# تحضير وتوصيف مركبات حلقية جديدة من ثنائيات الهيدرازون

**وائل الزعبي و فاروق قنديل و محمد خالد الشيباني**

قسم الكيمياء- كلية العلوم – جامعة دمشق- سورية

تاريـخ الإيداع 2010/04/05

قبل للنشر في 2010/08/09

## الملخص

صنعت الحلقات الضخمة لهيدرازونات أسس شيف بتفاعل ثنائي كربونيل سوكسنيك ثنائي هيدرازيـد وبي فينيل ثنائي ألدهيد وتيرفتال ثنائي الألدهيد وثنائي كربونيل أدبيك ثنائي هيدرازيد مع تيرفتال ثنـائي الألدهيد وبي فينيل ثنائي الدهيد وثنائي سيباسيك ثنائي هيدرازيد مع بي فينيل ثنائي ألدهيد. وصفت أسس شيف المحضرة بتقانة LC –MS نموذجSIM وMS وH-NMR[1]وIR.

**الكلمـات المفتاحيـة:** هيـدرازون، بـيس هيـدرازون، أسـاس شـيف، ثنـائي الألدهيد،هيدرازيد، حلقات ضخمة.

# Synthesis and spectral characterization of novel macrocyclic bis hydrazones

**W.Zoube; F.Kandil and M.Khaled Chebani**

**Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria**

**Received 05/04/2010**
**Accepted 09/08/2010**

## ABSTRACT

**A macrocyclic hydrazone Schiff base was synthesized by reacting dicarbonyl succinicdihyrazide, dicarbonyl adipicdihydrazide, dicarbonyl sebascicdihydrazide with Terephtaldialdehyde and biphenyldialdehyde. The Schiff bases have been characterized by LC-MS mode SIM $^{1}$H- NMR, MS and IR Spectra.**

**Keywords**: Hydrazones, Dihydrazides, Schiff base, Dialdehydes, macrocycles.

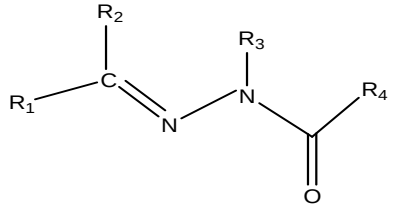
## المقدمة

تشكل الهيدرازونات مجموعة مركبات خاصة من عائلة أسس شيف. تحتوي هيدرازونات أسس شيف لمركبات الالكيل (alkyl) والأريل aroyl والأوريل غير المتجانس heteroaroyl على مواقع إضافية مانحة مثل (C=O). المواقع المانحة تجعلها أكثر مرونة ومتعددة الاستعمالات. إذ تمنح الهيدرازونات مواقع تمخلب متعددة التسنن وتشكل معقدات مع العديد مع المعادن الانتقالية وهذا مالفت الانتباه للقيام بالعديد من البحوث في هذا المجال[1].

تستخدم الهيدرازونات كمواد ملينة ومثبتة في صناعة البوليمرات وكمضادات أكسدة أيضاً، وتعمل كحفازات في التفاعلات العضوية وفي الكيمياء التحليلية، ولها تطبيقات في كشف المركبات الحاوية على مجموعة الكربونيل وعزلها وتحديدها. وفي تطبيقات أكثر حداثة تم استخدامها في كشف العديد من العناصر المعدنية وتحديدها [2].

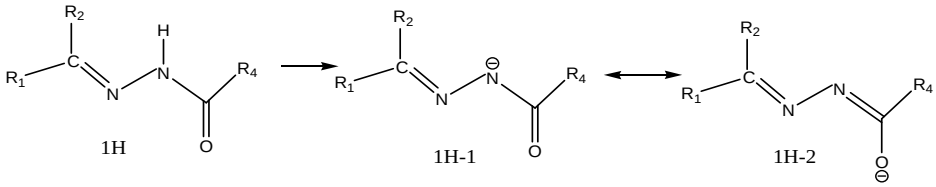
صنعت سلسلة من أسس شيف الجديدة بتفاعل 4-امينو-3-(4-بيريدين)-5- مركبتو -4.2.1- ثلاثي هيدرازيد مع ألدهيدات متنوعة أحادية أو ثنائية. أظهرت نتائج اختبار المركبات المحضرة فعالية ضد البكتريا وضد الفطور عدم وجود فعالية حيوية لكل المركبات ضد E. coli, as gram negative bacteria وضد الفطور C. albicans. أما المركبات المحتوية متبادلات على الجزء الفنيلي مثل Me, MeO, di-Cl and OH فقد أظهرت فعالية حيوية[3,4].

تمتاز هيدرازونات أسس شيف المحتوية4.2.1- ثلاثي هيدرازول (ثلاثية النواة) بتزايد أهميتها بشكل كبير في الكيمياء والبيولوجيا لعدة سنوات بسبب سهولة تصنيعها وتطبيقاتها الواسعة. أظهرت المركبات المحتوية 4.2.1- ثلاثي آزول فعالية حيوية ممتازة ضد البكتريا. يمكن ملاحظة النتائج بالنسبة إلى aroyl-hydrazone/ acyl من تفاعل الألدهيد أو الكيتون مع aroyl-hydrazine/ acyl ذات الزمر الأمينية الحرة $NH_2$. إن الهيدرازونات المحتوية ذرات مانحة من الآزوت والأكسجين هي مرتبطات ممخلبة ممتازة فهي تبدي صفات تساندية عالية مع الكاتيونات المعدنية. والشكل (a) يوضح الصيغة العامة للأرويل-آريل-هيدرازون [3].



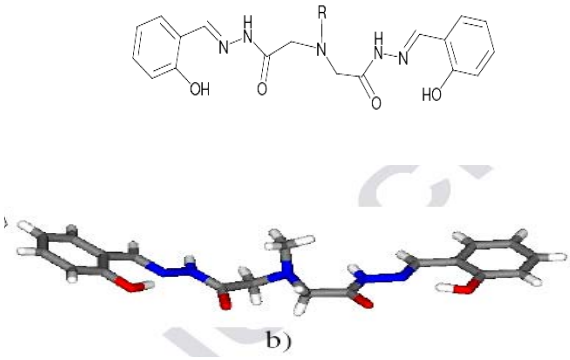

**الشكل (a) الصيغة العامة للأرويل/ آريل - الهيدرازونات**

وعندما تكون $R_3$=H ينزع هيدروجين من الزمرة -NH حيث يتحقق ذلك بـسهولة في المرتبطة المعقدة، وتملك الأنواع أنيونية خواص تساندية جديـدة. الـشكل(b) يبـين الإيزوميرات الموافقة للهيدرازونات منزوعة الهدروجين.




**الشكل (b) الإيزوميرات الموافقة للهيدرازونات منزوعة الهيدروجين**

تُعد الفعالية الدوائية أحد الجوانب التطبيقية المهمـة للمعقـدات المعدنيـة لكـل مـن acyl and aroyl-hydrazone. صنعت مرتبطات بيس (ساليسيل ألدهيد) ايمينو ثنـائي اسيتل هيدرازون وبيس (ساليسيل ألدهيد) ميتل ايمينو ثنائي اسيتل هيدرازون الـشكل (c) من تفاعل مكافئ واحد من ثنائي الهيدرازيد الموافق مع 2 مكافىء من ساليسيل الدهيد. إن نتائج الدراسة بانعراج أشعة x لبلورة أحادية للهيـدرازون تؤكـد الوضـع E للرابطـة المضاعفة C=N[3,4,5].




**الشكل (c)**

تتفاعل المرتبطات R= CH3 and R=H مع كاتيونات الملـح المـدروس الموافـق لتعطي معقدات ثلاثية النوى. هدف هذا البحث إلى تصنيع مركبات أسس شـيف حلقيـة ضخمة من مركبات ثنائي الكربونيل ثنائي هيدرازيد مع تيرفتال ثنائي ألدهيد، وبي فينيـل ثنائي ألدهيد. وقد وصفت المركبات باستخدام تقنيات LC-MS نموذج SIM ومطيافيـة الكتلة(MS) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي $^1$H-NMR ومطيافية ماتحت الأحمر (IR).

## مواد البحث وطرائقه

### المواد المستخدمة

المواد المستخدمة حمض السوكسنيك والاديبيك والسيباسيك، ثنائي فينيل ثنائي الدهيـد (biphenyldialdehyde)، تير فتال ثنائي الدهيد (terephtaldialdehyde) من إنتـاج شركة Merck ذات نقـاوة عاليـة تبلـغ 98% بالإضـافة إلـى الايتـانول المطلـق، والهيدرازين(98%) وحمض الكبريت(96%)، وحمض كلور الماء.

### أجهزة التحليل

جهاز طيف الكتلة(MS) من شركة KRATUS.

جهاز الأشعة مانحت الحمراء نموذج M500 من شركة Buck Scientific.

جهاز الرنين النووي المغناطيسي يعمل على تواتر400MHz نموذج Avance مـن شركة Brucker الألمانية.

جهاز الكرموتوغرافيا السائلة عالية الأداء المرتبط بجهاز مطيافيـة الكتلـة HPLC-MS(يمثل تزاوج بين تقانة الكرموتوغرافية السائلة عالية الأداء وتقانة الطيف الكتلـوي) نموذجِ SIM من شركة Agtilen الانكليزية.

### اصطناع المركبات

**1- اصطناع الاستر ثنائي الايتيل لحمض السوكسنيك.**

يذاب 0.81g(6.9mmol)من حمض السوكسنيك في 60ml من الايتانول المطلق، ثم يضاف إليها 2-3 قطرات من حمض الكبريت المركز، يقطر المزيج تقطيراً مرتداً حتى الانحلال الكامل للحمض، يصب بعد ذلك المزيج المتفاعل في 200ml ماء جليدي (بعـد تبريد المزيج). يضاف إلى المزيج محلول من بيكربونات الصوديوم (10%) حتى انتهاء انطلاق الغازات. يستخلص الأستر بواسطة ثنائي ايتيل ايتر وبعدها يبخر ثنائي ايتيل ايتر، للحصول على الأستر على شكل شفاف[1].

**2- اصطناع الأستر ثنائي الايتيل لحمض الأديبك.**

يذاب 1g(6.9mmol) من حمض الأديبك في 60ml من الايتانول المطلق، ثم يضاف 2-3 قطرات من حمض الكبريت المركز، يقطر المزيج تقطيراً مرتداً حتـى الانحـلال الكامل للحمض،يصب بعد ذلك المزيج المتفاعل في 200ml ماء جليـدي (بعـد تبريـد المزيج). يضاف إلى المزيج محلول من بيكربونات الـصوديوم (10%) حتـى انتهـاء انطلاق الغازات. يستخلص الأستر بواسطة ثنائي ايتيل ايتر وبعدها يبخر ثنائي ايتيل ايتر، للحصول على الأستر بشكل شفاف [1].

**3- اصطناع الأستر ثنائي الايتيل لحمض السيباسيك**

يذاب 1.2g(6.9mmol) من حمض السيباسيك في 60ml من الايتانول المطلق، ثم يضاف إليها 2-3 قطرات من حمض الكبريت المركز، ويقطر المزيج تقطيراً مرتداً حتى الانحلال الكامل للحمض،ثم يصب بعد ذلك المزيج في 200ml ماء جليدي (بعد تبريد المزيج). يضاف إلى الناتج محلول من بيكربونات الصوديوم (10%) حتى انتهاء انطلاق الغازات. يستخلص الأستر بواسطة ثنائي ايتيل ايتر. يبخر ثنائي اتيل ايتر، للحصول على الأستر على شكل سائل شفاف[1].

**4- اصطناع ثنائي هيدرازيد حمض الأديبك**

سخن مزيج من أديبات ثنائية الإتيل (0.01mol) مع كمية فائضة قدرها (2ml) (30mmol) من محلول الهيدرازين (98%) في الايتانول وقطر المزيج تقطيراً مرتداً مدة 4-5 ساعات. ترك المزيج حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم صب في ماء جليدي. فتشكل راسب من ثنائي هيدرازيد حمض الأديبك. وبعد الترشيح والغسل الجيد بالماء عدة مرات تشكّلت بلورات لونها أبيض درجة انصهارها 146-148ºC(وهي مطابقة لدرجات الانصهار في الدراسات المرجعية) [1,4,7] .

**5- اصطناع ثنائي هيدرازيد حمض السوكسنيك**

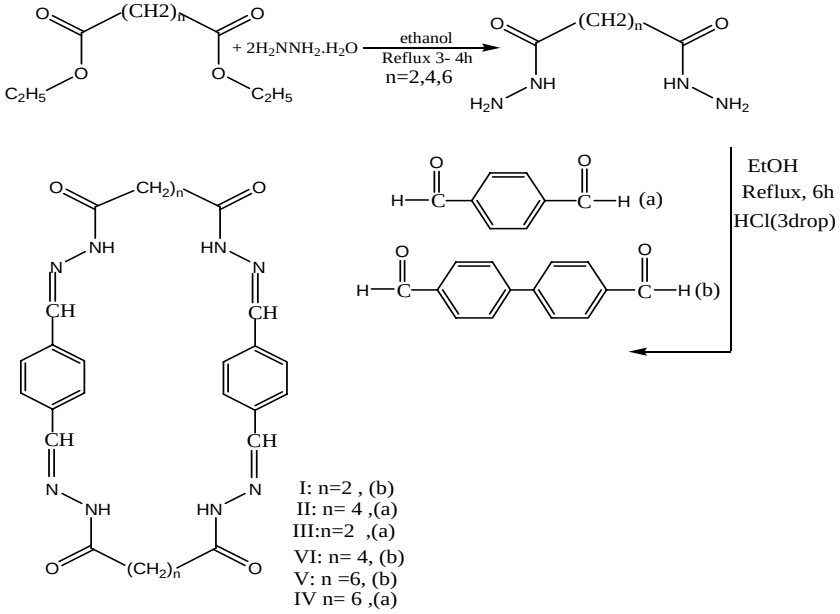
سخن مزيج من سوكسينات ثنائية الإتيل (0.01mol) مع كمية فائضة قدرها (2ml) (30mmol) من محلول الهيدرازين (98%) في الايتانول وقطر المزيج تقطيراً مرتداً مدة 4-5 ساعات. ترك المزيج حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم صب في ماء جليدي. تشكل راسب من ثنائي هيدرازيد حمض السوكسنيك. وبعد الترشيح والغسل الجيد بالماء عدة مرات تشكلت بلورات لونها أبيض درجة الانصهار 154-156ºC (وهي مطابقة لدرجات الانصهار في الدراسات المرجعية) [1,4,7].

**6- اصطناع ثنائي هيدرازيد حمض السيباسيك**

قطر مزيج من سيباسات ثنائية الاتيل (0.01mol) مع كمية فائضة قدرها (2ml) (30mmol) من محلول الهيدرازين (98%) في الايتانول وقُطّر تقطيراً مرتداً مدة 4-5 ساعات. ترك المزيج حتى يبرد إلى درجة حرارة الغرفة ثم صب في ماء جليدي. فتشكل راسب من ثنائي هيدرازيد حمض السيباسيك. وبعد الترشيح والغسل الجيد بالماء عدة مرات تشكلت بلورات لونها أبيض درجة انصهارها 130-132ºC (وهي مطابقة لدرجات الانصهار في الدراسات المرجعية) [1,4,7].

## اصطناع الحلقات الضخمة من أسس شيف الهيدرازونية

المعادلة العامة لاصطناع المركبات من (I) إلى (IV) موضحة فيما يأتي:




### المركب(I)

حضر مزيج من محلول بي فينيل ثنائي الدهيـد (2mmol,0.42gr) فـي الايتـانول (20ml) مع (2mmol,0.292gr) من محلول ثنائي هيدرازيد حمض السوكـسنيك فـي الايتانول (30ml)، أضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. قطر المزيج تقطيراً مرتداً مدة 5 ساعات. برد المزيج إلى درجة حرارة الغرفة ثم رشح وغسل بالايتانول الساخن، وبعد ذلك بثنائي ايتيل ايتر ثم بايتر البترول وبعدها جفف تحت ضغط مخفف. المركب الناتج صلب ذو لون أصفر فاتح تم التأكد من نقاوة المركـب بواسـطة (TLC) (كرموتوغرافيا الطبقة الرقيقة) باستخدام الطور المتحرك اسيتات الاتيل: رباعي كلوريد الكربون بنسبة حجمية (2:1) على الترتيب درجة الانصهار أعلـى مـن 290ºC والمردود (50%) (وفقاً للطريقة الواردة في المرجع[1]).

### المركب(II)

حضر مزيج من محلول تيرفتال ألدهيد ( 2mmol,0.268gr) في الايتانول (20ml) مع (2mmol, 0.348gr) من محلول ثنائي هيدرازيد حمض الاديبـك فـي الايتـانول (30ml) وأضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. قطر المـزيج

تقطيراً مرتداً مدة 3 ساعات ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة، رشح الناتج وغسل بالايتانول الساخن ثم بثنائي اتيل ايتر تحت ضغط مخفف ثم جفف تحت الفراغ. المركب الناتج صلب ذو لون أصفر فاتح، وتم التأكد من نقاوة المركب بواسطة (TLC) باستخدام اسيتات الايتيل:رباعي كلوريد الكربون بنسبة حجمية (4:1) على الترتيب، درجة الانصهار أعلى من 285ºC والمردود (60%)[1,8,9].

**المركب (III)**

حضر مزيج من محلول تير فتال ألدهيد ( 2mmol, 0.268gr) في الايتانول (20ml) مع (2mmol, 0.292gr) من محلول ثنائي هيدرازيد السوكسينك في الايتانول(30ml)، وأضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. قطر المزيج تقطيراً مرتداً مدة 5 ساعات ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة، رشح الناتج وغسل بالايتانول الساخن، بثنائي ايتيل ايتر تحت ضغط مخفف ثم جفف تحت الفراغ. المركب الناتج صلب ذو لون أصفر، وتم التأكد من نقاوة المركب بواسطة (TLC) باستخدام اسيتات الاتيل:رباعي كلوريد الكربون بنسبة حجمية (4:1) على الترتيب كطور متحرك، درجة الانصهار أعلى من 285ºC والمردود (59%)[1,8,9].

**المركب (VI)**

حضر مزيج من محلول بي فينيل ثنائي الدهيد (2mmol,0.420gr) في الايتانول (20ml) مع (2mmol,0.348gr) من محلول ثنائي هيدرازيد حمض الاديبك في الايتانول(30ml)،أضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. قطر المزيج تقطيراً مرتداً مدة 5 ساعات. برد المزيج إلى درجة حرارة الغرفة ثم رشح وغسل بالايتانول الساخن، ثنائي ايتيل ايتر تحت ضغط مخفف ثم جفف تحت الفراغ. المركب الناتج صلب ذو لون أصفر، تم التأكد من نقاوة المركب بواسطة (TLC) باستخدام الطور المتحرك خلات الايتيل: رباعي كلوريد الكربون بنسبة حجمية (2:1) على الترتيب درجة الانصهار أعلى من 290ºC والمردود(50%)[1,8,9].

**المركب (V)**

حضر مزيج من محلول بي فينيل ثنائي الدهيد (2mmol,0.420gr) في الايتانول (20ml) مع (2mmol, 0.404gr) من محلول ثنائي هيدرازيد حمض السيباسيك في الايتانول (30ml)، وأضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. قطر المزيج تقطيراً مرتداً مدة 5 ساعات. ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة وسكب فوق ماء جليدي ثم تم ترشيح الراسب وغسل بالايتانول الساخن ثم بثنائي ايتيل ايتر تحت ضغط مخفف ثم جفف تحت الفراغ. فنتج مركب صلب ذو لون برتقالي تم التأكد من نقاوته باختبار (TLC) وباستخدام خلات الايتيل:رباعي كلوريد الكربون بنسبة حجمية

(2:1) على الترتيب كطـور متحـرك، درجـة الانـصهار أعلـى 290ºC والمـردود (55%)[6][3].

**المركب(IV)**

حضر مزيج من محلـول تيـر فتـال ثنـائي الألدهيـد (2mmol,0.268gr) فـي الايتانول(20ml) و(2mmol, 0.404gr) من محلول ثنائي هيدرازيد حمض الـسيباسيك في الايتانول(30ml)، وأضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. قطر المزيج تقطيراً مرتداً مدة 5 ساعات.ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة ثم سكب فـوق ماء جليدي وبعدها رشح الراسب وغسل بالايتانول الساخن ثم بثنائي ايتيـل ايتـر تحـت ضغط مخفف ثم جفف فحصلنا على مركب صلب ذي لون برتقالي تم التأكد من نقاوتـه بواسطة (TLC) وباستخدام خلات الايتيل:رباعي كلوريد الكربون بنـسبة (2:1) علـى الترتيب كطور متحرك، درجة الانصهار أعلى من 290ºC المردود (65%)[6][3].

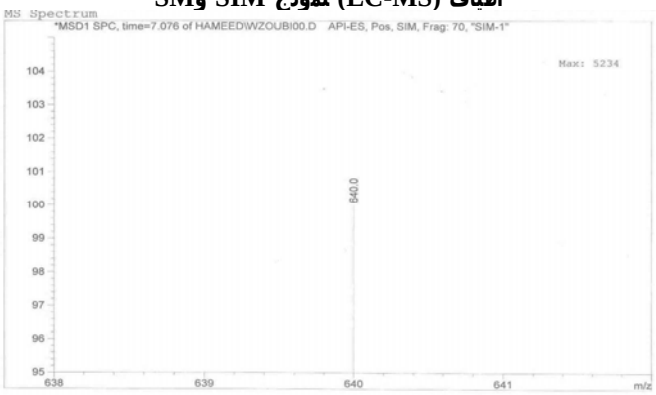
## النتائج والمناقشة

تم اصطناع ستة ايمينات (أسس شيف) جديدة حضرة للمرة الأولى، حيث تم التأكد مـن ذلك بمراجعة دقيقة للأدبيات العلمية المتعلقة بهذا الـصنف مـن المركبـات وقـد حـددت هوياتها(بناها) باستخدام الطرائق الطيفية. والهدف من تصنيع أسس شيف هذه هو استخدامها في دراسات لاحقة من أجل استخلاص كاتيونات العناصر الانتقالية من أطوارها المائية إلى أطوار عضوية لاتنحل فيها وكذلك دراسة خواصها كمضادات للبكتريا.

**1- نتائج مطيافية (MS) و(LC-MS)-تقانة (SIM)**

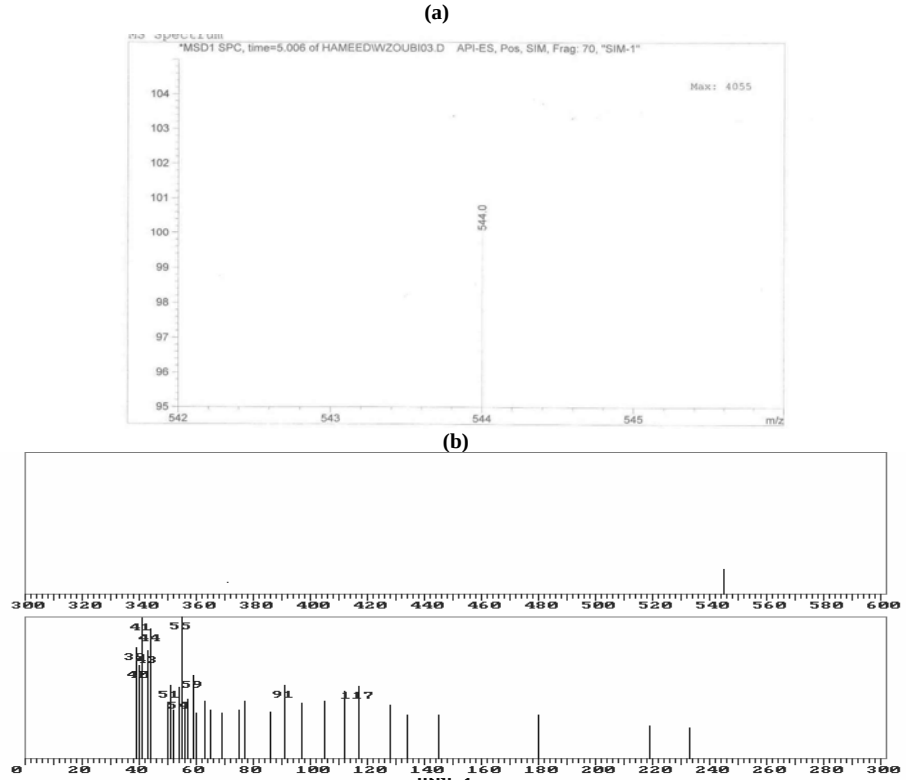
أظهر طيف الكتلة للمركب(1) أن الوزن الجزيئي للمركب هو 640 (الشكل1) وهـو يطابق الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً.

**أطياف (LC-MS) نموذج SIM وSM**




**الشكل (1) يمثل مطيافية الكتلة(نموذجSIM ) للمركب(I)**

كما أظهر طيف الكتلة للمركب (2) أن الوزن الجزيئي للمركب هو 544 (الـشكل2) وهـو يطـابق الـوزن الجزيئـي المحـسوب نظريـاً. بالإضـافة إلـى الـشظايا M/Z=233, 219, 180, 145, 117, 91, 59, 55.



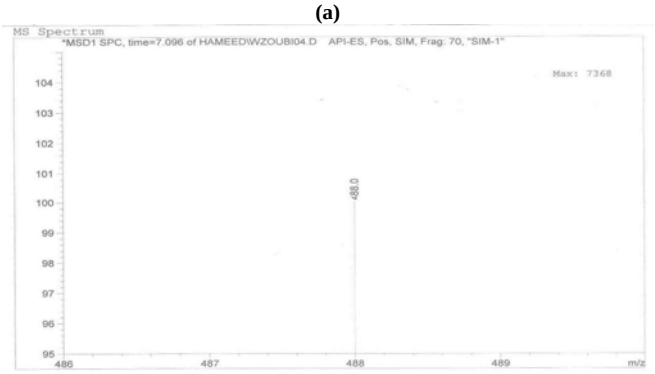

**الشكل(2) يمثل (a) LC-MS نموذج SIM - (b) مطيافية الكتلةMS للمركب(II)**

وأظهر طيف الكتلة للمركب (3) أن الوزن الجزيئي للمركب هو 488 (الشكل3) وهو يطابق الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً.

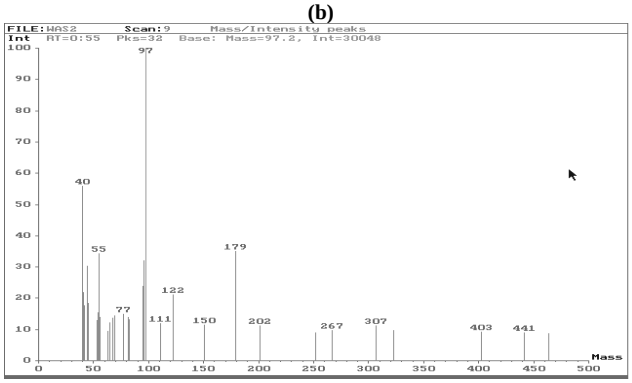
أما طيف الكتلة (MS) يشير إلى وجود الشظايا:

M/Z= 97, 122, 150, 179, 302, 267, 307, 44, 55, 463(M-26), 403(M-47).

**(a)**

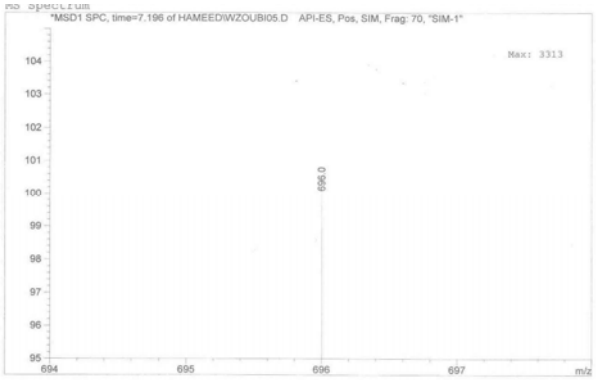



**(b)**



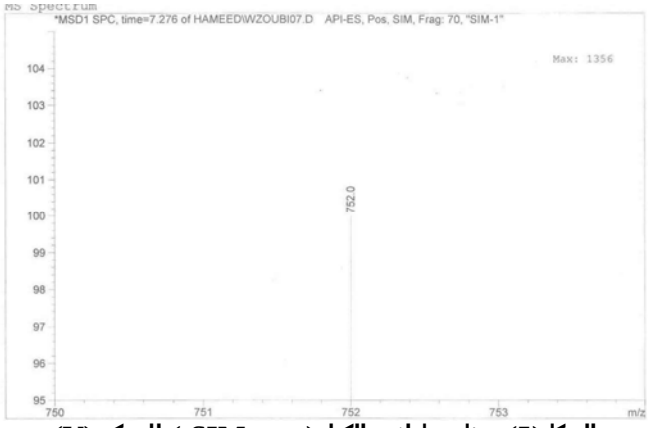

**الشكل(3) يمثل (a) LC-MS نموذج SIM - (b)مطيافية الكتلةMS للمركب(III)**

أظهر طيف الكتلة للمركب (4) أن الوزن الجزيئي للمركب هو 696 (الشكل4) وهـ و يطابق الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً.




**الشكل(4) يمثل مطيافية الكتلة(نموذجSIM ) للمركب(VI)**

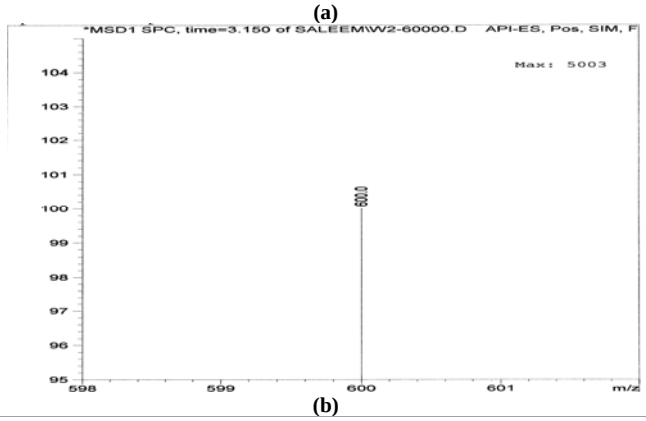
وأظهر طيف الكتلة للمركب (5) أن الوزن الجزيئي للمركب هو 752 (الشكل5) وهو يطابق الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً.



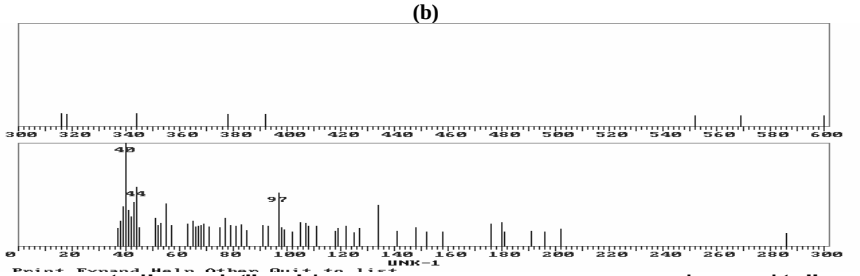

**الشكل(5) يمثل مطيافية الكتلة(نموذجSIM ) للمركب(V)**

أظهر طيف الكتلة للمركب (6) أن الوزن الجزيئي للمركب هو 600 (الشكل6) وهـ و يطابق الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً.

**(a)**




**(b)**




**الشكل(6) يمثل LC-MS (a) نموذج SIM - (b)مطيافية الكتلةMS للمركب(IV)**

كما أشار طيف الكتلة (MS) إلى وجود الشظايا M/Z= 600

وهي $(M)^+$، $(M-31)^+$569، $(M-49)^+$551.

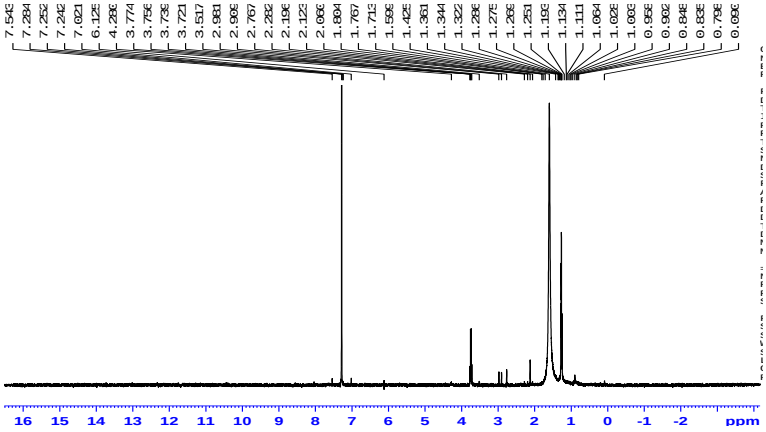
بالإضافة إلىM/Z=44, 97,134, 158, 180, 202, 286, 316, 318, 344, 392.

**2- نتائج مطيافية $^1$H-NMR**

دل طيف$^1$H-NMR للمركبات الكيميائية المدروسة على وجود مجموعة من الانزياحات الكيميائية التي تشير إلى المجموعات البروتونية وكانت كما يأتي:

**المركب (I)**

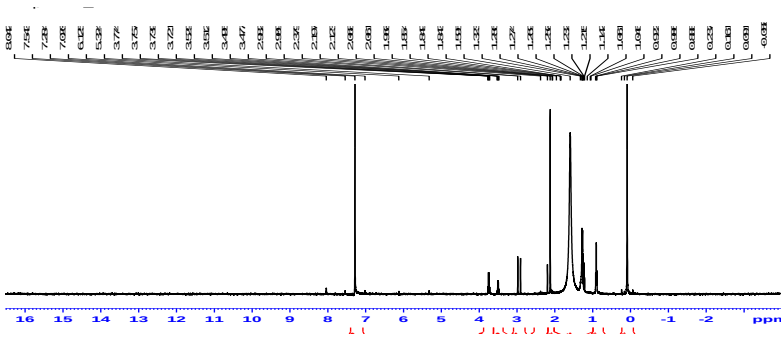
تميز القمم في المنطقة مابين ppm 8-7 بروتونات الحلقة العطرية . أما القمة عند 1.6 ppm(s) فتعود إلى بروتونات زمرة الأمين (NH) والإشارات في المنطقة 2.9ppm(s) تعود إلى برتونات زمرة الآزو ميتين (CH=N) أما الإشارات عند 1.27ppm(t) فهي تنسب إلى زمر المتيلان (الشكل7).




**الشكل(7) يمثل طيف$^1$H-NMR للمركب (I) ضمن (CD3Cl)**

**المركب (II)**

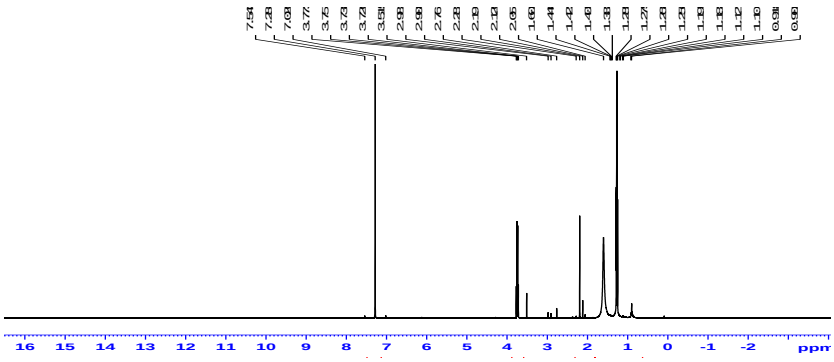
القمم في المنطقة مابين 8-7ppm مميزة للبروتونات في الحلقة العطرية. أما القمم في المنطقة عند 2.12ppm(s) فهي مميزة لزمرة الآزو ميتين(CH=N). أما الإشارة عند 1.6ppm(s)فتعود إلى بروتونات زمرة الأمين (NH) أما الإشارات بين 1.3-0.88ppm فتعود إلى زمر الميتان (الشكل8).



**الشكل(8) يمثل طيف $^1$H-NMR للمركب (II) ضمن (CD3Cl)**

**المركب(III)**

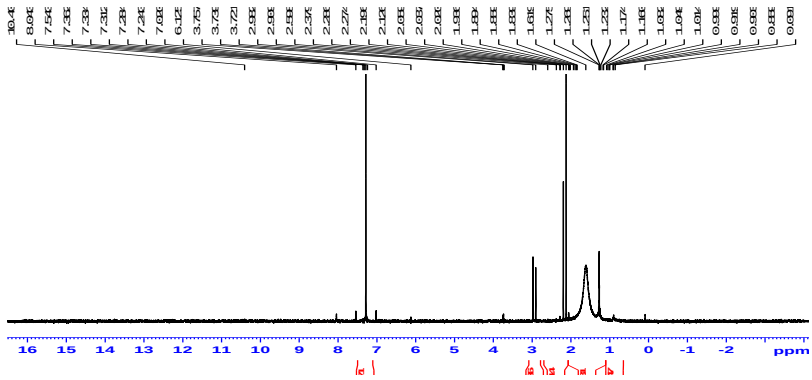
القمم في المنطقة مابين 7-8ppm مميزة للبروتونات في الحلقة العطرية. أما القمـم في المنطقة عند 2.19ppm (s)فهي مميزة لزمرة الآزو ميتين(CH=N). أمـا الإشـارة عند 2.6ppm(s) فتعود إلى بروتونات زمـرة الأمـين (NH) أمـا الإشـارات عنـد 1.27ppm فتعود إلى زمر المتيلن (الشكل9).



**الشكل(9) يمثل طيف $^1$H-NMR للمركب (III) ضمن (CD3Cl)**

**المركب(VI)**

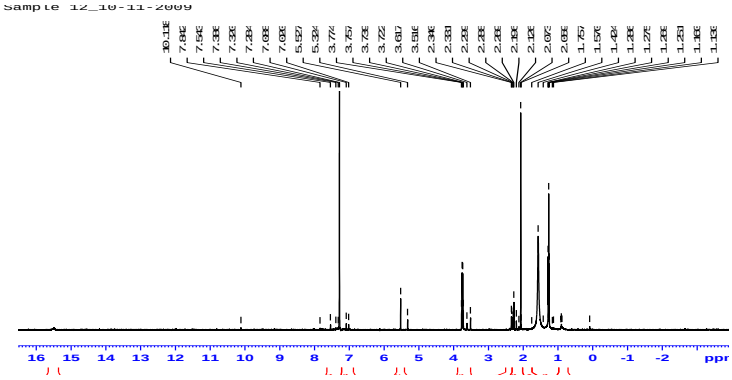
القمم في المنطقة مابين 7-8ppm مميزة للبروتونات في الحلقة العطرية. أما القمم في المنطقة عند 2.12ppm(s) فهي مميزة لزمرة الآزو ميتين (CH=N). أما الإشارة عنـد 1.6ppm(s) فتعود إلى بروتونات زمرة الأمين (NH) وتعود الإشارات بين 1.27ppm و 2.2ppm –CO-$\underline{CH_2}$–$\underline{CH_2}$ إلى زمر المتيلن (الشكل10).



**الشكل(10) يمثل طيف $^1$H-NMR للمركب (VI) ضمن (CD3Cl)**

**المركب(V)**

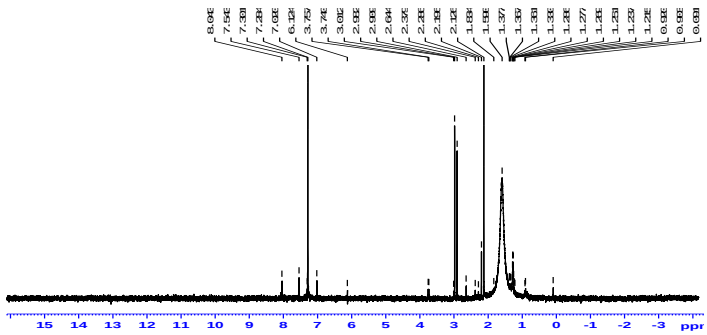
القمم في المنطقة مابين 7-8ppm مميزة للبروتونات في الحلقة العطرية. أما القمم في المنطقة عند 5.5ppm(s) فهي مميزة لزمرة الآزو ميتين (CH=N). أما الإشـارة عنـد 1.6ppm(s) فتعود إلى بروتونات زمرة الأمين (NH) أما الإشارات بـين 1.26ppm و2.3ppm فتعود إلى زمر المتيلن (الشكل11).



**الشكل(11) يمثل طيف $^1$H-NMR للمركب (V) ضمن (CD3Cl)**

**المركب(IV)**

القمم في المنطقة مابين 7-8ppm مميزة للبروتونات في الحلقة العطرية. أما القمـم في المنطقة عند 3ppm(s) فهي مميزة لزمرة الآزو ميتين (CH=N). أما الإشارة عنـد 1.6ppm(s) فتعود إلى بروتونـات زمـرة الأمـين (NH) وتعـود الإشـارات بـين 1.27ppmو 2.13ppm فتعود إلى زمر المتيلن (الشكل12).

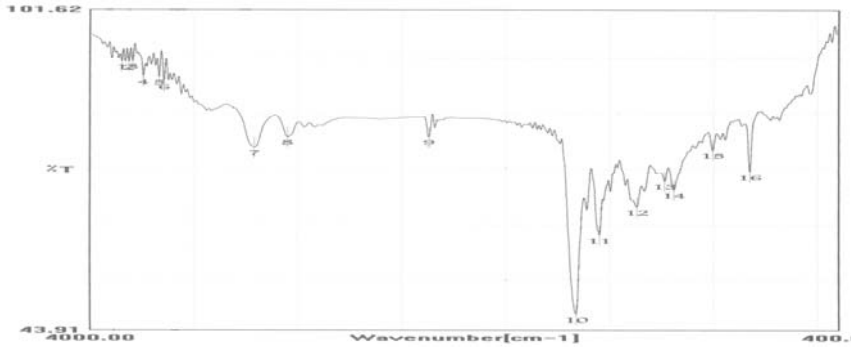


**الشكل(12) يمثل طيف$^1$H-NMR للمركب(IV) ضمن (CD3Cl)**

### 3- أطياف ماتحت الاحمر

**المركب(I)**

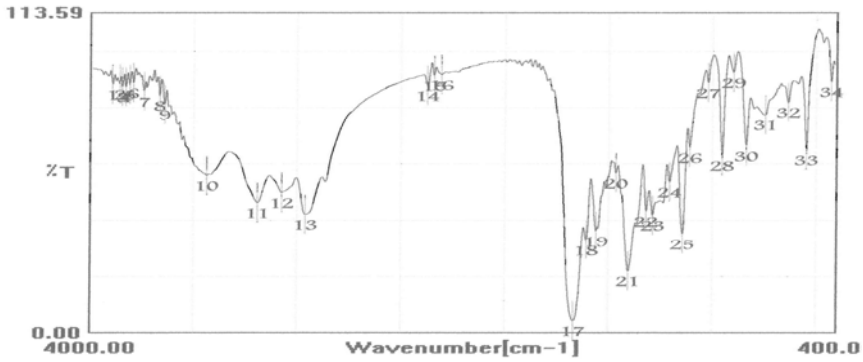
تعود العصابات الشديدة عند 1545 و1659 في مطيافية IR في أساس شيف تعـود إلى اهتزازات الآزو ميتين(HC=N) والكربونيل (C=O) على الترتيب. أما العصابة عند 3215cm-1 فهي بسبب اهتـزاز الرابطـة NH– لزمـرة الأميـد. والعـصابة عنـد 1186cm-1 تعود إلى (N-N) هيدرازنيك(hydrazinic) (الشكل13).




**الشكل(13) يمثل طيف IR للمركب (I) ضمن صفائح من KBr**

**المركب (II)**

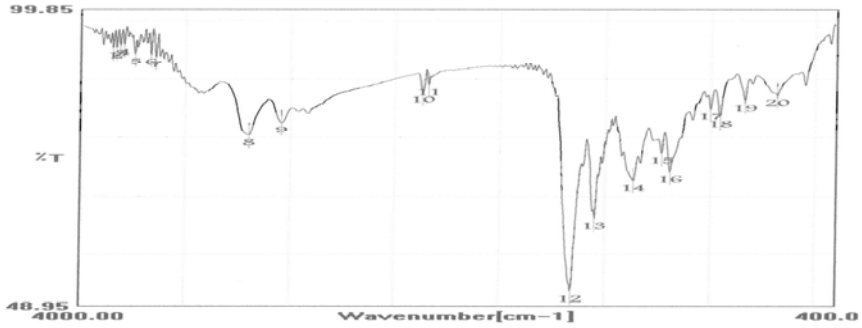
العصابات القوية بين $1603,1556cm^{-1}$و1667في مطيافية IR في أسـاس شـيف تعود إلى اهتزازات الآزو ميتين(HC=N) والكربونيـل (C=O) علـى التـوالي. أمـا العصابة عند 3445cm-1 (عريضة قليلا) فهي بسبب اهتزاز الرابطـة NH– لزمـرة الأميد. وتعود العصابة بين 1135cm-1تعود إلـى (N-N) هيـدرازنيك(hydrazinic) (الشكل14).




**الشكل (14) يمثل طيفIR للمركب (II) ضمن صفائح من KBr**

**المركب(III)**

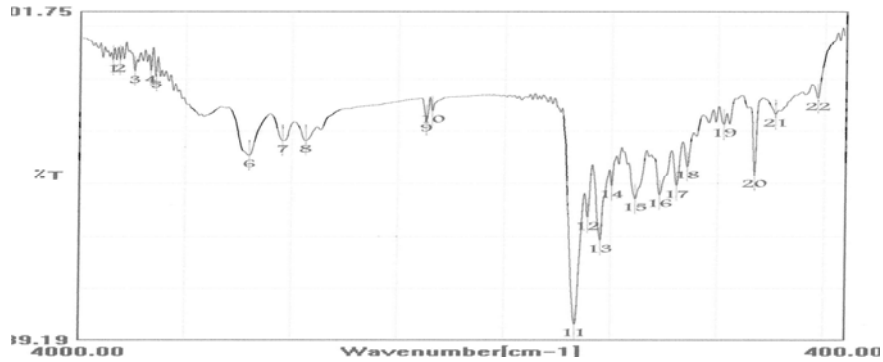
ظهور عصابات عند$1546cm^{-1}$, 1658في مطيافية IR في أساس شيف المنسوبة إلى اهتزازات الآزو ميتين(HC=N) والكربونيل (C=O) على التوالي. أما العـصابة عنـد 3204cm-1 فهي بسبب اهتزاز الرابطة NH– لزمرة الأميـد. وتعـود العـصابة بـين 1168cm-1تعود إلى (N-N) هيدرازنيك(hydrazinic) (الشكل15).




**الشكل (15) يمثل طيفIR للمركب (III) ضمن صفائح من KBr**

**المركب(VI)**

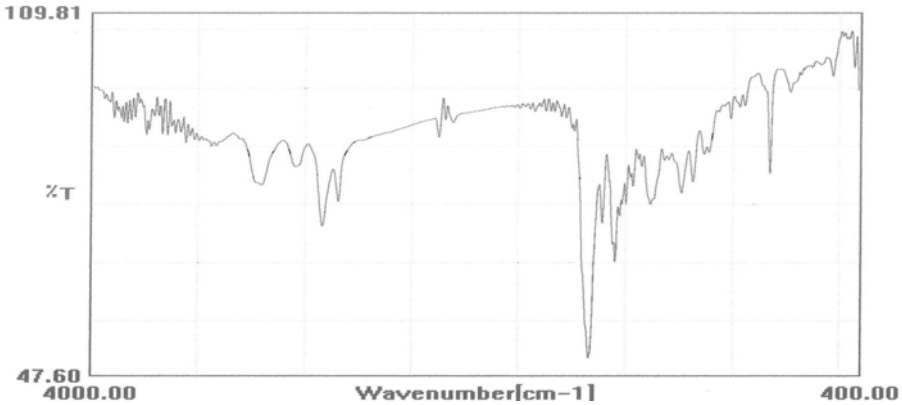
تعود عصابات عند $1605,1545cm^{-1}$ و1663في مطيافية IR في أساس شيف إلـى اهتزازات الآزو ميتين(HC=N) والكربونيل (C=O) على التوالي. أما العـصابة عنـد 3206cm-1 فهي بـسبب اهتـزاز الرابطـة NH لزمـرة الأميـد. والعـصابة عنـد 1135cm-1 تعود إلى (N-N) هيدرازنيك(hydrazinic) (الشكل16).




**الشكل (16) يمثل طيفIR للمركب (VI) ضمن صفائح من KBr**

**المركب(V)**

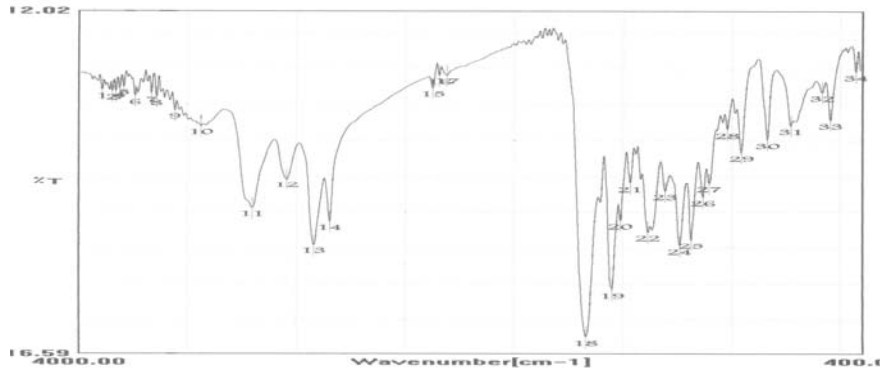
ظهور عصابات بين $1760,1605cm^{-1}$ في مطيافية IR في أساس شيف المنسوبة إلى اهتزازات الآزو ميتين (HC=N) والكربونيل (C=O) على التوالي. أما العصابة عند 3200cm-1 فهي بسبب اهتزاز الرابطة NH– لزمرة الأميد. والعصابة عند 1005cm-1 تعود إلى (N-N) هيدرازنيك(hydrazinic) (الشكل17).




**الشكل(17) يمثل طيفIR للمركب (V) ضمن صفائح من KBr**

**المركب(IV)**

ظهور عصابات بين $1668,1545cm^{-1}$في مطيافية IR في أساس شيف المنسوبة إلى اهتزازات الآزو ميتين (HC=N) والكربونيل (C=O) على التوالي. أما العصابة عند 3200cm-1 فهي بسبب اهتزاز الرابطة NH– لزمرة الأميد. والعصابة عند 1182cm-1 تعود إلى (N-N) هيدرازنيك (hydrazinic) (الشكل18).




**الشكل (18) يمثل طيف IR للمركب(IV) ضمن صفائح من KB**

## الاستنتاجات

1. صنعت أسس شيف حلقية جديدة.
2. حددت بنى المركبات المصنعة بالأجهزة الآتية MS وLC-MS و$^1$H-NMR و IR.
3. إن المركبات المصنعة تمتلك مواقع تساند بالتتابع NON, NON ممايجعلها ممخلبات جيدة.
4. إن المركبات المصنعة كانت جميعها تحتوي على مراكز تساند فعالة للآيونات المعدنية الشيء الذي يمنحها صفات جيدة لعمليات التعفيد والاستخلاص اللاحقة وتصنيع معقدات مضادة للبكتريا والفطريات والأورام.

# REFERENCES


1. **PRAKASH G., C.H.VINOD K., SANGAMESH A P., 2009- Synthesis, spectralcharacterization, in-vitrmicrobiological evaluation and cytotoxic activities of novel acrocyclic bis hydrazone. *Medicinal Chemistry*,1-8.**
2. **RAO G K., VENUGOPAlA K N.,2007- Novel Schiff Basesof 4-Hydroxy6-CarboxhydrazinoBenzofuran Analogs Synthesis and Pharmacological Study, *Pharmacology and Toxicology*,2(5),481-488.**
3. **MIHAIL STADLER A., HARROWFIED J., 2009- Bis-/Aroyl- hydrazones as multidentate ligands, Journal of Inorganica Chimica Acta.**
4. **CHANDRA S., GUPTA L.K., 2005- Spectroscopic studies on Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with a new macrocyclic ligand: 2,9-dipropyl-3,10-dimethyl-1,4,8,11-tetraaza-5,7:12,14dibenzocyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene, *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 1181-1188.**
5. **CHANDRA S., SHARMA A K.,2009- Nickel(II) and copper(II) complexes with Schiff base ligand 2,6-diacetylpyridine bis (carbohydrazone Synthesis and IR, mass, $^{1}$H-NMR): electronic and EPR spectral studies,*Homepage*,44, 3552-3559.**
6. **SINGH D. P., KUMAR R., SINGH J., 2009- Synthesis and spectroscopic studies Of biologicallyactive compounds derived from oxalydihydrazide and Benzyl, and their Cr (III), Fe (III) and Mn (III) complexes, Medicinal Chemistry, (44), 1731-1736.**
7. **SATYANARAYNA V. S. V., SREEVANI P., SIVAKUMAR A, 2008- Sythesis and antimicrobial activity of new Schiff bases containing coumarin moiety and their spectral characterization, *ARKIVOC*,(xvii) 221-233.**
8. **HATAY., GUP R., ERSOZ M., 2007- Silica Gel Functionalized with 4-Phenylacetophynone 4-Aminobenzoylhydrazone: Synthesis of A new Chelating Matrix and its Application as Metal ion collector, *Hazardous Materials*, (150), 546-553.**
9. **RAJAVEL M., SENTHIL VADIVU M., ANTIHA C., 2007-Synthesis, Physical Characterization and Biological Activity of Some Schiff base Complexes, *E-Journal of chemistry*,5(3),620-626.**