تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

***حسين عبود إدهام \ أ.د.أحمد عبد الحسن أحمد**
جامعة تكريت – كلية العلوم – قسم الكيمياء

الخلاصة

تم تحضير مركبات شف عن طريق تكاثف الايساتين مع الامينات الاولية وعُدت هذه المركبات النواة الاساسية ومن ثم مفاعله قواعد شف مع كلوريد الاسيتايل ، كلوريد البنزوايل وكلور كلوريد الاسيتايل بوجود البنزين الجاف مذيباً , وايضاً تم تحضير مركبات الثايوريا عن طريق مفاعله نواتج الاضافة لقواعد شف للايساتين مع الثايوريا وبوجود كاربونات الصوديوم والايثانول المطلق مذيباً ،شُخصت المركبات المحضرة باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) ولبعض المركبات المحضرة تم تشخيصها باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكاربون (^{1}H.NMR) و(^{13}C.NMR) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S).

الكلمات المفتاحية: الايساتين ، قواعد شف ، مركبات الثايوريا

Addition Reactions of Some Schiff's bases of Isatin

Hussein Abood Idham\ prof.Dr. Ahmed .AH.Ahmed
University of Tikrit-College of science-Department of Chemistry
*E-mail:husain.abood88@gmail.com

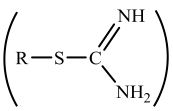
Received 18 May 2014 ; Accepted 13 August 2014

Abstract

Schiff's base of isatin were prepared by condensation isatin with primary amines and products were considered as nucleus then reacted with acetyl chloride, benzoyl chloride and chloro acetyl chloride in dry benzene as a solvent to afford addition products ,then the resulting chlorinated amides were reacted with thiourea compounds in the presence sodium carbonate (Na_2CO_3) and absolute ethanol as a solvent to afford thioureas compounds ,All the prepared compounds were identified by infrared spectroscopy (IR) and by ^{1}H.nmr and ^{13}C.nmr spectroscopy and C.H.N.S analysis for some of the prepared compounds.

Keywords: Isatin, Schiff's bases , Thioureas compounds

المقدمة

تُحضر مُركبات الامايدات عن طريق إضافة الكواشف الباحثة عن النواة الى مجموعة الازوميثين إذ تتفاعل قواعد شف مع هاليدات الحامض (Acid Halides) مثل كلوريد البنزوايل[1] وبارا-كلوريد الأنيسول[2] و٢- كلورو الاسيتيل كلورايد، بوجود البنزين الجاف مذيباً دون الحاجة الى عوامل مساعدة[3]، احد مشتقات نواتج الاضافة هذه هي املاح الازوثايورونيوم (Isothiouronium salts) $[RSC(NH_2)_2]^+ X^-$ والتي صيغتها العامة هي  بعد معاملة الملح مع قاعدة وتكونR ألكيل أو أريل[4] , تُستعمل مُركبات الثايوريا تجاريا في صناعة الافلام الفوتوغرافية والبلاستيك والنسيج وتظهر فعالية تجاه المُركبات المضادة للبكتريا ومبيد الفطريات وتظهر فعالية تجاه مرض السرطان[5]، تُحضر املاح الازوثايورونيوم من ألكلة الثايوريا[6] :

الجزء العملي

المواد الكيميائية المستخدمة من انتاج شركات (Fluka), (BDH), (Aldrich). استخدم جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) في مختبرات قسم الكيمياء- كلية العلوم- من نوع Shimadzu infrared Spectrophotometer Fourier Transform FT .IR 8400S. جـــــــهاز قياس تحليل العناصر [C. H. N.] من نوع Evrovector EA 3000A Italy وقد تم التحليل في مختبرات قسم الكيمياء- الجامعة التكنولوجية الأردن من نوعEvrovector EA 3000A Italy ، جهاز قياس طـــــــــــيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكـــــاربون (^{1}H. nmr and ^{13}C. nmr) في مختبرات قسم الكيمياء- الجامعة التكنولوجية،الاردن باستعمال جـــــهاز من نوع Bruker Ultra shield 400MHz باستعمال رباعي مثيل سيلان (TMS) مرجعاً، واستعمال ثنائي مثيل سلفوكساید (DMSO-$_6$d) مذيباً , جهاز قياس درجة الانصهار في مختبرات كلية العلوم-قسم الكيمياء من نوع(s.r.l)(Italy)FALC Instrument 50\60 Hz

- **تحضير سلسلة قواعد شف**

حضُرت قواعد شف من إذابة (0.002 mol) من الأمين الأولي في (20ml) إيثانول مُطلق، ثم أُضيف اليه تدريجيا (0.002mol) من الايساتين المذاب في (15ml) إيثانول مطلق ثم أضيفت قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مُساعد ، صُعد المزيج لمدة 3hr ، رشُح الراسب وأعيدت بلورته من الايثانول المطلق.

- **تحضير سلسلة مركبات الامايدات**

مُزج (0.001mol) من قاعدة شف المُذابة في 25ml من البنزين الجاف مع (0.001mol) من البنزوايل كلورايد (0.115ml)أو اسيتايل كلورايد (0.07ml) أو كلورواسيتايل كلورايد (0.075ml) في دورق دائري حجمه 250 ml ، صُعد المزيج لمدة6hr، وبعد تبريد المحلول وظهور الراسب رُشح وأُعيدت بلورة الناتج من الايثانول المُطلق.

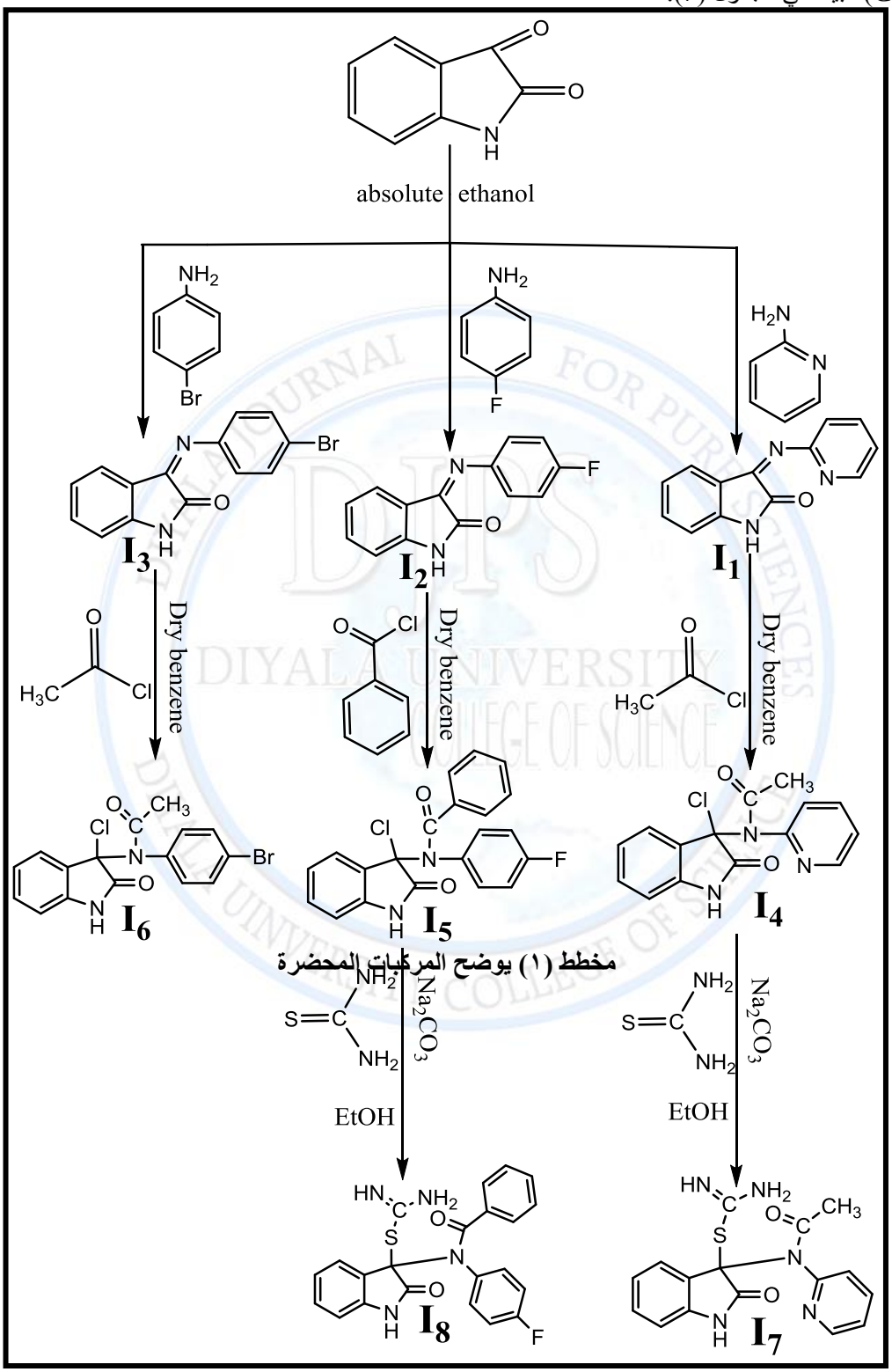
- **تحضير سلسلة مركبات الثايويوريز**

وُضع (0.001mol) من مركبات الامايدات في دورق دائري حجمه 250 ml وأُضيف اليه (25ml) ايثانول مُطلق ثم أُضيف (0.002mol) من الثايوريا و(0.002mol) من كاربونات الصوديوم ، صُعد المزيج لمدة 3hr ، ثم بُرد المحلول ورُشح.والراشح أُضيف إلى ماء مثلج 250ml، رشُح الناتج وأُعيدت بلورته من الايثانول المطلق.

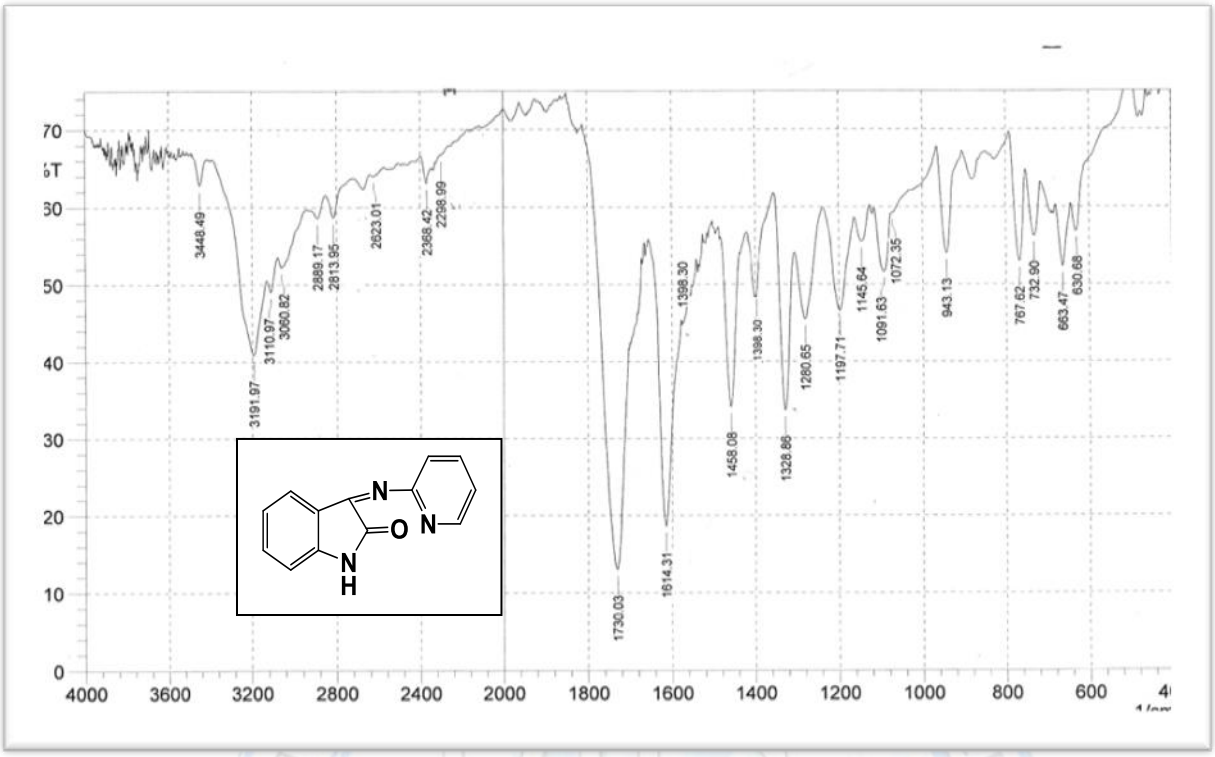
النتائج والمناقشة

حضرت مركبات قواعد شف (I_1.I_2.I_3) في المخطط (١-١) من تكاثف المركب الكيتوني (الإيساتين) مع الأمينات الأولية بوجود الإيثانول المطلق مذيبا وحامض الخليك الثلجي عاملا مساعدا ،شُخصت هذه المركبات طيفيا إذ أعطى طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I_1.I_2.I_3) حزم امتصاص عند المدى (1614, 1600,1650 cm^{-1}) على الترتيب تعود الى مط اصرة الازوميثين (isomethine) وحزم امتصاص عند المـدى (3191, 3259.3269 cm^{-1}) على الترتيب والتي تعود الى مط اواصر (N-H) للايساتين وحزم امتصاص عند الترددات (3060, 3114,3115 cm^{-1}) على الترتيب تعود الى مط اواصر (C-H) الاروماتية وحزمة امتصاص للمركبات (I_2.I_3) عند الترددات (748,1211 cm^{-1}) والـتي تعود الى مط اواصر (C-F) و (C-Br) على الترتيب والمعوضة على حلقة البنزين كما هو مبين في الجدول (٢)، وأعطى طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I_4.I_5.I_6) حزم امتصاص عند المدى (765,717,669 cm^{-1}) على الترتيب والتي تعود الى مط اصرة (C-Cl) وحزم امتصاص للمركبات (I_4.I_5.I_6) عند الترددات (1680, 1640,١٦٥٢cm^{-1}), والتي تعود الى مط اصرة (C=O) للاسيتمايد والبنزمايد وكما هو مبين في الجدول (٣) وأعطى طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I_7.I_8) حزم امتصاص عند المدى (3182-3244cm^{-1},3298-3346 cm^{-1}) على الترتيب والتي تعود الى المط المتناظر والمط غير المتناظر على الترتيب لمجموعة الامين (NH_2)، وحـــزم اما امتصاص عند المدى (642,700 cm^{-1}) والتي تعود الى مط اصرة (C-S) للمركبات (I_7.I_8) على الترتيب كما هو موضح في الجدول (٤) ،اما طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H.nmr) للمركبات (I_7.I_8) فقد اظهر اشارات منفردة (singlet) عند الازاحات الكيميائية (11.09, 10.31ppm)على الترتيب والتي تعود الى بروتون (N-H) للايساتين وظهرت في المجال الواطئ بسب ارتباطها بمجموعة الكاربونيل الاميدية للايساتين الساحبة للالكترونات ، واشارة عند الازاحة الكيمائية (2.12ppm) والتي تعود الى بروتونات مجموعة المثيل للمركب (I_7) ، واشارات متعددة عند الازاحات الكيمائية (6.90-7.67ppm) وتعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية للمركب (I_7)، واشارات متعددة عند الازاحات الكيميائية (6.69-7.95ppm) وتعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية للمركب (I_8) ، واظهر طيف الرنين

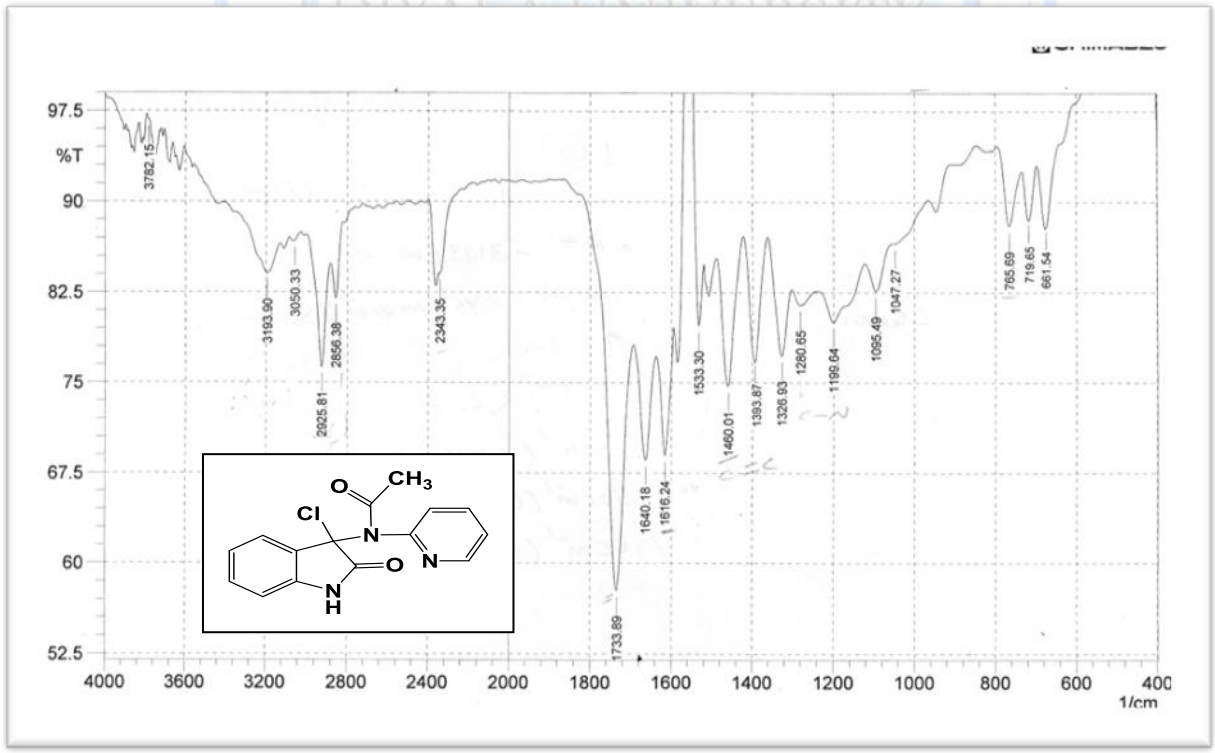
النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H.nmr) للمركبات (I_7.I_8) فقد اظهر اشارات منفردة (singlet) عند الازاحات الكيميائية (9.27, 10.06ppm) والتي تعود الى بروتونات مجموعة الامين (NH_2) للمركبات (I_7.I_8) على الترتيب أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون (^{13}C.nmr) لبعض المركبات مبين في الجدول (6) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) مبينة في الجدول (7).



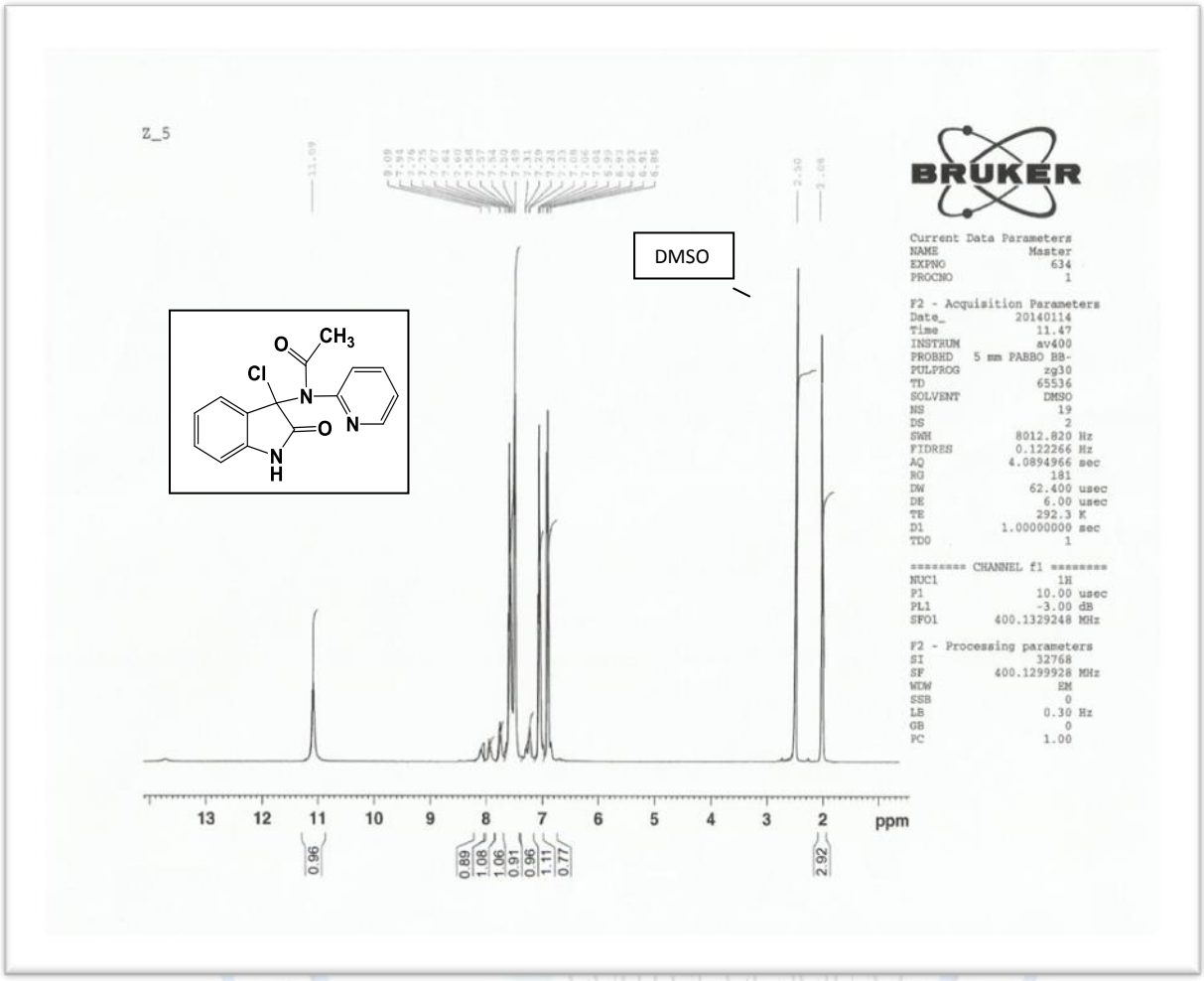
مخطط (١) يوضح المركبات المحضرة



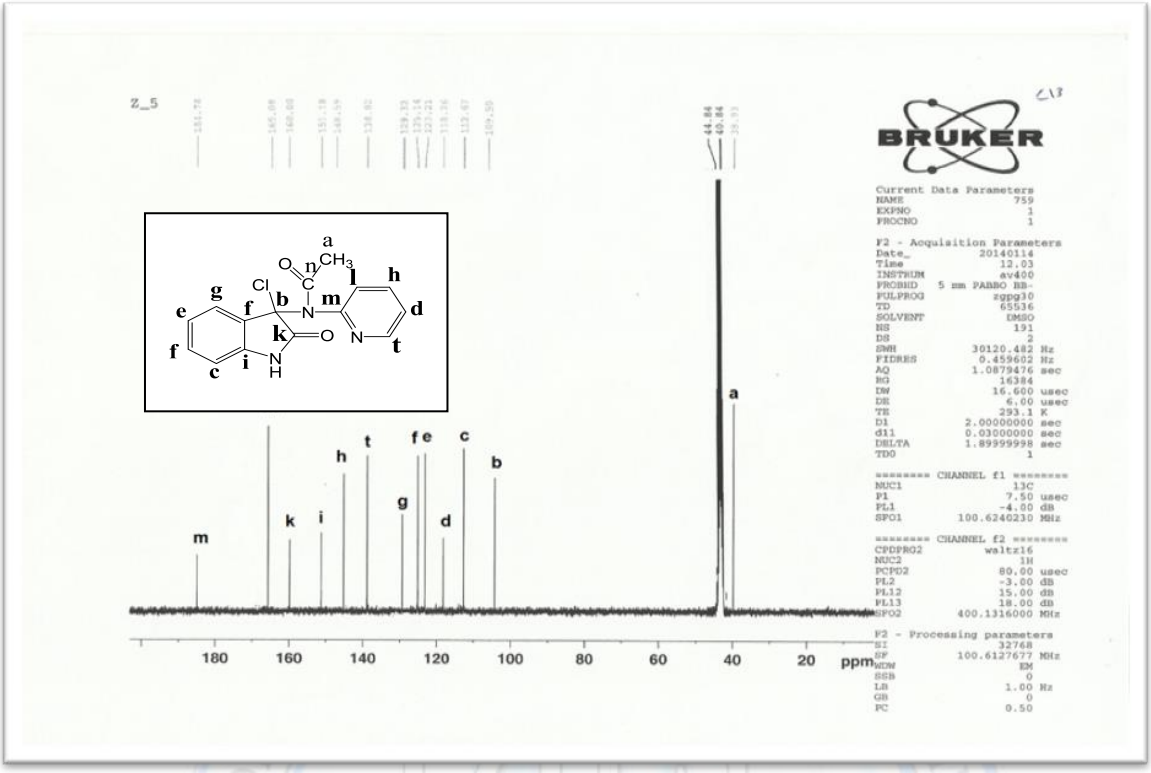
شكل (١-١) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (I_1).



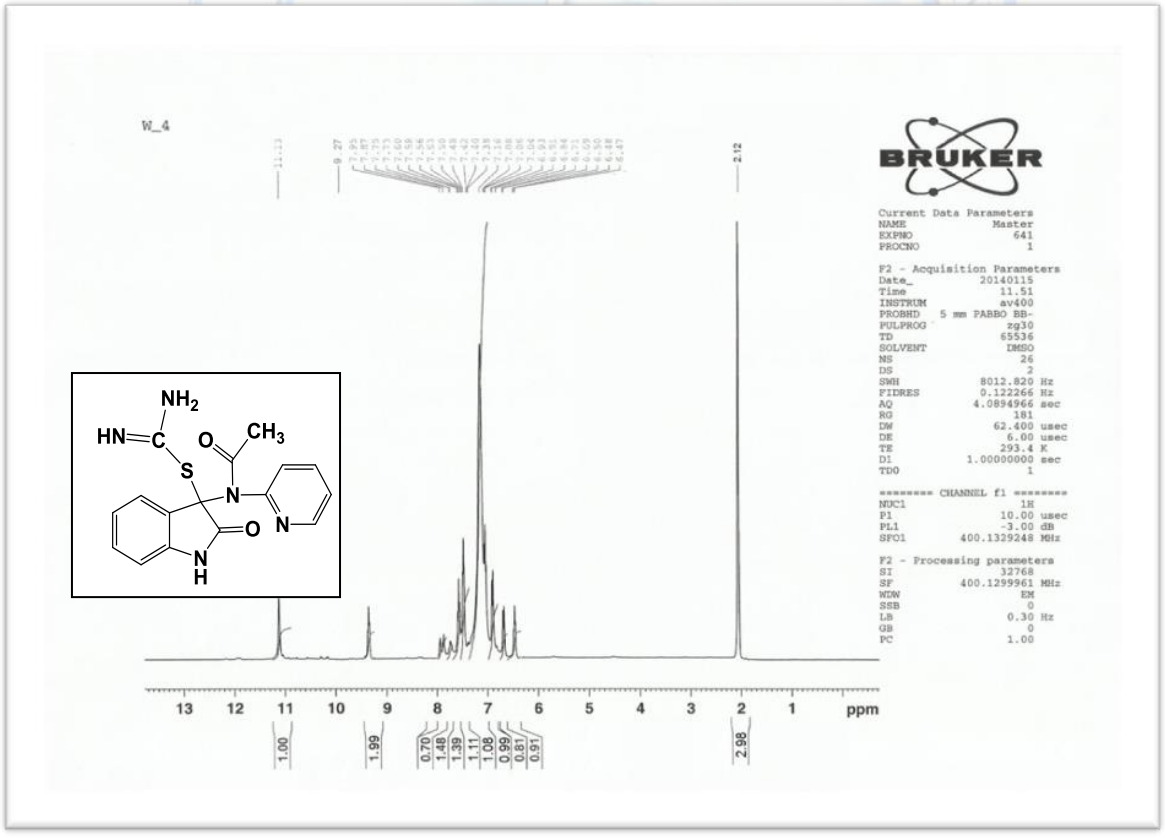
شكل (١-٢) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (I_4).



شكل (٣-١) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H.NMR) للمركب (I_4).



شكل(٤-١) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون(^{13}C.NMR) للمركب (I_4).

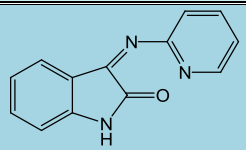
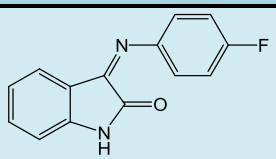
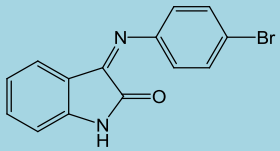
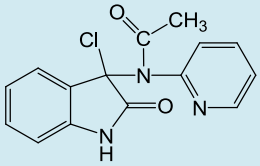
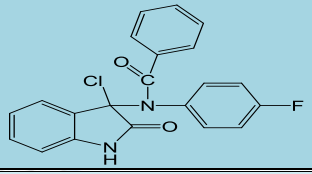
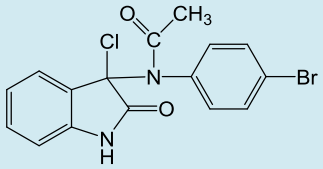
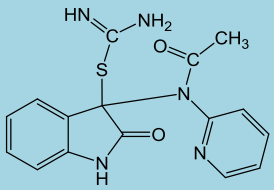
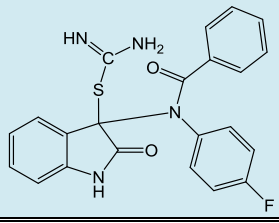


شكل (٥-١) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H.NMR) للمركب (I_7).

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

*حسين عبود إدهام \ أ.د.أحمد عبد الحسن أحمد

جدول (١) الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة (I_1-I_8)

Comp.NO	Structure	Color	M.p°C	Yield%
I_1		Red	186-187	**66**
I_2		Red- Light Crystals	214-216	**50**
I_3		Yellow	255-257	**55**
I_4		Red	166-168	**68**
I_5		Orange	170-171	**87**
I_6		Orange	192-195	**55**
I_7		Reddish-Red	116-119	**62**
I_8		Red-orange	136-138	**60**

جدول (٢) يوضح قيم امتصاص الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات(I_1-I_3)

Comp.NO	IR v cm^{-1} (KBr)		
	C=N(isomethine)	C=C Aromatic	Others
I_1	1614	1458-1520	(3191)N-H of isatin (3060)of C-H Ar (1730)C=O amide of isatin (1560)of C=N (700-800)of(HC=) Ar bending
I_2	1600	1460-1560	(٣٢٥٩)N-H of isatin (3114)for C-H Ar (١٧٣٧) C=O amide of isatin (1211)of C-F (740 -800)for(HC=) Ar bending
I_3	1652	1460-1500	(٣٢٧٠)N-H of isatin (3115)of C-H Ar (١٧٤٢) C=O amide for isatin (748)of C-Br (700 -822)for(HC=) Ar bending

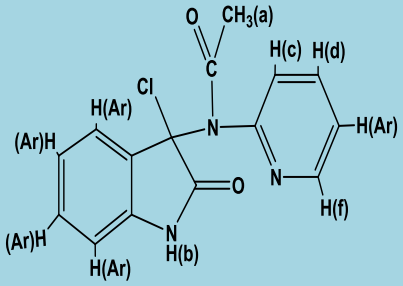
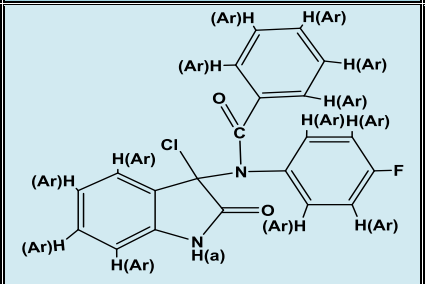
جدول (٣) يوضح قيم امتصاص الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات(I_4-I_6)

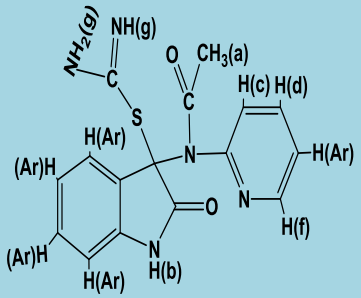
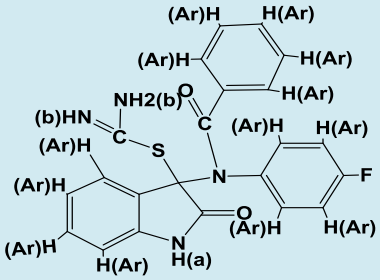
Comp.NO	IR v cm^{-1} (KBr)			
	C=O (amide)	C=C Ar	C-Cl	Others
I_4	1640	1460-1540	756	(3193)of N-H ,(3050)of C-H Ar (2856 sy-2925 asy) of CH_3 (1733)for C=O amide of Isatin (1533)for C=N, (1280)of C-N
I_5	1652	1450-1540	717	(3346)of N-H ,(3080)of C-H Ar, (1735)of C=O amide of Isatin, (1213)of C-F
I_6	1680	1400-1542	٦٦٩	(3190)of N-H ,(3086)of C-H Ar, (1735)of C=O amide of Isatin, (2854 sy-2900 asy) of CH_2, (1267)of C-N

جدول (٤) يوضح قيم امتصاص الاشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات(I_7-I_8)

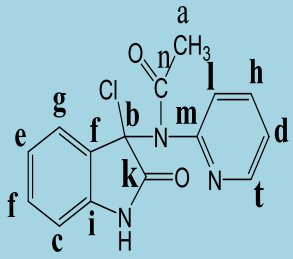
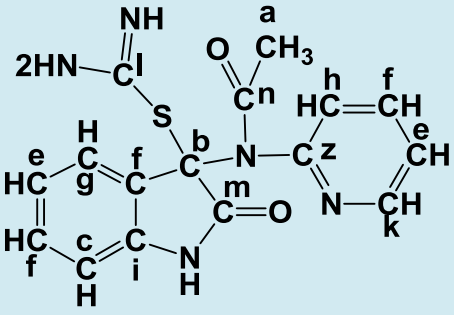
Comp.NO	IR v cm^{-1} (KBr)					
	C=O amide	NH_2	C=N	C-S	C=C Ar	Others
I_7	1652	3182-3244	1558	700	1400-1530	(3120) of N-H of isatin. (2856 sy-2925 asy) of CH_3, (1735)of C=O amide of isatin, (730-800) of H-C= Ar bending
I_8	1652	3298-3346	1519	624	1402-1614	(3172) of N-H of isatin. (3062)of C-H Ar, (1733)of C=O amide of isatin .(1211)of C-F, (715-829) of H-C= Ar bending

جدول (٥) يوضح قيم الإزاحات الكيميائية للمركبات (I_4-I_8)

Comp.NO	Structure	^{1}H-NMR Chemical shift (ppm)
I_4		H(a)=2.08(3H,s) H(d)=7.76(1H) H(c)=7.94(1H) H(Ar)=6.86-8 (5H,m) H(f)=8.09(1H) H(b)=11.09(1H,s)
I_5		H(Ar)=6.89-7.96 (13H,m) H(a)=10.31(1H,s)

I_7		H(a)=2.12(1H,s) H(d)=7.60(1H) H(c)=7.75(1H) H(f)=7.95(1H) H(Ar)=6.47-8 (5H,m) H(g)=9.27(3H,s) H(b)=11.13(1H,s)
I_8		H(Ar)=6.96-8.33 (13H,m) H(b)=10.06(3H,s) H(a)=10.60(1H,s)

جدول (٦) يوضح قيم الازاحات الكيميائية للمركبات (I_4&I_7)

Comp.NO	Structure	^{13}C-NMR Chemical shift (ppm)
I_4		a=39.74 b=105.50 c=112.67 d=118.26 e=122.21 f=123.14 g=129.12 t=134.06 h=146.59 i=151.18 k=160.00 m=166.08 n=184.78
I_7		a=19.02 b=97.47 c=112.71 e=114.10 f=116.77 g=118.26 h=123.22 i=125.14 z=134.20 k=138.85 l=151.21 m=159.85 n=170.86

جدول (٧) يوضح قيم التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) للمركبات (I_5-I_6-I_8)

Comp.NO	Found%				Calculated%			
	C	H	N	S	C	H	N	S
I_5	65.99	3.37	7.00	_	66.24	4.05	8.11	_
I_6	50.00	3.37	7.08	_	50.52	3.15	7.36	_
I_8	62.03	4.73	12.73	7.62	62.85	4.04	13.33	**7.61**

المصادر

1. Emmons .W. D., **J. Am. chem. Soc;** 1957, 79, 5739 – 5754.
2. Al – Naseeri Ali. k,"Synthesis of New Amide and Thioureas Compounds" **Jouranl of chemistry;** 2012,Vol 3, No1**.**
3. Hello. K.M, Nahi .R.J, Mitab. H.H, **Al-Qadissya J. for medicine Sci**., 2006 , 5, 2, 21.
4. Barker, J; Powell, H. R. "S–Benzyliso thiouronium Chloride". **Acta crystallographica section crystal Structure Communi- cations;** 1998, 54 (12): 2019.
5. Zaware.B. H, Mane. R. A and Kuchekar. S. R, **Journal of chemical and Pharmaceutical Research,** 2009, 1 (1): 276-281 .
6. Helmer Kofod " furfuryl Mercaptan ", **org. Synth.** 1963, 4: 13.