تحضير وتشخيص انواع جديدة من قواعد شيف Schiff base أحادية وثنائية السن ومعقداتها لدراسة فعاليتها الكيميائية

*أطياف خالد حميد** *أحمد خضير حسان*** *شيماء عبد الستار***

استلام البحث 20، كانون الاول، 2012
قبول النشر 5، شباط، 2014

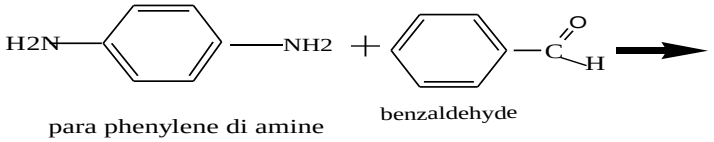
الخلاصة :
تم خلال هذا البحث تحضير قاعدة شيف أحادية السن(Benzayal imine aniline) و ثنائية السن (benzayal-2-imine phenol) ومعقداتهاوقواعد اخرى بنقاوة عالية تصل إلى 98 % وهي من قواعد شيف المحضرة من تفاعل الأمينات الاروماتية مع الالديهايدات .تمتاز هذه المادة بأنها صلبة وذات استقرار حراري عالي و غيرذائبة في الماء بصورة عامة .
شخصت المادة المحضرة بطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) التي أظهرت حزمة الامتصاص الخاصة بمجموعة الايزوميثين عند المدى 1640 سم$^{-1}$.
وعلى ضوء التشخيص للمادة المحضرة تم اقتراح ميكانيكية رباعي السطوح tetrahedral –mechanism لحدوث التفاعل تحت هذه الظروف .

الكلمات المفتاحية : قواعد شيف الاليفاتية والاروماتية، ميكانيكية رباعي السطوح

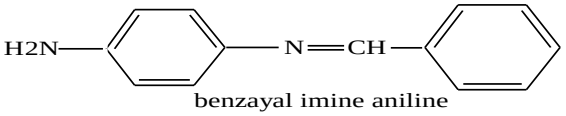
المقدمة:

يمكن الحصول على أنواع عديدة من قواعد شيف (Schiff base) ذات الاهمية العلمية الكبيرة باستخدام أنواع مختلفة من الالديهايدات والامنيات الاروماتية[**1**]. يمكن إدخال هذه الأنواع العديدة من قواعد شيف Schiff base في سلاسل من التفاعلات المختلفة باختلاف ظروف التفاعل وأختلاف المواد المتفاعلة للحصول على أنواع عديدة من العقاقير الطبية [2] أن قواعد شيف (Schiff base) المحضرة من الامينات الاليفاتية غير مستقرة بعكس نظيراتها المحضرة من الامينات الاروماتية التي تمتاز بالصلابة والاستقرار الحراري .
تستخدم قواعد شيف للتخلص من المعادن الثقيلة والتي عرفت بخطورتها ، حيث تمتاز بسمية عالية فنلاحظ ان قواعد شيف لها القدرة على سحب هذه المعادن الثقيلة والاتحاد معها وتكوين معقدات مستقرة يمكن التخلص منها بسهولة [3] تستخدم كمادة فعالة كهربائيا في بناء المتحسسات الكيميائية لتشخيص بعض العناصر الثقيلة مثل الرصاص والنيكل والكادميوم وغيرها من العناصر ذات السمية العالية ،حيث أن لقواعد شيف القدرة على سحب هذه المعادن الثقيلة والاتحاد معها وتكوين معقدات مستقرة يمكن التخلص منها بسهولة[4].

الجزء العملي :
في دورق ثنائي الفوهة دائري الفعر سعة (100) مل مزود بمحرك مغناطيسي وقمع فصل ومكثف تصعيد ينتهي بأنبوب كلوريد الكالسيوم .
وضع (0.01) مول أو (1.82) غم من para phenylen di amineمذابا في (10) مل من (DMSO) وهو المذيب المستخدم و20.مل من الايثانول.
وضع في قمع الفصل (0.01) مول أو ما يعادل (1.17) غم من (benzaldehyde) ، ثم أضيف الاخير الى وعاء التفاعل تدريجيا مع التسخين المباشر للمزيج ، عند درجة (60) م° لمدة ساعة مع التحريك المستمر ، ثم رشح الراسب بعد التبريد وهو المادة المحضر(أحادي السن Benzayal imine anilineوقد تمت الاذابة للراسب المحضر في الايثانول أعيد ترسيبه بالماء المقطر علما بان التفاعل لايحصل على مجموعة NH_2 الاخرى بسبب الاعاقة الفراغية[5] وحسب المعادلة الاتية:.



para phenylene di amine benzaldehyde

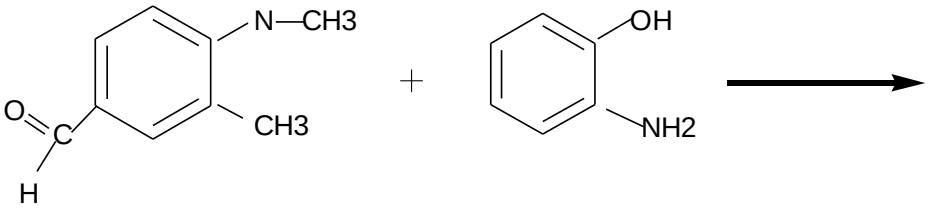


benzayal imine aniline

*وزارة العلوم والتكنولوجيا – دائرة بحوث البيئة والمياه

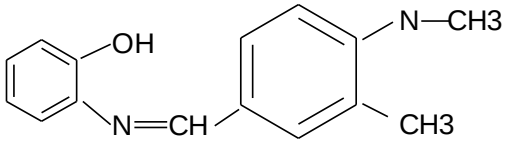
وبنفس الاوزان تم مفاعلة قاعدة شيف احادية السن (Benzayal imine aniline) [6] مع كبريتات الزئبق (شكل 2). وبنفس الاوزان تم مفاعلة قاعدة شيف احادية السن (Benzayal imine aniline) مع نترات الرصاص(شكل 3).

حضرت قاعدة شيف 3– مثيل،4–مثيل امينو بنزايل 2- أيمين فينول (أحادية السن شكل) من تفاعل 3- مثيل ، 4- مثيل أمين بنزالدهايد مع 2 – امينو فينول :



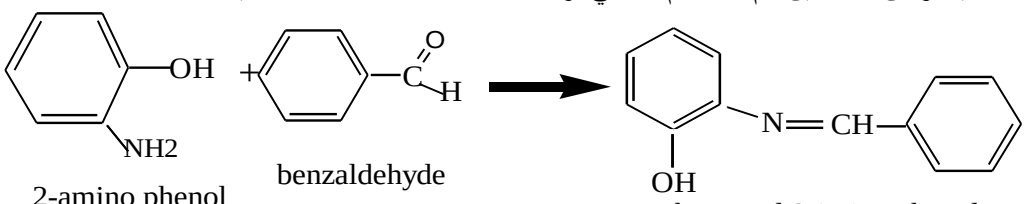
3methyl -4- methyl amino benzaldehyde

2-amino phenol



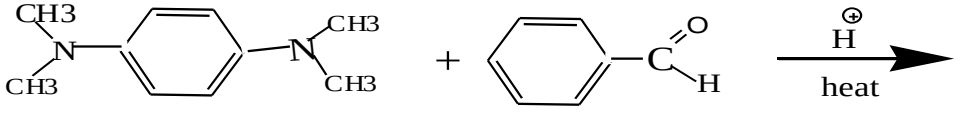
3methyl -4- methyl amino benzal-2-imine-phenol

أعيدت التجربة أعلاه بنفس الاوزان من bezaldehyde (2g) أي ما يعادل (0.018) مول منه ، مع (2- amino phenol) (0.017) مول أي ما بعادل(2g) تقريبا في نفس منظومة التصعيد ولكن التسخين تم بالحمام المائي ولمدة ساعة واحدة وبدرجة حرارة 60 م° تنج من التفاعل تحضير قاعدة شيف benzayel -2-imine phenol (ثنائية السن) ، تمت الاذابة لقاعدة شيف المحضرة بالايثانول وترسيبها بالماء المقطر وذلك حسب المعادلة الاتية:.

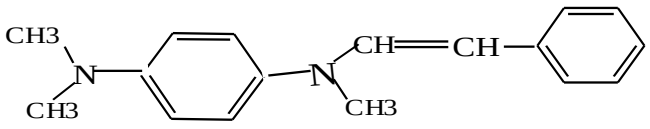


2-amino phenol benzaldehyde benzayal 2-imine phenol

كما تم أستخدام الامين الرباعي N,N,N,N- tetra- methyl–p-phenylene diamine حيث تمت مفاعلته مع البنزالدهايد لتحضير الكين باستخدام المحيط الحامضي [6]حيث كان من المتوقع تحضير قاعدة شيف ولكن اظهر التحليل تحضير الكين وذلك حسب المعادلة الاتية :



N,N,N,N-tetra methyl -p- phenylen-di amine benzaldehyde



N,N,N,-tri-methyl-p-phenylen di amine benzeylen

النتائج والمناقشة :

تم تحضير قواعد شيف وذلك حسب ما يلي :

1- تحضير قاعدة شيف من تفاعل البنزالدهايد benzaldhde مع 2- امينو فينول ، وهي قاعدة أحادية السن ، شخصت بطيف الاشعة تحت الحمراء . شكل (1)

2- حضر معقد للزئبق من تفاعل قاعدة شيف الاحادية السن مع كبريتات الزئبق .شكل (2)

3- حضر معقد من الرصاص من تفاعل قاعدة شيف أحادية السن مع نترات الرصاص شكل(3)

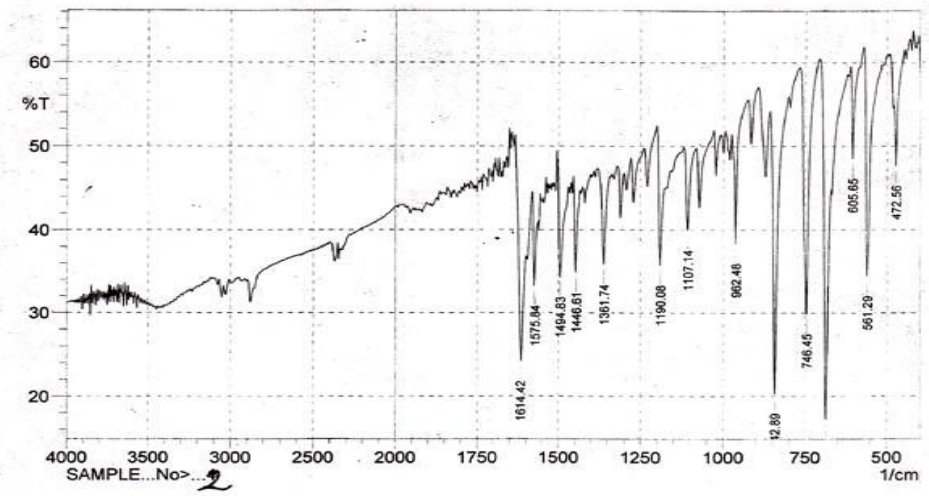
4- قاعدة شيف أحادية السن 3– مثيل،4–مثيل امينو بنزايل 2- أيمين فينول شكل (4).

5- حضرت قاعدة شيف ثنائية السن من تفاعل البارافنيليين ثنائي الامين مع البنزالدهايد شكل (5)

6- حضر الالكين من تفاعل الامين الرباعي مع البنزالدهايد شكل (6).

شخصت القواعد أعلاه بطيف الاشعة تحت الحمراء لتحديد مجاميعها الفعالة . يعد هذا التفاعل من التفاعلات الحساسة والتي تحتاج الى نقاوة عالية جدا للمواد المتفاعلة ، يبدأ حدوث التفاعل بين المواد المتفاعلة بعد مرور فترة معتدلة من التسخين المباشر [6] .

شخص تحضير المادة اعلاه بطيف الاشعة تحت الحمراء التي أظهرت أختفاء حزمة الامتصاص (C=O) عند المدى(1695) سم من الطيف ، وكذلك ظهور حزمة الامتصاص (N=C) عند المدى (1640) سم من الطيف ، وكذلك أظهر الطيف لهذه المادة المحضرة حزمة أمتصاص (C=C-H) الاروماتية عند المدى 2930 الى المدى 3080 سم وكما موضح في الشكل الاتي:



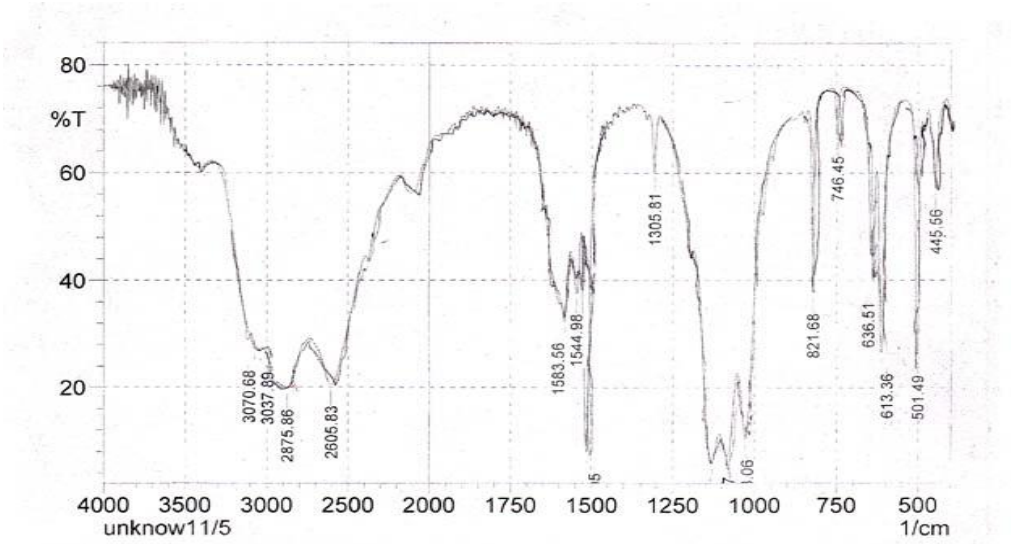
شكل -1 - طيف الاشعة تحت الحمراء لقاعدة شيف أحادية السن (Benzayal imine aniline)

جدول (1) حزم الامتصاص لطيف الاشعة تحت الحمراء لقاعدة شيف أحادية السن (Benzayal imine aniline)

group	N=C-H aromatic	C=C-H aromatic	C=C-H benzoyl	C-H aliphatic	C-O-C Ether
1	3074.1	3007.4	2937.0	As.2866.7 Sy2714.8	1700.5
2	N=C	C-N aromatic	N-C aliphtic	C-H disubst	C=C Aromatic
3	1640.4	As. 1324.1 Sy1292.2	As.1270.4 Sy.1180.4	804.3	As.1690.1 Sy.510.5

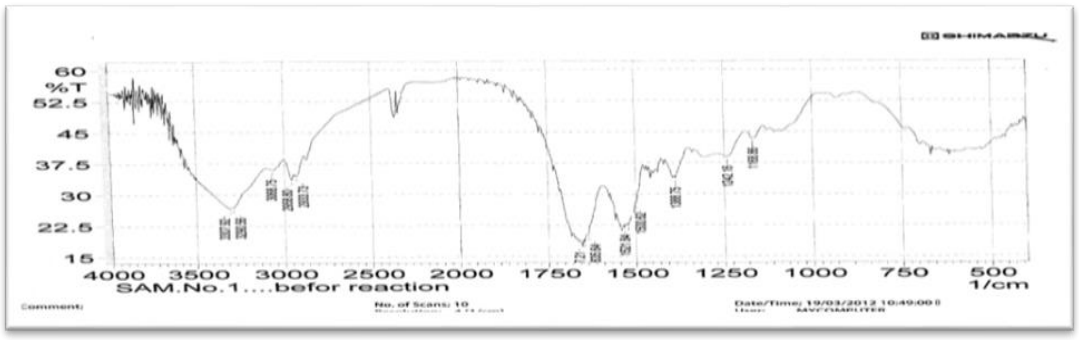
تم التفاعل أعلاه بوجود المحيط القاعدي [7]، حيث تزداد سرعة التفاعل بوجود العامل المساعد وقد تم أستخدام محلول (2N) من KOH وكذلك يمكن أستخدام عوامل مساعدة اخرى مثل حامض الخليك الثلجي أو حامض الهيدروليك (10) ،وجد ان نقطة الانصهار (m.p) هي 150 م . أما طيف الاشعة فوق البنفسجية فقد أظهر أن للمادة المحضرة قمم أمتصاص في الاطوال الموجبة 273,256,347.

أن التفاعل الحاصل بين الامينات الاروماتية والالديهايدات الاروماتية [8] أيضا هو حسب ميكانيكية رباعي السطوح Tetrahedral (mechanisum)، تم مفاعلة قاعدة شيف المحضرة مع كبريتات الزئبق وحضر معقد احادي السن وله درجة انصهار مقدارها 226 م ه وقد وجد ان له طيف لمتصاص في منطقة الاشعة تحت الحمراء وكما يلي:



شكل -2- طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الزئبق مع قاعدة شيف أحادية السن (Benzayal imine aniline)

تم تحضير معقد من تفاعل قاعدة شيف احادية السن مع نترات الرصاص للحصول على معقد يمتاز بفعاليته الكيميائية، شكل (3) .

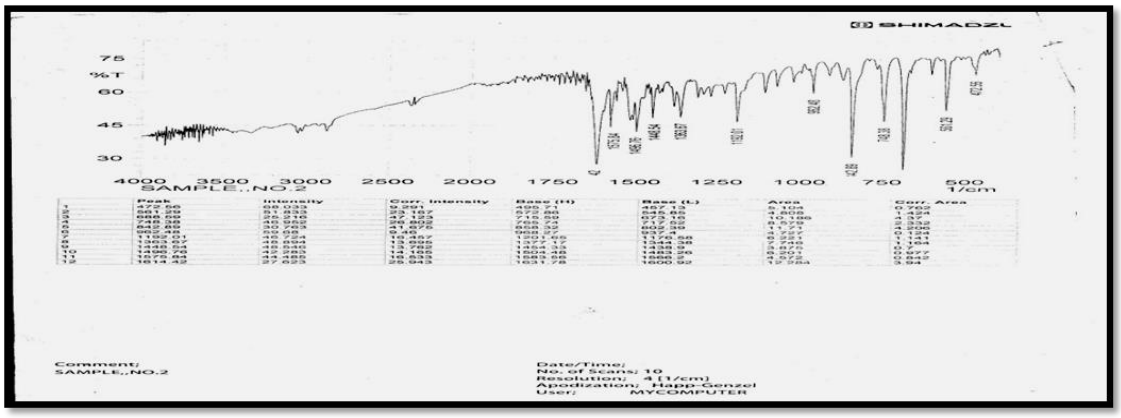


شكل (3) معقد الرصاص مع قاعدة شيف أحادية السن(Benzayal imine aniline)

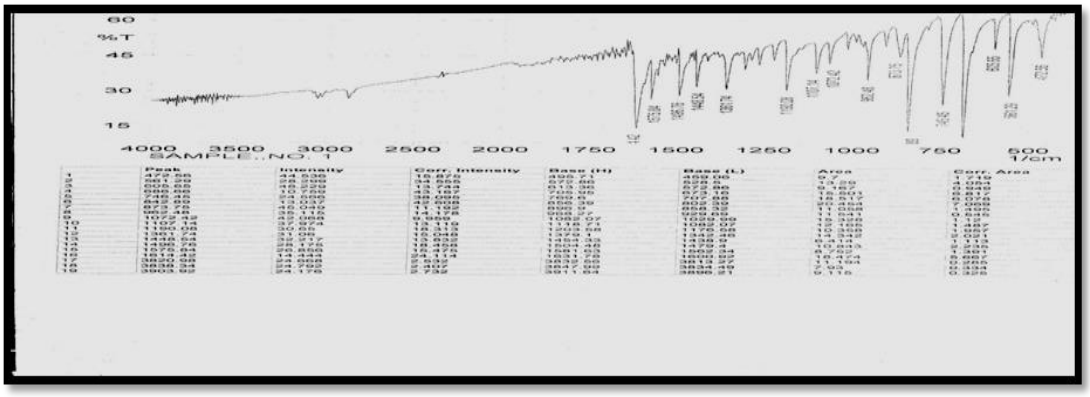
اما شكل رقم (4) يشير الى قاعدة شيف الثنائية السن benzayl amine aniline والتي حضرت من تفاعل البنزالدهايد مع الامين الثنائي (para phenylene di amine)، حيث أستخدمت في تحضير المتحسس الكيمياوي[9] تم التفاعل أعلاه بوجود المحيط القاعدي ، حيث تزداد سرعة التفاعل بوجود العامل المساعد وقد تم أستخدام محلول (2N) من KOH وكذلك يمكن أستخدام عوامل مساعدة اخرى مثل حامض الخليك الثلجي أو حامض الهيدروليك (10) ،وجد ان نقطة الانصهار (m.p) هي 150 م . أما طيف الاشعة فوق البنفسجية[10] فقد أظهر أن للمادة المحضرة قمم أمتصاص في الاطوال الموجبة 273,256,347

شكل (4) قاعدة شيف ثنائية السن benzayl amine aniline

تم مفاعلة تفاعل 4,3 –ثنائي مثيل أمين بنزالدهايد مع 2- امينو فينول وقد حضرت قاعدة شيف أحادية السن كما موضحة في الشكل الاتي(5) :

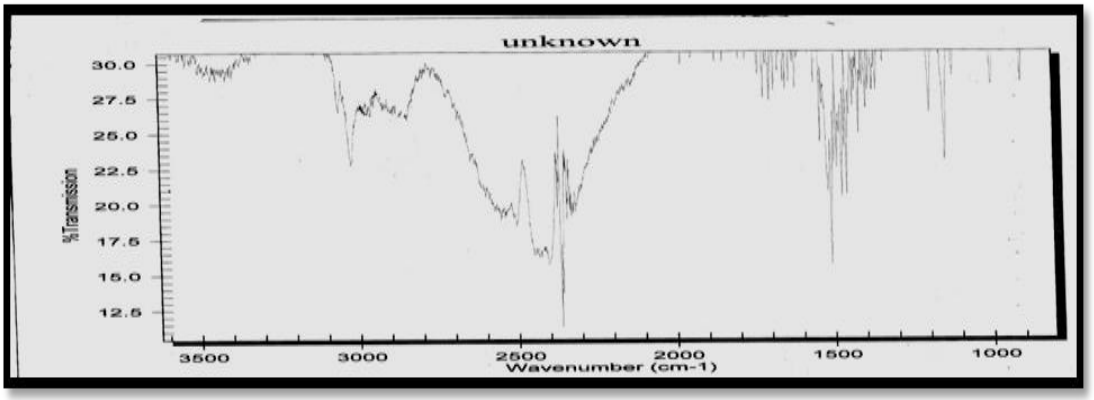


شكل (5) قاعدة شيف أحادية السن 3و4 – ثنائي مثيل امين بنزايل 2، امين فينول



شكل (5) قاعدة شيف ثنائية السنbenzayl amine aniline

واخيرا حضر الالكين من تفاعل الامين الرباعي N N,N,N- tetra -methyl –p-phenylene diamine di hydrochlorid. مع البنزالدهايد[11]، حيث كان من المعتقد تحضير قاعدة شيف لكن التفاعل الحاصل هو nucleophilic addition then eliminationوكما موضحة في الشكل الاتي..



شكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء للالكين المحضر من الأمين الرباعي والبنزالدهايد

تمتاز قواعد شيف (Schiff base) المحضرة من تفاعل الأمينات الاروماتية مع الالدهايدات بأنها ذات استقرار عالي ومن الممكن إن تدخل ضمن سلاسل طويلة من التفاعلات العضوية والتي تؤدي إلى إنتاج العديد من المركبات الجديدة كونها من المواد الفعالة كيميائيا ، حيث تعود فعاليتها إلى الآصرة الامينية في مركباتها الكيميائية.

الاستنتاجات :

1 - يمكن الحصول على أنواع عديدة من قواعد شيف (Schiff base) ذات الأهمية العلمية الكبيرة باستخدام أنواع مختلفة من الالديهايدات والأمنيات الاروماتية .

2- يمكن إدخال هذه الأنواع العديدة من قواعد شيف (Schiff base) في سلاسل من التفاعلات المختلفة باختلاف ظروف التفاعل واختلاف المواد المتفاعلة للحصول على أنواع عديدة من العقاقير الطبية .

3. يمكن تحضير أغشية متحسسة من قواعد شيف لها القدرة على اكتشاف العناصر الملوثة مثل الزئبق والرصاص.

المصادر:

1.Schiff,H.,(1864)\ "Processable Aromatic Polyimide", Ann. Derehem; J. Wiley &Sons;Jun;51, P.24-34.

2-Serfty, I.W, (1984), "Polyimides Synthesis :Characterization; And Application" , New York,P.70-78.

3- Sykes ;P.,(1975)," Aguid Book To Mechanisum In Organic Chemistry " 4 Th Ed ;Longmann,P.14-20.

4-Minoura , Y.Ueda, M.,Mizunma, S.,&Oba , M.,Mizunma,(1984), "Novel Solvent For Applied Polyamide " , J. Chem. Phys. , J. Wiely &Sons., Inc.,P.21-24.

5- S.C.Bell,G.I.Conklin And S. J.Am. Chem.Soe,85,2868,1963.

6-C.Munir, S.M. Yousaf And N.Ahmad,J.Chem.Soc.Puk,7,(4),301,1985.

7-K.SETHI,A.CHATURVEDI,J. Chil. Chem, Soe.,52,3,2007.

8-K.F.Khaled, J.Int. Electrochem.Sei, 3,462,2008.

9- C.Blanc,S.Gastaud,J.Electrochem. Soe,150,396,2003.

10- Willard; H.,And Merr Ittl;L., (1981),"Instrumental Method Of Analysis", Ltd. On Education Pub., Inc.,Belmont, California,P.181-186.

11-Wikapidea ,Free Encyclopedia ," Nncleophilic Addition Then Elimination", Secondary Amines React With Aldehyde Or Ketone To Give Carbinolamine.

Preparation and diagnosis of new types of Schiff bases one- and two- claw and complexes to study the effectiveness of chemical

Atyaf Khalid Hameed* Ahmed Khudair Hassan *
SHaima Abdul Sattar *

*Ministry of Science and Technology

Abstract:

In this research we prepared shiff bases unilateral claw(benzyl imine aniline) and Bilateral claw (benzayal-2-imine phenol) in high purity reach to 98% , which it's prepared from aromatic amine with aldehydes, it's solid,thermosetting, not dissolved in water in general.

Diagnosed prepared article by using infra red spectroscopy (IR) which shows azomethen grop at 1640cm^{-1} At this diagnosis we suggest tetra headral mechanism in this Circumstances For a reaction.