

تحضير أيمينات أساسها أسيتيل أسيتون وأيمينات أحادية وثنائية الأمين

عدنان ديب⁽¹⁾

تاريخ الإيداع 2013/02/05

قبل للنشر في 2013/07/01

الملخص

صنعت أيمينات أساسها مركبات ثنائية الكيتون ومركبات أمينية مختلفة بتفاعل أسيتيل أسيتون مع 2-أمينو 5-نترو الفينول والأدمنتان أمين و 1.7-ثنائي أمينو الهبتان و 0-أمينو فينول. وصفت المركبات 4.2-بيس (2-هيدروكسي-4-نترو-1-إيمينو فنيل)بنتان و 4.2-بيس (2-إيمينو ادمانتيل) البنتان و 4.2-بيس (2-هيدروكسي-1-إيمينو فنيل)البنتان و 18.13.5.1-رباعي آزا-16.14.4.2-رباعي متيل حلقي تتراكونان 16.13.4.1-تتران المحضرة بتقانة بالتحليل العنصري و مطيافية ماتحت الأحمر ومطيافية الرنين النووي البروتوني والكربوني.

الكلمات المفتاحية: الايمينات، أسيتيل أسيتون، الأدمنتان أمين، 1.7-ثنائي أمينو هبتان.

(1) أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Synthesis of New Imines Based on Acetylacetone and primary and secondary Amens

A. Deeb⁽¹⁾

Received 05/02/2013

Accepted 01/07/2013

ABSTRACT

Imines based on different and secondary amines were synthesized by reaction of acetylacetone with 2-amino-5-nitro phenol, adamantine amine, 1,7-diamino heptane and o-aminophenol. 2,4-bis (2-hydroxy-4-nitro-1-imino phenyl) pentane, 2,4-bis (2-imino admantyl) pentane, 2,4-bis(2hydrox y-1-iminophenyl) pentane and 1.5.13.18-tetraaza- 2.4.14.16- tetramethyl-cyclotetracosan- 1.4.13.16-tetraene have been characterized by EA, IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR.

Keywords: Imines, Acetylacetone, Adamantine amine, 1,7-diamino heptane .

⁽¹⁾ Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

مقدمة

تعرف المركبات المحتوية على زمرة الأزو ميتين ($HC=N$) الناتجة عن تكاثف الأيمينات الأولية مع الكربونيلات الفعالة بالأمينات. تشكل الأيمينات صنفاً مهماً من المركبات المستخدمة في الكيمياء الصيدلانية، والصناعات الدوائية، وفي العديد من التطبيقات الحيوية كمضادات للبكتريا والفطور، وكمواد فعّالة ضد الأورام الخبيثة. جرت دراسات عديدة على صنف من المرتبطات القادرة على تشكيل معقدات مع الأيونات المعدنية عبر زمر الأزو ميتين [1-6] التي تقوم بالتساند مع الأيونات المعدنية. كما تقوم معقدات أسس شيف أيضاً بدور مهم كمعقدات حاملة للأكسجين، إذ تتحول هذه المركبات (أسس شيف) إلى معقدات معدنية تقوم بدور حفاز انتقائي في تفاعلات الأكسدة والإرجاع. ولها أيضاً تطبيقات أخرى في الكيمياء العضوية واللاعضوية والحيوية [8,7]. وجد أن زمرة الأزو ميتين تشكل مع زمر وظيفية أخرى معقدات أكثر استقراراً مقارنة بالمركبات المحتوية على زمرة الأزو ميتين فقط [10,9]. كما تمتاز معقدات الأيمينات بأهمية خاصة في الكيمياء، بسبب قدرتها على تشكيل معقدات مستقرة مع الأيونات المعدنية. إذ تمتلك مرتبطات أسس شيف دوراً مهماً في جمل الاستخلاص صلب-صلب وكذلك في اصطناع الكترودات انتقائية لاستخدامها في تعيين تراكيز الأيونات المعدنية في الكيمياء التحليلية [12,11].

حضرت مركبات إيمينية من تكاثف إيتيلين ثنائي الأمين مع مركبات ثنائية الكيتون كمرتبطات في تشكيل معقدات مع المعادن الانتقالية [13]. حضرت أسس شيف من تكاثف مركبات أمينية مع مركبات ألدهيدية أو كيتونية في وجود معادن انتقالية لتعزل بشكل معقدات مستقرة [14]، منها بيس(أسيتيل أسيتون) إيتيلين ثنائي الأمين لتعزل بشكل جزيئات مستقرة ناتجة من تكاثف أسيتيل أسيتون مع إيتيلين ثنائي الأمين [15].

هدف هذا البحث إلى تصنيع مركبات إيمينية يمكن استعمالها في تطبيقات مختلفة. درست المركبات المحضرة، باستخدام تقنيات التحليل العنصري ومطيافية ما تحت الأحمر (IR) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ^1H-NMR والكربون $^{13}C-NMR$.

مواد البحث وطرقه

المواد المستخدمة:

أسيتيل أسيتون، 2-أمينو 5-نترو الفينول والأدمنتان أمين و 1.7- ثنائي أمينو الهبتان و 0-أمينو فينول، مذيبات من إنتاج شركة Merck (98%)، وحمض الكبريت (96%)، وحمض كلور الماء، 7.1-ثنائي أمينو الهبتان.

الأجهزة المستخدمة:

مطيافية ما تحت الحمراء نموذج M500 من شركة (Buck Scientific).
مطيافية الرنين النووي المغناطيسي يعمل على تواتر 400MHz نموذج Avance من شركة Brucker الألمانية. جهاز تحليل عنصري.

تحضير مركبات أيمينية حلقية وبسيطة:

اعتمدنا في طريقة اصطناع المركبات 1-4 على الطرائق العامة لمركبات قريبة منها [16, 9, 8, 4, 1] ونبين فيما يأتي طريقة تحضير كل منها بدقة:

المركب (1) 4.2-بيس (2)-هيدروكسي-4-نترو-1-ايمينو فنييل) البنتان

حُضِر مزيج من أسيتيل أسيتون (1 g, 10 mmol) في ثنائي ميثيل فورم أميد 15 ml مع (3.1 g, 20 mmol) من محلول 2-أمينو-5-نترو الفينول في 15 ml من ثنائي ميثيل فورم أميد. يحرك مزيج التفاعل مدة 5 ساعات. برد بعدها المزيج، ثم رشح الناتج وغسل بالإيثانول، ثم بثائي إثيل إيتير، جفف تحت الفراغ ثم أعيدت بلورته من الميثانول، المركب الناتج بلوري ذو لون بني مصفر درجة الانصهار $230-232^{\circ}\text{C}$ المرودود (80%).

المركب (2) 4.2-بيس (2)-ايمينو ادمانتيل) البنتان

حُضِر مزيج من أسيتيل أسيتون (1 g, 10 mmol) في ثنائي ميثيل فورم أميد 15 ml مع (3.02 g, 20 mmol) من محلول الأدمنتان أمين في 15 ml من ثنائي ميثيل فورم أميد. حرك مزيج التفاعل مدة 4 ساعات. برد بعدها المزيج، ثم رشح الناتج وغسل بالإيثانول، ثم بثائي إثيل إيتير، جفف تحت الفراغ. المركب الناتج بلوري ذو لون مصفر درجة الانصهار $200-202^{\circ}\text{C}$ المرودود (75%).

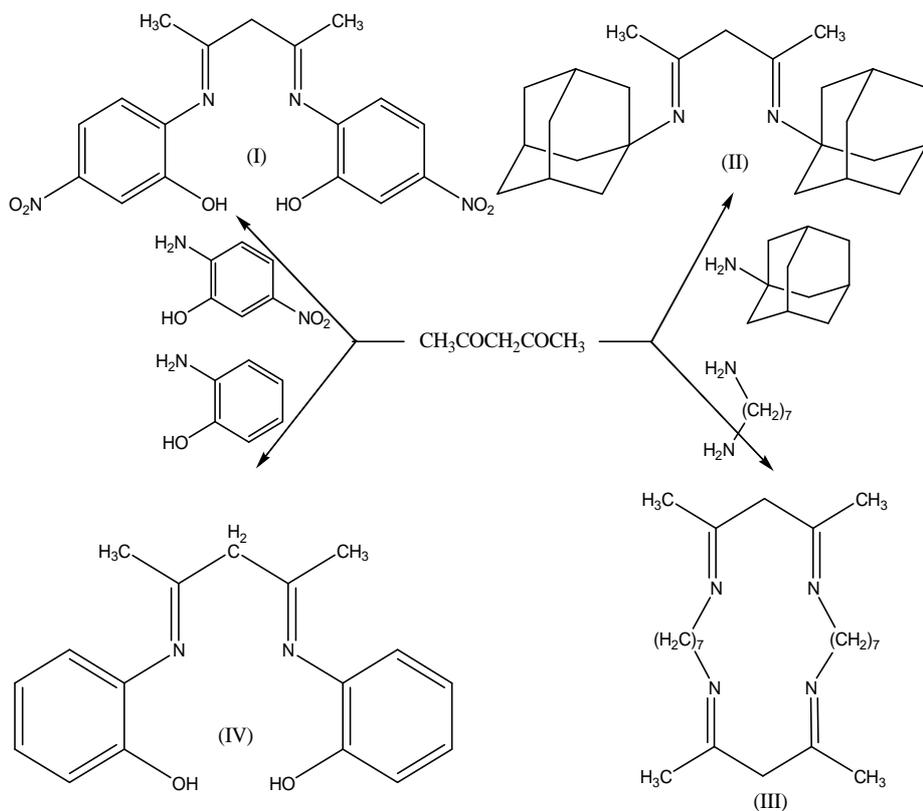
المركب (3) 18.13.5.1-رباعي آزا-16.14.4.2-رباعي متيل حلقى تتراكوزان 16.13.4.1-تترائن

حُضِر مزيج من محلول أسيتيل أسيتون (2gr, 20mmol) في الإيثانول (20ml) مع (2.6gr, 2mmol) من 1.7- ثنائي أمينو الهبتان في ثنائي ميثيل فورم أميد (30ml) وأضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. سُخِن المزيج تسخيناً مرتدداً مدة 7 ساعات. ثم برد إلى درجة حرارة الغرفة ثم سكب فوق ماء جليدي وبعدها رشح الراسب وغسل بالإيثانول ثم جفف، المرودود (40%)

المركب (4) 4.2-بيس (2)-هيدروكسي-1-ايمينو فنييل) البنتان

حُضِر مزيج من أسيتيل أسيتون (1 g, 10 mmol) في ثنائي ميثيل فورم أميد 15 ml مع (2.16g, 20 mmol) من محلول أورثو أمينو فينول في 15 ml من ثنائي ميثيل فورم أميد. حرك مزيج التفاعل مدة 5 ساعات. برد بعدها المزيج، ثم رشح الناتج وغسل في

الإيتانول، ثم بثائي إيتيل إيتير، جفف تحت الفراغ ثم أعيدت بلورته من الميثانول، المركب الناتج بلوري ذو لون بني مصفر درجة الانصهار $240-242^{\circ}\text{C}$ المرودود (75%).



(I) 4.2-بيس (2-هيدروكسي-4-نترو-1-ايمينو فنييل)بنتان

(II) 4.2-بيس (2-ايمينو ادمانتيل) البنتان

(III) 18.13.5.1-رباعي آزا-16.14.4.2-رباعي متيل حلقي نتراكوزان 16.13.4.1-نترائن

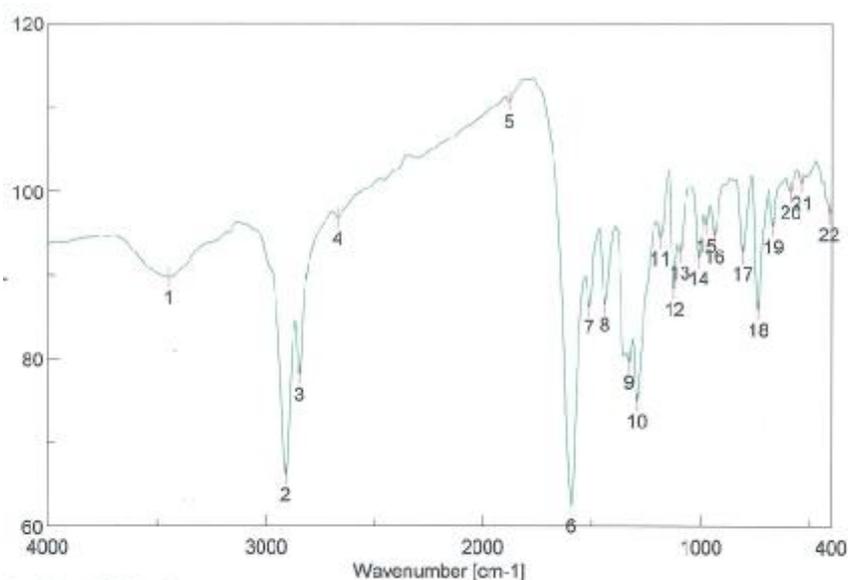
(IV) 4.2-بيس (2-هيدروكسي-1-ايمينو فنييل)البنتان.

النتائج والمناقشة

حضرت أربع أيمينات جديدة أول مرة. وقد تم التأكد من ذلك بمراجعة دقيقة للأدبيات العلمية المتعلقة بهذا الصنف من المركبات، وقد حددت هوياتها (وبناها) باستخدام الطرائق الطيفية. والهدف من تصنيع أسس شيف هذه هو استخدامها في دراسات لاحقة من أجل تشكيل معقدات مع المعادن الانتقالية، وكذلك دراسة خصائصها كمضادات للبكتريا، فضلاً عن استخدامها في تصنيع الكترودات لتحسس لبعض الكاتيونات بشكل انتقائي، وقد ربطنا بإحدى المركبات المحضرة (II) جزيء الأدمنتان.

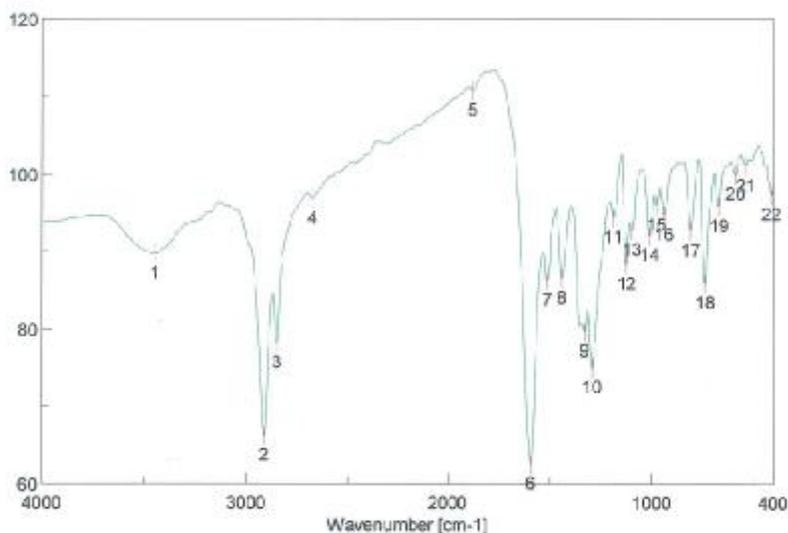
1. نتائج تحليل أطياف ما تحت الأحمر للمركبات 1، 2، 3، 4:

أظهر طيف IR للمركب (1) (الشكل 1)، عصابة امتصاص عند طول موجة 3135 cm^{-1} تعود لزمرة الهيدروكسيل (OH)، وعصابتين امتصاص عند 1515 cm^{-1} و 1594 cm^{-1} (امتطاط) تعود لزمرة الأيمين (C=N).



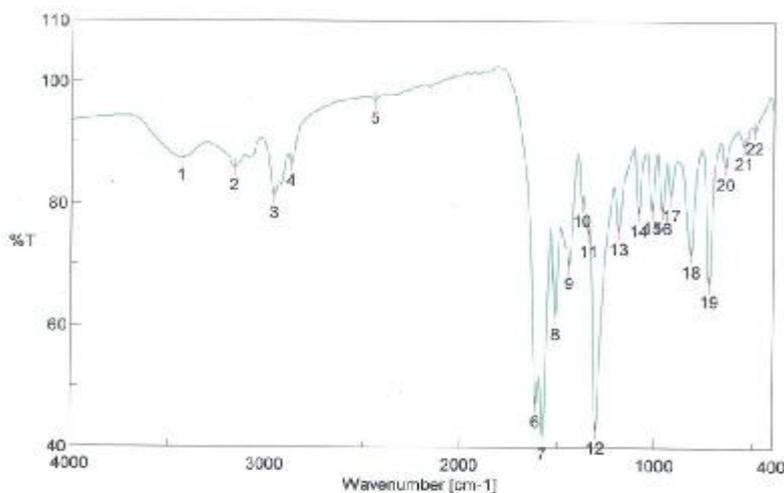
الشكل (1) طيف IR للمركب (1)

كما أظهر طيف IR للمركب (2) (الشكل 2)، وعصابات امتصاص حادة عند 1602 cm^{-1} و 1592 cm^{-1} (امتطاط) تعود لزمرة الأيمين (C=N)، وعصابة امتصاص عند 2919 cm^{-1} (امتطاط) تعود إلى زمرة (C-H) في الحلقات العطرية [17].



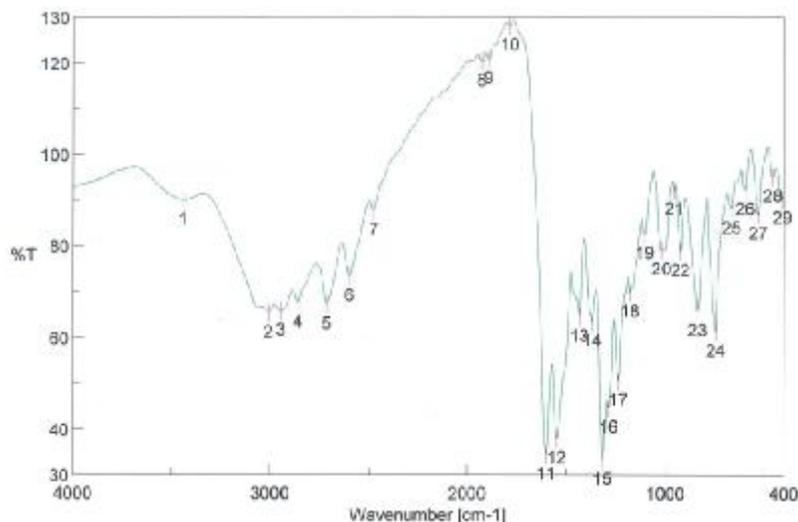
الشكل (2) طيف IR للمركب (2)

وأظهر طيف IR للمركب (3) (الشكل 3)، عصابات امتصاص عند 1574cm^{-1} و 1611 cm^{-1} (امتطاط) تعود لزمرة الأيمين (C=N) للمركب الحلقي. وعصابات الامتصاص قبل 2919 cm^{-1} (امتطاط) تنسب إلى الرابطة C-H للحلقة لزمر الميثيل. إن اختفاء عصابات الامتصاص عند الأطوال الموجية 1650 cm^{-1} و 1750 cm^{-1} (امتطاط) يفسر باختفاء زمر الكربونيل [17-18].



الشكل (3) طيف IR للمركب (3)

وأظهر طيف IR للمركب (4) (الشكل 4)، عصابات امتصاص عند 1546 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} (امتطاط) تعود لزمرة الأيمين (C=N) للمركب الأيميني. وعصابات الامتصاص بعد 3000 cm^{-1} (امتطاط) تنسب إلى الرابطة C-H العطرية.



الشكل (4) طيف IR للمركب (4)

إن اختفاء عصابات الامتصاص التي ترجع إلى زمرتي (NH₂) و (C=O) وظهور عصابات امتصاص قرب $1605\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ (امتطاط) في المركبات الأربعة تعود إلى تشكل مركبات ايمينية [18-19].

2. نتائج التحليل العنصري للمركبات:

لخصت نتائج التحليل العنصري للمركبين الأول والثاني والثالث والرابع في الجداول (1) و (2) و (3) و (4).

الجدول (1) التحليل العنصري للمركب (1)

العنصر	القيمة المحسوبة% (النظرية)	القيمة التجريبية% (المقيسة)
C	54.84	56.03
N	15.05	14.9
H	4.33	4.93

الجدول (2) التحليل العنصري للمركب (2)

العنصر	القيمة المحسوبة% (النظرية)	القيمة التجريبية% (المقيسة)
C	81.91	79.47
N	7.64	6.0
H	10.45	9.5

الجدول (3) التحليل العنصري للمركب (3)

العنصر	القيمة المحسوبة% (النظرية)	القيمة التجريبية% (المقيسة)
C	74.17	72.90
N	14.42	12.28
H	11.41	10

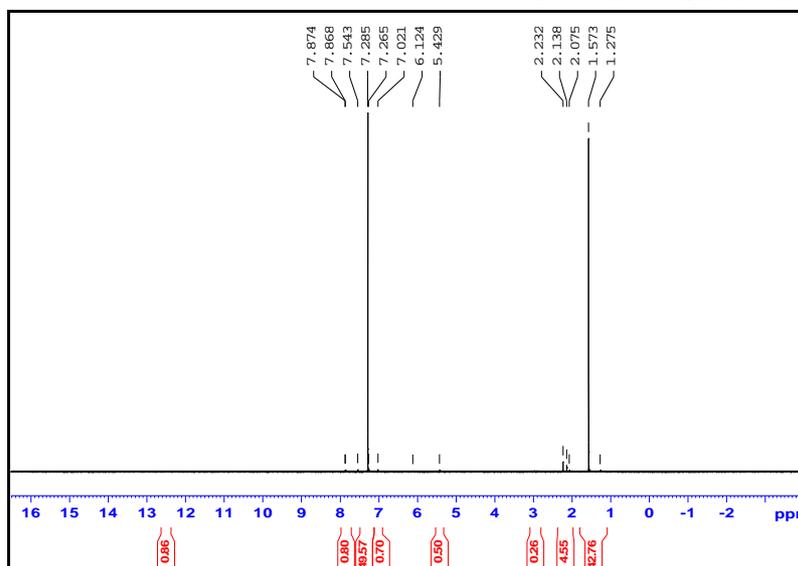
الجدول (4) التحليل العنصري للمركب (4)

العنصر	القيمة المحسوبة% (النظرية)	القيمة التجريبية% (المقيسة)
C	72.32	72.1
N	9.92	10.28
H	6.43	7

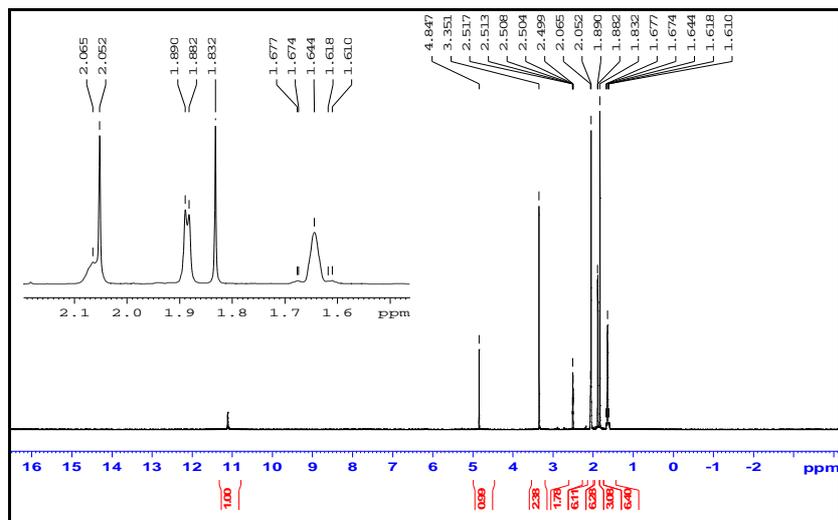
3. نتائج تحليل أطياف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$

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

المركب (1): طيف $^1\text{H NMR}$ (الشكل 5): الإشارات في المنطقة ما بين 7-8ppm تعود لبروتونات الحلقة العطرية والإشارة عند 2.1 ppm تعود إلى زمرة CH_2 ، وأمّا الإشارات في مجال 1-2 ppm فتتنسب إلى زمرة CH ، أمّا الإشارة عند 5.4 ppm فتعود إلى زمرة الهيدروكسيل [19-17].

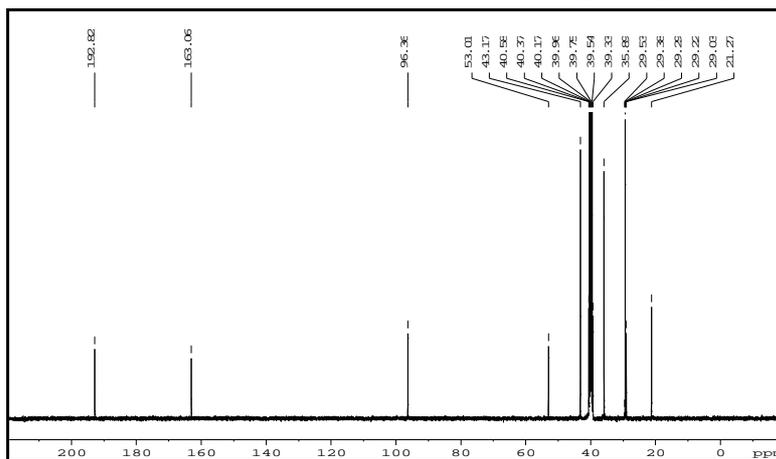
الشكل (5) طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب (1) (CDCl_3)

المركب (2): طيف $^1\text{H NMR}$ (الشكل 6): الإشارات في المنطقة ما بين 2.05-1.6 ppm تعود لبروتونات CH_3 والإشارات عند 2.3 و 3.3 و 4.8 ppm تعود إلى زمرة CH_2 وهي بروتونات الأدمنتان.



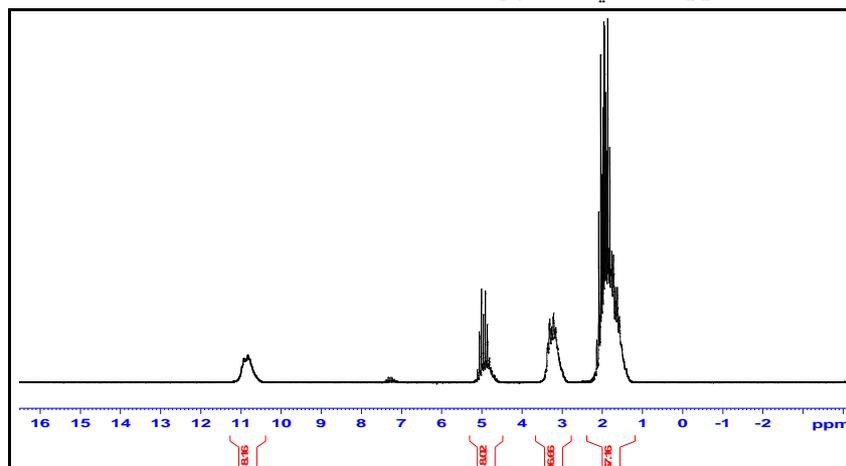
الشكل (6) طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب (2) في $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (DMSO-d6)

طيف $^{13}\text{C NMR}$ (الشكل 7): الإشارة عند 192 ppm تعود لـ $\text{C}=\text{N}$ والإشارة عند 163 ppm تعود إلى $\text{N}-\text{C}$ ، أما الإشارات ما بين 21.27-96.36 ppm فتعود إلى ذرات الكربون الأليفاتية [17-19].



الشكل (7) طيف $^{13}\text{C NMR}$ للمركب (2) في $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (DMSO-d6)

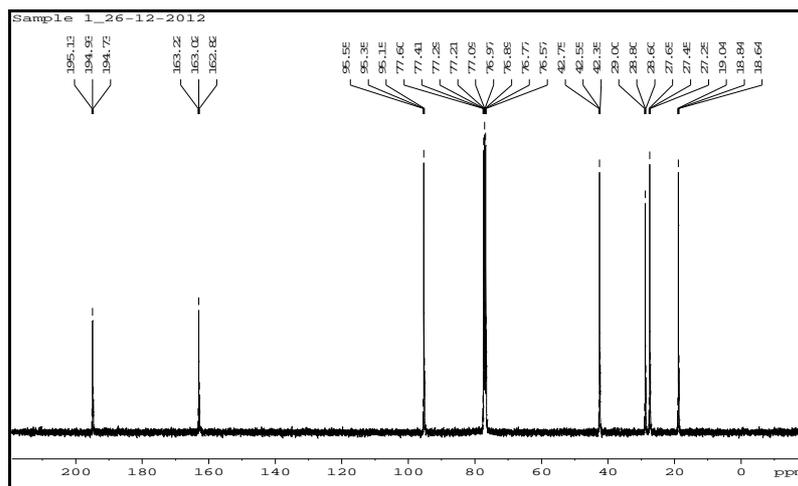
المركب (3): طيف ^1H NMR (الشكل 8): الإشارات في المنطقة ما بين 2-1 ppm فتعود لبروتونات $-\text{CH}_3$ والإشارات عند 3.2 ppm تعود إلى زمرة $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ، أما الإشارات عند 4.9 ppm فهي تعود إلى الزمر CH_2 .



الشكل (8) طيف ^1H NMR للمركب (3) (CDCl_3)

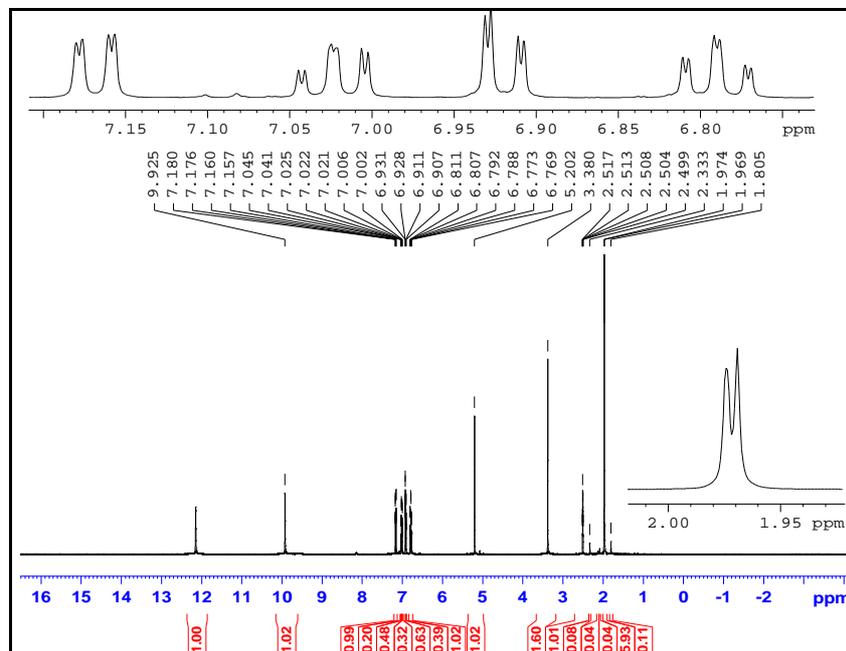
طيف ^{13}C NMR (الشكل 9): الإشارات ما بين 18.6-94.4 ppm فتعود إلى ذرات الكربون الأليفاتية فضلاً عن إشارات المحل.

أما الإشارة عند 194 ppm فتعود إلى كربون (C=N) والإشارة عند 163 ppm فتعود إلى (N-C) [19-17].



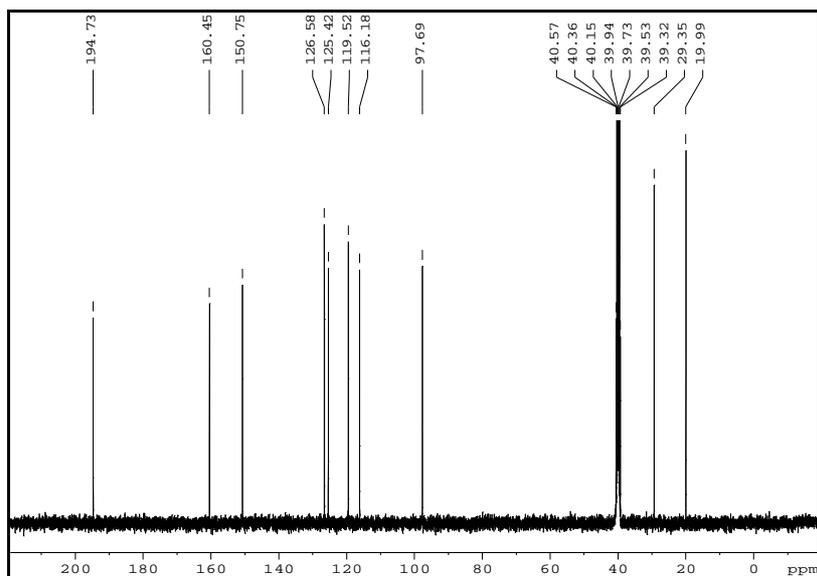
الشكل (9) طيف ^{13}C NMR للمركب (3) (CDCl_3)

المركب (4): طيف $^1\text{H NMR}$ (الشكل 10): الإشارات في المنطقة ما بين 1.9 ppm تعود لبروتونات CH_3 والإشارات عند 3.2 ppm فتعود إلى زمرة CH_2 ، الإشارات من 6.7-7.1 ppm تعود إلى بروتونات الحلقة العطرية، وتعود الإشارة عند 12.2 ppm إلى بروتون OH المرتبطة بالحلقة العطرية.



الشكل (10) طيف $^1\text{H NMR}$ للمركب (4) في $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (DMSO-d6)

طيف $^{13}\text{C NMR}$ (الشكل 11): الإشارة عند 194 ppm تعود لـ $\text{C}=\text{N}$ والإشارة عند 163 ppm تعود إلى $\text{N}-\text{C}$ ، أما الإشارات في مجال 116-150 ppm فتعود لذرات كربون الحلقة العطرية، والإشارات عند 19 ppm (CH_3)، 29 ppm (CH_2)، 97 ppm (solvent) فهي تعود إلى ذرات الكربون الأليفاتية [17-19].



الشكل (11) يمثل طيف ^{13}C NMR للمركب (4) في $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (DMSO-d₆)

الاستنتاجات

1. صنعت إيمينيات حلقيّة ومفتوحة جديدة أساسها أسيتيل أسيتون وذلك أول مرة.
2. حددت بنى المركبات المصنعة بالأجهزة الآتية و ^1H -NMR و ^{13}C -NMR و IR و EA.
3. يمكن استعمال هذه المركبات في تشكيل معقدات مع المعادن الانتقالية.
4. يمكن استخدامها في تطبيقات متنوعة وخاصة في عمليات استخلاص كاتيونات العناصر الانتقالية.
5. يمكن استخدامها في تصنيع الكترودات ذات انتقائية عالية لبعض الكاتيونات المعدنية.

REFERENCES

1. Mouayed Y.Kadhum. (2011). Synthesis, Identification and Study of Some New Schiff Bases as Inhibitors for Brass Corrosion and Bacterial Growth. *Journal of Basrah Researches ((Sciences))*, 37., 89.
2. Bell. S. C, Conklin G L, Childress S. J. (1963). The Separation of Ketimine Isomers. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 2868-2869.
3. Kenneth, N. Campbell, James F. Kerwin, Armiger H. Sommers, Barbara K. Campbell., *Studies in the Quinoline Series. IV.* (1946). The Preparation of Some 5-Amino-8-(1-dialkylaminoalkylamino)-quinolines., 68(8),1556-1562.
4. Campbell, K. N, Sommers Aringe, H, Campbell B. K. (1944). The preparation of Unsymmetrical Secondary Aliphatic Amines, *J. Am. Chem-soc.y*, 66, 82-84.
5. Hine, J. Chuen, C. Y. (1967). Equilibrium in formation and conformation isomerization of imines derived from isobutyraldehyde and saturated aliphatic primary amine. *Journal of the American Chemical Society*., 89, 2669-2676.
6. Musa, E. Mohameda, Christina Y. Ishakb, Hajir I. Wahbic. (2011). Restricted Hartree-Fock (RHF) study of schiff base (N-[(Z)-furan-2-ylmethylidene]- 4-methoxyaniline) formation between aromatic amine and furaldehyde, *Der chemica sinica 2* (4):133-139
7. Savich. I. A., Pikaev. A. K., Lebedev. I. A. and Spitsyn. V. I. (1956). Influence of Salvation on the Acid-Base Properties of Schiff base(I). Introduction Phosphorus-containing free radicals and reactions *Vestnik. Moskov. Univ.*, 11, 225.
8. Sulekh C, Amit K. S. (2009). Nickel (II) and copper (II) complexes with Schiff base ligand 2,6-diacetylpyridine bis(carbohydrazone): Synthesis and IR, mass, ¹H NMR, electronic and EPR spectral studies., *Spectrochimica Acta Part A* 72, 851–857.
9. Sulekh. C, Lokesh, K. G. (2005). Modern spectroscopic techniques in the characterization of Schiff base macrocyclic ligand and its complexes with transition metals., *Spectrochimica Acta Part A* 62., 307–312
10. Ramesh D. P. S, K a, Jitender S. (2009). Synthesis and spectroscopic studies of biologically active compounds derived from oxalyldihydrazide and benzil, and their Cr(III), Fe(III) and Mn(III) complexes., *European Journal of Medicinal Chemistry* 44., 1731-1736
11. Brewste, CM. (1944). Schiff's Bases from 3.5-Dibromo-Salicylaldehyde. *Journal of the American Chemical Society* 46(11), 2353-2612.
12. Chimpalee N, Chimpalee D, Keawpasert P, Thorburn Burns D. (2000). Flow injection extraction spectrophotometric determination of nickel using bis (acetylacetone) ethylenediimine., *Analytical Chimica Acta.*, 408(1-2), 123-127.
13. Rajave. R, Senthil Vadivu. M, Anitha. C. (2008). Synthesis, Physical Characterization and Biological Activity of Some Schiff Base Complexes., *E-Journal of Chemistry*., 5(3),620-626.

14. Alexander D, Garnovskii Alexander L, Nivorozhkin Viadimir I M. (1993). Lignd Environment and the structure of Schiff base adducts and tetracoordinated metal-chelates., *Coordination Chemistry Reviews.*, 126 (1-2), 1-69.
15. Mecarthy PJ, Hovey RJ, Ueno K, Martell AE, JH, Keihei Ueno AE. (1955). Inner Complexes Chelates. I. Analogs of Bisacetylactoneethylenediimine and its Meta Chelates[1.2] *Journal of the American Chemical Society.*, 77, 5820-5824.
16. Prakash G. A, Vinod Kuma. C. H, Sangamesh A. P, Shivanand. K. N. Nagaraju. C. (2009). Synthesis, spectral characterization, in-vitro microbiological evaluation and cytotoxic activities of novel macrocyclic bis hydrazone., *European Journal of Medicinal Chemistry*, xxx, 1-8
17. Robert, M. Silverstein Francis, X. and David, J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley.
18. Donald, L. Pavia Gary, M. and Lampman George, S. (2001). *Introduction to Spectroscopy*, Vondeling, J.; Thomson Learning Inc.
19. Jeffrey, H. (2008). Simpson,; *Organic Structure Determination Using 2-D NMR Spectroscopy*, Elsevier Inc.