اصطناع وتوصيف مشتق حلقي لـ ثنائي 4- نترو فينيل رباعي هيدرازون ومعقداته المعدنية مع بعض العناصر الانتقالية [Cu^{II}, Zn^{II} ,Cd^{II}]

بيان زياد الكيلاني*، ، د. محمد مضر الخضر** د. ثناء شريتح***

الملخص

تم تحضير المرتبطة الجديدة (**NPTH**) :

N-N-1.3diphenlpropane 4-nitrobenzo بتكاثف **4-nitrophyneltitra hydrazone hydrazide** مع 1-4diaminoalphynel ثم عقدت المرتبطة (**NPTH**) مع أيونات المعادن الثنائية (Cu^{2+}, $Zn^{2,+}$ Cd^{2+}) وبنسبة مولية (1:1) على التوالي مما أدى إلى تشكل المعقدات الآتية: [Cu(NPTH)Cl2] ، $[Zn(NPTH)]Cl_2$. $[Cd(NPTH)\ Cl_2]$

درست بعض الخصائص الطيفية للمرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) وطيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني H-NMRوأظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة.

*) طالبة دكتوراه: قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة البعث- حمص- سوريا

**) أستاذ الكيمياء اللاعضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم-جامعة البعث- حمص- سوريا

***) أستاذ مساعد الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم الثانية-جامعة البعث- حمص- سوريا

Synthesis and characterization of the cyclic derivative Di 4-nitrophenyl tetrahydrazone and Their Complexes with Some Transition Metal [Cu^{II}, Zn^{II} ,Cd^{II}]

Bayan Al-Kilany[1], M.Moudar Al-Khuder[2], Thanaa Shriteh[3]

ABSTRACT:

A new ligand **4-nitrophyneltitra hydrazone** was synthesized by condensation of **N-N-1.3diphenlpropane 4-nitrobenzo hydrazide** with 1-4diaminoalphynel.

Then the complexes were synthesized by reacting the transition metals (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+})with the ligand [with a metal to ligand ratio of (1:1) respectively] and this led to forming the following complexes :

[Cu(NPTH)Cl2] ، [Cd(NPTH) Cl_2]، [Zn(NPTH)]Cl_2.

The ligands and complexes were studied on the basis of FT-IR, U.V.–visible and NMR and the results were comparative with the proposed structures .

1) Dr. degree student: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA
2) Dr. for Inorganic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA
3) Dr. for organic Chemistry: Department of chemistry-Faculty of Science-Al-Baath University, SYRIA

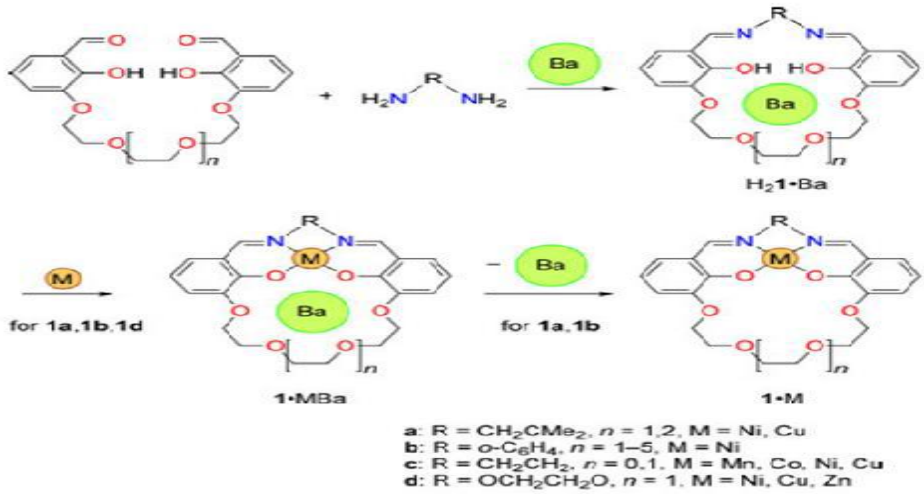
1- مقدمة:

تحظى المركبات الحلقية الضخمة الحاوية على تجويف باهتمام كبير كونها تعد مستقبلات للأيونات المعدنية؛ إذ أن مرونة هذه الحلقات ودخول الذرات المانحة للإلكترونات (أوكسجينية و آزوتية) في بنية أسس شيف تجعلها قادرة على تشكيل معقدات مع أيون أو أكثر من الأيونات المعدنية، تعود أهمية هذه المركبات إلى إمكانية استخدامها في المجالات التطبيقية، حيث تستخدم في استخلاص العناصر في الكيمياء التحليلية وفي التعيين الكمي والكيفي لها، وفي عمليات النقل الفعال للأيونات عبر الأغشية السائلة، كما تستخدم مثل هذه المرتبطات كوسائط عبور الطور في التفاعلات العضوية، و في تعيين تركيز أيونات المعادن الثقيلة الضارة بالبيئة، وفي عزلها من المياه الملوثة، وفي صناعة المنظفات والطلي الغلفاني، وأنصاف النواقل ومضادات التآكل، وفي تطبيقات أخرى[2-1]. وتملك معقدات الحلقات الكبيرة الخصائص الآتية [3،4]

1) تكون سرعة التفاعل بطيئة في حالة تكوين المعقدات من المرتبطة والأيون المعدني (الطريقة غير المباشرة non-template ligand) .
2) تملك استقراريه حرارية عالية، فعلى سبيل المثال ثابت التكوين للحلقات الكبيرة المحتوية على أربع ذرات نتروجين وسطياً أكبر من غير الحلقية المشابهة.
3) تكون مستقرة في حالات درجات الأكسدة العالية لأيونات Ni(II) و Cu (II) وغيرها.

ومن الطرائق المعتمدة لاصطناع الحلقات الكبيرة لأسس شيف تفاعل ثنائي كربونيل وثنائي أمين مناسبين وإيجاد شروط تفاعل مناسبة لتكوين الحلقة وتفاعلات تبديل المعدن(transmetallation reaction).

إن تطور تفاعلات تكوين الحلقة الكبيرة واجه بعض الصعوبات، مثل أيونات القالب والتي تكوّن قالب الحلقة أو هيكل الحلقة، عن طريق أيونات المعادن غير الانتقالية ومن الأمثلة على ذلك أيونات Pb (II) ، Ba (II)، و وفق المخطط (1) التالي [5]:



المخطط (1): تحضير القالب H21.Ba ومن ثم ازالة ايون الباريوم

وفي بعض الحالات، فإن أيون معدن القالب المطلوب يمكن أن يحضر بسهولة تحت ظروف قياسية معتدلة (عند درجة حرارة المختبر او التصعيد الحراري وباستخدام مذيب مثل الكحول) بينما في حالات أخرى، فإن هناك شروط لتفاعل التحضير يجب أن تتوفر لتكوين الحلقة، فعلى سبيل المثال، تفاعلات تكوين الحلقة الكبيرة تتطلب توفر ظروف تفاعل مجتمعةً في آن واحد وأحيانا أخرى ظروفاً جافة يجب أن تتوفر عملياً وذلك لغرض التكوين.

إن تكوين الحلقة الكبيرة بواسطة الأيونات المعدنية غير الانتقالية، وباستخدام تفاعل تبديل (استبدال الايون المعدني الانتقالي بأيون المعدن غير الانتقالي) (المعدن المطلوب) يجب ان يكون معقد أيون المعدن الانتقالي منحل بصورة جيدة لكي يتم إجراء تفاعل التبديل.

2- هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى:

1. اصطناع مرتبطة جديدة NPTH (**Di 4-nitrophyneltitra hydrazone]**) انطلاقاً من **N-N-1.3diphenlpropane-4-nitrobenzo hydrazide** وفينيلين 4,1- ثنائي أمين مخبرياً وفصل المرتبطة وتنقيتها.
2. التأكد من هوية الناتج الأساسي طيفياً (طيف IR ، طيف ^{1}HNMR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (U.V-visible).
3. دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع بعض كلوريدات المعادن الانتقالية Cd^{+2}, Zn^{+2},Cu^{+2}

3- المواد وطرائق البحث:

3-1- الأجهزة و الأدوات المستخدمة:

- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

Jascow – Infrared Spectrophotometer Fourier Transform spectrum
FT/ IR – 4100 (KBr)

- جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) :

Jascow – (UV-Visible) Spectrophotomete

- جهاز الرنين المغناطيسي النووي البروتوني (^{1}H-NMR)

spectrum NMR proton and carbon device 400 MHz model Bruker by Switzerland company .

- جهاز قياس درجة الانصهار: Electrothermal Melting Point Apparatus
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي، ومجموعة من الأدوات الزجاجية المختلفة.

3-2- المواد الكيميائية المستخدمة:

- 4,1- ثنائي أمينو الفينيل، 3,1- دي فينيل بروبان4-نتروبنزوهيدرازيد، كلوريدالكادميوم الثنائي اللامائي، كلوريد الزنك الثنائي اللامائي، كلوريد النحاس الثنائي اللامائي.
- مذيبات عضوية مختلفة (ايتانول ، ميتانول، ثنائي متيل فورم أميد ، ايتر ايتلي) ماء مقطر.

من إنتاج الشركات Aldrich-Sigma , Merck , BDH.

3-3- اصطناع المرتبطة (NPTH):

يوضع في دورق كروي سعة (100ml) مزود بقضيب مغناطيسي و مبرد عكوس(0.5gr,1mmol) **N-N-1,3-diphenlpropane 4-nitrobenzo hydrazide** مذاب في (30ml) ايتانول، ثم يضاف إليه (0.1 g, 1 mmol) 4،1- ثنائي أمينو الفينيل منحل في (25 ml) ايتانول تدريجياً على شكل قطرات عند درجة حرارة الغرفة مع التحريك المستمر، ثم أجرينا غليان مرتد (Reflux) لمزيج التفاعل عند درجة غليان المذيب(ايتانول78 درجة مئوية) لمدة (20) ساعة.

يختزل حجم المحلول الناتج بالتسخين إلى (30 ml) تقريباً، ثم يبرد إلى درجة حرارة الغرفة حيث تتشكل مادة صلبة بلورية بنية اللون، تفصل بالترشيح بواسطة قمع بوخنر، و تغسل بواسطة (5×2) مل من الماء المقطر، فتم الحصول على بلورات نقية بمردود 93% ودرجة انصهار $90-100^{o}C$.

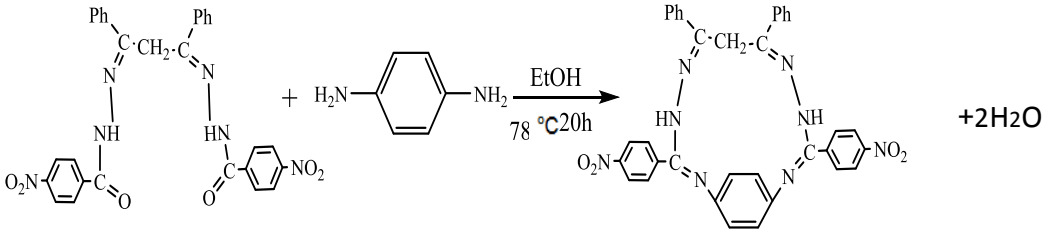
3-3- الطريقة العامة لتحضير معقدات المعادن (Cu^{II},Zn^{II}, Cd^{II}) مع المرتبطة (NPTH):

1) يوضع في دورق كروي ذو فتحتين سعة (100 ml) مزود بقضيب مغناطيسي (محرك) ومبرد عكوس وقمع تنقيط (1mmol , 0.6 g) من المرتبطة المصطنعة مع (30 ml) من الايتانول حتى تمام الانحلال .
2) يذاب(1mmol) من كلوريدات المعادن الثنائية اللامائية MCl_2 حيث [M=Cu^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}] في (20 ml) من الايتانول وتوضع في قمع التنقيط، و تضاف تدريجياً على شكل قطرات إلى مزيج التفاعل (الإضافة على مدى 15 دقيقة) ولوحظ أثناء ذلك تعكر محلول التفاعل الرائق وبدء تشكل الراسب.
3) بعد الانتهاء من الإضافة يجرى غليان مرتد (Reflux) مع التحريك المستمر لمدة (15) ساعة.
4) بعد ذلك يختزل حجم المحلول الناتج بالتسخين تقريباً إلى (20 ml).
5) يبرد المزيج الناتج إلى درجة حرارة الغرفة، ثم يترك إلى اليوم التالي حتى التبلور ثم تفصل البلورات بالترشيح وتغسل بعدة قطرات من الإيتانول ثم بثنائي اثيل اثير ، ومن ثم يحسب المردود الناتج.

4- النتائج و المناقشة:

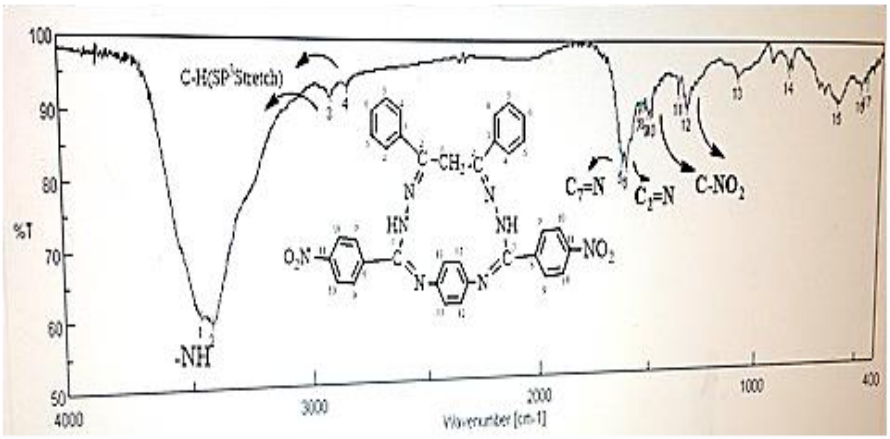
4-1- دراسة بنية المرتبطة (NPTH):

تم اصطناع المرتبطة وفق التفاعل التالي:



وتم التأكد من هوية المنتج باستخدام الطرائق الطيفية ^{1}H-NMR و(FT-IR) و(UV-Vis) أظهر طيف الأشعة ما تحت الحمراء الشكل (1) للمرتبطة وجود عصابات

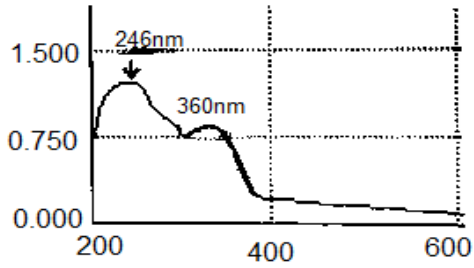
امتصاص رئيسية عند الأعداد الموجية $3417\ Cm^{-1}$ عائدة إلى امتطاط الرابطة (N–H) وعصابة امتصاص $1638\ cm^{-1}$ تعود إلى امتطاط الرابطة الايمينية (C_7=N) وعصابة امتصاص $1618\ cm^{-1}$ تعود إلى امتطاط الرابطة الايمينية الثانية (C_2=N) و(1509– $1343\ cm^{-1}$) عائدة إلى امتطاط الرابطة (NO_2) المتناظر والغير متناظر واختفاء القمة التي تعود للرابطة C=O [4,5]:



ا

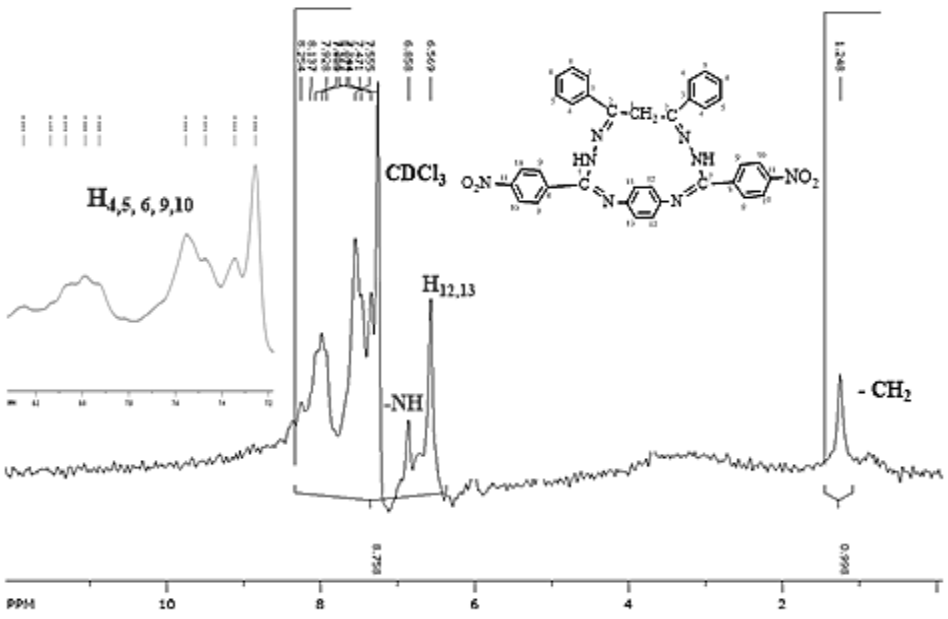
لشكل(1): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمرتبطة (**NPTH**)

ومن خلال قياس مطيافية الأشعة فوق البنفسجية–المرئية (UV–visible) الشكل (2) للمرتبطة (NPTH) باستخدام الميتانول كمذيب وباستخدام خلية ذات عرض (1cm)، وعند درجة حرارة الغرفة، ظهر في الطيف حزمتان واضحتان لأعلى امتصاص الشكل (2) عند المجال (360 nm و 246 nm) يمكن أن تعزى إلى الإنتقالات الإلكترونية للمرتبطة حيث تمثل الحزمة الأولى عند الموقع 246nm ذات الشدة العالية للانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \to \pi^*$) نتيجة لاحتواء المرتبطة على روابط ثنائية مثل مجموعة (C=C) في الحلقات العطرية، أما حزمة الامتصاص الثانية ذات الشدة المنخفضة فتمثل الانتقال الإلكتروني من نوع($n \to \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج إلكترونية حرة على ذرات نتروجين مجموعة الازوميثين.

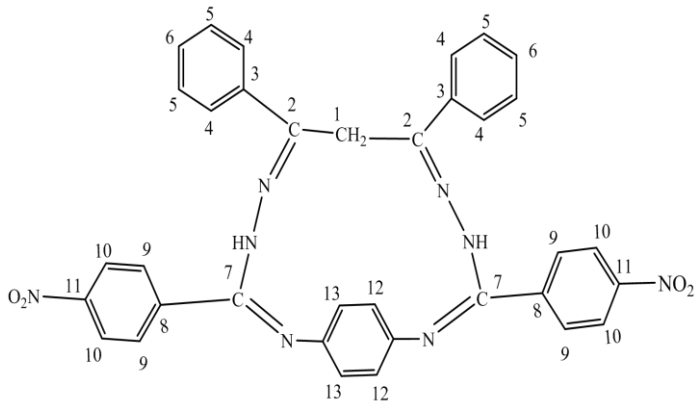


الشكل (2): طيف (uv-vis) للمرتبطة(NPTH)

كما سجل طيف الطنين النووي المغناطيسي البرتوني ^{1}H–NMR للمرتبطة الشكل (3) والجدول (1) في الكلوروفورم المديتر، حيث يُظهر (بعد الأخذ بعين الاعتبار وجود التناظر في بنية المركب) إشارتين أحاديتين عند الانزياح (6.860 ppm, S,2H)، تعود لبروتون مجموعة الأمين، و عند (1.25 ppm, S,2H) تعود لبروتونات مجموعة المتيلين، أما بقية بروتونات الحلقات العطرية تمتص بشكل إشارة متعددة عند المجال (7.35–8.26ppm,m,18H) كما موضح في الجدول(1).



الجدول (1): طيف الـ ^{1}H-NMR للمرتبطة NPTH



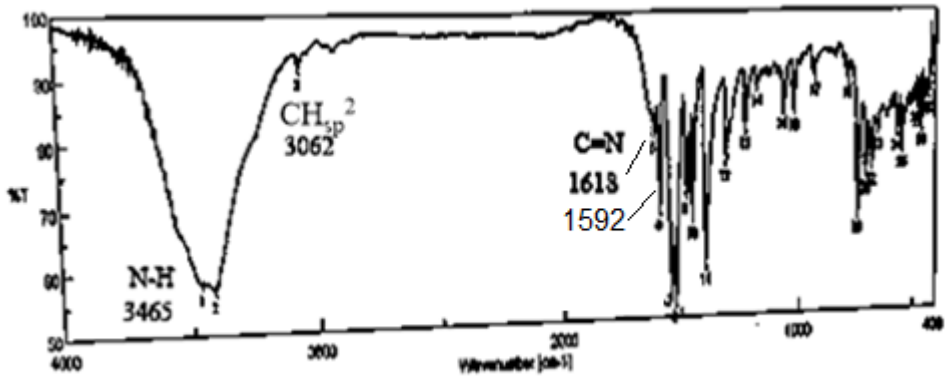
H−NMR(δ,ppm)	الرقم
1.25 (S, 2H)	1
6.57 (S, 4H)	12,13
6.860 (S,2H)	N−H
7.35−8.26 (m,18H)	4,5,6,9,10

4−1− دراسة بنية المعقدات المحضرة :

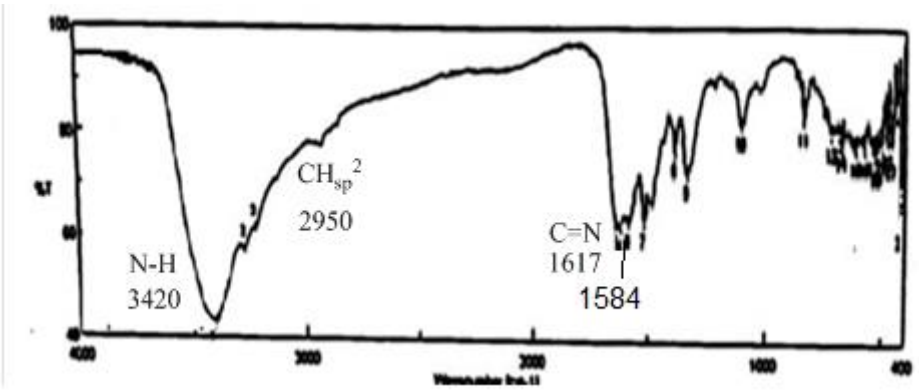
تم الحصول على ثلاثة معقدات من خلال تفاعل المرتبطة مع أملاح المعادن MCl_2 حيث: ($M = Cu^{II}, Zn^{II}\ Cd^{II}$) في الايتانول مع التحريك المستمر لمدة (15) ساعة عند درجة حرارة 78^oC وبنسبة مولية (1:1)على التوالي، ودرست بنية المعقدات المحضرة باستخدام مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT−IR) الأشكال (4,5,6)، حيث بينت الأطياف المسجلة للمعقدات من خلال مقارنتها مع طيف المرتبطة الحرَّة NPTH انزياح عصابة الامتصاص التابعة لمجموعة الأزوميثين الأولى (C_7=N) نحو الأعداد الموجية الأدنى من $1638Cm^{-1}$ في المرتبطة إلى [$1600-1617-1618Cm^{-1}$] في

المعقدات، إضافةً إلى انزياح عصابة الامتصاص التابعة لامتطاط مجموعة الأزومتين الثانية (C_2=N) نحو الأعداد الموجية الأدنى أيضاً من $1618Cm^{-1}$ في المرتبطة إلى [$1592-1584-1580Cm^{-1}$] في المعقدات.

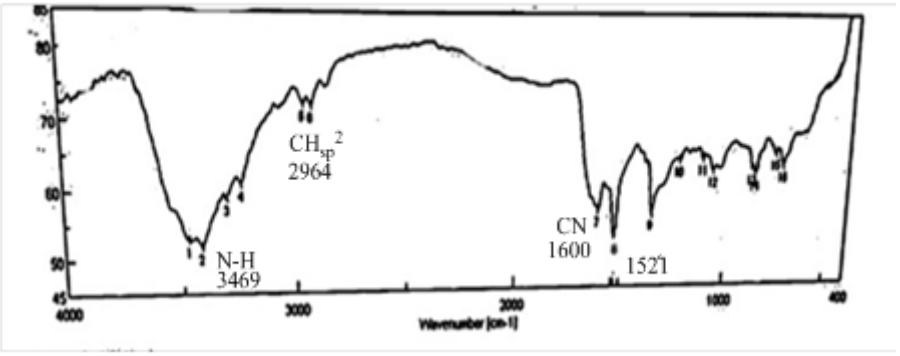
مما يدل على حدوث التساند في هذه المواقع، مما سبق يمكن القول بأنَّ تساند الأيون المعدني(M^{II}) مع المرتبطة NPTH يمكن أن يتمَّ من خلال ذرتي نتروجين مجموعتي الآزوميثين (C_7=N) و (C_2=N).



الشكل(5): طيف الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد: [$Cu(NPTH)Cl_2$]



الشكل (6): مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء للمعقد[$zn(NPTH)]Cl_2$]



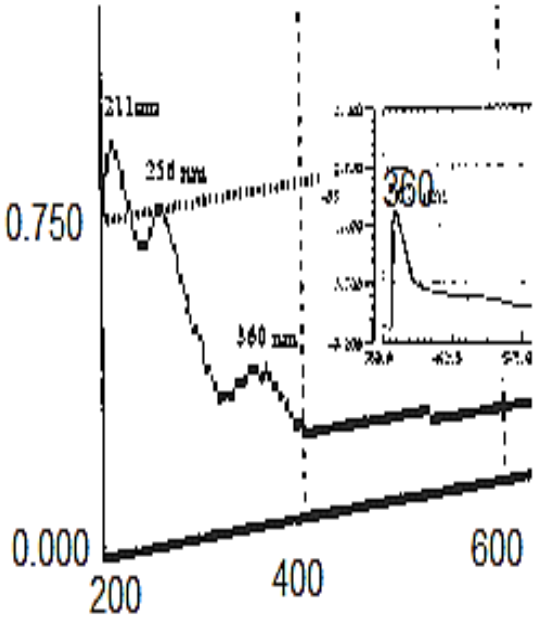
الشكل (7): مطيافية الأشعة ماتحت الحمراء للمعقد[$Cd(NPTH)\ Cl_2$]

الجدول (2): قيم عصابات الامتصاص في طيف (FT−IR) للمرتبطة L ومعقداتها المعدنية

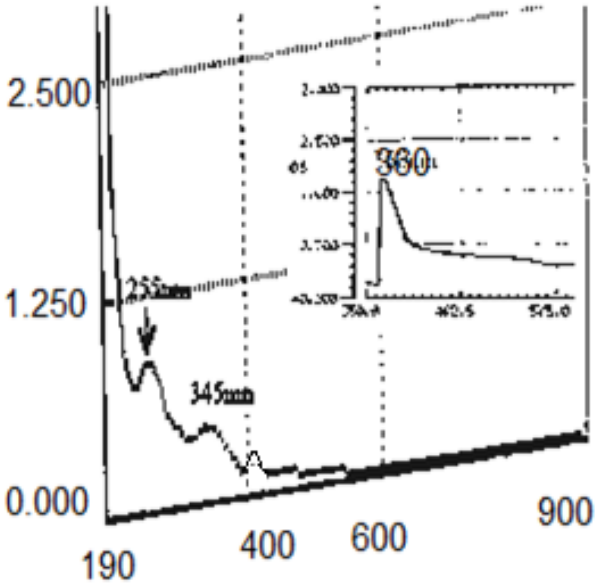
Compounds	ν(NH)	$\nu(CH)_{sp}{}^2$	$\nu(C_2{=}N)$	$\nu(C_7{=}N)$
NPTH	3417	2921-2853	1638	1618
[Cu(NPTH)Cl2]	3415	2812-2937	1618	1592
$[Zn(NPTH)]Cl_2$	3420	2813-2938	1617	1584
[$Cd(NPTH)\ Cl_2$]	3415	2829-2964	1600	1580

تظهر الأشكال (8,9,10) أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقدات المحضرة، حيث يلاحظ وجود ثلاث قمم، الأولى تقع عند(211−260 nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$)، في حين أنَّ العصابة الثانية التي تظهر عند(256−360 nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية للمرتبطة من نوع ($n \rightarrow \pi^*$) وقد انزاحت نحو أطوال موجية مختلفة مقارنة مما هو عليه في حالة المرتبطة الحرة NPTH ، و ذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني ، أما العصابة الثالثة و التي تظهر عند (360−390)

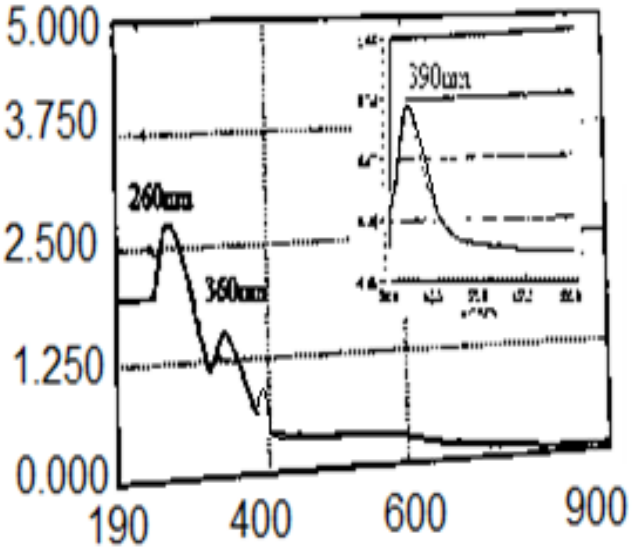
(nm غالباً تعود إلى انتقال الشحنة(LMTC) بسبب منح الازواج الإلكترونية الحرة من ذرات النيتروجين في مجموعة الإيمين إلى أيون المعدن.



الشكل(8): مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقد{Cu(NPTH)Cl2]



الشكل(9): مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية للمعقدCl_2[Zn(NPTH)]

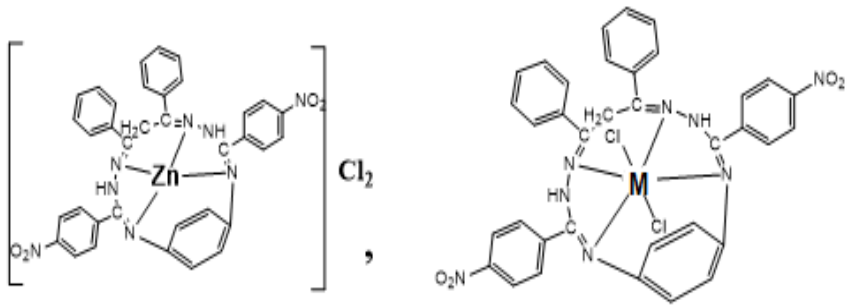


الشكل(10): مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمعقد[Cl_2 Cd(NPTH)]

4-2- الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة التالية: يحل (0.01 g) من المعقد المعدني المحضرمع كمية مناسبة من الايتانول، ويضاف (0.05 gm) من نترات الفضة الممددة بالماء المقطر $AgNO_3$ مع التحريك ، فتشكل راسب في معقد الزنك مما دلّ على وجود الكلور خارج كرة التساند، وعدم تشكله في معقدي النحاس والكادميوم، تخرب المعقدات السابقة بإضافة 0.5 ml من حمض الإزوت مع التسخين قليلاً ثم يضاف عدة قطرات من نترات الفضة، نلاحظ تشكل راسب من كلوريد الفضة في معقدي النحاس والكادميوم وعدم تشكله في معقد الزنك مم يدل على وجود الكلور في الكرة الداخلية لهذين المعقدين.

نتيجة لما تقدم أعلاه، واعتماداً على الدراسة الطيفية السابقة للمعقدات المحضرة، نقترح لها الصيغ الجزيئية العامة [Cu(NPTH)Cl2] لمعقد النحاس و $Zn(NPTH)]Cl_2$ [لمعقد الزنك و [$Cd(NPTH)\ Cl_2$] لمعقد الكادميوم وهذه المعقدات مستقرة وثابتة في الهواء الجوي.



M: Cu,Cd

الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات المحضرة

4-3- دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية:

تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال ترميد المعقد عند درجات عالية من الحرارة ^0C 1000 ووزن الأوكسيد المتبقي وحساب نسبة المعدن فكانت النتائج وفق الجدول(3) .ففي معقد النحاس حصلنا على أوكسيد النحاس الثنائيCuO

	CuO	كل Cu
وزن الاكسيد الناتج بعد الترميد	79.546	63.546
	0.0007	x

$\Rightarrow$ x=0.0005gr عملياً

	[Cu(NPTH)Cl2]	كل Cu
	79.546	63.546
الوزنة المأخوذة من المعقد	0.0091	y

$\Rightarrow$ y=0.0007gr نظرياً

0.0005/0.0091*100=6.144%
0.0007/0.009*100=7.69%

الجدول (3): يوضح النسبة النظرية والنسبة الحقيقية للمعادن في المعقدات.

المعقد	النسبة النظرية (%)	النسبةالفعلية (%)	نسبةالتطابق(%)
Cu(NPTH)Cl2]]	7.69	6.144	79.89
$[Zn(NPTH)]Cl_2$	7.1	6	84.50
$[Cd(NPTH)\ Cl_2]$	9.25	9.25	100

كما تم قياس الناقلية للمعقدات عند تركيز (10^{-3} M) ، حيث تبين أن بعضها يمتلك خواص كهرليتية أي أنها تتشرد في المحلول وبعضها لا كهرليتي ، كما يبين الجدول (4) التالي:

الجدول (4): يوضح ناقلية المعقدات المحضرة بالميكروسيمينز.

المعقد	الناقلية الكهربائية(ميكروسيمينز)
$Cu[(NPTH)Cl_2]$	25
$[Zn(NPTH)]Cl_2$	185
$[Cd(NPTH)\ Cl_2]$	10

ونورد في الجدول(5) بعض الخصائص الفيزيائية التي تمت دراستها للمركبات المحضرة:

الجدول (5): الخواص الفيزيائية للمرتبطة (NPTH) ومعقداتها المعدنية

المركبات .	الكتلة المولية M_W (g/mol)	اللون	درجة الانصهار C^o	المردود %	الذوبانية			
					في الماء	في الميثانول	في DMF	في DMSO
NPTH	$C_{35}H_{26}N_8O_4$ (622.65 $g.mol^{-1}$)	بني	90 - 92	93	_	+	+	+
[Cu (NPTH)Cl_2]	$C_{35}H_{26}N_8O_4Cu$ (686.19 $g.mol^{-1}$)	بني محمر	143-145	49	_	في الميثانول الساخن	+	+
[Zn (NPTH)] Cl_2	$C_{35}H_{26}N_8O_4Cl_2Zn$ (758.39 $g.mol^{-1}$)	بني	130 - 132	71.42	_	في الميثانول الساخن	+	+
[Cd(NPTH) Cl_2]	$C_{35}H_{26}N_8O_4Cl_2Cd$ (806.06$g.mol^{-1}$)	بني	148-150	85.71	_	+	+	+

+ : ينحل – : لاينحل

5- النتائج:

1) تم اصطناع مرتبطة حلقية جديدة لمشتق ثنائي 4- نترو فينيل رباعي هيدرازون .
2) تم اصطناع معقداتها مع كل من أيونات النحاس والزنك والكادميوم.
3) أظهرت الناقلية الكهربائية للمعقدات السابقة أن بعضها كهرليتي أي أنها تتأين في المحلول وبعضها غير كهرليتي .
4) درست كل من المرتبطة والمعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (FT-IR) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية (U V-Vis) وأظهرت نتائج الدراسة توافقها مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

6-المراجع:

[1] M.DREW, P. WATERS, G.MCFALL, N.NELSON, **"Preparationand structural properties of large cavity peraza macro cycles",** J. chem.., (27) 1979 .

[2] P.MARKEK, G.ROFAL," **Novel access to poly macro cyclic Schiff bases, Journal American chemistry**", (123), 405-406 1989 .

[3] ROBERT M. CLAY, STUART C, MAURO M, and PIER0 P, "**Noncyclic Reference Ligands for Tetraaza Macrocycles. Synthesis and Thermodynamic Properties of a Series of a,w-Di-N-methylated Tetraaza Ligands and Their Copper(I1) Complexes**, Inorg. *Chem.* (24), 3330-3336 1985.

[4] Luigi F, **The Stabilization of High Oxidation States of Metals Through Coordination by Polyaza Macrocycles"** [Temple University Libraries], London W1T 3JH, 08 January, 2015.

[5] Shigehisa A, **Novel ion recognition systems based on cyclic and acyclic oligo(salen)-type ligands**, J Incl Phenom Macrocycl Chem Inorganica Chimica, 72:25–54,2012.