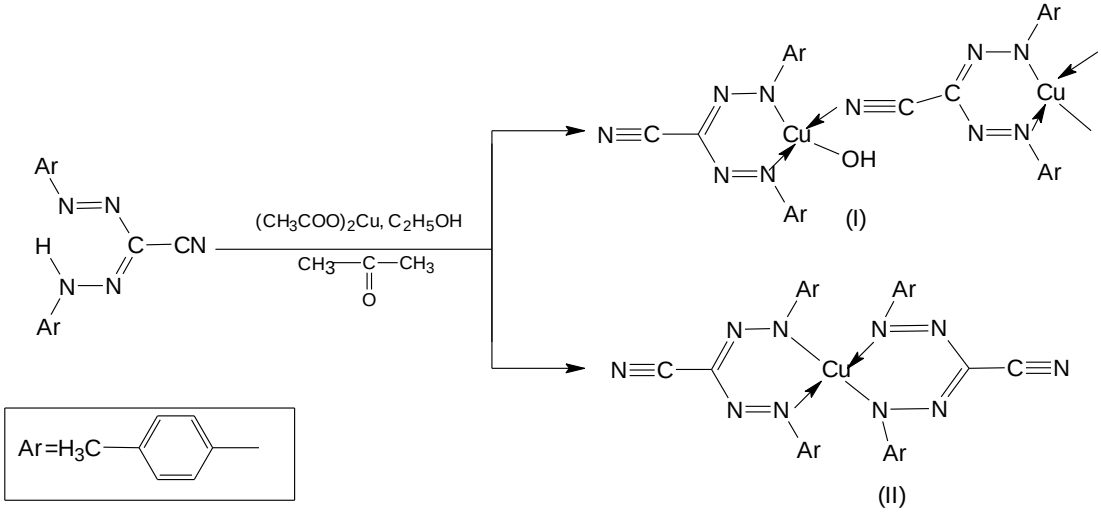
* **Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

تستخدم بعض مركبات الفورمازان كأصبغة عضوية تعرف بأصبغة الفورمازان (formazane dyes). يتميز نظامها الكروموفوري بوجود جملة مترافقة تتألف من مجموعة آزو ومجموعة هيدرازو متحدتين بذرة كربون مركزية.



تتمتع مركبات الفورمازان بأشكال فراغية مختلفة وتعطي دراسة بنيتها نموذجاً لدراسة التماكب الفراغي والتوازن التوتومري، فهي توجد بشكلين توتومريين سواء حسب البنية المفتوحة (1) أو البنية الحلقية (2) التي تتثبت بتشكلبلها رابطة هيدروجينية داخلية [1]. تتميز أصبغة الفورمازان باحتواء سلاسلها على حلقات عطرية في الموقعين 1 و 5 من السلسلة الفورمازانية، وأحيانا تحتوي على حلقات عطرية في المواقع 1، 3، 5 من السلسلة. تتصف مركبات الفورمازان بتشكيلها معقدات مع بعض المعادن [5- 2] ومع عنصر البور [6]. تتميز مركبات الفورمازان التي تحتوي في المواقع 1 و 5 من السلسلة الفورمازانية على حلقات عطرية وبنفس الوقت على مجموعة وظيفية (متبادل) في الموقع (3 بقدرتها على تشكيل روابط تساندية بمشاركة ذرة آزوت السلسلة الفورمازانية وبمشاركة ذرات المتبادل المرتبط في الموقع (3) من هذه السلسلة، وبالتالي يمكننا أن نتوقع تشكل معقدات ذات بنى مختلفة ومن ضمنها معقدات تختلف عن معقدات الفورمازان العادية التي يتم فيها التساند فقط بمشاركة ذرات الآزوت [7]. درس في هذا العمل تفاعل 1، 5- ثنائي (4 – توليل)- 3- سيانو فورما زان مع خلات النحاس في وسط من الايتانول، حيث تم الحصول من هذا التفاعل على نوعين من المعقدات (I) عند استخدام الكواشف (معدن:مرتبطة عضوية) بالنسبة (1:1) و(II) عند استخدام الكواشف (معدن:مرتبطة عضوية) بالنسبة (2:1) حسب المعادلة:



أهداف البحث وأهميته:

يهدف البحث إلى دراسة خواص المركب 1،5- ثنائي(4-توليل)-3-سيانو فورما زان ولا سيما قدرته على تشكيل المعقدات مع النحاس الثنائي، وأيضاً دراسة تأثير المتبادل في الموقع (3) من السلسلة الفورمازانية على خواص تشكيل المعقدات لمركبات ثنائي أريل -3-سيانو فورمازان وامكانية مشاركته في عملية التساند، بالإضافة إلى تحديد البنية التي تدخل فيها هذه المركبات في تشكيل المعقدات.

تعد مركبات الفورمازان من الأصبغة العضوية (أصبغة حمضية) ولها أهمية تطبيقية فيمكن أن تستخدم لصباغة الصوف و الحرير وألياف البولي أميد،كما يمكن استخدام المركب 1،5- ثنائي(4-توليل)-3-سيانو فورما زان في استخلاص المعادن وهذا له أهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية.

القسم العملي:

1-تحضير 1,5-ثنائي (4-توليل)-3-سيانو فورمازان:

يحل 10,7 g(0,1 مول) منp-تولويدين في 30 ml من حمض كلور الماء المركز و 40 ml من الماء،يبرد المحلول الناتج باستخدام مزيج من الجليد وملح الطعام حتى الدرجة (0-2^{o}C)،ويضاف إليه ببطء ومع التحريك المستمر المحلول الناتج من حل 7,3 g(1,2مول) من نتريت الصوديوم في 20 ml ماء يحرك المزيج التفاعلي لمدة 15دقيقة،ثم يرشح محلول ملح كلوريد p- تولوين الديازونيوم ويحتفظ به بدرجة حرارة منخفضة للمرحلة التالية. يضاف إلى 5,66 g(0,05 مول) من سيانو خلات ايتيل $NCCH_2COOC_2H_5$ 10 ml من محلول ماءات الصوديوم (25%) ويترك جانبا لمدة 2 ساعة بدرجة حرارة الغرفة،ثم يضاف إليه بعد ذلك 27,5 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم (25%).يضاف إلى المحلول الناتج محلول p-تولوين الديازونيوم المحضر بالمرحلة الأولى ببطء مع التحريك المستمرعند درجة حرارة أقل من 20^{o}C . يحرك المزيج التفاعلي مع السماح لدرجة الحرارة بالارتفاع حتى درجة حرارة الغرفة ويترك بعدها الناتج يرقد حتى اليوم التالي.يرشح بعدها الراسب المتشكل على قمع بوخنر ويغسل وهو على ورقة الترشيح بكمية كافية من الماء البارد ويترك ليجف في الهواء.المردود= 12.3 g (89%). ينقى المركب الناتج باستخدام كروموتوغرافيا الطبقات الرقيقة (TLC) وباستخدام مذيب إزاحة من الكلوروفورم.درجة انصهار المركب الناتج m.p.=171^{o} C. [8] m.p.=170-172^{o} C

2- تحضير المعقدين النحاسين (I) و (II):

تم الحصول على المعقدين النحاسيين (I) و(II) بتفاعل النحاس الثنائي مع 5,1-ثنائي(4-توليل)-3-سيانو فورمازان وكانت النسب المستخدمة من الكواشف (معدن:مرتبطة عضوية) هي (1:1) عند تحضير المعقد (I) و (2:1) عند تحضير المعقد (II).أجريت عملية الاصطناع باستخدام محلول 1.23 g (0.01 مول) من خلات النحاس في الإيتانول (pH=7.4) ومحلول 2.77 g (0.01 مول) من 5,1-ثنائي(4-توليل)-3-سيانو فورمازان في الأسيتون (pH=9.5) بالنسبة للمعقد (I)، أما عند تحضير المعقد (II) فاستخدم محلول 1.23 g (0.01 مول) من خلات النحاس في الإيتانول (pH=7.4) ومحلول 4.54 g (0.02 مول) من 5,1-ثنائي(4-توليل)-3-سيانو فورمازان في الأسيتون (pH=9.5).بعد إضافة المحاليل الساخنة بعضها إلى البعض الآخر مع التحريك ظهرت بلورات بلون بني قاتم والتي تم الاحتفاظ بها لمدة 24 ساعة عند الدرجة5-10^{o}C. رشحت بعدها البلورات الناتجة وغسلت بالماء عدة مرات وتم بعد ذلك تجفيفها في مجفف فوق P_2O_5. تمت دراسة المعقدات الناتجة باستخدام مطيافية فوق البنفسجي UV ومطيافية تحت الحمراء IR.

تم تحديد النسب المئوية من الآزوت والهيدروجين والكربون وفقاً للطريقة [9]. أجري التحليل لتحديد محتوى النحاس باستخدام الطريقة اليودومترية وذلك بتفكيك أولي للعينة بواسطة حمض الآزوت المركز والساخن. تم تسجيل الطيوف تحت الحمراء IR باستخدام جهاز سبكتروفوتومتر "Specord 71 IR ". حيث تم تحضير العينات على شكل معلقات في زيت الفازلين. وتم تسجيل الطيوف فوق البنفسجية UV باستخدام جهاز سبكتروفوتومتر "Specord UV V15". درست عملية تشكل المعقدات بواسطة المعايرة الطيفية بطريقة الإشباع.

النتائج والمناقشة:

يبين الجدول(1) نتائج التحليل العنصري للمعقدين الناتجين(I) و (II)

الجدول(1) نتائج التحليل العنصري للمعقدين الناتجين (I) و (II)

(I) [Cu (OH) C_{16} H_{14} N_5]	Cu	N	H	C
القيمة النظرية المحسوبة %	17.92	19.60	4.20	53.78
القيمة التجريبية %	17.81	19.52	3.37	54.31
(II) [Cu (C_{16} H_{14} N_5)$_2$]	Cu	N	H	C
القيمة النظرية المحسوبة %	10.38	22.72	4.54	62.33
القيمة التجريبية %	10.47	22.65	4.50	62.13

تشير معطيات التحليل الكيميائي أن المعقد الناتج باستخدام الكواشف (معدن: مرتبطة عضوية) بالنسبة(1 :1) يتطابق مع صيغة المعقد [Cu (OH) C_{16} H_{14} N_5]والمعقد الذي تم الحصول عليه عند استخدام الكواشف (معدن: مرتبطة عضوية) بالنسبة (1 :2) يتطابق مع الصيغة [Cu (C_{16} H_{14} N_5)$_2$]. يظهر التحليل الضوئي البلوري بأن كلا المركبين المحضرين أحادي الطور وغير شفاف. لقد استخدمنا من أجل المعايرة الطيفية محلول خلات النحاس المائي بتركيز $2,77.\ 10^{-3}$ mol /l ومحاليل المرتبطة العضوية (ligand) في الأيتانول وبتركيز $6,4.\ 10^{-5}$ mol/l حيث أضيف إلى 200 ml من محلول المرتبطة (ligand) محلول خلات النحاس على دفعات بمقدار 0.2 ml في كل دفعة.

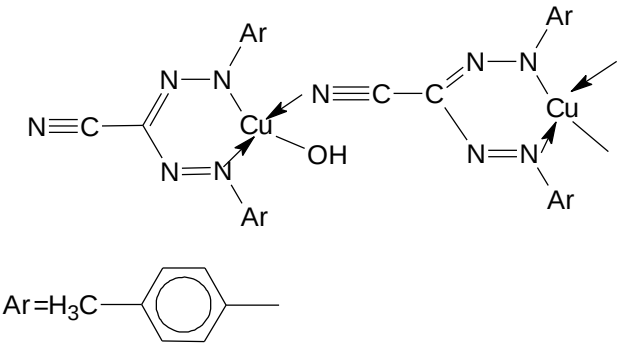
يختلف المعقدين الناتجين [Cu (OH) L] و[$Cu\ L_2$] في انحلاليتها وخواصها الطيفية، فالمعقد[$Cu\ L_2$] ينحل في الكلوروفورم والأسيتون، بينما لاينحل المعقد [Cu(OH) L]في المحلات السابقة.

يتم عند تشكل كل من المعقدين السابقين استبدال ذرة هيدروجين بذرة معدن ويلاحظ هذا من معطيات الطيوف تحت الحمراء للمعقدات، بأنها تختفي عصابات الاهتزازات التكافؤية للمجموعة $3165\ cm^{-1}$ $\nu_{(NH)}$، والتي تظهر في طيف مركب الفورمازان الأولي كما هو واضح في الشكل (1).. يظهر في المجال المرئي لطيوف الامتصاص الإلكترونية للمعقدين [Cu(OH) L] و [Cu L2] عصابات امتصاص شديدة عند طول موجة أعظمي 503 و444 نانومتر على الترتيب.أي يلاحظ انزياح باثوكروميك بالمقارنة مع طيف الفورمازان الحر (طيف المرتبطة الحر) الذي يكون فيه طول موجة الامتصاص الأعظمي مساوية 417 نانومتر الشكل (2). من المعروف بأن تفكك الروابط (NH) يترافق مع انزياح باثوكروميك للأطوال الموجية في طيوف الامتصاص الإلكترونية بحدود 60-30 نانومتر.

يلاحظ في كثير من الحالات بأن صفات المرتبطات العضوية ligands تتكرر في صفات المعقدات لذلك فإن دراسة بنية المرتبطات يلعب دوراً كبيراً عند دراسة بنية المعقدات. يظهر في طيف الامتصاص الالكتروني لمركب سيانو فورما زان في مزيج من ديوكسان ودي ميتيل فورم أميد الشكل (3) عصابة امتصاص والتي تملك نقطة متساوية الامتصاص، الأمر الذي يدل على وجود شكلين لهذا المركب في المحلول.عصابة الامتصاص ذات طول الموجة λ_{max} = 415 nm (ε=35000) تعود إلى الشكل الخطي للفورمازان (EE) [10]. ينزاح طول موجة الامتصاص الأعظمي في المجال (λ_{max} = 470-510 nm) (ε=15000)عند الانتقال إلى الشكل الحلقي(ZZ) ولكن عصابة الامتصاص عند طول الموجة 482 نانومتر في طيف الفورمازان تعود إلى امتصاص أنيون سيانو فورما زان طالما انزياح باثوكروميك يترافق مع ازدياد كبير لشدة الامتصاص(ε=69000) ، أي بمقدار الضعف بالمقارنة مع ε_{max} من أجل الشكل (EE) للفورمازان. الازدياد الملاحظ لـ ε_{max}عند الانتقال إلى الأنيون يكون مميزاً لتفكك الروابط NH [11].

استناداً إلى هذه المعطيات فإنه يمكن نسب عصابة الامتصاص ذات طول الموجة λ_{max}= 503 nm في طيف المعقد [Cu (OH) L] إلى امتصاص الأنيون التساندي للمرتبطة العضوية (ligand) والذي يوجد بالشكل الحلقي. يظهر من هذه الحقيقة بأن موضع الامتصاص الأعظمي في طيف المعقد يتطابق مع الانزياح المتوقع عند تفكك الروابط (NH) للمرتبطة العضوية (ligand) في الشكل الحلقي ($\Delta\lambda$=22nm)، ويفوقه بشكل كبير من أجل البنية المفتوحة ($\Delta\lambda$ = 78nm).

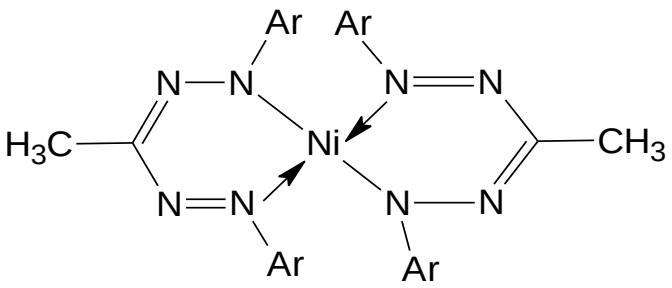
إن تشكل المعقد [Cu (OH) L] في الايتانول تؤكده طيوف الامتصاص الإلكترونية التي تم الحصول عليها بطريقة الإشباع الشكل (4). تشير النقطة متساوية الامتصاص الملاحظة إلى وجود المركب ذي التركيب [Cu (OH) L] في المحلول. أما طول موجة الامتصاص الأعظمي للمعقد عند 532 نانومتر فيؤكد صحة انتساب هذه العصابة إلى امتصاص الشكل الحلقي للفورمازان، إذا في المعقد [Cu (OH) L] يساند النحاس أنيون المرتبطة (anion ligand). تتشكل الرابطتان المتبقيتان على حساب التأثير المتبادل للنحاس (II) مع مجموعة النتريل للمرتبطة والمجموعة (OH)، حيث تظهر الرابطة الأخيرة نتيجة حلمهة خلات النحاس. إن ما يؤكد تشكل الرابطة التساندية بين ذرة أزوت مجموعة النتريل والنحاس هو انزياح عصابات الاهتزازات التكافؤية $\nu_{(C\equiv N)}$بمقدار 20 cm^{-1} في طيف تحت الأحمر للمعقد بالمقارنة مع طيف المرتبطة الحر [12]، وهكذا فإن المعطيات التجريبية التي تم الحصول عليها تلتقي بالنسبة للمعقد [Cu (OH) L] مع البنية التالية :



البنية (I)

في طيف الامتصاص الإلكتروني للمعقد [$Cu\ L_2$] وعند المحافظة على البنية الحلقية للمرتبطة فإن طول موجة الامتصاص من المفترض أن يلاحظ في المجال فوق 500 نانومتر. تساوي القيمة التجريبية من أجل هذا المعقد 444

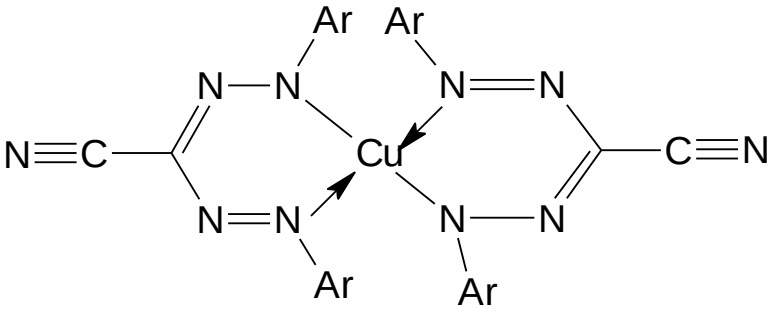
نانومتر الشكل (2). لوحظ سابقاً انزياح مشابه لطول موجة عصابة الامتصاص للمعقد 1، 5 – ثنائي فينيل– 3– ميتيل فورما زان مع النيكل (II) والذي فسر بانحراف في التو ضع المستوي للحلقات الفينيلية في البنية (III) (تزيد زاوية الدوران عن 40° الأمر الذي جرى تأكيده بالتحليل البنيوي بأشعة رونتجن [13].

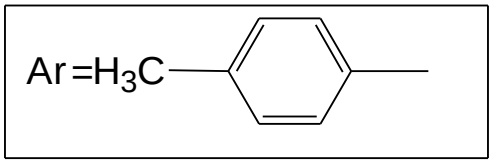


$$Ar = C_6H_5 -$$

البنية (III)

من المحتمل أن يظهر تأثير مشابه في المعقد الذي حصلنا عليه ذي التركيب[$Cu\ L_2$]، طالما المرتبطة العضوية تدخل في المعقد بالشكل الأنيوني وذلك بحسب معطيات طيف تحت الأحمر فإن بنية المعقد الأخير يمكن أن تأخذ البنية (II):

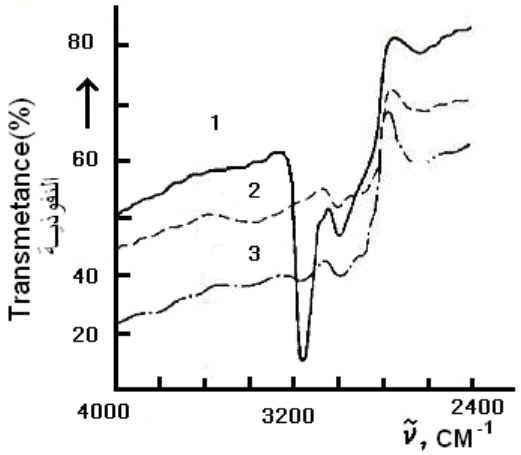




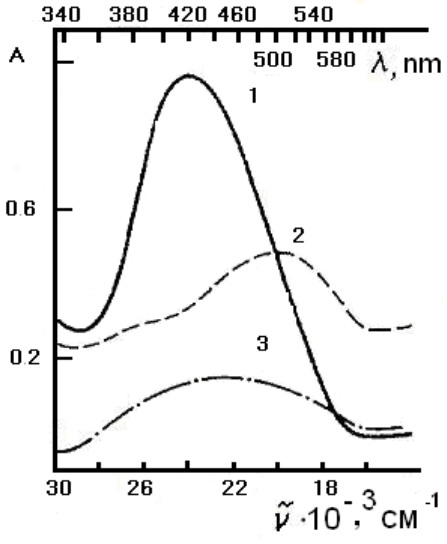
البنية (II)

تتطابق قيم $\nu_{(C\equiv N)}$ عملياً في الطيوف تحت الحمراء للمعقد وللمرتبطة العضوية الحرة (ligand). يشير ذلك إلى أن مجموعة النتريل لاتشارك في عملية التساند، وهكذا نجد بأن تفاعل النحاس (II) مع 1، 5– ثنائي–

(4 – توليل)- 3 – سيانوفورمازان يؤدي إلى تشكيل نوعين من المركبات المعقدة ذات التركيب[Cu (OH) L] و [$Cu\ L_2$] على الترتيب والتي تملك خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة على الرغم من أن المرتبطة العضوية (ligand) تدخل في كليهما بالشكل الحلقي الأنيوني.



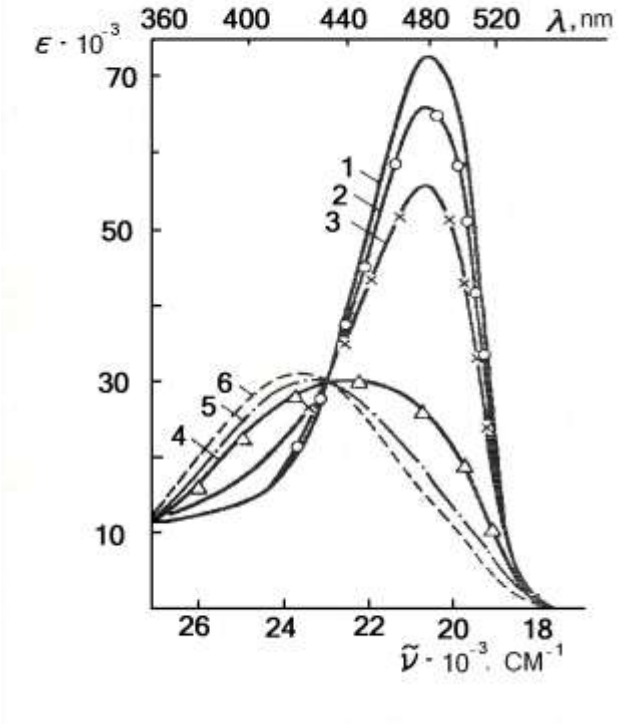
الشكل (1)



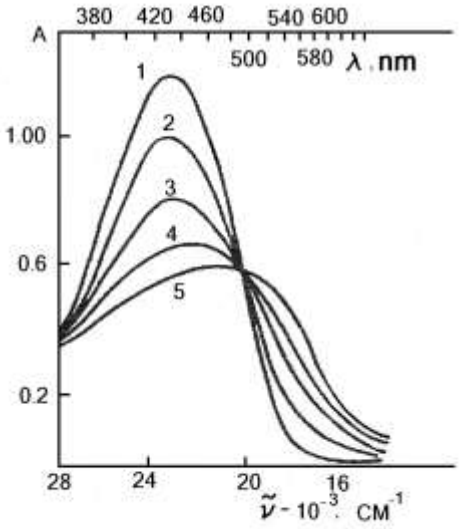
الشكل (2)

الشكل(1): طيف تحت الأحمر IR لـ 1 ، 5- ثنائي(4 – توليل)- 3 – سيانو فورما زان (1)، [Cu (OH)$C_{16}H_{14}N_5$] 2 (، [Cu ($C_{16}H_{14}N_5$)$_2$] (3).

الشكل (2): أطياف الامتصاص الالكترونية للمركبات 1، 5 – ثنائي (4 – توليل)- 3 – سيانوفورما زان (1) و Cu [Cu (OH) $C_{16}H_{14}N_5$] (2) و [Cu ($C_{16}H_{14}N_5$)$_2$] (3).



الشكل (3)



الشكل (4))

الشكل (3): أطياف الامتصاص الإلكترونية لـ 1، 5 – ثنائي (4 – توليل) – 3 – سيانو فورما زان في مزيج من دي ميتيل فورم أميد– ديوكسان 98 (1)، 80 (2)، 70 (3)، 26 (4)، 20 (5)، 8 (6) % دي ميتيل فورم أميد في المزيج.

الشكل (4): أطياف الامتصاص الإلكترونية لـ 1 ، 5 – ثنائي (4 –توليل)– 3 – سيانو فورما زان في الإيتانول بغياب المحلول المائي لخلات النحاس (1) و بوجود المحلول المائي لخلات النحاس: 0.2 (2) ; 0.4 (3) ; 0.6 (4) ; 0.8 مل (5) من خلات النحاس وبالتراكيز التالية: $C_{Cu(CH3COO)2} = 2{,}77.10^{-3}$ mol/l ; $c_{Ligand} = 6{,}4.10^{-5}$ mol/ l.

الاستنتاجات:

1 . يدخل المركب 1،5– ثنائي(4–توليل)–3–سيانو فورما زان في تشكيل معقدات مع النحاس بالبنية االحلقية (2) 2 . تم الحصول على نوعين جديدين من المعقدات تركيبها [Cu (OH) L] و[$Cu\ L_2$].

3. تختلف هذه المعقدات بصفاتها الفيزيائية و الكيميائية.

4. تشارك مجموعة النتريل (CN–) في الموقع 3 من السلسلة الفورمازانية في عملية التساند و تشكيل المعقد ذي البنية [Cu (OH) L]، بينما لا تشارك هذه المجموعة في عملية التساند و تشكيل المعقد ذي البنية [$Cu\ L_2$].

المراجع:

1- STEBANOV, B. I. *Introduction to chemistry and technology of organic dyes*. M., publ., " kyimya", 1984, 588.

2-Czajkowski,W.;Stolarski,R.;Szymczyk,M.;Wrzeszcz,G. *Studies on isomerism of 1:2 iron complexed dye based on 1-(5'-nitro-2'-hydroxyphenyl)-3-cyano-5-(4''-sulphonamidophenyl)formazane*, Dyes and Pigments 47,2000, 143-149.

3- BUDESINKY, B. ; SVECOVA, J. *Hydrogen and metal complexes of some cyanoformazans*. j. Inorg. Chem,1971 , V.10, № 2, 313-317.

4- SEVERO, K. M.; IVALEIVA, V.I. ; ZAITSEVE, B. E. ; KALODUNA, T. S. ; AVRAMENKA, G. V.;SREBANOV, B. I. *Synthesis and structure complex compounds of Copper (II) with 1,5-di phenyl formazan- 3 – carbonic acid*, J. Inorg. Chem ,1984, V. 29, № 2 , 2571-2575.

5-SZYMCZYK, M.; CZAJKOWSKI, W.; STOLARSKI, R. *Iron complexed dyes based on 1,5-diaryl-3-cyanoformazanes*, Dyes and Pigments 42,1999, 227-235.

6- NASSER, M. ; AVRAMENKA, G. V. ; BEZUGLAYA, Z. V. ; STEBANOV, B. I. ;TARANOBA, S. N. *Reaction 1,5- di-(4-tolyl)- 3 –syanoformazan with dibortetraacetat*. J. Genr. Chem. 1990, V. 61, 1035-1037.

7- KUKUSHKENA, I. I. *Abstract of thesis for the degree ph.D*, Rastov na danu: RGU ,1972, 24.

8-NASSER,M. *Synthesis and study of structure nitrogen derivatives N,N'-diarylformazane-3-carbonic acid and their boroncomplexes*,thesis for degree ph.D,M.,1990,98.

9-KLEMOVA, V. A. *Basic micromethod analysis organic compounds*. M. ,Goskhimya publ. , 1975, 21.

10- IRVING, H. ; GILL, J. B. ; GROSS, W. R. , J. Chem. Soc.,1960, № 5, 2078.

11- ZAITSEVE, B. E. ; ALINOV,B. M. ; VASELEIVA, N. N. , J. Phys. Chem., 1978, V. 52, № 3 , 798.

12- KREMENOV,Y. Y. *Vibrational spectrum in inorganic chemistry*. M. ,Nauka, 1972, 351.

13- DALE, D. , j. Chem. Soc. , A,1967 , № 2 , 278.