

## دراسة طيفية لمعقدات انتقال الشحنة للمركب بارا- كلورأنيل مع الأيونات السالبة الأزاييد، الأمايد والسيانيد

علي شحيت الشرع

قسم علوم الأغذية ، كلية الزراعة ، جامعة البصرة

استلم البحث في : 25 نيسان 2011 قبل البحث في 20 أيلول 2011

### الخلاصة

أجريت دراسة طيفية لمعقدات انتقال الشحنة للمركب بارا-كلورأنيل مستقبلا للإلكترونات مع بعض الأيونات السالبة واهبات للإلكترونات وهي الأزاييد ، الأمايد والسيانيد باستعمال الايثانول المائي كمذيب، كانت نسبة الارتباط المولية للمعقدات هي (1:1) (مستقبل : مانح).

أثبتت الدراسة أن المعقدات تكون مستقرة عند استخدام زيادة من تركيز الواهب لكن هذه المعقدات تتحول إلى نواتج نهائية نتيجة لحدوث تفاعل تعويضي نيوكليوفيلي للأيون السالب بدلاً من ذرة كلور واحدة أو أكثر عندما يكون تركيز المانح الإلكتروني أكبر من الواهب.

أعطت معقدات انتقال الشحنة المحضرة حزم انتقال جديدة عند الأطوال الموجية (670، 685 و 680 نانومتر) لكل من الأمايد، الأزاييد والسيانيد على التوالي، كما احتسب مقدار الطاقة  $h\nu_{CT}$  وجهد التأين  $I_p$  وطاقة التنشيط  $w$  لحالة الإثارة للمعقدات المتكونة.

**الكلمات المفتاحية:** معقدات انتقال الشحنة، بارا- كلورأنيل، صوديوم أزاييد، صوديوم أمايد، صوديوم سيانيد.

### المقدمة

يسلك مركب بارا- كلورأنيل ( 2، 3، 5، 6 - رباعي كلورو - 1، 4 - بنزوكوينون ) مستقبلا للإلكترونات عند تكوين معقدات انتقال الشحنة مع العديد من المركبات و منها بعض الاندولات الطبيعية (Gramine) natural Indoles، (Tryptamine و Tryptophan، Serotonine، Melatonine)، كما درست المعقدات الجزيئية المتكونة من البارا- كلورأنيل مع قواعد شف المحضرة من aminoindazole واهبا الكترونيا [2].

كما حضرت معقدات انتقال الشحنة من الكلورأنيل مع بعض الأدوية، مثل: (Methyl-، Nerolin، Naproxene)، (p-Toludine) anthranilate و Isoxsuprine و Nyldrin [3]، حضرت معقدات انتقال الشحنة من تفاعل مركب (p-Toludine) مع بعض المستقبلات الإلكترونية من نوع ( $\pi$ ) وهي (DDQ و p-Chloranil و TCNQ) [4]. وجرى تحضير معقدات انتقال الشحنة باستعمال بارا-كلورأنيل مع بعض الأدوية المشتقة من الأحماض الامينية وهي (aminobutanic acid، levodopa و carbocisteine) [5]، كما واستعمل كاشف جيني ملون chromogenic reagents لتقدير بعض الأدوية، مثل: (paroxetine، sertaline، fluoxetine) وغيرها من العقاقير [6].

تناولت الدراسة الحالية معقدات انتقال الشحنة بين بارا-كلورأنيل والأيونات السالبة : الأزاید ، الأمايد والسيانيد، اذ شخصت حزم الأطياف الالكترونية لهذه المعقدات مع حساب الثوابت الفيزيائية الأتية:(جهد التأين ، طاقة التنشيط وطاقة الانتقالات الالكترونية). وقد فسرت ونوقشت النتائج مع الدراسات السابقة.

## المواد وطرائق العمل

### المواد والأجهزة:

(بارا- كلورأنيل) المجهز من شركة fluka واعيدت بلورته باستعمال حامض الخليك الثلجي، أما كل من صوديوم أمايد، الصوديوم آزيد والصوديوم سيانيد فهي مجهزة من شركة BDH ومذيب الايثانول المستعمل فهو من شركة Merck وجميع هذه الكواشف استعملت من دون الحاجة إلى عمليات تنقية.

قيست الأطياف باستخدام بجهاز Cintra 5 (UV.- Vis.) ثنائي الحزمة وخلية من الكوارتز بطول (1سم).

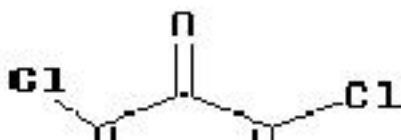
### طريقة العمل:

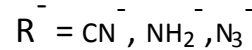
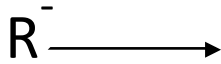
1- تحضير معقدات انتقال الشحنة CT: حضر محلول من الكلورأنيل بتركيز  $10^{-4}$  mole.  $dm^{-3}$  وكذلك كل من الصوديوم آزيد والصوديوم أمايد والصوديوم سيانيد باستعمال المحلول المائي للايثانول 25% مذيباً، وعندها خلطت حجوم متساوية منهما عند درجة حرارة المختبر مدة ساعة واحدة بعد ذلك قيس الطول الموجي الأعظم ( $\lambda_{max}$ ) للمواد المتفاعلة والمعقدات الناتجة. أما بالنسبة إلى تحديد نسبة المعقدات المتكونة فكانت باستخدام طريقة التغيير المستمر continuous variation method.

2- الناتج النهائي للمعقدات: لتحديد الناتج النهائي للمعقدات استعمال تركيز  $5 \times 10^{-5}$  mole.  $dm^{-3}$  من بارا- كلورأنيل في محلول الايثانول المائي 25% مذيباً مع (0.1) mole.  $dm^{-3}$  من المواد الواهبة المذابة في الماء المقطر وترك الخليط مدة نصف ساعة وفي درجة حرارة المختبر ومن ثم قيست الأطياف الالكترونية.

## النتائج والمناقشة

إن الايونات السالبة وهي الأزاید والأمايد والسيانيد التي تعمل واهبات الكترونية لها القابلية على تكوين معقدات انتقال الشحنة وذلك بالتداخل مع بارا- كلورأنيل، وان استقرارية هذه المعقدات يعتمد على شروط التفاعل. فان كانت هنالك زيادة من المستقبل الالكتروني (المستقبل: الواهب < 1) فان المعقدات مستقرة و على النقيض عندما يكون تركيز الواهب أعلى (الواهب: المستقبل < 1) فان المعقدات تتحول إلى نواتج نهائية عبر الإزاحة النيوكليوفيلية لذرات الكلور من الايونات السالبة وذلك في حالة أيوني الأمايد وألسيانيد ، اذ إن ذرات الهالوجين في الكوينونات الهالوجينية فعالة جداً [7] أما في حالة ايون الأزاید السالب فان اللون البنفسجي الذي يظهر في البداية سوف يختفي بعد بضع دقائق ، يمكن أن يعزى ذلك لتفاعل الأكسدة - والاختزال الذي من الممكن حدوثه، اذ يتأكسد ايون الأزاید إلى النتروجين بينما يختزل مركب بارا- كلورأنيل إلى مركب tetra chloro catechol وهو مركب عديم اللون. و يبين الشكل الارتباط المحتمل بين الايونات السالبة ومركب بارا-كلورأنيل.





أظهر الطيف الإلكتروني لمركب بارا- كلورأنيل في مذيب الايثانول حزمتان إحداهما عند 407 نانومتر (ε 2900 dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) تعودان إلى انتقالات

(π → π\*) و (π → π\*)، وان حزمة الامتصاص عند 560 نانومتر (ε 80 dm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) والتي تعود إلى الانتقال الإلكتروني (π → π\*) والتي لم تشاهد في الطيف الإلكتروني للبارا- كلورأنيل.

وقد تم احتساب قيم طاقة الانتقالات الإلكترونية hν<sub>CT</sub> للمعقدات المتكونة حسب المعادلات الآتية [8]:

$$h\nu_{CT}(ev) = 1243.667 \cdot \lambda_{CT} \quad \dots(1)$$

اما معادلات احتساب طاقة الانتقالات الإلكترونية (hν<sub>CT</sub>(K. J<sup>-1</sup> . mole<sup>-1</sup>) و hν<sub>CT</sub>(cm<sup>-1</sup>) فقد تمت استناداً إلى عمليات التحويل وحسب المعادلات الآتية [9]:

$$h\nu_{CT}(K. J^{-1} . mole^{-1}) = h\nu_{CT}(ev) + 96.49 \quad \dots(2)$$

$$h\nu_{CT}(cm^{-1}) = h\nu_{CT}(ev) + 8066 \quad \dots(3)$$

إن نتائج طيف الامتصاص لمعقدات انتقال الشحنة والنتائج النهائي لبعض المعقدات والموضحة في الجدول (1) تبين وجود علاقة خطية [10] ما بين قوة الواهب الإلكتروني وشدة الحزمة لمعقدات انتقال الشحنة ولهذا فان الامتصاصية المولارية لحزم معقدات انتقال الشحنة دليل على إن الخصائص النيوكليوفيلية للأيونات السالبة تزداد بالترتيب التالي وهو الامايد، السيانيد والأزيد والسبب في ذلك يعود إلى زيادة قابلية الاستقطاب للأيونات السالبة [11]. إن عملية تحول معقدات انتقال الشحنة إلى نواتج نهائية وهي كل من amido chloro quinine و cyano chloro quinine أدت إلى ظهور حزمة حادة عند الأطوال الموجية القصيرة في المنطقة المرئية من الأطياف الإلكترونية مع اختفاء لحزمة معقدات انتقال الشحنة وضعف في الانتقال الإلكتروني لحزمة (π → π\*) لمركب بارا- كلورأنيل عند (305 nm). والأشكال (1)، (2)، (3) و (4) تمثل حزم الامتصاص الإلكتروني للمواد المتفاعلة.

تم تحديد النسبة المولية للمعقدات باستخدام طريقة التغيير المستمر التي أظهرت أن المعقدات المتكونة كانت بنسبة (1:1) (المستقبل : المانح) كون الأيونات السالبة للأمايد والأزيد والسيانيد وجميعها واهبات الكترونية أحادية الطرف وهذا ما توضحه الإشكال (5)، (6) و (7).

No.	1	Vol.	25	Year	2012	2012	السنة	25	المجلد	1	العدد
-----	---	------	----	------	------	------	-------	----	--------	---	-------

اما لاحتساب قيم جهد التأين  $I_p$  وطاقة التنشيط  $w$  (طاقة التنشيط لحالة الإثارة) للمعقدات المتكونة فيتم حسب المعادلات الآتية [12]:

$$hv_{CT} = I_p - C_1 + \{C_2 \ (I_p - C_1)\} \dots\dots(4)$$

$$hv_{CT} = I_p - E_A - w \dots\dots(5)$$

علماً ان قيم ( $E_A$  و  $C_2, C_1$ ) فهي (5.70، 0.44، و 1.37 (ev)) على التوالي [12].

يتبين من الجدول (2) أن ذرة النتروجين تتأثر بنوعية الذرات المرتبطة بها، مثل: الهيدروجين، والكاربون، والنتروجين، ولاحظ إن لوجود ذرة الهيدروجين (الأمايد) القيمة العليا تليه ذرة الكاربون (السيانيد) ثم تأتي بعد ذلك ذرة النتروجين (الأزيد) و يعزى ذلك إلى أن كثافة الشحنة السالبة على الأمايد مقارنة ببقية الايونات السالبة مما يسبب زيادة القابلية على الارتباط باستخدام المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين، كما ان لاستعمال الايثانول وهو مذيب قطبي تأثيراً في الخصائص القاعدية للايونات السالبة التي تكون مرتبة بالشكل الأتي (السيانيد < الامايد < الأزيد) ومع هذا فان فقد لوحظ غلبة للخصائص النيوكليوفيلية التي تكون مرتبة بالشكل الأتي (الامايد < السيانيد < الأزيد). بينما عند استعمال مذيب غير قطبي فان الخصائص النيوكليوفيلية ستتغلب على الخصائص القاعدية [13].

ولقد استعمل مذيبيان هما DMSO و DMF اختباراً لنوعية المعقدات المتكونة، اذ ظهر لون بنفسجي بشكل فوري ولكن اللون بدأ يضعف ويختفي خلال بضع دقائق، وهناك سببان يمنعان من استعمال هذين المذيبيين أولهما إن كل من DMSO و DMF يتصرفان واهبا الكترونيا من نوع (n- donor) وبذلك فإنهما سيكونان معقدات انتقال الشحنة مع بارا-كلورانيل، وثانيهما إن أملاح الصوديوم للأمايد والأزيد والسيانيد شحيحة الذوبان في هذه المذيبات.

أما تأثير التركيز والاستقرارية للمعقدات المتكونة فقد وجد أن استعمال التركيز ( $10^{-3}$  mol.  $dm^{-3}$ ) أو اقل هو الأفضل، وان معقدات انتقال الشحنة المتكونة عندما يكون تركيز المستقبل أعلى من تركيز الواهب فإنها تستقر لساعات عديدة، أما عندما يكون تركيز الواهب أعلى من ( $10^{-3}$  mol.  $dm^{-3}$ ) فإنه تحدث عملية تحول سريع لمعقدات انتقال الشحنة وذلك خلال بضع دقائق.

## المصادر

- 1- Manzar, A.Q.N. and Fasihullah, Q. (1988) "Spectrophotometric method of determination of natural indoles by coloured complexes". Pakistan j. pharm. Sci. 1(1): 25-28.
- 2- Mansour, I.A. (2005) "Spectral and electrical conductance studies of charge- transfer complexes derived from 6- aminoindazole Schiff bases and chloro-p- benzoquinone derivatives". Chem. Pap. 59(3) :174- 177.
- 3- Veeraiah, T.; Anjaiah, G. and Reddy, P. K. (2005) "Charge transfer complexes of chloranil with drugs". j. of Scientific and Industrial Research 64(7): 504- 508.
- 4- Refat, M.S. and Sadeek, S.A. (2006) " Charge transfer complexes of p- toluidine, part 2: complexes between p- toluidine with  $\pi$ - acceptors". Cana. J. of Analytical and

Spectroscopy; 51(6):312-322.

- 5- Li, S. Y.; Ren, Y. Z. and Zhao, F.L. (2006) " Spectrophotometric study on some amino acid drugs with chloranil and its analytical application". Chinese Chemical Letters; 17(8): 1065- 1068.
- 6- Gotardo, M. A.; Lima, L. S.; Sequinel, R.; Rufino, J. L.; Peeza, L. and Peeza, H. R. (2008) " A simple spectrophotometric method for determination of methyl dopa using p- chloranil in the presence of hydrogen peroxide". Ecl. Quim. 33(3): 7-12.
- 7- Buckley, D.; Henpest, H.B. and Salde, P. (1957) Synthesis of substituted amino-, aminovinyl-, and aminobutadienyl-p- quinines. J. Chem. Soc. 97(18): 4891-4897.
- 8- Al-Shara', A. Sh. (2005) Spectral and analytical study of aniline and some sulfa charge transfer complexes, Thesis, M. sc. Univ. of Basrah; Basrah- Iraq.
- 9- Slifken, M.A. (1971) Charge transfer interactions of biomolecules, academic press; London and New York.
- 10- Murrell, J. N. (1964) The Theory of electronic spectra of organic molecules 2<sup>nd</sup> Ed. Methuen & Wiley Co. Ltd; London and New York.
- 11- Gould, E.S. (1959) Mechanism and structure in organic chemistry 1<sup>st</sup> Ed.; Henry Holt and Company; New York.
- 12- Al- Razaq, K.A.A. (1989) Spectrophotometric study of some charge transfer complexes Thesis, M.Sc.; Univ. of Al-Mustansiriyah; Baghdad- Iraq.
- 13- Paukstis, S. J. and Gole, J. L. (2002) The ionization potential of Si<sub>2</sub>N and Si<sub>2</sub>O J. Phys.chem. A. 106. 36:8435- 8441.

جدول رقم (1): قيم أطراف حزم الامتصاص ومقدار الطاقة لمعدتات انتقال الشحنة

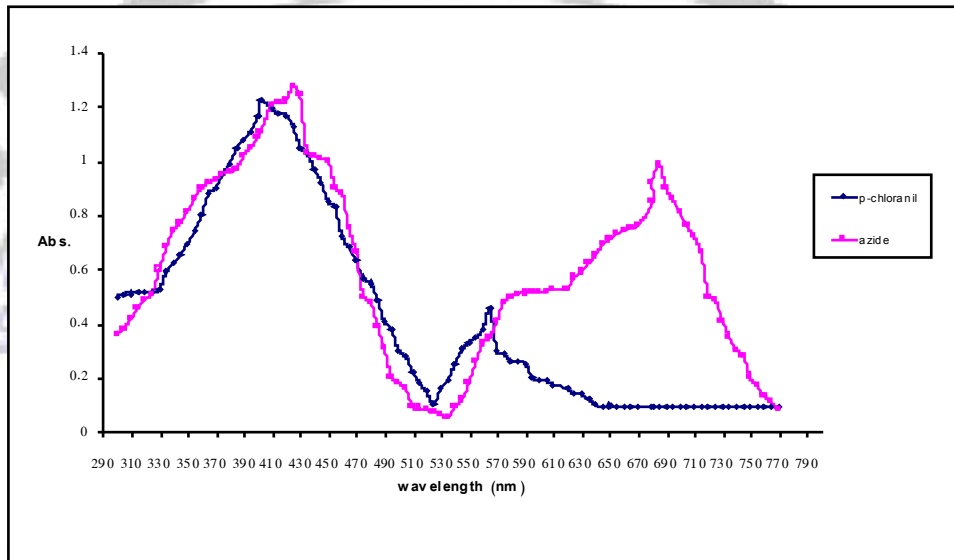
Donor	CT complexes		$E_{CT}$ (K. J <sup>-1</sup> . mole <sup>-1</sup> )	$E_{CT}$ (ev)	$E_{CT}$ (cm <sup>-1</sup> )	Final product
	$\lambda$ max(nm)	$\epsilon$ dm <sup>3</sup> ./mol.c m				$\lambda$ max( nm)
Sodium amide	670	4400	179.4714	1.86	15002.76	495
Sodium azide	685	6300	175.6118	1.82	14680.12	-
Sodium cyanide	680	5200	176.5767	1.83	14760.78	510

جدول رقم (2): قيم جهد التآين وطاقة التنشيط لمعدتات انتقال الشحنة المتكونة

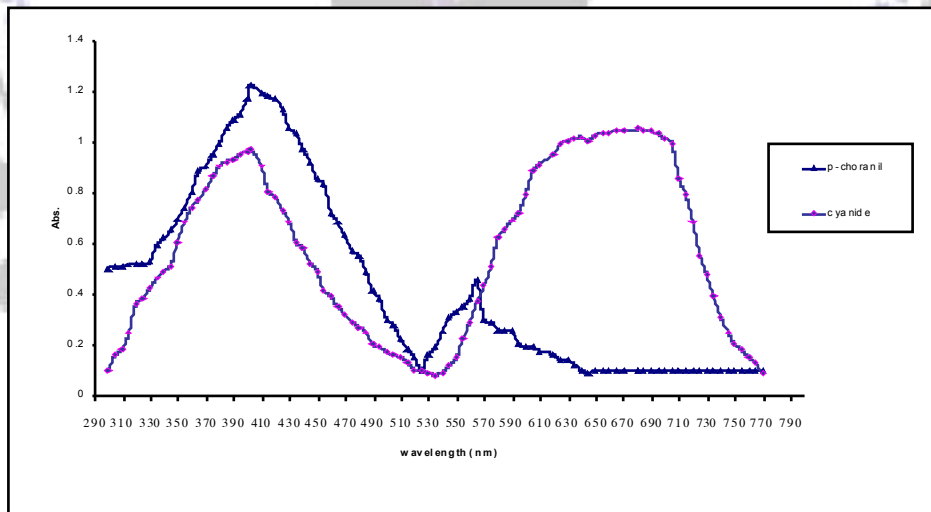
Donor	$\lambda$ max(nm)	$E_{CT}$ (ev)	$I_p$ (ev)	W (ev)
Sodium amide	670	1.86	7.854	4.624
Sodium azide	685	1.82	7.584	4.394
Sodium cyanide	680	1.83	7.594	4.394



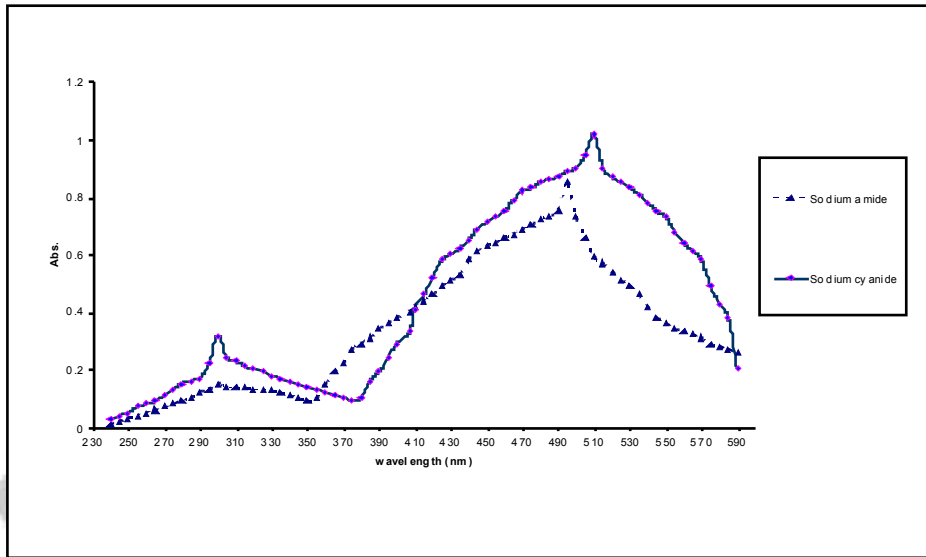
شكل ( 1 ) : حزم الامتصاص لمعدقات انتقل الشحنة لكل من بارا- كلورأنيل والصوديوم أمايد



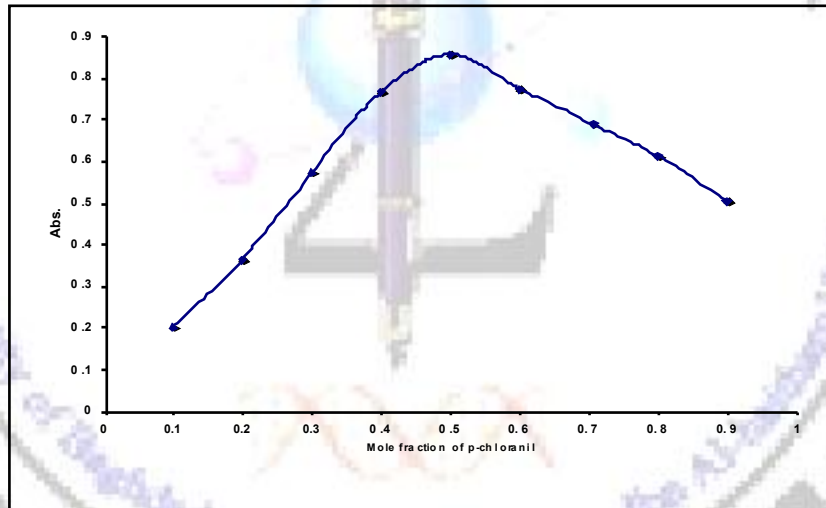
شكل ( 2 ) : حزم الامتصاص لمعدقات انتقل الشحنة لكل من بارا- كلورأنيل والصوديوم أزايد



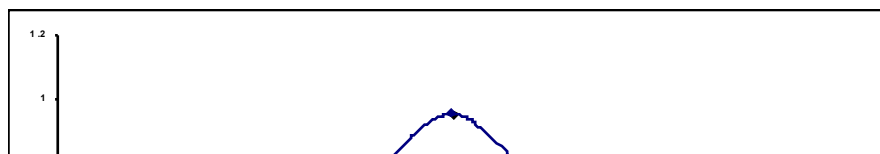
شكل ( 3 ) : حزم الامتصاص لمعدقات انتقل الشحنة لكل من بارا- كلورأنيل والصوديوم سيانيد



شكل (4): حزم الامتصاص للنواتج النهائية لبعض المعقدات المتكونة عندما يكون تركيز باراكلورأنل لكل من الصوديوم أمايد والصوديوم سيانيد ( $\text{dm}^{-3} \cdot \text{mole}$ ) مع  $0.1 (5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

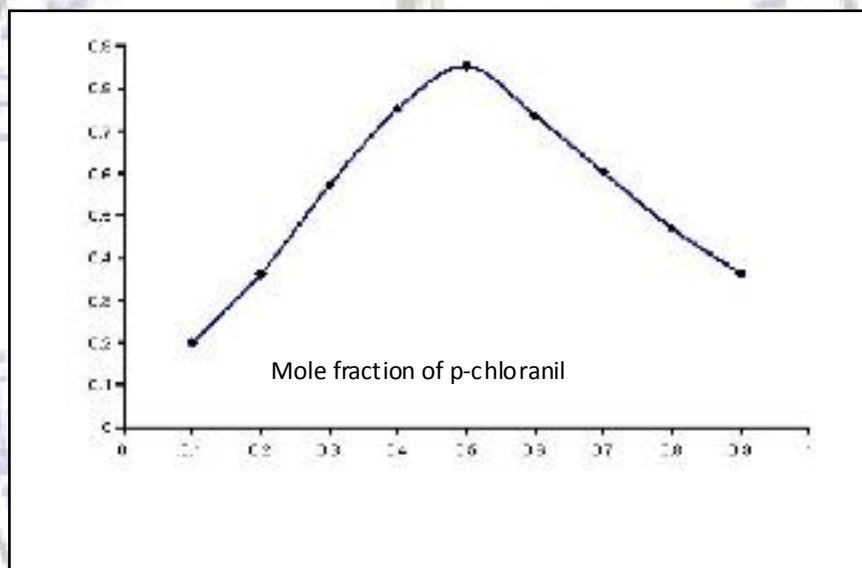


شكل (5): منحني النسبة المولية للمعقد المتكون من الباراكلورأنل مع الصوديوم أمايد





شكل ( 6 ) : منحنى النسبة المولية للمعقد المتكون من الباراكloranil مع الصوديوم آزاييد



شكل ( 7 ) : منحنى النسبة المولية للمعقد المتكون من باراكloranil مع الصوديوم سيانيد

## Spectrophotometric Study for Charge Transfer Complexes Between p- Chloranil with Anions of Amide, Azide and Cyanide

A.Sh. Al-Shara'

Department. of Food Science, College Of Agriculture ,University of Basrah

Received in : 25 April 2011 Accepted in : 20 September 2011

### Abstract

The complexes of para-chloranil as electron acceptor and the anions of amide, azide and cyanide as electron donors in aqueous ethanol as a solvent, were studied spectrophotometrically .

The reactions lead to the formation of charge transfer complexes. The CT complexes were stable in excess acceptor concentration, while they were underwent another transformations in excess donors concentrations.

Stoichiometries were determined, the molecular ratio was determined by continuous variation method (Job method) and is was 1:1 (donor: acceptor).

The maximum wavelength ( $\lambda$  max.), the energy ( $h\nu_{CT}$ ), ionization potential ( $I_p$ ) and activation energy ( $w$ ) of excited state for the charge transfer complexes were calculated, presented and discussed.

**Key words :** Charge transfer Complexes, p- Chloranil, sodium Azide, sodium Amide , sodium Cyanide

