

التحليل التركيبي لمركبات الفورمازان الحلقية وغير الحلقية وبعض متراكباتها باستخدام نظرية المدارات الجزئية

إعداد

فاتن عبدالمحسن عبدالله الجفري
ماجستير في العلوم - كيمياء
تخصص كيمياء فيزيائية - كيمياء الكم

بحث مقدم لنيل درجة الدكتوراه في فلسفة العلوم
(كيمياء فيزيائية)

إشراف

أ.د. عادل احمد محمد
أستاذ مشارك بالكيمياء الفيزيائية
بجامعة أم القرى سابقا
جامعة حلوان حاليا

كلية العلوم للبنات
جامعة الملك عبد العزيز
جدة - المملكة العربية السعودية
ربيع أول 1432هـ - فبراير 2011م

**Structure conformation analysis of cyclic and
acyclic formazans and some of their complexes
using molecular orbital theory**

By

Faten Abdul Mohsen Al-jiffrey

**A thesis submitted for the requirements of the degree
of Doctor of Philosophy (physical chemistry)**

Supervised By

Prof. Dr. Adel A. Mohamed

**FACULTY OF SCIENCE FOR GIRLS
KING ABDULAZIZ UNIVERSITY
JEDDAH – SAUDI ARABIA
24-3-1432H – 27-2-2011G**

قائمة المحتويات

TABLE OF CONTENTS

الصفحة	الموضوع
	نموذج إجازة الرسالة
	الإهداء
أ	شكر و تقدير
ب	المستخلص
د	قائمة المحتويات
ح	قائمة الأشكال
ك	قائمة الجداول
ر	قائمة الرموز والمصطلحات
1	الفصل الأول : المقدمة
6	الفصل الثاني : الدراسات السابقة
6	1.2. تطبيقات مركبات الفورمازان
7	2.2. تحضير مركبات الفورمازان
8	3.2. الخواص الطيفية للفورمازانات
8	1.3.2. طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
11	2.3.2. طيف الرنين النووي المغناطيسي
13	3.3.2. طيف الأشعة تحت الحمراء
15	4.3.2. الأشعة السينية المفرقة
16	4.2. متراكبات الفورمازان
17	5.2. الدراسات النظرية
19	الفصل الثالث : الأساس النظري
19	1.3. الأساس النظري
20	2.3. الحسابات التقريبية
21	3.3. الحسابات الدقيقة (لا تقريبية)
21	4.3. طريقة المجال ذاتي التناسق للجزيئات عديدة الذرات
22	5.3. الأفلاك الجزيئية
24	6.3. قاعدة المجموعة
25	7.3. الحد الأدنى لقاعدة المجموعة
25	8.3. قاعدة مجموعة زيتا المزدوجة
26	9.3. قاعدة المجموعة منفصمة التكافؤ
26	10.3. قاعدة مجموعة زيتا المزدوجة + دوال الاستقطاب
26	11.3. دوال جاوسين المنضغطة
27	STO-NG
27	2.11.3. قاعدة المجموعة 6-31G

27	3.11.3. قاعدة المجموعة 6-31G*
28	4.11.3. قاعدة المجموعة 6-31G**
28	12.3. نظرية الاضطراب لمولر يلمست
30	13.3. نظرية دالة الكثافة
30	1.13.3. نواحي النظرية
34	3. 14. الطرق الحسابية

الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

36	1.4. مركب الفورمازان الأساسي
37	1.1.4. الطاقة والثبات النسبي
37	2.1.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
40	3.1.4. تأثير المذيب
49	4.1.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
53	5.1.4. جهد التأين
54	2.4. تأثير المستبدلات
56	1.2.4. مركب 3-ميثيل فورمازان
56	1.1.2.4. الطاقة والثبات النسبي
56	2.1.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
57	3.1.2.4. تأثير المذيب
64	4.1.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
66	5.1.2.4. جهد التأين
68	2.2.4. مركب 3-سيانو فورمازان
70	1.2.2.4. الطاقة والثبات النسبي
70	2.2.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
70	3.2.2.4. تأثير المذيب
76	4.2.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
79	5.2.2.4. جهد التأين
81	3.2.4. مركب 3-ايثيل فورمازان
83	1.3.2.4. الطاقة والثبات النسبي
83	2.3.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
88	3.3.2.4. تأثير المذيب
91	4.3.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
93	5.3.2.4. جهد التأين
95	4.2.4. مركب 3-بيوتانيل فورمازان
97	1.4.2.4. الطاقة والثبات النسبي
97	2.4.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
102	3.4.2.4. تأثير المذيب
103	4.4.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
108	5.4.2.4. جهد التأين
109	

111	5.2.4. مركب 5,1-ثنائي ميثايل فورمازان
111	1.5.2.4. الطاقة والثبات النسبي
116	2.5.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
117	3.5.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
119	4.5.2.4. جهد التأين
121	6.2.4. مركب 3-سيانو-5,1-ميثايل فورمازان
121	1.6.2.4. الطاقة والثبات النسبي
124	2.6.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
126	3.6.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
128	4.6.2.4. جهد التأين
130	7.2.4. مركب 3-فينيل فورمازان
130	1.7.2.4. الطاقة والثبات النسبي
135	2.7.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
138	3.7.2.4. تأثير المذيب
140	4.7.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
142	5.7.2.4. جهد التأين
144	8.2.4. مركب 5,1-ثنائي فينيل فورمازان
144	1.8.2.4. الطاقة والثبات النسبي
144	2.8.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
150	3.8.2.4. تأثير المذيب
153	4.8.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
156	5.8.2.4. جهد التأين
158	9.2.4. مركب 3-سيانو-5,1-ثنائي فينيل فورمازان
158	1.9.2.4. الطاقة والثبات النسبي
158	2.9.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
165	3.9.2.4. تأثير المذيب
168	4.9.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
169	5.9.2.4. جهد التأين
171	10.2.4. مركب 5,1-ثنائي فينيل-3-ميثايل فورمازان
171	1.10.2.4. الطاقة والثبات النسبي
171	2.10.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
178	3.10.2.4. تأثير المذيب
181	4.10.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
182	5.10.2.4. جهد التأين
185	11.2.4. مركب 5,1-ثنائي فينيل-3-ميثايل فورمازان
185	1.11.2.4. الطاقة والثبات النسبي
185	2.11.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
188	3.11.2.4. تأثير المذيب
191	4.11.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة

193	5.11.2.4. جهد التأين
196	12.2.4. مركب 5,1-ثنائي فينيل-3-بيوتائل فورمازان
196	1.12.2.4. الطاقة والثبات النسبي
196	2.12.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
199	3.12.2.4. تأثير المذيب
203	4.12.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
204	5.12.2.4. جهد التأين
206	13.2.4. مركب 5,3,1-ثلاثي فينيل فورمازان
206	1.13.2.4. الطاقة والثبات النسبي
206	2.13.2.4. الدراسة الديناميكية الحرارية لعملية التشكل
212	3.13.2.4. تأثير المذيب
215	4.13.2.4. الشكل الفراغي وصفات الحالة المستقرة
220	5.13.2.4. جهد التأين
222	3.4. الفورمازانات التاجية
224	1.3.4. الفورمازانات التاجية المحتوية على oligo-oxyethylene unit
224	1.1.3.4. مركب CF1H
231	2.1.3.4. مركب CF1CN
234	3.1.3.4. مركب CF1Me
237	4.1.3.4. مركب CF1ph
241	5.1.3.4. جهد التأين للفورمازانات التاجية المحتوية على oligo-oxyethylene unit
242	2.3.4. الفورمازانات التاجية المحتوية على oligo-oxypropylene unit
242	1.2.3.4. مركب CF2H
248	2.2.3.4. مركب CF2CN
251	3.2.3.4. مركب CF2Me
255	4.2.3.4. مركب CF2ph
257	5.2.3.4. جهد التأين للفورمازانات المحتوية على oligo-oxypropylene unit
259	4.4. متراكبات الفورمازانات التاجية M.CF1R
259	1.4.4. متراكبات الليثيوم Li.CF1R
265	2.4.4. متراكبات النحاس [Cu.CF1R] ⁺
271	3.4.4. متراكبات البوتاسيوم K.CF1R
278	5.4. متراكبات الفورمازانات التاجية M.CF2R
278	1.5.4. متراكبات الليثيوم Li.CF2R
284	2.5.4. متراكبات النحاس [Cu.CF2R] ⁺
290	3.5.4. متراكبات البوتاسيوم K.CF2R
297	المراجع الملخص

المستخلص

تعتبر مركبات الفورمازان الحلقية التاجية وغير الحلقية من المركبات التي لها نشاط و أهمية كيميائية و طبية و صناعية كبيرة . فمن الناحية الطبية فإنها تستخدم في تقدير تأثير الأدوية المضادة للسرطان وتحديد نشاط الخلايا في الأورام الخبيثة وأيضا في زيادة حيوية الجسم . من الناحية التركيبية تحتوي هذه المركبات على روابط من النوع باي π مما يجعلها ذات ألوان تقع في المدى من اللون الأحمر الفاتح إلى اللون الأحمر البنفسجي . وهذا يعزى إلى الانتقال الإلكتروني $\pi-\pi^*$ وبالتالي فهي تستخدم في الصناعة كصبغات dyes . تستخدم أصباغ مترابكات الفورمازان بشكل واسع في صناعة المنسوجات shades لكونها تتمتع بمستوى ثبات عالي ضد الضوء والرطوبة . أما من الناحية الكيميائية فهي تعتبر ليجندات ligands قوية إذ أنها ذات خاصية انتقائية عالية high selectivity للايونات نظرا لوجود التجويفات holes في تركيبها . ومركبات الفورمازان التاجية ذات مجال تطبيقي واسع المدى في عملية استخلاص المعادن وتقديرها وهذا يعتمد في حد ذاته على قابليتها لتكوين مترابكات مع الكاتيونات المختلفة . ولكون الأبحاث والدراسات النظرية التي أجريت على هذه المركبات ومترابكاتها محدودة برزت فكرة إلقاء الضوء أكثر على هذا النوع من المركبات ليتم دراستها نظريا في غضون تحقيق الأهداف المطروحة لدراسة هذا الموضوع بالإضافة إلى الجانب التطبيقي الهام لهذه المركبات في المجالات المتعددة . ويهدف البحث إلي دراسة ظاهرة photochromism وكذلك عملية التشكل isomerization لمركبات الفورمازان وما هي العوامل المؤثرة على تلك الخواص للفورمازانات مثل حجم ونوع ومكان المستبدلات وأيضا تأثير قطبية المذيب وذلك من خلال دراسة الأشكال التركيبية المختلفة لمركبات الفورمازان المفتوحة وإيجاد خواص الحالة الأرضية لهذه المركبات . وكذلك دراسة تأثير حجم التجويف والمستبدلات على الشكل التركيبي للفورمازانات التاجية وإيجاد خواص الحالة الأرضية لهذه الفورمازانات . وأخيرا سوف ندرس قابلية وانتقائية مركبات الفورمازان الحلقية لتكوين مترابكات مختلفة ومتنوعة مع الفلزات والعوامل المؤثرة على ذلك .

Abstract

Formazans are the compounds which contain the azohydrazone system of conjugated double bonds. Initial applications of these compounds included the dye industry and histochemistry, where their ease of oxidation to the corresponding tetrazolium salt accompanied by distinctive color changes was invaluable in cell staining. Formazans are, also of interest because of their importance in analytical chemistry, biology, agriculture and industry as well as complexing. They are also used in the determination of the effects of anti cancer drugs and determine the activity of tumor cells. Formazans are both tautomeric and conformationally labile and can exist as chelate; syn,s-cis, semi-open; syn,s-trans and open forms; anti,s-cis, anti,s-trans isomers. Formazans are colored compounds due to the π - π^* transitions. The study of the structure, tautomeric, and photochromic isomers of formazans is important. In recent years crown formazans have been much studied due to their interesting chelate structures which can be utilized as ion selective electrodes due to the presence of holes in their structures. The applications of crown formazans in selective metal extraction and determination depend mainly on their ability to form complexes with metal cations. The cavity size of crown formazans as well as substituents on the macrocyclic ring play an important role in their complexing abilities and should then affect on the stability of their metal complexes. It is important to pinpoint and understand essential phenomena and applications of open and crown-formazans and the factors controlling them. For these reasons, this thesis was suggested aiming to;

- 1 - Study the photochromism and isomerization of the formazans.
- 2- Investigate the various factors influencing the photochromic properties of formazans, such as size, type and position of substituents as well as the solvent polarity.
- 3- Give details of the ground state properties of formazans.
- 4- Study the conformational behavior of macrocyclic formazans as well as the ground state properties of macrocyclic formazans.
- 5- Explore the effect of cavity size and substituents on the conformation of crown formazans.
- 6- Account for the chelation and metal complexing power and selectivity of the crown formazans.

Summary

Formazans are the compounds which contain the azohydrazone system of conjugated double bonds. Initial applications of these compounds included the dye industry and histochemistry, where their ease of oxidation to the corresponding tetrazolium salt accompanied by distinctive color changes was invaluable in cell staining. Formazans are of interest because of their importance in analytical chemistry, biology, agriculture and industry as well as complexing. They are also used in the determination of the effects of anti cancer drugs and determine the activity of tumor cells. Formazans are both tautomeric and conformationally labile and can exist as chelate syn,s-cis, semi-open syn,s-trans and open forms anti,s-cis, anti,s-trans isomers. Formazans are colored compounds due to the π - π^* transitions. The study of the structure, tautomeric, and photochromic isomers of formazans is important .

In recent years crown formazans have been much studied due to their interesting chelate structures which can be utilized as ion selective electrodes due to the presence of holes in their structures. The applications of crown formazans in selective metal extraction and determination depend mainly on their ability to form complexes with metal cations. The cavity size of crown formazans as well as substituents on the macrocyclic ring play an important role in their complexing abilities and should then effect on the stability of their metal complexes .

It is important to pinpoint and understand essential phenomena and applications of open and crown-formazans and the factors controlling them. For these reasons, this thesis was suggested aiming to ;

1 - Study the photochromism and isomerization of the formazans .

- 2- Investigate the various factors influencing the photochromic properties of formazans , such as size, type and position of substituents as well as the solvent polarity .
- 3- Give details of the ground state properties of formazans .
- 4- Study the conformational behavior of macrocyclic formazans as well as the ground state properties macrocyclic formazans .
- 5- Explore the effect of cavity size and substituents on the conformation of crown formazans .
- 6- Account for the chelation and metal complexing power and selectivity of the crown formazans .

The geometrical parameters of the compounds under study were calculated using AM1 method as the first step, then we used the different levels of calculations: RHF, MP2 and DFT levels with the basis sets 6-31+G* and 6-311++G**. The relative stabilities of the different isomers of these compounds were studied of in order to explain and understand the origin of their photochromism phenomena. The relative stabilities of the different formazan isomers and the various factors concerning these stabilities were studied using different levels. Then, the effect of the substituents and solvents on the electronic structure and the ground state properties was also studied. Consequently, it is of interest to study the tautomerism of the studied formazans at B3LYP/6-31+G* level .

The possibility of interconversion between the different isomers of formazans and their thermodynamic parameters was calculated using the B3LYP/6-31+G* level . The conversion processes between different isomers pass through transition states , which were located at the same level . Also, the influence of substituent position on the isomerization process was investigated . Using the optimized geometry, the ionization potentials , HOMO and LUMO energies and the energy gap of the different isomers of the studied formazans were calculated at the

B3LYP/6-31+G* level . The examination of the NMR and IR data of phenyl formazans proved its existence in tautomeric forms . The formation of an intrahydrogen bond between the lone pair on -N=N- and the hydrogen of NH causes the tautomerism .

By using PCM model , the solvent effects (water or methanol) on the electronic structure , stabilities and dipole moment values of the different forms of formazans and their transition states were studied .

The conformational structure of some crown formazans were studied using the B3LYP/6-31G* level . The effect of the size of the macrocycle and type of the substituents attached of the carbon atom formazyl on the chemical properties of crown formazans were also considered . The ability of crown formazans to formation complexes with metal cations was also examined . All structures of the studied formazans and their complexes were drawn by Ortep3 program .

Molecular orbital calculations proved that , in the gas phase , the parent formazan **HF** exists predominantly as syn,s-trans **HF_{st}** and syn,s-cis **HF_{sc}** forms , while the anti,s-trans **HF_{at}** isomer exists in a minor contribution , which was attributed to the formation of intrahydrogen bonds . The activation energies for interconversions between these isomers were calculated.

The effect of bulkiness , type and position of the substituents on the formazan isomerisation was also considered . It was found that the main factor contributing to the isomer stability is the size of the substituent attached to the C-atom of the formazan moiety . The stability trend of formazan isomers is mainly affected by the substituent size in position 3 . As the size of the substituent increases the contribution of the chelating , syn,s-cis , structure predominates . Comparing between **HF** , **DPF** and **3PF** compounds indicated that the substitution of phenyl group in position 3 stabilized the syn,s-cis isomer while the presence of the two

phenyl groups connecting to the terminal N-atoms has negligible effect . The increase of negativity of the calculated ΔG values proves the importance of substituent size in position three for determination of the conformation of formazan . The B3LYP/6-31+G* level proved that in the gas or solvents phases , the 1,3,5-triphenyl formazan **TPF** exists predominantly as syn,s-cis **TPF_{sc}** which is in good agreement with the available experiment data .

In water and methanol solvents , all the studied compounds become more stable because of their higher dipole moment values . On the other hand , in water or methanol , the main species of **HF** is the anti,s-trans **HF_{at}** and the process is accompanied by a decrease in the activation energy values .

In an other part , the conformational structures of crown formazans as well as their ground state properties were studied . Two conformers were located for the crown formazans ; E,Z,Z and E,E,Z . The first one is more stable . Comparing between **DPF** and crown formazan **CF1H** compounds indicates that the different bond lengths and angles of the formazan moiety are not appreciably affected by the presence of ether linkage . The dipole moment of the **CF1H** is higher than that of **DPF** , which was explained by the dipole vectors of the different moieties of the system are of the same direction . On the other hand , the calculated ionization potential of **CF1H** is 5.33eV which is lower than that of **DPF** (5.78eV) i.e. the HOMO of **CF1H** is destabilized by 0.45eV . The same trend was also found for the LUMO of **CF1H** . Therefore , the energy gap of **CF1H** is equal to that of **DPF** .

Two factors were expected to influence the stability and chemical properties of crown formazans ; cavity size and the substitutions . The geometry of the formazan moiety as well as its bonds with the phenyl groups does not affect by the size of the macrocycle . Increasing the size

of the macrocycle decreases the ionization potential and energy gap values of crown formazan . The presence of the substituents Me and phenyl groups on the meso carbon atom does not significantly affect the structural parameters of the formazyl moiety except of elongation of C-N bond while in the presence of the -CN group elongates the two C-N formazyl bonds and shortens the N-N bonds .

Two factors are expected to affect on the complexation ability of the crown formazans and the conformations of the resulted complexes : the substitution on the meso carbon atom and the cavity size . In the case of **Li.CF1H** complex , the geometrical parameters of the anion do not much affected by the presence of the metal ion and the diameter of the free **CF1H** cavity is longer than that of the **Li.CF1H** complex , indicating its inflexibility . The dihedral angle of the Li^+ ion is small , therefore , to some extent , this is an external binding of the Li^+ ion implying that its size is not completely fit the cavity size of the **CF1H** ligand .

The increase of cavity size in crown formazan has no effect on bond lengths and angles of the resulting complex while the chelating bonds shorten and the cavity size fits the Li^+ ion . In the same time , the binding energy and relative stability of these complexes increased with increase of the cavity size . The substituent on the meso position has a minor effect on the structure and stability complexation .

(لا يوجد ملخص عربي-لا توجد خاتمه)