

## سنتز و شناسایی رنگدانه های جدید آزو مس (II) و روی (II)

حسن حدادزاده\*<sup>+</sup>

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

علیرضا رضوانی

زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۹۸۱۳۵-۲۷۴

**چکیده:** در این تحقیق، سنتز دو رنگدانه جدید آزو مس (II) و روی (II) با فرمول  $[Cu(azodicyd)]_n$  و  $[Zn(azodicyd)]_n$  گزارش شده که در آن لیگاند پل ساز  $=azodicyd$  دی آنیون ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) است. در ابتدا، لیگاند خنثی ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) ( $AzodicydH_2$ ) از ترکیب ۴ و ۴' - آزودی آنیلین به کمک واکنش سولفورزدایی از مشتق تیو اوره آن با بازده بالا تولید شد. رنگدانه های آزو مس (II) و روی (II) از واکنش نمک استات آنها با ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) خنثی ( $AzodicydH_2$ ) در حلال آب- استون و در مجاورت تری اتیل آمین (TEA) سنتز شدند. وجود یک نوار جذبی شدید و تیز برای فرکانس ارتعاشی سیانامید ( $N=C=N$ ) در این رنگدانه ها نشان می دهد که هر دو عامل سیانامیدی متصل به حلقه های فنیل در حالت جامد با هم یکسان هستند. طیف الکترونی لیگاند آزودی (فنیل سیانامید) در DMF یک نوار جذبی قوی در ناحیه مرئی را نشان می دهد. این نوار مربوط به انتقال بار درون لیگاند (ILCT) از گروه سیانامید (NCN) به گروه آزو ( $-N=N-$ ) است. این انتقال (ILCT) در رنگدانه های آزو مس (II) و روی (II) نیز مشاهده می شود. همچنین یک انتقال بار از نوع LMCT در ناحیه مرئی در طیف الکترونی رنگدانه آزو مس (II) مشاهده می شود. این رنگدانه های آزو فلز دار شده می توانند به عنوان ماده رنگی با انواع پلیمرهای متداول مانند PE، PVC، PP، مخلوط و اکسترود شوند، بدون آن که تحت تجزیه حرارتی قرار گیرند. نتیجه های تجزیه حرارتی TGA/DSC نشان می دهد که رنگدانه های آزو مس (II) و روی (II) به ترتیب در ۲۳۰ و ۲۷۵ درجه سانتی گراد تجزیه می شوند. همچنین آزمایش های متفاوت نشان می دهند که این رنگدانه ها در انواع محیط های اسیدی، قلیایی، اکسنده و کاهنده پایدار هستند.

**واژه های کلیدی:** رنگدانه آزو، فنیل سیانامید، تیو اوره، انتقال بار، تجزیه حرارتی.

**KEY WORDS:** Azo pigment, Phenylcyanamide, Thiourea, Charge transfer, Thermal analysis.

### مقدمه

به طور کلی، ترکیب های آزو را می توان به وسیله جفت کردن نمک های دی آزونیم، کاهش مشتقات نیتروژن دار آروماتیک در محیط قلیایی، کاهش ترکیب های نیتروژن دار به وسیله

مواد رنگ زای آزو، یکی از مهم ترین گروه رنگ های سنتزی به شمار می روند. در این نوع مواد، حلقه های آروماتیک به وسیله گروه رنگ ساز آزو ( $-N=N-$ ) به یکدیگر متصل شده اند [۱-۵].

\*E-mail: hadad@cc.iut.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

### مواد شیمیایی

۴ و ۴' - آزو دی آنیلین از شرکت کداک آمریکا و آمونیم تیوسیانات، بنزوئیل کلرید، تری اتیل آمین، استیک اسید، سرب (II) استات، روی (II) استات و مس (II) استات از شرکت مرک آلمان تهیه شد. پلیمرهای پلی اتیلن (PE)، پلی پروپیلن (PP) و پلی وینیل کلرید (PVC) از پتروشیمی اراک تهیه شد.

### سنتز لیگاند پل ساز ۴، ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) (azodicyd H<sub>2</sub>)

#### تهیه مشتق تیو اوره

در یک بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی لیتری که مجهز به مبرد رفلاکس، همزن مغناطیسی و قیف چکاننده است، ۱٫۵۴ گرم (۲۰ mmol) آمونیم تیوسیانات را در ۱۰۰ میلی لیتر استون حل کرده و بالن محتوی محلول در حالی که به وسیله همزن مغناطیسی به هم می خورد، رفلاکس می شود. سپس به این محلول در حال رفلاکس، به وسیله قیف چکاننده ۲٫۳۵ میلی لیتر (۲۰ mmol) بنزوئیل کلرید که در ۱۰۰ میلی لیتر استون حل شده، قطره قطره اضافه می شود. رسوب سفید رنگ آمونیم کلرید به سرعت تشکیل می شود. بعد از این که تمام بنزوئیل کلرید به بالن اضافه شد، مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس می شود. سپس ۲٫۲۱ گرم (۱۰ mmol) ۴ و ۴' - آزودی آنیلین را در که در ۱۰۰ میلی لیتر استون جوشان حل شده است، قطره قطره به مخلوط واکنش افزوده می شود. آنگاه مخلوط واکنش به مدت یک ساعت رفلاکس می شود. در این حالت، رنگ محلول از زرد به قهوه ای پر رنگ تبدیل می شود. سپس مخلوط واکنش به آرامی به یک بشر حاوی ۲۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر که به شدت به هم می خورد، اضافه می شود. رسوب قهوه ای رنگی در آب تشکیل می شود. این رسوب با قیف بوخزر صاف شده و با ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شستشو داده می شود و رسوب قهوه ای رنگ به دست آمده در هوا خشک می شود و بازده فراورده ۹۵ درصد است. این رسوب قهوه ای مشتق تیو اوره است ( شکل ۱).

### سنتز لیگاند ۴، ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) (azodicyd H<sub>2</sub>) از مشتق تیو اوره

مشتق تیو اوره حاصل از مرحله قبل، به ۳۰۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۲ مولار در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد اضافه

LiAlH<sub>4</sub>، اکسایش برخی آمین های نوع اول به وسیله یک اکسند قوی، تراکم هیدرازین ها و کینون ها و یا جفت کردن اکسایشی تهیه کرد. انواع رنگدانه های آزو عبارتند از: مونو آزو، دی آزو و پلی آزو. رنگدانه های آزو کاربردهای زیادی دارند. از این ترکیب ها برای تهیه پودرهای پوشش دهنده سطوح، رنگ کردن ظروف پلاستیک، ساخت گیرنده های نوری برای تهیه انواع هولوگرام و پیل های خورشیدی، تولید جوهرهای چاپ و ساخت رنگ های مورد استفاده در صنایع غذایی و دارویی استفاده می شود. برخی از مواد رنگزای آزو مانند انواع مشتقات آزو استانیلید دارای فعالیت ضدباکتری هستند [۶ - ۱۵].

رنگدانه های آزو، گاهی به صورت کمپلکس های فلزی نیز تهیه می شوند که به آنها رنگدانه های آزو فلزدار گویند [۱۶ و ۱۷]. امروزه این نوع رنگدانه ها بسیار مورد توجه قرار گرفته اند، زیرا افزون بر این که دارای مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا هستند، دارای رنگ های متنوع بوده و خواص منحصر به فردی نیز دارند. به عنوان مثال، رنگدانه های مونو آزو فلزدار دارای شدت رنگ بالا بوده و در برابر نور بسیار مقاومند [۱۸ و ۱۹].

در این پژوهش، برای نخستین بار دو رنگدانه جدید آزو فلزدار با فرمول  $[Zn(azodicyd)]_n$  و  $[Cu(azodicyd)]_n$  = azodicyd) دی آنیون ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید)) سنتز شده است. این رنگدانه ها دارای ویژگی های بسیار جالبی مانند پایداری حرارتی و پایداری در محیط های شیمیایی متفاوت هستند. از این رنگدانه ها برای رنگ کردن پلیمرهای PE، PP و PVC استفاده شد که نتیجه های بسیار خوبی به دست آمد.

### بخش تجربی

#### دستگاه ها

طیف IR به وسیله دستگاه SHIMADZU مدل ۴۶۰ و طیف الکترونی به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر JASCO مدل ۷۸۵۰ ثبت شد. طیف های <sup>1</sup>H NMR به وسیله دستگاه AVANCE ۵۰۰ - BRUKERDRX و همچنین تجزیه حرارتی TGA/DSC RHEOMETRIC SCIENTIFIC دستگاه به وسیله STA - ۱۵۰۰ مدل XRD رنگدانه ها به وسیله دستگاه BRUKER مدل DA AVANCE تهیه شد. برای مخلوط کردن پلیمر و رنگدانه های آزو، از دستگاه اکسترودر آزمایشگاهی (ساخت ایران) استفاده شد.

می‌شود. بعد از گذشت دو روز بلورهای بسیار ریز زرد رنگی تشکیل می‌شود. بلورها به وسیله‌ی فریت UF صاف شده و در هوا خشک می‌شود. این فراورده، رنگدانه زرد آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) است (شکل ۳) و بازده فراورده ۹۱ درصد است.

### سنتز رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) مس (II)

روش سنتز این رنگدانه مشابه سنتز رنگدانه قبلی است. با این تفاوت که از ۵ mmol نمک مس (II) استات استفاده شده است. فراورده‌ی به دست آمده رنگدانه قهوه ای آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) است (شکل ۴). بازده فراورده ۹۳ درصد است.

### اندازه گیری جرم مولکولی رنگدانه ها

این رنگدانه های آزو سنتز شده به صورت زنجیر های پلیمری شامل لیگاند پل ساز و یون فلز بوده و از نظر بار الکتریکی خنثی هستند (شکل های ۳ و ۴) در نتیجه، حلالیت بسیار ناچیزی در انواع حلال های آلی و آب دارند. در این موردها برای اندازه گیری جرم مولکولی، فقط از روش پراکندگی نور می توان استفاده کرد. اما اندازه گیری جرم مولکولی این رنگدانه ها با این روش در ایران امکان پذیر نیست.

### اکسترو کردن چند پلیمر متداول با رنگدانه های آزو سنتز شده

به منظور بررسی امکان رنگ کردن پلیمرهای متداول مانند پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی وینیل کلرید با رنگدانه های آزو سنتز شده، از عملیات اکسترو کردن استفاده شد. برای انجام این کار، در هر مرحله یک کیلوگرم از پلیمر مورد نظر با یک گرم رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) و یا آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) اکسترو و مفتول های بلندی به قطر ۶ میلی متر تهیه شد. مفتول ها پس از سرد شدن به طول های دلخواه برش داده شد. پلیمرهای رنگ شده با رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) تولید مفتول هایی به رنگ زرد و پلیمرهای رنگ شده با رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) تولید مفتول هایی به رنگ قهوه ای کردند.

### آزمایش های بررسی ویژگی های رنگدانه های آزو و پلیمرهای

#### رنگ شده با آن ها

#### مقاومت شیمیایی

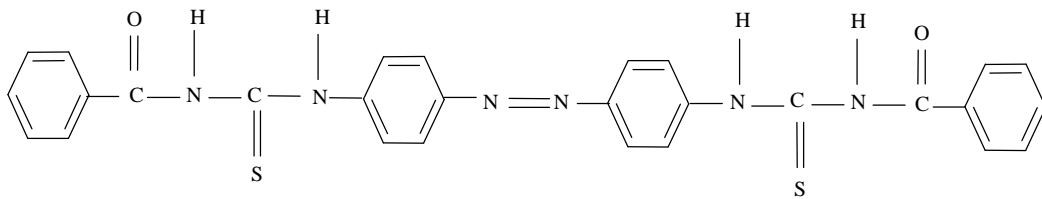
۰/۵ گرم از هر یک از رنگدانه های آزو زرد و قهوه ای به دو لوله آزمایش محتوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریدریک اسید

شده و محلول برای ۵ دقیقه در این دما نگهداری می شود. سپس دمای محلول تا ۶۰ درجه سانتی گراد کاهش داده می شود. آنگاه به آن ۷/۵۹ گرم (۲۰ mmol) سرب (II) استات که در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر حل شده، کم کم اضافه می شود. سپس به مدت ۱۵ دقیقه این مخلوط در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به هم زده می شود، تا رسوب سیاه سرب (II) سولفید (PbS) تشکیل شود. رسوب سرب (II) سولفید با قیف بوختر جدا می شود و محلول قرمز رنگ زیر صافی در حمام یخ و نمک سرد می شود. آنگاه به آن ۲۵ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال اضافه می شود. در نتیجه، رسوب سبز رنگی به سرعت تشکیل می شود که با قیف بوختر جدا شده و با ۱۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر سرد شستشو داده می شود. سپس رسوب در هوا خشک شده و فراورده خام به دست آمده لیگاند ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) است.

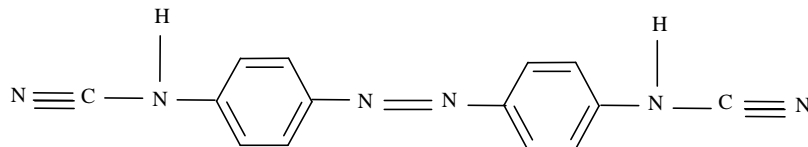
برای خالص سازی فراورده، آن را در ۲۰۰ میلی لیتر استون جوشان، در حالی که به وسیله همزن مغناطیسی به هم می خورد، حل کرده و سپس محلول جوشان به سرعت به وسیله قیف فریت UF (فوق ریز) صاف می شود. مقدار کمی ناخالصی نامحلول سبز رنگ روی صافی باقی می ماند. محلول قرمز رنگ زیر صافی در دمای اتاق به مدت دو روز نگهداری می شود تا بلورهای نارنجی رنگ فراورده ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) تشکیل شود. بازده فراورده ۷۸ درصد است. ساختار فراورده ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) در شکل ۲ مشاهده می شود. داده های  $^1\text{H NMR}$  فراورده در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای اتاق (داده ها بر حسب ppm): پیک دوتایی تیز (۴H) ۷/۱ ppm؛ پیک دوتایی تیز (۴H) ۷/۸ ppm؛ پیک پهن (۲H) ۱۰/۶ ppm. تجزیه عنصری برای فرمول  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_6$  با وزن مولکولی ۲۶۲/۲۸ گرم بر مول؛ مقدار تجربی (درصد): کربن، ۶۴/۷۱؛ هیدروژن، ۳/۸۷؛ نیتروژن، ۳۲/۳۴؛ مقدار محاسبه شده (درصد): کربن، ۶۴/۱۲؛ هیدروژن، ۳/۸۴؛ نیتروژن، ۳۲/۰۵.

### سنتز رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II)

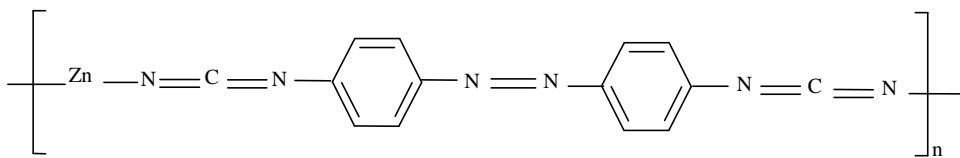
مقدار ۱/۳۱ گرم (۵ mmol) لیگاند پل ساز ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) را در ۱۵۰ میلی لیتر استون حل کرده، سپس در دمای ملایم (۴۰ درجه سانتی گراد) و در حال هم زدن، محلول محتوی ۰/۹۲ گرم (۵ mmol) روی (II) استات در ۴۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به آرامی به آن اضافه می شود. سپس ۳/۵ میلی لیتر تری اتیل آمین (TEA) به این محلول اضافه می شود و محلول به مدت ۳ دقیقه جوشانده شده و آنگاه در دمای اتاق نگهداری



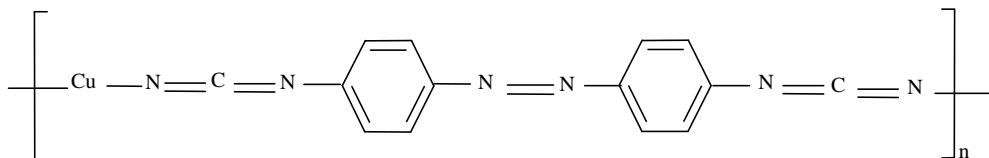
شکل ۱- مشتق تیو اوره.



شکل ۲- لیگاند پل ساز ۴، ۴'-آزودی (فنیل سیانامید) (azodicarbonyl diisocyanide).



شکل ۳- رنگدانه زرد آزودی (فنیل سیانامید) روی (II).

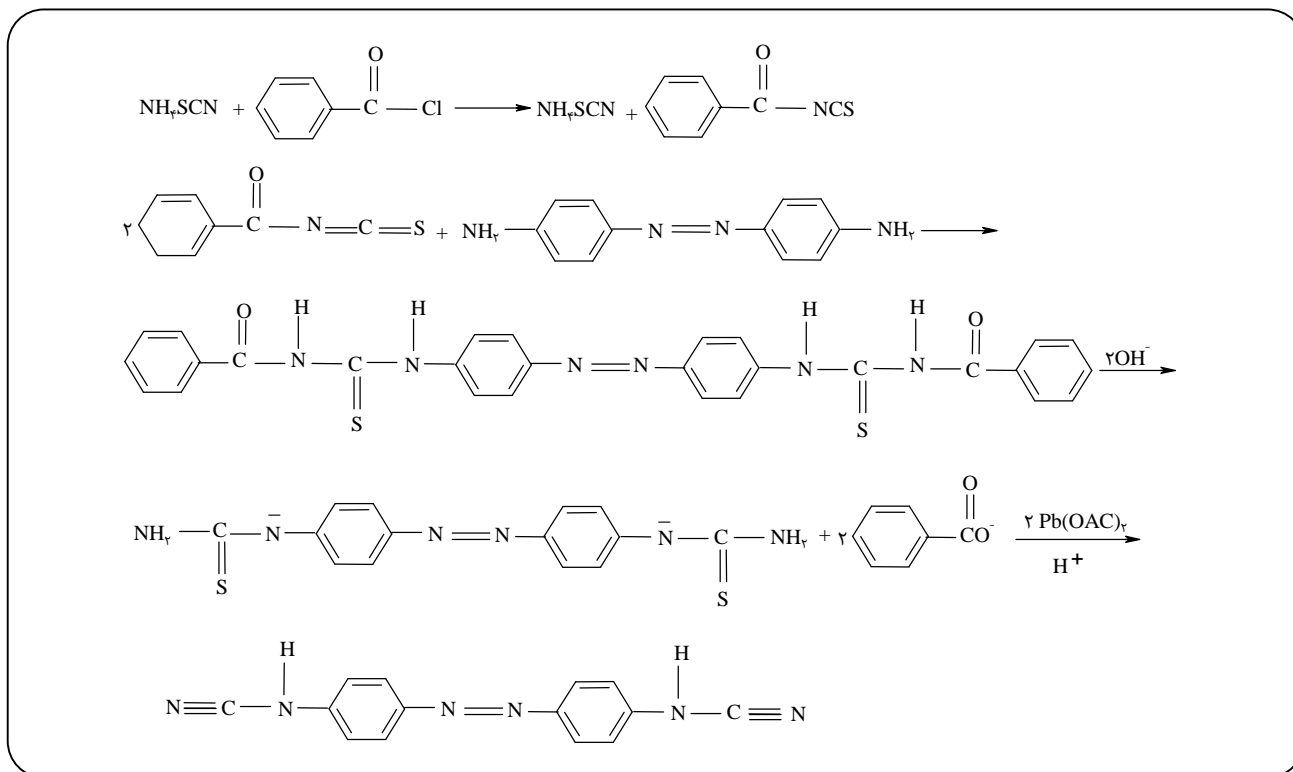


شکل ۴- رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) مس (II).

شاهد مقایسه شد. مشاهدات نشان داد که هیچ گونه تغییر رنگی در دیسک اول ایجاد نشده است و هر دو رنگدانه های آزو زرد و قهوه ای موجود در دیسک پلیمری در محیط اسیدی پایدارند. انجام آزمایش های مشابه روی رنگدانه های آزو سنتز شده و پلیمرهای رنگ شده با آنها در محلول های قلیایی ( محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار ) ، اکسنده (محلول اسیدی پتاسیم دی کرومات ۰/۱ مولار) و کاهنده ( هیدرازین مونو هیدرات ۹۸ درصد) نشان داد که این رنگدانه ها در تمام این محیط ها پایدارند و تغییر رنگ نمی دهند.

۰/۱ مولار اضافه و در لوله ها با درپوش بسته شد. لوله ها به مدت یک ماه در دمای آزمایشگاه نگهداری شد. مشاهدات نشان داد که هر دو رنگدانه در محیط اسیدی پایدارند و هیچ گونه تغییر رنگی در آنها ایجاد نمی شود.

دو دیسک یکسان به ضخامت ۲ میلی متر و قطر ۶ میلی متر از هر یک از پلیمرهای رنگ شده با رنگدانه های آزو زرد و قهوه ای برش داده شد و یکی از این دیسک ها به مدت یک ماه در ۲۰ میلی لیتر محلول هیدروکلریدریک اسید ۰/۱ مولار قرار گرفت و دیگری به عنوان شاهد نگهداری شد. آنگاه در هر مورد، دیسک اول با دیسک



شکل ۵ - مکانیسم سنتز لیگاند پل‌ساز ۴، ۴'-آزودی(فنیل سیانامید).

تری اتیل آمین (TEA) جدا کرد. از واکنش میان لیگاند پل‌ساز ۴ و ۴' - آزودی(فنیل سیانامید) با نمک‌های مس(II) و روی(II) در مجاورت باز ضعیف TEA می‌توان رنگدانه‌های آزو فلزدار تولید کرد. به طور معمول ترکیب‌های آزو دارای حلالیت بسیار اندکی در حلال‌های متفاوت هستند. بنابراین، هنگامی که ترکیب می‌دهد، زنجیرهای پلیمری به سرعت تشکیل می‌شوند که بسیار نامحلول‌اند و در محیط واکنش رسوب می‌کنند.

طیف IR مربوط به مشتق تیو اوره (ترکیب موجود در شکل ۱) یک پیک جذبی در  $1650 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد، که مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C=O) است. پیک جذبی دیگری که در  $1590 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، مربوط به گروه تیو کربونیل (C=S) است. ارتعاش کششی پیوندهای N-H در  $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. طیف IR لیگاند آزودی(فنیل سیانامید) خنثی یک نوار جذبی قوی در گستره  $2215 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که مربوط به فرکانس کششی گروه نیتریل (C≡N) است. اگر لیگاند آزودی(فنیل سیانامید) پروتون‌های آمینی خود را از دست داده و به آنیون تبدیل شود، به دلیل وجود رزونانس، مرتبه پیوند کربن - نیتروژن از

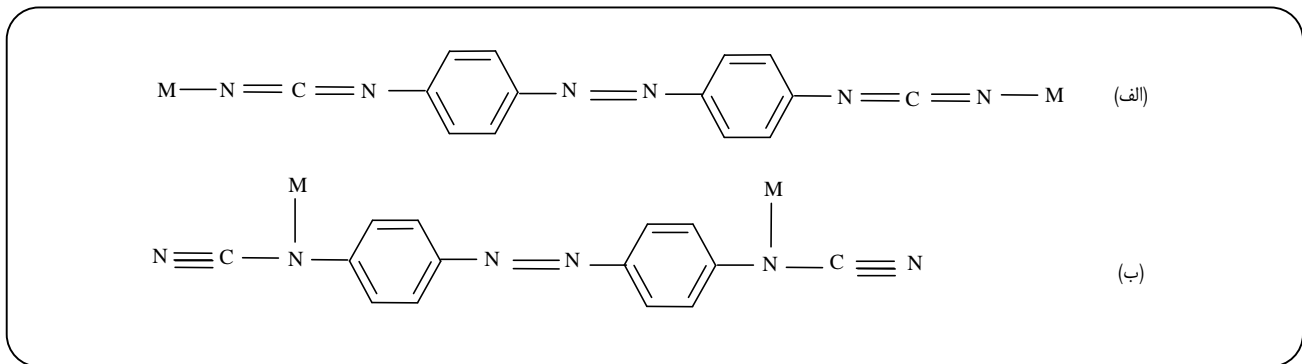
### بررسی پایداری حرارتی رنگدانه‌های آزو

به منظور بررسی پایداری حرارتی رنگدانه‌های آزو از تجزیه حرارتی DSC/TGA استفاده شد. مقدار ۸ - ۷ میلی گرم از رنگدانه مورد نظر در داخل یک کروزه از جنس آلومینا قرار داده شد و به کمک دستگاه DSC/TGA با گستره‌ی دمایی ۴۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد رویش شد. سرعت افزایش دما برابر ۱۵ درجه سانتی‌گراد در هر دقیقه تنظیم شد. نتیجه‌های این بررسی نشان داد که رنگدانه آزودی(فنیل سیانامید) روی(II) در دمای ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد و رنگدانه آزودی(فنیل سیانامید) مس(II) در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شوند.

### نتیجه‌ها و بحث

لیگاند پل‌ساز ۴ و ۴'-آزودی(فنیل سیانامید) از ترکیب ۴ و ۴' - آزودی آنیلین به کمک واکنش سولفورزدایی از مشتق تیو اوره آن با بازده بالا سنتز شد. مکانیسم سنتز این لیگاند در شکل ۵ مشاهده می‌شود.

هیدروژن‌های متصل به اتم‌های نیتروژن در این ترکیب خصلت اسیدی دارند و می‌توان آنها را با یک قلیای ضعیف مانند



شکل ۶ - شیوه های کوئوردیناسیون لیگاند دی فنیل سیانامید به فلز، الف - به وسیله نیتروژن انتهایی گروه نیتریل (end-on)، ب - به وسیله نیتروژن آمینی متصل به حلقه فنیل (side-on).

این رنگدانه ها چند نوار جذبی برای ارتعاش گروه های سیانامید  $(N=C=N)$  ظاهر می شد [۲۹-۳۰].

طیف الکترونی دی آنیون آزودی (فنیل سیانامید) با غلظت  $10^{-3}$  مولار در حلال DMF ثبت شد. نوار جذبی قوی که در ناحیه طول موج های مرئی (۴۹۲ nm) مشاهده می شود مربوط به انتقال بار درون لیگاند (ILCT) از گروه سیانامید (NCN) به گروه آزو  $(-N=N-)$  است. این نوع انتقال بار در بسیاری از ترکیب های آزو با استخلاف های متفاوت نیز مشاهده شده است [۱، ۷، ۱۰، ۱۳، ۱۵، ۱۸، ۲۱، ۲۸ و ۳۸].

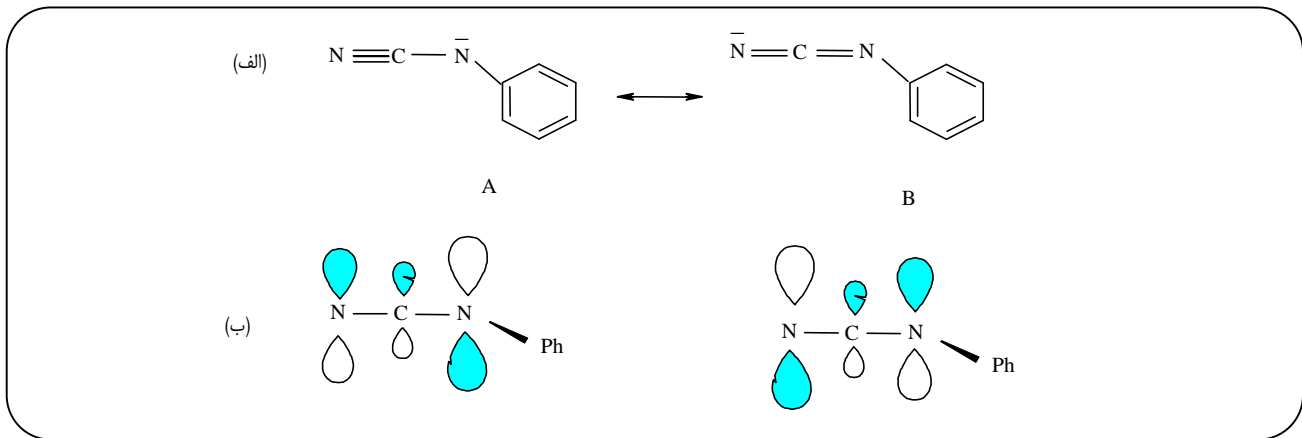
نوار جذبی مشاهده شده در طول موج های فرابنفش (۳۶۷ nm) مربوط به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  کروموفور بنزن است [۳۰]. وجود انواع استخلاف های حاوی الکترون های ناپیوندی (مانند گروه سیانامید NCN- و یا گروه آزو  $(-N=N-)$  روی حلقه بنزی، سبب جابه جایی نوارهای جذبی  $\pi \rightarrow \pi^*$  به سمت طول موج های بلندتر می شود. زیرا این الکترون های ناپیوندی به وسیله رزونانس، محدوده سیستم  $\pi$  را افزایش می دهند. هرچه دسترسی سیستم  $\pi$  حلقه بنزن به این الکترون های ناپیوندی بیشتر باشد، تغییر مکان جذب بیشتر خواهد بود [۳۰]. طیف الکترونی رنگدانه های آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) و آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) در حلال دی متیل فرمامید (DMF) ثبت شد. لازم بذکر است که حلالیت این رنگدانه ها در حلال های آلی بسیار ناچیز است.

نوار جذبی مشاهده شده در طول موج های مرئی (۵۰۷ nm) در طیف الکترونی رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) مربوط به انتقال بار درون لیگاند (ILCT) از گروه های سیانامید (NCN) به گروه آزو  $(-N=N-)$  است. این نوع انتقال بار در دی آنیون آزودی (فنیل سیانامید) هم مشاهده شده است. یون  $Zn(II)$

سه گانه به دو گانه کاهش می یابد. حذف پروتون گروه سیانامید باعث جابه جایی (NCN)  $\nu$  به سمت فرکانس های پایین تر می شود. بنابراین، نوار جذبی قوی مشاهده شده در  $2190 \text{ cm}^{-1}$  در رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) و  $2145 \text{ cm}^{-1}$  در آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) مربوط به ارتعاش کششی گروه های سیانامید  $(N=C=N)$  است. این ارتعاش کششی در سایر کمپلکس های فنیل سیانامید نیز مشاهده شده است [۲۹-۳۰].

لیگاندهای دی فنیل سیانامید به دو شیوه می توانند به فلز مرکزی کوئوردینه شوند (شکل ۶): ۱- به وسیله نیتروژن انتهایی گروه نیتریل (end-on، ساختار الف)، ۲- به وسیله نیتروژن آمینی متصل به حلقه فنیل (side-on، ساختار ب).

شیوه این اتصال به حالت اکسایش فلز مرکزی و بار لیگاند فنیل سیانامید (ختی یا آنیونی) بستگی دارد [۲۸] بنابراین، با توجه به مقدار فرکانس کششی گروه های سیانامید (NCN) برای آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) و آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) می توان دریافت که کوئوردیناسیون گروه های سیانامید در این رنگدانه ها به وسیله نیتروژن انتهایی (نیتروژن نیتریلی) صورت گرفته است (ساختار الف). این شیوه کوئوردیناسیون در کمپلکس های فلزهای واسطه با لیگاندهای آنیونی فنیل سیانامید نیز مشاهده شده است [۲۷-۳۰]. اگر کوئوردیناسیون مطابق شیوه (ب) بود، در این صورت انتظار می رفت که ارتعاش کششی گروه عاملی سیانید  $(C\equiv N)$  در طیف IR این رنگدانه ها مشاهده شود. وجود یک نوار جذبی شدید و تیز برای فرکانس ارتعاشی گروه های سیانامید  $(N=C=N)$  در این رنگدانه ها نشان می دهد که این گروه ها در حالت جامد با هم یکسان هستند. اگر کوئوردیناسیون گروه های سیانامید به یون های فلز متفاوت بود، آنگاه باید در طیف IR

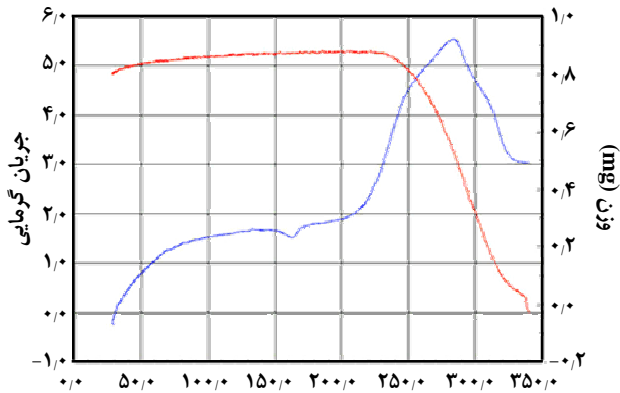


شکل ۷- الف - رزونانس در آنیون فنیل سیانامید، ب - اندازه اوربیتال‌های موجود در هریک از حالت‌های رزونانسی.

شده است، بستگی دارد. استخلاف‌های الکترون‌کشنده روی حلقه های فنیل می‌توانند چگالی الکترونی را از نیتروژن نیتریلی گروه سیانامید (NCN) به سمت حلقه فنیل بکشند. در نتیجه، اوربیتال های لیگاند پایدارشده و سطح انرژی آنها کاهش می‌یابد. در این حالت، فاصله سطوح انرژی لیگاند و فلز افزایش یافته و میزان هم‌پوشانی بین آنها کاهش می‌یابد. همچنین، استخلاف‌های الکترون‌دهنده روی حلقه های فنیل می‌توانند انرژی انتقال بار را کاهش داده و طول موج جذب را افزایش دهند. این پدیده باعث می‌شود که با تغییر استخلاف‌ها روی حلقه‌های فنیل موجود در این رنگدانه‌ها بتوان طیف وسیعی از رنگ‌های متنوع را ایجاد کرد [۲۰-۲۸].

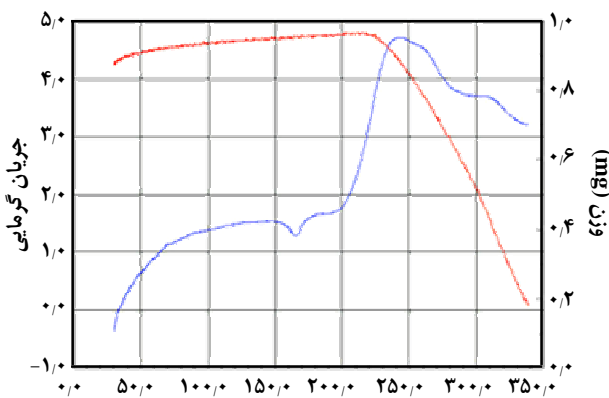
طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند پل‌ساز آزودی ( فنیل سیانامید) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  سه دسته پیک نشان می‌دهد. یک پیک دوتایی تیز در  $7.1 \text{ ppm}$  ( $^4\text{H}$ ) و یک پیک دوتایی در  $7.8 \text{ ppm}$  ( $^4\text{H}$ ) مربوط به پروتون های حلقه های فنیل و یک پیک پهن در  $2 \text{ ppm}$  ( $^2\text{H}$ ) مربوط به پروتون های آمینی می‌باشد. به علت حلالیت ناچیز رنگدانه های آزو در  $\text{DMSO-d}_6$ ، از تعداد زیادی روبش برای ثبت طیف  $^1\text{H NMR}$  استفاده شد. طیف  $^1\text{H NMR}$  رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) دو پیک دوتایی در  $6.9 \text{ ppm}$  و  $7.5 \text{ ppm}$  مربوط به پروتون‌های حلقه‌های فنیل را نشان می‌دهد. این پروتون ها نسبت به لیگاند پل‌ساز آزودی ( فنیل سیانامید) مقدار اندکی شیفت در جابه جایی شیمیایی از خود نشان می‌دهند که مربوط به تغییر چگالی الکترونی در اثر کوئوردیناسیون این لیگاند به یون  $\text{Zn(II)}$  است. همچنین، طیف  $^1\text{H NMR}$  مربوط به رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) تعدادی پیک های پهن با شدت

آرایش الکترونی  $d^1$  را دارد و نمی‌تواند الکترون های ناپیوندی گروه‌های سیانامید (NCN) را تحت یک مکانیسم LMCT بپذیرد [۳۰]. دو نوار جذبی شدید نزدیک به هم در طول موج‌های مرئی (۴۷۶ و ۴۸۸ nm) در طیف الکترونی رنگدانه آزودی ( فنیل سیانامید) مس (II) مربوط به انتقال بار درون لیگاند (ILCT) از گروه‌های سیانامید (NCN) به گروه آزو ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) و انتقال بار از لیگاند سیانامید به  $\text{Cu(II)}$  (LMCT) است. دلیل انجام انتقال LMCT در این رنگدانه، وجود الکترون‌های ناپیوندی در گروه‌های سیانامید (NCN) و همچنین توانایی پذیرش الکترون به وسیله یون مس (II) و کاهش آن به یون مس (I) است. به طور کلی گروه آنیونی سیانامید به وسیله‌ی دو شکل رزونانسی پایدار می‌شود (شکل ۷- الف). در اثر کوئوردیننه شدن این گروه به فلز، تعادل به سمت ساختار رزونانسی (B) (شکل ۷- الف) جابه‌جا می‌شود. در این آنیون دو جفت الکترون ناپیوندی با تقارن  $\pi$  وجود دارد که روی سه اتم غیر مستقر هستند و اوربیتال‌های مولکولی  $\pi_{nb1}$  و  $\pi_{nb2}$  را به‌وجود می‌آورند. شکل ۷- ب اندازه اوربیتال‌ها و میزان تقریبی چگالی الکترونی آنها را نشان می‌دهد. اوربیتال مولکولی  $\pi_{nb1}$  پایدارتر از  $\pi_{nb2}$  است، زیرا دارای تقارن مناسب برای ایجاد سیستم  $\pi$  غیر مستقر است [۲۸]. بنابراین، الکترون‌های غیر مستقر به آسانی می‌توانند هم روی حلقه فنیل و هم روی گروه نیتریل قرار گیرند. انواع استخلاف‌های الکترون‌کشنده یا الکترون‌دهنده روی حلقه فنیل، خاصیت دهندگی  $\pi$  و  $\sigma$  لیگاند آنیونی سیانامید را تحت تاثیر قرار می‌دهند. نکته مهم این است که میزان بر هم کش  $\pi$  بین لیگاند سیانامید و فلز مرکزی به میزان چگالی الکترونی روی نیتروژن انتهایی که در شکل ۷- ب نشان داده



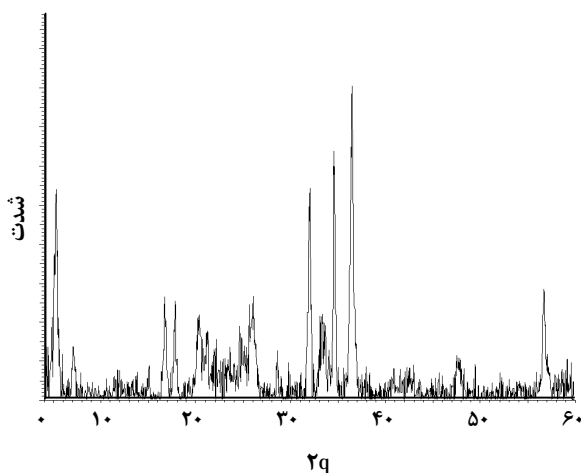
دما (درجه سانتی‌گراد)

شکل ۸- ترموگرام رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) مس (II).



دما (درجه سانتی‌گراد)

شکل ۹- ترموگرام رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II).



شکل ۱۰- الگوی XRD رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II).

کم و محدوده جابه‌جایی شیمیایی گسترده را نشان می‌دهد. این الگوی طیفی ناشی از پارامغناطیس بودن این رنگدانه به علت حضور یون مس (II) است. حلالیت ناچیز این رنگدانه در انواع حلال‌های دوتره مانع از ثبت یک طیف  $^1\text{H NMR}$  پارامغناطیس مناسب می‌شود.

آزمون‌های تجزیه حرارتی DSC/TGA روی لیگاند پل‌ساز ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) و رنگدانه‌های آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) و روی (II) در اتمسفر معمولی انجام شد. ترموگرام لیگاند ۴ و ۴' - آزودی (فنیل سیانامید) نشان داد که این لیگاند در دمای ۱۹۳ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شود. ترموگرام رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) مس (II) در شکل ۸ نشان می‌دهد که این رنگدانه در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد شروع به تجزیه شدن می‌کند. همان‌طوری که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، روند کاهش وزن در این رنگدانه بسیار شدید است. این پدیده نشان‌گر تجزیه سریع بافت آلی (آنیون‌های سیانامید) این رنگدانه است به طوری که در محدوده دمایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فقط اکسید سیاه رنگ مس (II) باقی می‌ماند. ترموگرام رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) در شکل ۹ نشان می‌دهد که این رنگدانه در دمای ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد شروع به تجزیه شدن می‌کند. همان‌طوری که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، روند کاهش وزن در این رنگدانه نیز بسیار شدید است و تجزیه سریع بافت آلی این رنگدانه را نشان می‌دهد.

بعد از محدوده دمایی ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد فقط اکسید سفید رنگ روی (II) باقی می‌ماند. محدوده دمایی تجزیه این رنگدانه‌ها نشان می‌دهد که پایداری حرارتی آنها بسیار مناسب است. بنابراین، می‌توان انواع پلیمرهای PP، PVC و PE را با این رنگدانه‌ها رنگ کرد بدون این‌که رنگدانه مورد نظر تجزیه شود. دمای اکستروژن کردن این پلیمرها بسیار کم‌تر از دمای تجزیه این رنگدانه‌های آزو است و این موضوع بسیار اهمیت دارد، زیرا بسیاری از رنگدانه‌های آلی فاقد پایداری حرارتی لازم برای اکستروژن شدن با انواع پلیمرهای متداول هستند و نمی‌توان آنها را برای رنگ کردن این پلیمرها استفاده کرد.

مطالعه پراش پرتو X (XRD) این رنگدانه‌های آزو به وسیله‌ی منبع تابش مس ( $\text{Cu K}\alpha$ ) با طول موج ۱٫۵۴۰۶ آنگستروم در دمای ۲۹۸ کلوین انجام شد. داده‌های پراش با برنامه DIFFRAC PLUS بررسی شد. طیف به‌دست آمده دارای پیک‌های تیز است. این موضوع نشان می‌دهد که هر دو رنگدانه آزو سنتز شده



کوئوردیناسیون آنها با انواع یون‌های فلزهای واسطه، رنگدانه‌هایی با تنوع رنگی و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی متفاوت تولید کرد. همچنین با ایجاد استخلاف‌های متفاوت روی حلقه‌های فنیل لیگاند پل‌ساز آزودی (فنیل سیانامید) نیز می‌توان به رنگ‌های متنوع دست یافت. این رنگدانه‌های آزو فلزدار به سبب داشتن خواص ویژه مانند پایداری حرارتی و شیمیایی می‌توانند کاربردهای متنوعی در صنایع و کارهای پژوهشی داشته باشند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان و دانشگاه سیستان و بلوچستان به واسطه تامین هزینه‌های این پروژه سپاسگزاری می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۴/۶/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۸/۱

به صورت بلورین هستند. شکل ۱۰ الگوی XRD رنگدانه آزودی (فنیل سیانامید) روی (II) را نشان می‌دهد. پایداری شیمیایی این رنگدانه‌ها در حالت خالص و همچنین در مخلوط با انواع پلیمرهای متداول مانند PP، PVC و PE در محیط‌های اسیدی، قلیایی، اکسند و کاهنده بررسی و مشخص شد که این رنگدانه‌ها از نظر شیمیایی پایداری دارند. به نظر می‌رسد که علت اصلی پایداری شیمیایی این رنگدانه‌ها، عدم حلالیت آنها در حلال‌ها و محلول‌های متفاوت است.

### نتیجه گیری نهایی

با روش گزارش شده در این پژوهش می‌توان انواع رنگدانه‌های آزوی فلز دار جدید را به سهولت و با بازده بالا سنتز کرد. عامل‌های سیانامید موجود روی لیگاند پل‌ساز آزودی (فنیل سیانامید) این امکان را فراهم می‌کنند که بتوان به وسیله‌ی

### مراجع

- [1] Machado, A.E.H., Rodrigues, L.M., Gupta, S., Oliveira, A.M.F. and Silva, M.S., *J. Mol. Struct.*, **738**, p.241 (2005).
- [2] Towns, A.D., *Dyes and Pigments*, **42**, p.3 (1999).
- [3] Singh, K., Singh, S. and Taylor, J.A., *Dyes and Pigments*, **54**, p.189 (2002).
- [4] Singh, K., Singh, S., Mahajan, A. and Taylor, J.A., *Color. Technol.*, **119**, p.198 (2002).
- [5] Miranda, P.C., Rodrigues, L.M., Goncalves, M.S.T., Costa, S.P.G., Hrdina, R. and Olivera, A.M.F., *Adv. Colour Sci. Tech.*, **4**(1), p. 21 (2001).
- [6] Stengel- Rutkowski, B. and Metz, H.J., *Eur. Coat.*, **3**, p.126 (2001).
- [7] Murayama, T., *J. Org. Chem.*, **57**, p.541 (1999).
- [8] Almeria Natansohn, A., *Chem. Rev.*, **102**, p.4130 (2000).
- [9] Tawa, K., Kamada, K., Sakaguchi, T. and Ohla, K., *Polymer*, **41**, p.3235 (2000).
- [10] Iftime, G., Fisher, L., Nalansohn, A. and Rochon, P., *Can. J. Chem.*, **78**, p.409 (2000).
- [11] Barley, S. H., Gilbert, A. and Milchell, G. R., *J. Mater. Chem.*, **1**, p.481 (1991).
- [12] Han, M., Kidowaki, M., Ichimura, K., Romanujam, P. S. and Hvilsted, S., *Macromolecules*, **34**, p.4256 (2001).
- [13] Ruslim, C. and Ichimura, K., *Adv. Mater.*, **13**, p.641 (2001).
- [14] Luslig, S.R., Everlof, G.J. and Jaycox, G. D., *Macromolecules*, **34**, p.2364 (2001).
- [15] Hedtjemn, K. and Marlow, F., *J. Adv. Mater.*, **9**, p.567 (1997).
- [16] Imai, Y., Naka, K. and Chujo, Y., *Macromolecules*, **31**, p.535 (1998).
- [18] Kennedy, A.R., Hughes, M.P., Monaghan, M.L., Staunton, E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,

- p.2199 (2001).
- [19] Kennedy, A.R., McNair, C., Smith, W.E., Chisholm, G. and Tear, S.J., *Angew.Chem. Int. Ed.*, **39**, p.638 (2000).
- [20] Hadadzadeh, H. and Rezvani, A.R., *J. Cryst. Min.*, **12**, p.274 (2004).
- [21] Hadadzadeh, H., Rezvani, A.R. and Patrick, B., *Inorg. Chim. Acta*, **542**, p.125 (2002).
- [22] Hadadzadeh, H., Rezvani, A.R. and Mazi, L., *J. Chem. Research*, **3**, p.139 (2002).
- [23] Hadadzadeh, H., Rezvani, A.R. and Belanger-Gariepy, F., *J. Mol. Struct.*, **740**, p. 165 (2005).
- [24] Hadadzadeh, H. and Rezvani, A.R., *Iran. J. Chem. & Chem. Eng.*, **21**, p.21 (2002).
- [25] Safari, N., Notash, B., Mohammad Nezhad, J., Chiniforoshan, H., Hadadzadeh, H. and Rezvani, A.R., *Inorg. Chim. Acta*, **358**, p.2967 (2005).
- [26] Hadadzadeh, H. and Rezvani, A.R., *Iran. J. Chem. & Chem. Eng.*, **24**, p.5 (2005).
- [27] Hadadzadeh, H. and Rezvani, A.R., *Iran. J. Chem. & Chem. Eng.*, **24**, p.17 (2005).
- [28] Crutchley, R. J., *Coord. Chem. Rev.*, **219-221**, p.125 (2001).
- [29] Al-Noaimi, M.A., Yap, G.P.A. and Crutchley, R.J., *Inorg. Chem.*, **43**, p.1770 (2004).
- [30] Lever, A.B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, Amsterdam (1984).