Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

تحضير عدد من الهيدرازونات العضوية باستخدام اشعة بالمايكروويف

نهاد اسماعيل طه

Department of Chemistry / College of Science / University of Kirkuk

nihad1956@yahoo.com

تاريخ استلام البحث : 13 / 10 / 2014 تاريخ قبول البحث : 17 / 11 / 2014

الملخص

يتضمن البحث تحضير معوضات من مركبات هيدرازونات العضوية من مركبات هيدرازيدات الاحماض(سكسنيك ثنائي هيدرازيد ومالونيك ثنائي هيدرازيد) من خلال التفاعل مع الالديهايدات الاروماتية المختلفة بأستخدام تشعيع المايكروويف ، بعد فصل الناتج النهائي يتم تشخيص الناتج عن طريق قياس بعض الثوابث الفيزياوية (درجة الانصهار) وكذلك قياس طيف الاشعة تحت الحمراء ،حيث تم التأكد من صيغة التراكيب باستخدام الطريقة الطيفية (IR) والثوابت الفيزياوية .ونتيجة استخدام الطاقة النظيفة وهي اشعة المايكروويف ضمن الكيمياء الخضراء ادى الى انجاز التحضيرات العضوية خلال دقائق بدلا من ساعات اي ادى الى تقليل وقت التفاعل بشكل ملحوظ وبدون وجود نواتج ثانوية.

كلمات الدالة: الهيدرازونات ، اشعة المايكروويف ، هيدرازيدات الاحماض ، الكيمياء الخضراء.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

Synthesis of some organic hydrazone compounds by using microwave radiation

Nihad Ismeal Taha

Department of Chemistry / College of Science / University of Kirkuk

nihad1956@yahoo.com

Received date : 13 / 10 / 2014 **Accepted date : 17 / 11 / 2014**

ABSTRACT

This work included preparation of substituted organic hydrazone compounds from acid hydrazide(succinic dihydrazide and malonoic dihydrazide) through the reaction with different aromatic aldehyde compounds by using microwave radiation, then identified the products compounds by measuring its physical constants (melting point) and measuring infrared spectra.Confirmation for the prepared compounds structures by using infrared spectro and measuring some physical constants, we sure that the reactions is complete by using new energy radiation under green chemistry which accelerated the reaction in afew seconds and without byproduct.

Keywords: *Hyrazone , microwave , acid hydrazide , green chemistry.*

1.المقدمة (Introduction)

تعتبر الهيدرازونات من المركبات العضوية المهمة التي تمتلك التركيب التالي(R1R2C=N–NH2)[1] والتي تشتق من الالديهايدات والكيتونات حيث تم احلال الأوكسجين بواسطة المجموعة الوظيفية أوالفعالة (N–NH2) وتحضر عادة من خلال التفاعل بين الهيدرازين مع الالديهايدات أوالكيتونات[2]. وفي السنوات الأخيرة أجريت بحوث واسعة لتحضير مشتقات من الهيدرازون وخاصة اسيل هيدرازون الذي يمتلك الصفات والفعالية البيولوجية وأيضاً له تطبيقات في المجالات التحليلية ولذلك يستخدم كعامل مساعد[3] في التفاعلات الكيميائية كما أن الهيدرازون يكوّن معقدات مع المعادن والتي

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

تتصف بفعالية قوية تجاه الخواص الصيدلانية[4]، إن النواتج الحلقية لمركبات اسيل هيدرازون تعتبر من المركبات الحلقية غير المتجانسة المهمة والتي لها مدى واسع من الفعاليات البيولوجية والصيدلانية[5]. كذلك استطاع مجموعة من الباحثين تحضير مجموعة من الهيدرازونات مع الالديهايدات والكيتونات باستخدام المايكروويف. وتم قياس فعالية المركبات المحضرة ضد الميكروبات[6]. وتمكن مجموعة من الباحثين من تحضير الهيدرازونات التي تحتوي على سلاسل طويلة من الهيدروكربونات الأليفاتية والتي تستخدم بشكل فعال كمبيدات زراعية باستخدام المايكروويف[7].

2. الاجهزة المستخدمة (Instruments used)

تم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء بواسطة جهاز (FT.I.R. 470 , infrared spectro.–Schimadzu)، وقياس درجات الانصهار بواسطة جهاز (Electro thermoal(M.P.)–Gallen Kamp) ، تم اجراء التفاعلات باستخدام جهاز المايكروويف نوع (Microwellengrat 8020 – Privilege).

3.طريقة التحضير(Procedure)[8]:

1.3. (N12–N1)1,8–Bis(substituted) succinic dihydrazide

مزج(0.001 مول) من هيدرازيدات الحوامض (Succinic dihydrazide)و(0.002مول) من معوضات الألديهايدات الأروماتية المختلفة الصلبة في هاون خزفي وتم سحقها جيدا أما اذا كانت سائلة يتم مزجها بواسطة جهاز هزازفي بيكر حجمه 50مل ثم أضيف 4–6 قطرات من ثنائي مثيل فورمأميد ووضع البيكر في داخل فرن المايكروويف وشُعع المزيج و حسب مامذكور في الجداول(2,1) من ناحية الوقت وطاقة المايكروويف. بعد انتهاء التفاعل تم الحصول على مادة زيتية وتتم معالجة المادة بإضافة ماء مثلج مع التحريك المستمر وذلك لتحويل المادة الزيتية إلى مادة صلبة مترسبة وفي بعض الحالات يتم غسل الراسب المترسب بواسطة مزيج بنسبة 9:1 من(أثيل اسيتواسيتيت: ثنائي أثيل ايثر)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

رشُحت المادة الصلبة وتم غسلها بالماء البارد عدة مرات وتم إعادة البلورة باستخدام الأيثانول المطلق.الخواص الفيزيائي لهذه المركبات موضحة في الجداول (1 ، 2) وكذلك الشكل(1) يبين الصيغة العام لهذا النوع من المركبات.

$$Ar\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2CH_2CO\text{-}NH\text{-}N{=}CH\text{-}Ar$$

الشكل(1)

2.3. 1,7-Bis(substituted)malonoic dihydrazide (N_{25}–N_{13})

وبنفس الطريقة السابقة تم تحضير مركبات (N_{25}–N_{13}) وذلك باستخدام مالونيك ثنائي هيدرازيد .

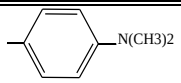
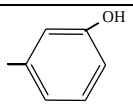
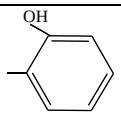
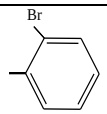
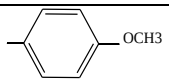
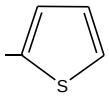
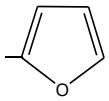
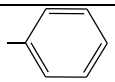
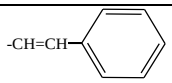
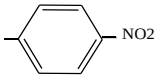
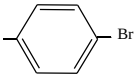
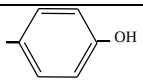
الخواص الفيزيائي لهذه المركبات موضحة في الجداول (1 ، 2) وكذلك الشكل (2) يبين الصيغة العام لهذا النوع من المركبات.

$$Ar\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2CO\text{-}NH\text{-}N{=}CH\text{-}Ar$$

شكل(2)

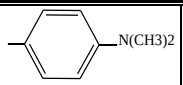
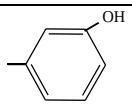
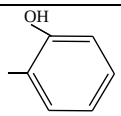
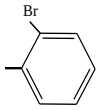
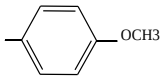
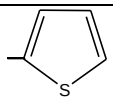
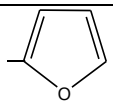
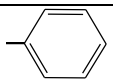
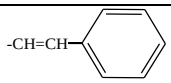
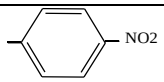
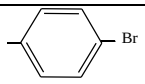
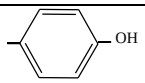
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

جدول(1): يعرض الثوابت الفيزياوية للمركبات الهيدرازونات المحضرة (N1-N12)

Comp. No.	Ar.	Colour	Yield %	m.p. ℃	MWI Power Watt	Reaction Time min
N_1		yellow	80	214–216	80	1.5
N_2		yellow	78	216–218	180	2.0
N_3		yellow	90	240–242	360	1.5
N_4		yellow	95	220–222	80	2.0
N_5		yellow	95	213–215	80	1.3
N_6		Light brown	95	228–230	80	1.2
N_7		brown	70	220–222	80	1.5
N_8		yellow	85	207–209	380	2.0
N_9		yellow	78	223–225	180	2.0
N_{10}		Light yellow	75	266–268	80	2.0
N_{11}		Light yellow	95	206–208	80	2.0
N_{12}		yellow	80	238–240	80	1.3

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

جدول(2): يعرض الثوابت الفيزيائي لمركبات الهيدرازونات المحضرة[N25-N13]

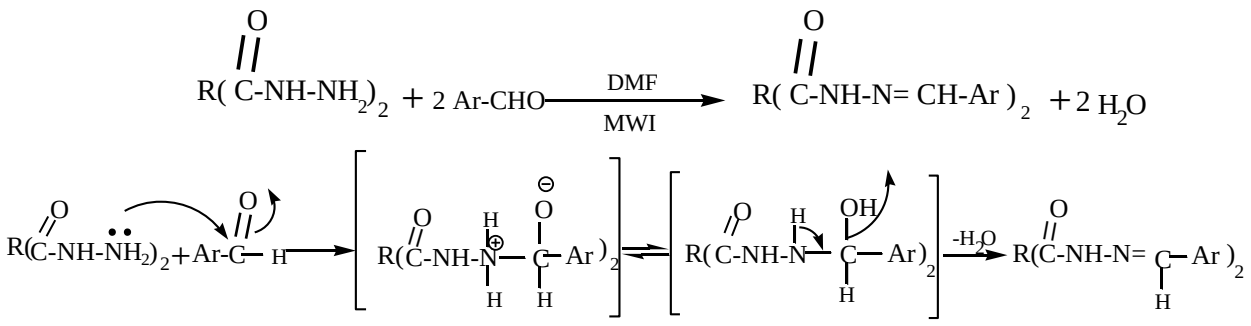
Comp. No.	Ar.	Colour	Yield %	m.p. ℃	MWI Power Watt	Reaction Time min
N_{13}		yellow	80	230-232	80	1.0
N_{14}		White yellow	75	214-217	80	1.3
N_{15}		White yellow	80	244-246	80	1.5
N_{16}		Light yellow	80	217-219	80	2.0
N_{17}		White yellow	95	208-210	80	1.3
N_{18}		Light brown	95	196-197	80	1.2
N_{19}		Yellow brown	70	230-232	80	1.5
N_{20}		Light yellow	80	219-221	80	1.3
N_{21}		white	78	212-213	180	2.0
N_{22}		Light yellow	75	270-272	80	2.0
N_{23}		yellow	95	226-228	80	2.0
N_{25}		yellow	75	238-240	80	1.3

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

4. النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

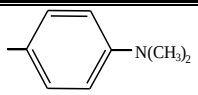
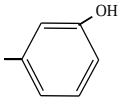
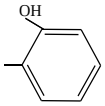
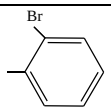
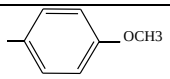
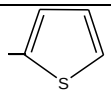
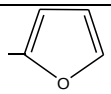
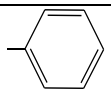
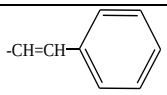
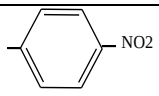
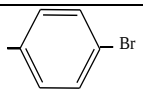
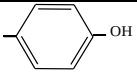
تم تحضير هذه المركبات من تفاعل هيدرازيدات الأحماض المحضرة في المرحلة الأولى مع مولين من الالديهايدات الأروماتية المناسبة عند وجود DMF كمذيب وباستخدام جهاز المايكروويف. وتتضمن سحق المواد المتفاعلة معاً ثم إضافة عدة قطرات من DMF بعدها تشعع في جهاز المايكروويف ليتكون الناتج هو الهيدرازون وكما في المخطط. يحدث التفاعل هنا بميكانيكية الإضافة والحذف النيوكليوفيلي نتيجة هجوم ذرة النيتروجين التي تحتوي على زوج من الالكترونات غير المشاركة على ذرة الكاربون في مجموعة كاربونيل الالديهايد مما يؤدي إلى نشوء ارتباط جديد وتكوين مركب وسطي غير مستقر وبفقدان جزيئة ماء يتكون الهيدرازون إذ تعتبر أكثر استقراراً من المركب الوسطي نتيجة وجود حالة الرنين التعاقبي بين الآصرة المزدوجة المتكونة –C=N– والأواصر π في حلقة البنزين وكما موضح في المخطط.وعند تشخيص مركبات الهيدرازون المحضرة ،كما في الشكلين(2,1) للمركبات [N_{25}–N_1] ،بطيف الأشعة تحت الحمراء لوحظ وجود حزمة تعود لمط آصرة [N–H] متوسطة الشدة محصورة بين المنطقتين (3250–3183)سم$^{-1}$ ولوحظ وجود حزمة واضحة تعود لمط مجموعة الكاربونيل الهيدرازون وكانت ضمن التردد (1650–1695)سم$^{-1}$ كما لوحظ اختفاء حزمة مط الكاربونيل التي تعود إلى الالديهايد والتي تتراوح بين (1715–1735)سم$^{-1}$ في حين تم ملاحظة حزمة متوسطة الشدة تعود لمط الآصرة المزدوجة (C=N) ضمن المنطقة (1580–1690)سم$^{-1}$ كما لوحظ أيضاً حزمة متوسطة الشدة تعود لمط الآصرة المزدوجة (C=C) للحلقة الأروماتية وكانت ضمن المدى (1510–1600)سم$^{-1}$ كما في الشكلين(2,1). والجداول(4,3) توضح نتائج طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء وكذلك الأشكال(3,5) تبين أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة من الهيدرازون .

1.4. المخطط: (Scheme)



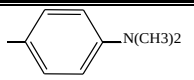
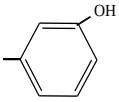
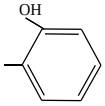
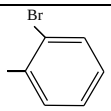
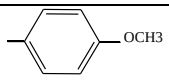
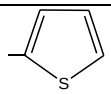
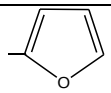
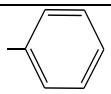
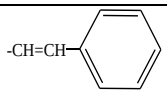
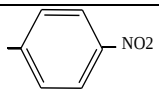
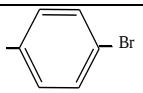
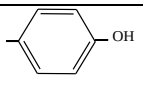
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

جدول(3): نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء I.R. لمركبات الهيدرازونات المحضرة

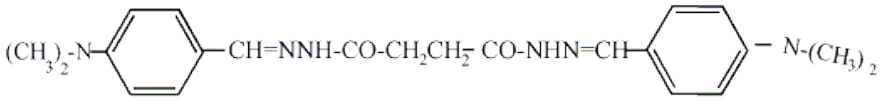
Comp No.	Ar	I.R. KBr-disc ν (cm^{-1})				
		Aratic C=C	C=N	Hydrazone C=O	NH	Others
N_1		1523	1602	1655	3211	
N_2		1580	1605	1670	3200	3450 –OH
N_3		1560	1600	1695	3250	3400 –OH
N_4		1540	1650	1690	3200	840 –C–Br
N_5		1546	1569	1651	3206	1270 C–O–c
N_6		1558	1595	1651	3204	
N_7		1559	1610	1670	3200	1274 C–O–C
N_8		1559	1607	1680	3214	
N_9		1565	1590	1650	3209	
N_{10}		1540	1615	1690	3210	1518 asy(NO2) 1345 sy(NO2)
N_{11}		1590	1606	1651	3196	850 –C–Br
N_{12}		1510	1610	1670	3209	3400 –OH

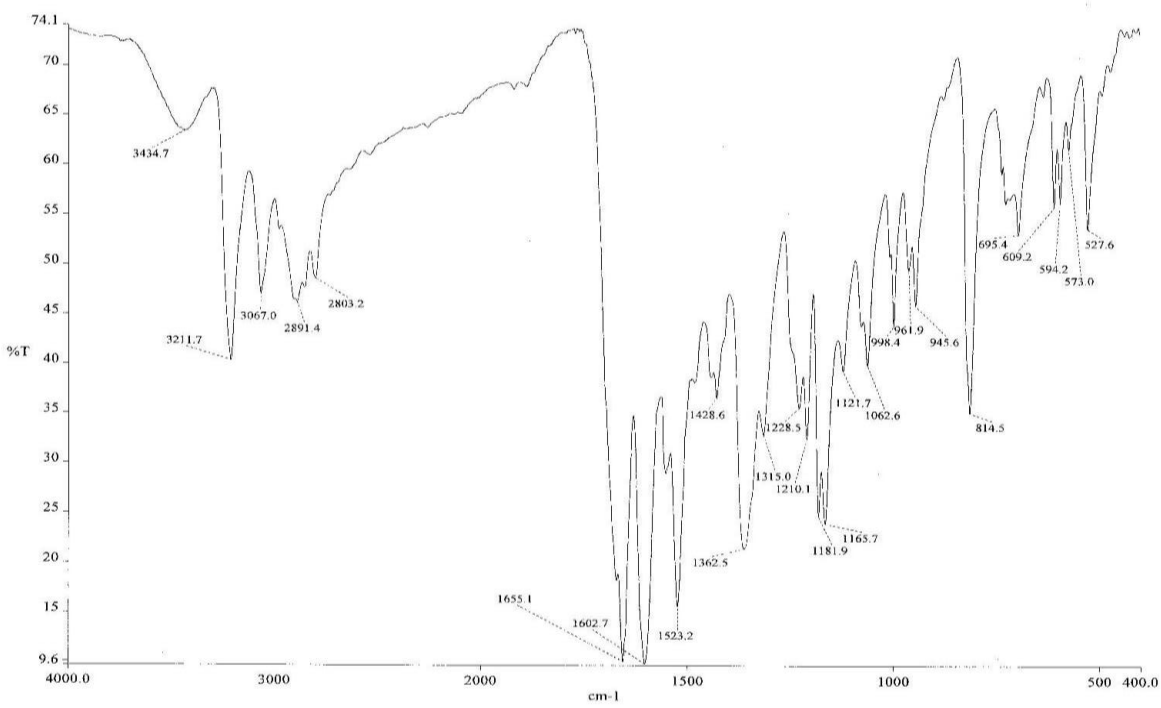
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

جدول(4): نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء I.R. لمركبات الهيدرازونات المحضرة

Comp No.	Ar	I.R. KBr-disc ν (cm^{-1})				
		Aratic C=C	C=N	Hydrazone C=O	NH	Others
N_{13}		1600	1635	1673	3183	
N_{14}		1560	1600	1660	3208	3430 –OH
N_{15}		1540	1590	1690	3230	3400 –OH
N_{16}		1545	1650	1670	3190	860 –C–Br
N_{17}		1546	1569	1651	3206	1271 C–O–C
N_{18}		1560	1590	1670	3200	
N_{19}		1546	1569	1651	3206	1270 C–O–C
N_{20}		1550	1590	1670	3200	
N_{21}		1560	1585	1670	3190	
N_{22}		1560	1600	1680	3220	1520 asy(NO2)
N_{23}		1580	1600	1660	3208	810 –C–Br
N_{24}		1550	1590	1650	3218	3440 –OH

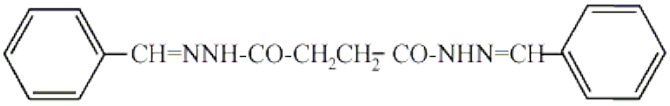
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

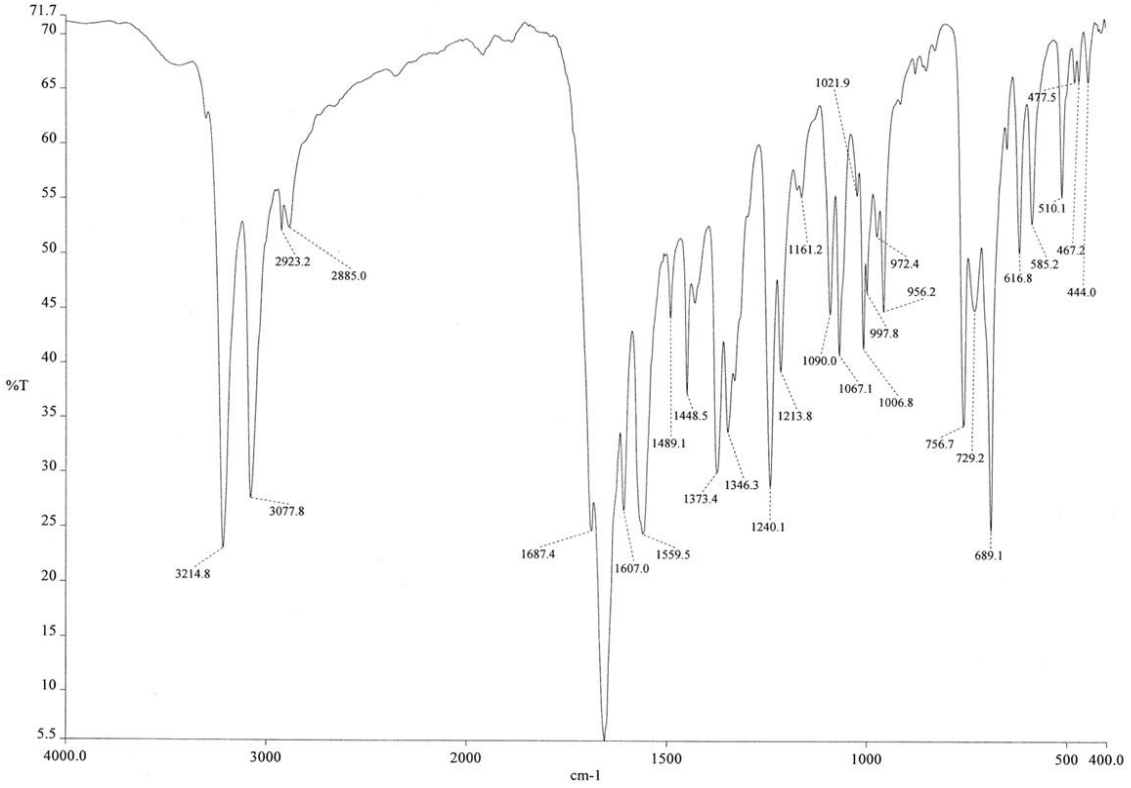




شكل (3) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (N1)

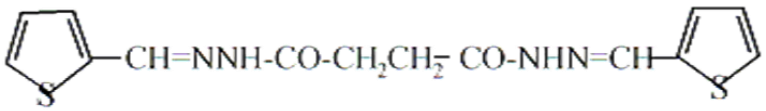
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

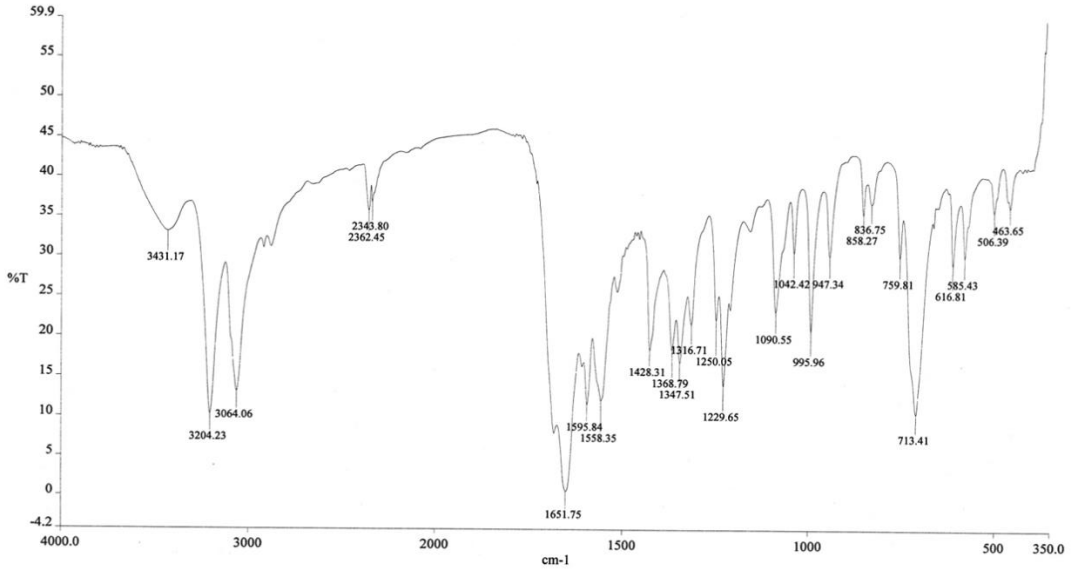




شكل(4): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب N_8

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849





شكل(5): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب N6

5.المصادر (References)

[1] J.March,; ‘‘***Advanced Organic Chemistry***: Reactions, Mechanisms and structure ‘‘(3rd ed.), New York: wiely, (1985).

[2] G.Stork and J. Benaim.; Org. Synth. Coll. Vol., 6, p.242. (1977).

[3] M.Patricia; L.Virginie and, S.D .Christian; Chem. Letter, No. 1, p. 31, (2006).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 2, June 2015 , p.p(152-164)
ISSN 1992 – 0849

[4] P.Paolo; B.Alessia and C.Mauro, ; J. of Organometallic Chemistry, 583, No.1 ,p. 94, (1999).

[5] H.M.A.Hamid; ***Journal of Chemistry Research***, No. 3, p. 183, (2004).

[6] T.Onkol; M.Gokce; A.U.Tosun; S.Polat; M. S. Serin, and S.Tezcan;Turk. J. Pharm.sci., 5,(3), pp.155-166, (2008).

[7] S.Awasthi; P.Rishishwar; R.ambati; K.Ganesan, and R. C. Malhotra , J.of the Korean Chem. Soc., Vol.51, No. 6, (2007).

[8] K.Mogilaiah , h. S. Babu and R. S.Prasad; Indian J.of Chem. Vol. 48B, pp.868-872, (2009).

المؤلف

نهاد اسماعيل طه: بكالوريوس جامعة الموصل / كلية العلوم 1978 ، ماجستير جامعة الموصل / كلية العلوم 1981 ، دكتوراه في جامعة تكريت / كلية التربية / قسم الكيمياء 2012. الاختصاص: الكيمياء العضوية.