تحضير وتشخيص بعض مركبات 5,3–نافثو–1–سلينوهكسان الحلقية غير المتجانسة

حنان عبد الجليل راضي الهزام[1] نعيم تقي ألفيلي[1] احمد علي الوائلي[1]
و عطارد فاضل حسن[2]

DOI: https://doi.org/10.54172/mjsc.v25i1.781

الملخـــــص

في هذه الدراسة تم تحضير سلسلتين من مشتقات مركب 5,3– نافثو–1–سلينو هكسان الحلقي ، وأعطت هاتين السلسلتين الصيغة $C_{12}H_{10}SeRX$ (حيث $R = CH_3$,X= I) والصيغة $C_{12}H_{10}SeX$ (حيث X=Cl , Br , I) . وقد تم فحص هذه المركبات والتعرف عليها باستخدام عدة تقنيات مثل التحليل الكمي الدقيق لعنصري الكربون والهيدروجين، طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)، طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H-NMR)، بالاضافة إلى قياس التوصيل الالكتروليتي لهذه المركبات . ولقد أثبتت النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة صحة التركيب البنائي المقترح لهذه المركبات ، كما إن قياسات التوصيل أثبتت أن هذه المركبات تعتبر ألكتروليتات ضعيفة .

[1] قسم الكيمياء ، كلية العلوم – جامعة البصرة / العراق
[2] قسم الكيمياء ، كلية العلوم – جامعة عمر المختار / ليبيا

©. المؤلف (المؤلفون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي (CC BY-NC 4.0)

المقدمـــــة

تستخدم مركبات التلوريوم والسلينيوم الحلقية غير المتجانسة في تحضير العديد من المعقدات ذو الأهمية الصناعية مثل معقدات انتقال الشـــحنة والتي تدخل في تحضير أشباه الموصـــلات وبعـــض العوازل الكهربائية ذات الجهد المنخفض . هـــذا وقد تم تحضير سلسلة من مركبات التلوريـــوم و السلينيوم الحلقية غير المتجانسة في بحوث ســـابقة (Al-Rubaie et al.,1990 ; Al-Rubaie et al. , 1985; Amar et al., 2001 ; Amar, 2002) Sinderlar et al , ; ; Abdel Hafez , 2008 ; ; 1969 Trace et al ,1958 ; Jamell , 1998 ; Radhy , 1997) وتم تشخيصـــها ودراســـة خصائص محاليلها.

وقـــــد قـــــام أندرســـــون ( ) Anderson,1982 وهو أول من بحـــث في هـــذا المجال حيث قام بدراسة انقلاب الحلقة الذي يحدث في مركبات الأكسجين ، والكبريت ، والسلينيوم والتلوريوم الحلقية .كذلك قام سنغ (Singh et al 1988) , بتحضير المركـــب 5,3 – نـــافثو-1- تيلورو هكسان الحلقي والمركب 5,3 – نـــافثو-1- سلينو هكسان الحلقي من المركب

1, – بس (برومو مثيل) نفثالين ، كما قام راضي (Radhy,2004) بتحضـــير معقـــدات انتقال الشحنة مع الكوينونات .

و في الدراسة الحالية تم تحضر بعـــض مركبـــات السلينيوم الحلقية غير المتجانسة الجديدة والتي تعتمد على المركب5,3 – نافثو-1- ســـلينو هكســـان الحلقي وقد تم فحصها والتعرف عليها بدراســـة الخصائص الفيزيائية إلى جانب دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي .

المواد والطرق المستخدمة:

أ – المواد المستخدمة

في هذه الدراسة تم استخدام المـــواد : 8,1 – ثنائي مثيل نفثالين ، N – برومـــو سكســـينمايد، كلوريد البتزويل ، بورو هيدريد الصوديوم ، البروم ، الكلور ، واليود وكلها مواد عالية النقاء (مـــن شـــــركة Johnson Matthey Chemicals JMC Limited) وفيما يلـــي طـــرق تحضـــير المركبات تحت الدراسة :

8,1 – بس (برومو مثيل) نفثالين ; $C_{12}H_{10}Br_2$ (I)

تم مزج (2 جم ، 50 ملـــي مـــول) مـــن المركب 8,1 – ثنائي مثيل نفثالين مع (6.4 جم ، 50 ملي مـــول) مـــن المركـــب N – برومـــو سكسينيمايد (NBS) مع (0.25 جم ، 1 ملـــي مول) من كلوريد البتزويـــل في 40 مـــل CCl_4 والتسخين لمدة 5 ساعات تحت مكثف إرجاع .و عند تبريد المحلول ترسبت كمية صـــغيرة مـــن بلورات صفراء شاحبة اللون . تم غسل الراســـب

بكمية صغيرة من الماء وتمت إعادة بلورته باستخدام البترين . درجة الانصهار $165C^{o}$.

2- 5,3- نافثو -1- سلينو هكسان الحلقي ; $C_{12}H_{10}Se$ (II)(Singh & Kaqnna &Kamer,1988)

أضيف إلى معلق السلينيوم (0.12 جم ، 1.59 ملي مول) في الماء مع التحريك المستمر محلول بورو هيدريد الصوديوم (25 مل) عند درجة حرارة الغرفة ، وقد استهلك السلينيوم خلال 10 دقائق ، بعدها أضيف (0.59 ملي مول) من المركب 8,1 – بس (برومو مثيل) نفثالين في 25 مل طولوين قطرة قطرة من خلال قمع إلى المحلول السابق ثم أضيف 0.1 جم من مركب كبريتات رباعي بيوتيل امونيوم الهيدروجينية كحفاز انتقال الطور (phase- transfer catalyst) .ثم رفعت درجة الحرارة إلى $60^{o}C$ وثبتت هذه الدرجة لمدة 8 ساعات. فصلت الطبقة العضوية وغسلت بمحلول كربونات الصوديوم ذي تركيز 5% ، ثم بخرت تحت الضغط المخلخل فتكون راسب برتقالي اللون . تمت إعادة بلورته باستخدام إيثر البترول (40-60)^{o}C فتكونت بلورات برتقالية اللون درجة انصهارها $82^{o}C$.

3- 1,1 – ثنائي برومو5,3 – نافثو -1- سلينو هكسان الحلقي ; $C_{12}H_{10}SeBr_2$(III)

عند إضافة (3 ملي مول) من محلول البروم في الايثر تدريجياً إلى محلول 5,3- نافثو-1-سلينو هكسان الحلقي(3 ملي مول) في الايثر الجاف تكون راسب ابيض مباشرة ، ثم يبخر المحلول وتعاد بلورة الراسب باستخدام الميثانول حيث تتكون بلورات بيضاء(درجة الانصهار $202\text{-}204^{o}C$).

4- 1,1- ثنائي كلورو 5,3 – نافثو-1- سلينو هكسان الحلقي ; $C_{12}H_{10}SeCl_2$(IV)

تم إضافة محلول الكلور في الايثر تدريجياً إلى 3 ملي مول من المركب 5,3- نافثو -1- سلينو هكسان الحلقي في الايثر مع التحريك المستمر عند درجة حرارة الغرفة فتكون راسب أبيض مباشرة وبعد غسل الراسب بالماء و إعادة بلورته باستخدام الايثانول تتكون بلورات بيضاء(درجة الانصهار $200\text{-}201^{o}C$) .

5- 1,1-ثنائي يودو -5,3- نافثو -1- سلينو هكسان الحلقي ; $C_{12}H_{10}SeI_2$(V)

تم إضافة (0.39 جم ، 1.5 ملي مول) من محلول اليود في الايثر تدريجياً إلى (1ملي مول) من محلول 5,3- نافثو -1- سلينو هكسان الحلقي في 10 مل من الايثر الجاف فتكون راسب أبيض ، وبعد تبخير المحلول و إعادة بلورة الراسب تتكون بلورات بيضاء ، درجة (الانصهار $188\text{-}190^{o}C$) .

6- 1- يودو-1- مثيل- 5,3– نافثو -1- سلينو هكسان الحلقي ; $C_{13}H_{13}SeI$(VI)
عند اضافة 3ملي مول من يوديد المثيل المقطر حديثا إلى 3ملي مول من السلينيد الحلقي (II) تكون راسب أبيض و تمت إعادة بلورة الناتج باستخدام محلول ماء – إيثانول بنسبة 1:3 فتكونت بلورات بيضاء ،(درجة انصهاره -170) 173° C .

ب الطرق المستخدمة:

في هذه الدراسة تم استخدام عدة تقنيات مختلفة للتعرف على المركبات تحت الدراسة ، وهذه الطرق هي :

- التحليل العنصري الدقيق لعنصري الكربون والهيدروجين باستخدام جهاز (EA-1108Carlo –Erba element analyzer) .

– قياس طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) باستخدام جهاز

Pye-Uniecam SP3- 300s) Spectrophotometer) ذي المدى 4000 – 400 سم$^{-1}$

وباستخدام أقراص بروميد البوتاسيوم .

– قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي لنواة الهيدروجين ^{1}HNMR باستخدام جهاز Joel EX-90 instrument 100MHz مع استخدام رباعي مثيل السليكون TMS كمرجع واستخدام $CDCl_3$ أو DMSO-d_6 كمذيبات .

– قياس درجات الانصهار باستخدام جهاز Gallen Kamp Melting apparatus .

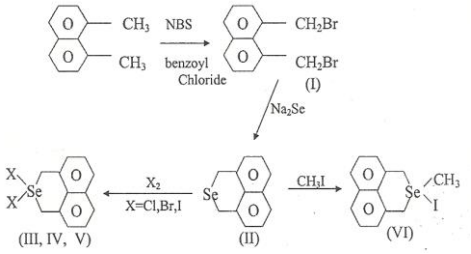
– قياس التوصيل الالكتروليتي للمركبات باستخدام مقياس التوصيلية نوع LBR مع wTw واستخدام خلية توصيل قياسية مع ثابت **0.8سم$^{-1}$**

.

النتائج والمناقشة

في هذا البحث تم تخليق 5,3 –نافثو-1- سلينو هكسان الحلقي (مركبII) ومن ثم تخليق مشتقات ثنائي الهاليد من خلال تفاعله مع الهالوجينات ، كانت الحصيلة من 70-75 % وبعد معاملته مع يوديد المثيل تكون 1- يودو – 1- مثيل-5,3 –نافثو -1- سلينو هكسان الحلقي $C_{13}H_{13}SeI$ (مركب VI) . ويوضح المخطط (1) طرق تخليق المركبات (I-VI).
وقد وجد أن جميع المركبات تذوب في مذيب DMSO .

مخطط -1وبعد معاملته مع يوديد المثيل تكون 1- يودو -1-
مثيل- 5,3- نافثو -1- سلينو هكسان



ويوضح جدول (1) بعض الخصائص الفيزيائية للمركبات مثل اللون ودرجة الانصهار بالإضافة إلى نتائج التحليل الكمي الدقيق لعناصر الكربون والهيدروجين.

No.	Se-C cm^{-1}	Se-X cm^{-1}	C=C cm^{-1}	C-H_{ben} cm^{-1}	$\delta(ppm)$	Solvent
II	585		1580	780	4.30s($H_{2,6}$) 7.7-8.0($H_{aromatic}$)	DMSO-d_6
III	585	620	1590	775	4.60s($H_{2,6}$) 7.2-8.1m($H_{aromatic}$)	$CDCl_3$
IV	590	610	1580	770	4.80s($H_{2,6}$) 7.2-8.2m($H_{aromatic}$)	$CDCl_3$
V	590	605	1620	770	4.5s($H_{2,6}$) 7.2-8.0m($H_{aromatic}$)	$CDCl_3$
VI	600	605	1608	780	1,20s(CH_3) 5.23m($H_{2,6}$) 7.2-8.2m($H_{aromatic}$)	$CDCl_3$

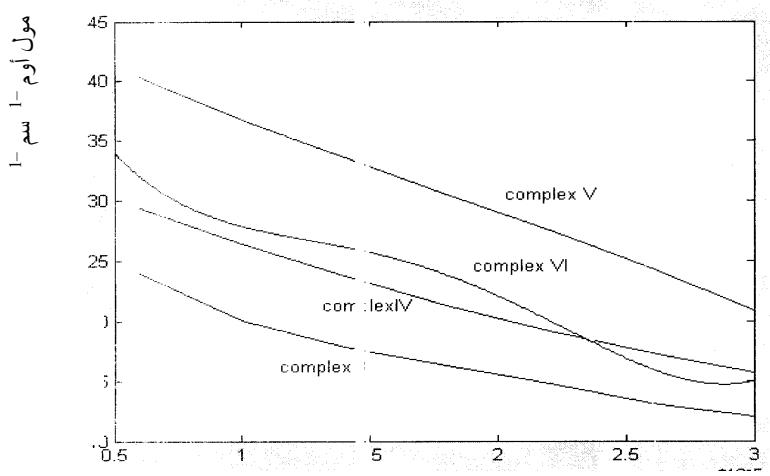
أظهر طيف إمتصاص الأشعة تحت الحمراء لجميع المركبات تم قياس طيف 1HNMR للمركبات (II-VI) في مذيب CDCl3 و DMSO-d6 . المركبات C12H10SeX2 في امتصاصات ضعيفة- متوسطة بالقرب من 585-600 سم$^{-1}$ ترجع إلى نمط الاستطالة C-Se مذيب CDCl3 أعطت نوعين من الحزم ، الأولى حزمة مفردة تعود إلى البروتونات مجموعة المثلين (2,6) والثانية متعددة عند ppm (Jamell , 1998) . كما يظهر في طيف الاشعة تحت الحمراء امتصاصان قويان: الأول عند 770-780سم$^{-1}$ يرجع إلى 7.2-8.2 تعود إلى البروتونات الاروماتية حسب الجدول 2 . الاستطالة C-H والثاني عند 1580-1620 سم$^{-1}$ يرجع إلى نمط الاستطالة C=C الاروماتية جدول (2) ، فضلاً عن ذلك أظهر طيف 1H NMR للمركب C13H13SeI الامتصاص هذه هنالك عدد من الامتصاصات المميزة مثل (VI) قيم رباعية ترجع إلى بروتونات المثلين (2,6) عند الاستطالة Se-Br ، Se-Cl و Se-I عند 620, 610, 585 سم-1 والتي تكون غير متكافئة بالمقارنة مع مركبات C12H10SeX2 و C12H10Se وهذه النتائج متفقة مع المركبات C12H10TeRX المحضرة في بحوث سابقة (Radhy,1993) و C12H10SeRX (Al-Rubaie et al ,1990) .

جدول-1- الخصائص الفيزيائية والتحليل الكمي الدقيق للمركبات (II-VI)

No.	Chemical Formula	Colour	M.P.C^{o}	Yield%	Anal.Found (cal%) C	H
II	$C_{12}H_{10}Se$	Orange	82	70	61.25 (61.81)	4.34 (4.29)
III	$C_{12}H_{10}SeBr_2$	White	202-204	75	36.10 (36.67)	2.51 (2.56)
IV	$C_{12}H_{10}SeCl_2$	White	200-201	70	47.47 (47.41)	2.29 (3.31)
V	$C_{12}H_{10}SeI_2$	White	188-190	70	29.58 (29.59)	2.40 (2.06)
VI	$C_{13}H_{13}SeI$	White	170-173	75	41.60 (41.62)	3.42 (3.49)

جدول –2– طيف الأشعة تحت الحمراء IR و HNMR^{1} للمركبات سلوكاً نموذجياً للالكتروليت الضعيف في مـــذيب DMSO (شكل 1) وهذه النتيجة متوافقة مـــع الدراســـات (II-VI) .

أظهرت نتائج قياس التوصيلية المولارية لهذه المركبـــات في المذيب DMSO بتركيز يتراوح من 10^{-4}-10^{-5} مولار ، وكما موضح في العلاقة بين التوصيل المولاري ($mol\ cm^{-1}\Omega^{-1}$) مقابل الجذر التربيعـــي (Al- Rubaie et al ,1993 ; Radhy , 2004; Hassan , 2002; Al-Masoudi,1990)



الجذر ألتربيعي للتركيز

شكل(1) التوصيلية المولارية مقابل الجذر ألتربيعي للتركيز

Synthesis and Characterization of Some New Heterocyclic Selenium Compounds On3,5 – Naphtho-1-Selenocyclo hexane

Hanan Abdul Galeel Al-Hazam[1] **Naeem Taki Faily[1]**
Ahmed Ali Alwaaly[1] **& Attard F. Hassan[2]**

Abstract

A new series of heterocyclic derivatives from 3, 5 – naphtho 1- seleno cyclohexane have been prepared (i.e.: C_{12} H_{10} SeX; X=CL Br, I and $C_{12}H_{10}$ SeRX; R=CH3; X=I)

The new compounds were characterized by elemental analysis, IR, H^1NMR and molar conductance. Conductivity measurements of these compounds in DMSO solution indicated that they are behave as week electrolytes.

[1] Chemistry department, faculty of Science, Basrah University, Iraq
Chemistry department, faculty of Science, Omar Al-Mukhtar University, Libya [2]

المراجـــــع

Abdel-Hafez Sh.H ,European Journal of medicina Chemistry,**43**, 1971 (2008).

A.F .Hassan , Basra, J .Science, **19**, 2 (2002).

A, J. Amar, Abhath-Al-Yarmok, **11,** 665 (2002).

A, J. Amar And I.A.Kamel , National J.Chem. **4** , 572 (2001).

A. Jamell, M.Sc. Thesis. University of Basra . Iraq (1998).

A.Z.Al-Rubaie, H.P Grauger And S.Chapelle, J . Organomet. Chem. **287** .321 (1985).

A.Z.Al-Rubaie; H. Al-Shirayda and A.I Auoop, J. Organomet. Chem. **356**, 49 (1985).

A. Z. Al-Rubaie ; A. Al-najar and A. Jasim, Inorg. Chem. Acta. **175** , 9181 (1990) .

A.Z. Al- Rubaie, and E. Al-Masoudi , J. Polyhedron, **9**, 47 (1990).

H. A. Radhy, Basrah, J. Science, C, **15** , 55 (1997).

H. A. Radhy, J, Basrah Reaserch ,**2**, 112 (2004).

H. A. Radhy, M. SC Thesis , Basrah University, Iraq (1993).

H. B. Singh, P. K. Kaqnna and S. K. Kamer, J . Organomet. Chem. Soc. Chem. Commun ,333 (1988).

J.E. Anderson and F.S.T.Organsen And Thomsen , J. Chem. Soc. Chem. Commun , 333 (1982) .

K.Sinderlar ; J. Metysova: E. Svatek and M. Proiva. Collect. Czech. Chem. Commun,**34** , 21 , 2122 (1969).

W. Trace and D.E. Mrick , J.Amer. Chem. Soc.**78** , 6130 (1958).