

## اصطناع مركبات أيمنية وتشخيصها

عدنان ديب<sup>(1)</sup>

تاريخ الإيداع 2013/05/08

قبل للنشر في 2013/08/27

### الملخص

صنعت مركبات أيمنية وهي 20.13.8.1 - رباعي آزا-13،6.3،18 - ثنائي فينيل حلقي تتراكوزان 19،13،8،1 - تترانن (I) وبوتير الأدمانتيل (II) وN<sup>2</sup>.N - ثنائي (أمانتيل) تير فتال أمين (III) و18.14.5.1 - رباعي آزا-17.15.4.2 - رباعي ميتيل حلقي تتراكوزان 17.14.4.1 - تترانن (IV) بتفاعل مركبات ثنائية الكربونيل تير فتال ثنائي ألدهيد و2.2 - ثنائي متيل بروبال وأسيتيل أسيتون مع أمينات مختلفة. وصفت الامينات المحضرة بتقانة التحليل العنصري ومطيافية ماتحت الأحمر ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربونون 13 .

الكلمات المفتاحية: الامينات، وأسيتيل اسيتون، الأدمنتان أمين.

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

## Synthesis and characterization of imine compounds

A. Deeb<sup>(1)</sup>

Received 08/05/2013

Accepted 27/08/2013

### ABSTRACT

The following imines: 1.8.13.20-tetraaza-13.3.6.18-diphenyl cyclotetracosan-1.8.13.19- tetraene and butyradamantine, N.N'-di (admantyl) terephthimine and 1.5.14.18-tetraaza-2.4.15.17-tetramethylcyclotetracosan-1.8.13.19- tetraene based on dicarbonyl and amines were synthesized by reaction of dicarbonyl compounds and different amines. The imines have been characterized by EA (elemental analyses), IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR.

**Keywords:** Imine, Acetylacetone, Admantane amine.

---

<sup>(1)</sup> Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

## المقدمة

الايمنيات مركبات تحتوي على زمرة الأزو ميتين (HC=N) وتتج عن تكاثف الأيمينات الأولية مع الكربونيلات الفعالة. تشكل الأيمينات صنفاً مهماً من المركبات المستعملة في الكيمياء الصيدلانية، والصناعات الدوائية، وفي العديد من التطبيقات الحيوية، كمضادات للبكتريا والفطور، وكمواد فعالة ضد الأورام الخبيثة [1]. أُجريت دراسات عدة على صنف من المرتبطات القادرة على تشكيل معقدات مع الأيونات المعدنية عبر زمر الأزو ميتين التي تقوم بالتساند مع الأيونات المعدنية [2]. 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 [2]. ولها أيضاً تطبيقات أخرى في الكيمياء العضوية واللاعضوية والحيوية [3-6]. تشكل زمرة الأزو ميتين مع زمر وظيفية أخرى معقدات أكثر استقراراً مقارنة بالمركبات المحتوية على زمرة الأزو ميتين فقط [7]. 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 [8,9].

حضرت مركبات ايمينية من تكاثف ايتيلين ثنائي الأمين مع مركبات ثنائية الكيتون منها الاسيتيل أسيتون كمرتبطات في تشكيل معقدات مع المعادن الانتقالية [10]. كما حضرت أسس شيف من تكاثف مركبات أمينية مع مركبات ألدهيدية أو كيتونية [11]، منها بيس (أسيتيل أسيتون) ايتيلين ثنائي الأمين لتعزل بشكل معقدات مستقرة ناتجة من تكاثف أسيتيل أسيتون مع ايتيلين ثنائي الأمين [12].

هدف هذا البحث إلى تصنيع مركبات ايمينية اثنان منها يحويان جزيء الادمنتان. وقد وصفت المركبات باستخدام تقنيات التحليل العنصري (EA) ومطيافية ما تحت الأحمر (IR) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني  $^1\text{H-NMR}$  والكربون- $^{13}\text{C-NMR}$ .

## مواد البحث وطرقه

### المواد المستخدمة:

المواد المستخدمة الأسيتيل أسيتون والبيوتير ألدهيد و تير فتال ثنائي الألدهيد والادمنتان و 4.1-ثنائي أمينو بوتان 7.1-ثنائي أمينو الهبتان والمحلات في هذا البحث من إنتاج شركة Merck، فضلاً عن الايتانول المطلق، وحمض الكبريت (96%)، وحمض كلور الماء.

**الأجهزة المستخدمة:**

جهاز الأشعة ما تحت الحمراء نموذج FTIR 8300 في جامعة دمشق.  
جهاز الطينين النووي المغناطيسي يعمل على تواتر 400MHz في هيئة الطاقة الذرية.  
جهاز تحليل عنصري في جامعة دمشق.

**اصطناع مركبات أيمينية ذات سلاسل مفتوحة وحلقية (الشكل 1)**

اعتمدنا في طريقة اصطناع المركبات 1-4 على الطرائق العامة لمركبات قريبة منها [6-3] ونبين فيما يأتي طريقة تحضير كل منها بدقة:

**المركب (I) 20.13.8.1 - رباعي آزا-13،6.3،18- ثنائي فينيل حلقي تتراكوزان 19،13،8،1 تتراتين**

حُضِرَ مزيج من تير فتال ثنائي ألدهيد (1.34 g, 10 mmol) في ثنائي ميثيل فورم أميد 15 ml مع (1.46 g, 10 mmol) من محلول من 4.1-ثنائي أمينو البوتان في 15 ml من ثنائي ميثيل فورم أميد. حرك مزيج التفاعل مدة ساعتين. برد بعدها، ثم رشح الناتج وأغسل بالإيثانول، ثم بثنائي إيثيل إيتير، وجفف تحت الفراغ ثم أعيدت بلورته من الميثانول. المركب الناتج صلب لونه بني مصفر لامع، درجة انصهاره 240-242 °C المرود (90%).

**المركب (II) بوتير الأدمانتيل**

حُضِرَ مزيج من الأدمنتان أمين (3.02 g, 20 mmol) في ثنائي ميثيل فورم أميد 15 ml مع (3.02 g, 20 mmol) من 2.2-ثنائي ميثيل البروبانال في 15 ml من ثنائي ميثيل فورم أميد. حرك مزيج التفاعل مدة ساعتين. برد بعدها، ثم رشح الناتج وغسل بالإيثانول، ثم بثنائي إيثيل إيتير، وجفف بعدها تحت الفراغ، ثم أعيدت بلورته من الميثانول. المركب الناتج صلب لونه بني مصفر لامع درجة انصهار 220-222 °C المرود (90%).

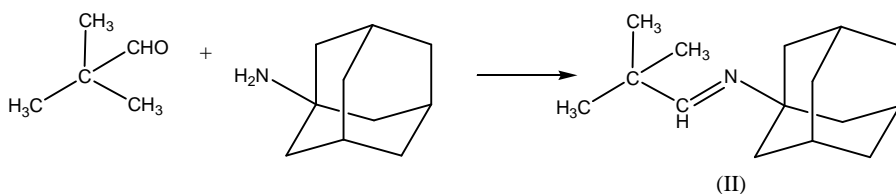
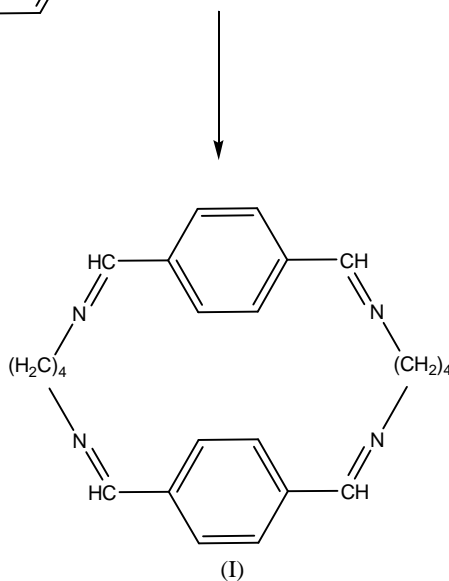
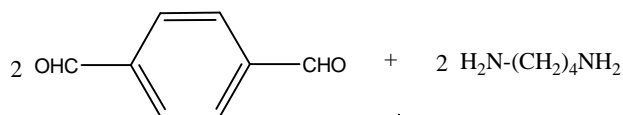
**المركب (III) N'.N - ثنائي (أمانتيل) تير فتال أيمين**

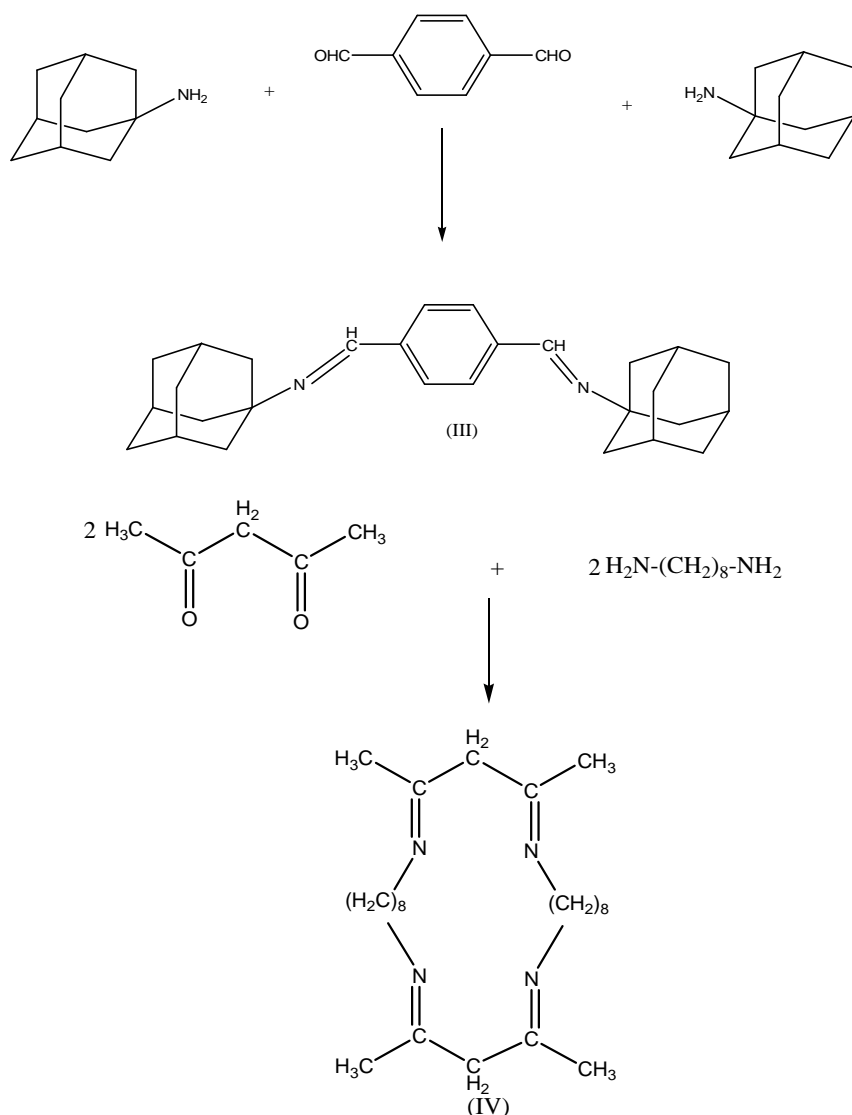
حُضِرَ مزيج من محلول تير فتال ألدهيد (1.34gr, 20mmol) في الإيثانول (20ml) مع (3.02gr, 20mmol) أدمنتان أمين في ثنائي ميثيل الفورم أميد (30ml) أضيف إلى المزيج بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز. سُخِنَ المزيج تقطير مرتدًا مدة 7 ساعات. وبرد إلى درجة حرارة الغرفة وسكب فوق ماء جليدي وبعدها رشح الراسب وأغسل بالإيثانول، ثم جفف وتم التأكد من نقاوة المركب باختبار (TLC) باستخدام خلات الإيثيل: رباعي كلور الكربون بنسبة (4:2) كطور متحرك، درجة الانصهار 202-204 °C، المرود (30%).

المركب (IV) 18.14.5.1-رباعي آزا-17.15.4.2-رباعي ميتيل حلقي تتركوزان

17.14.4.1 - تترائن

حُضِرَ مزيج من أسيتيل اسيتون (2.88 g, 20 mmol) من محلول 7.1-ثنائي أمينو الهبتان في 15 ml من ثنائي ميتيل فورم أميد (10 g, 10 mmol) في ثنائي ميتيل فورم أميد (15 ml مع (2.88 g, 20 mmol) من محلول 7.1-ثنائي أمينو الهبتان في 15 ml من ثنائي ميتيل فورم أميد. حرك مزيج التفاعل مدة ساعتين. برد بعدها المزيج، ثم رشح الناتج وغسل بالإيثانول، ثم بثنائي إيثيل إيتير، وجفف تحت الفراغ ثم أعيدت بلورته من الميثانول. المركب الناتج صلب ولونه بني مصفر لامع، درجة انصهار 245-247 °C والمردود (90%).





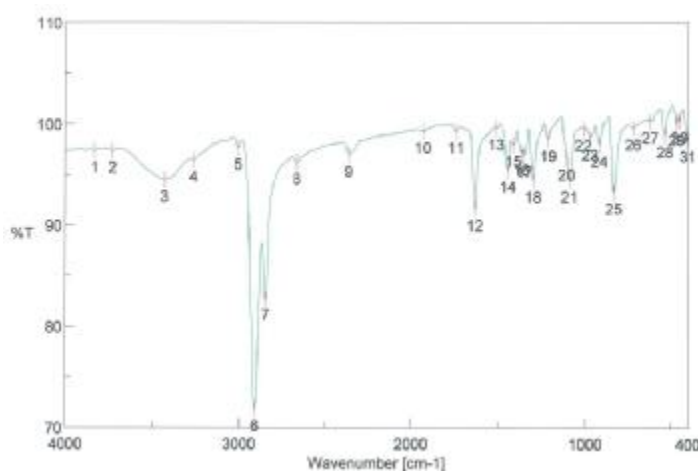
الشكل (1) مركبات ثنائية الامين 20.13.8.1 - رباعي آزا-13،6.3-18 - ثنائي فينيل حلقي تتراكوزان 19،13،8،1 - تترانن (I) وبوتير الأدمانتيل (II) و N<sup>o</sup>.N - ثنائي (أمانتيل) تير فتال أيمين (III) و 18.14.5.1 - رباعي آزا-17.15.4.2 - رباعي ميتيل حلقي تتركوزان 17.14.4.1 - تترانن (IV)

## النتائج والمناقشة

حُضِرَ في هذا العمل 4 إيمينات جديدة وهي 20.13.8.1 - رباعي آزا-13،6.3-18-ثنائي فينيل حلقي تتراكوزان 19،13،8،1 - تترائن (I) وبوتير الأدمانتيل (II) و-N'.N-ثنائي (أمانتيل) تير فتال أيمين (III) و18.14.5.1 - رباعي آزا-17.15.4.2 - رباعي ميتيل حلقي تتراكوزان 17.14.4.1 - تترائن (IV) (وهذه المركبات امتداد لعمل سابق وضع في مجلة جامعة دمشق وهو قيد النشر) حددت بناها بـ IR و<sup>1</sup>H NMR و<sup>13</sup>C NMR والتحليل العنصري EA وتم التأكد من نقاوة هذه المركبات بـ (TLC) الطبقة الرقيقة.

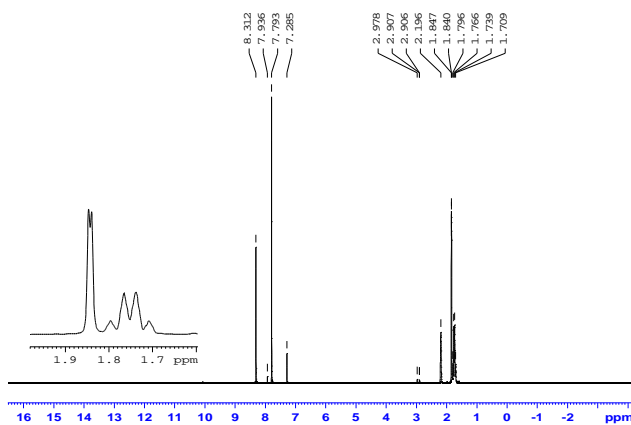
## المركب (I)

حُضِرَ بتفاعل فنتال ألدهيد مع 4.1-ثنائي أمينو بوتان في ثنائي متيل فورم أميد. بيين طيف IR (Cm<sup>-1</sup>, KBr) (الشكل 2) العصابات الآتية: 1594 (C=N)، وطيف<sup>1</sup>H NMR (ppm, DMSO-d<sub>6</sub>)، (-CH<sub>2</sub>, 8H, m) 1.84-1.7، (CH=N, 4H, s) 8.31، (Ar-H, 8H, m) 7.9-7.2. (الشكل 3).

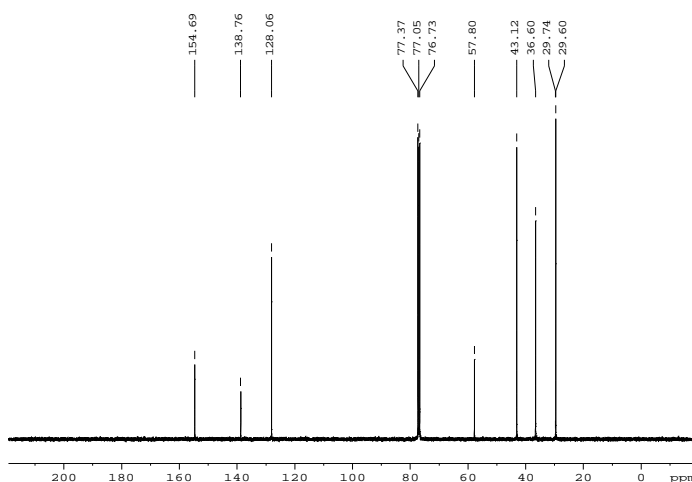


الشكل (2) طيف IR للمركب (I)

بيين طيف <sup>13</sup>C NMR للمركب (I) (الشكل 4) الانزياحات الكيميائية الآتية: 57.80-29.60 (ذرات الكربون الأليفاتية)، 138.76-128.06 (ذرات الكربون العطرية)، [12-10](N=CH)154.69.



الشكل (3) طيف  $^1\text{H}$  NMR للمركب (1) (DMSO)



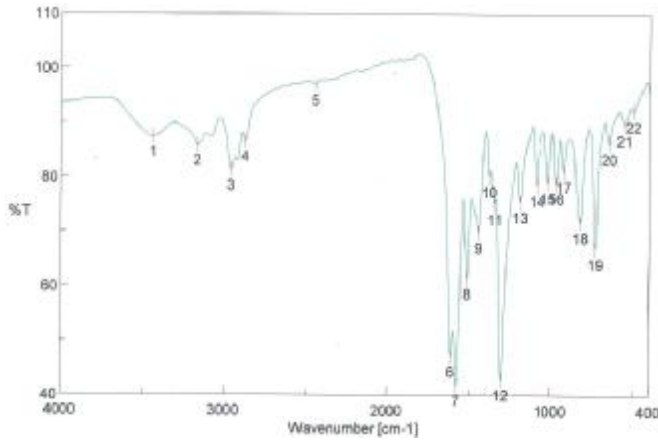
الشكل (4) طيف  $^{13}\text{C}$  NMR للمركب (1) (DMSO)

## المركب (II)

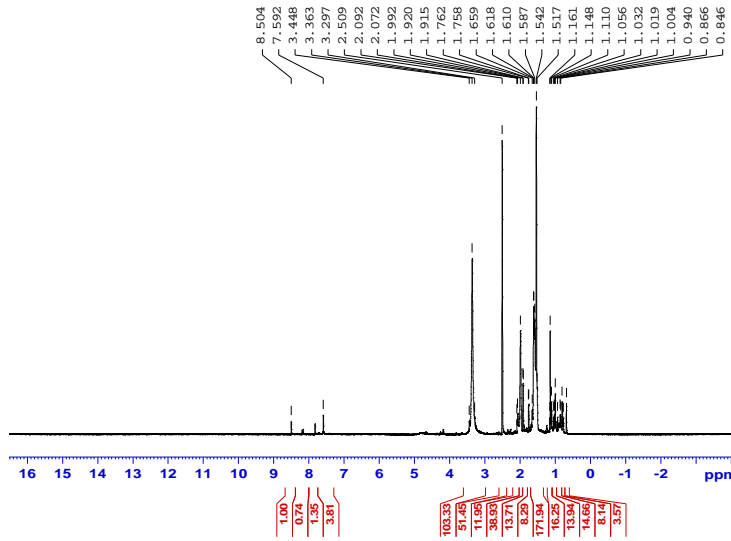
حُضِرَ بتفاعل 1-أمينو الأدمنتان مع 2.2-ثنائي متيل بروبانال في ثنائي متيل فورم أميد. بيّين طيف IR ( $\text{Cm}^{-1}$ , KBr) (الشكل 5) عصابة اهتزاز عند  $2850\text{C-H}$  الأليفاتية)، وعصابة عند  $1650\text{C=N}$ . كما بيّين طيف  $^1\text{H}$  NMR (ppm, DMSO- $d_6$ ) (الشكل 6):

$[12-10](\text{CH=N}, 1\text{H}) 8.5, (\text{CH}, \text{CH}_2, 15\text{H}) 2.5-1.51, (\text{CH}_3, 9\text{H}) 1.16-0.846$





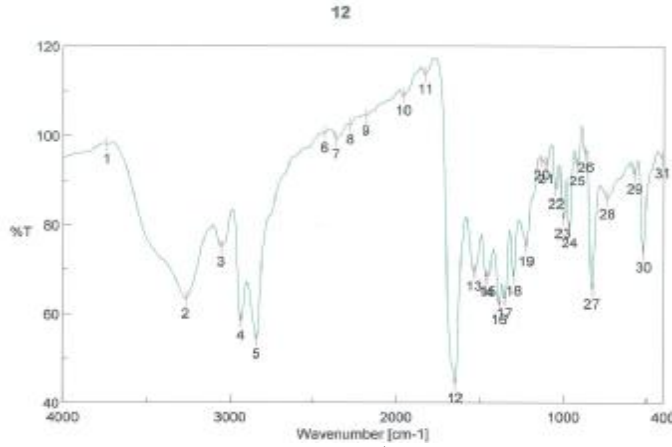
الشكل (5) طيف IR للمركب (2)



الشكل (6) طيف  $^1\text{H}$  NMR للمركب (2) (DMSO)

### المركب (III)

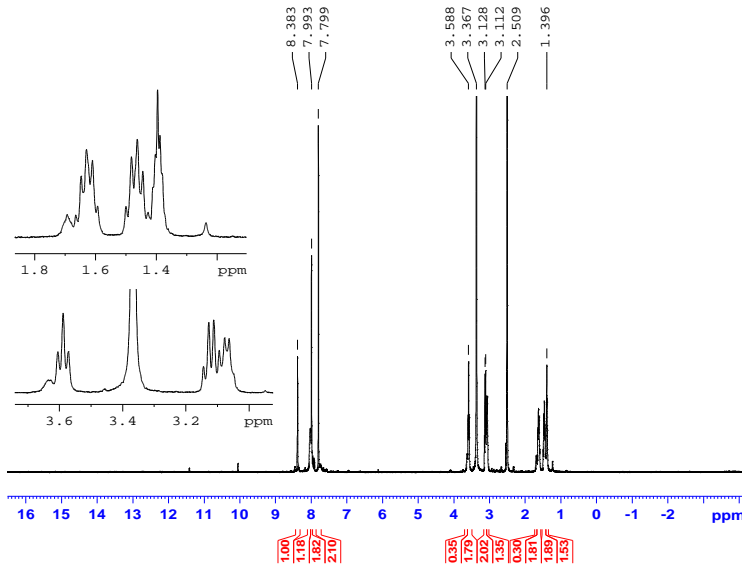
اصطنع بتفاعل تري فتال ألدهيد وأدمنتان أمين بنسبة مولية (2:1) في ثنائي ميثيل فورم أميد. يبين طيف IR ( $\text{Cm}^{-1}$ , KBr) (الشكل 7) العصابات الآتية:  
عصابة اهتزاز عند 2850 ( $\text{C-H}$  الأليفاتية)، وعصابة عند 1640 ( $\text{C=N}$ ).



الشكل (7) طيف IR للمركب (3)

كما بيّن طيف  $^1\text{H NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm) (الشكل 8):

[12-10](CH=N, 1H)8.5, (CH, 1H)3.4 (CH,CH<sub>2</sub>, 15H)3.3-8.4

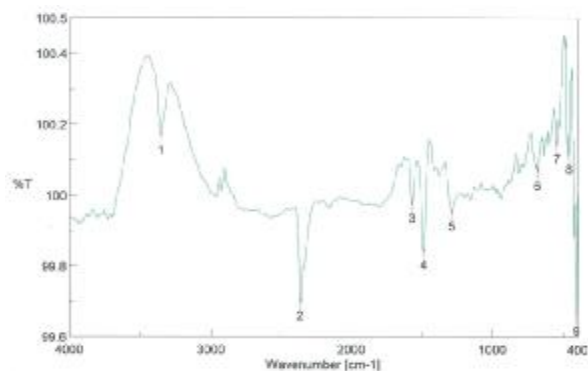


الشكل (8) طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب (3) (DMSO)

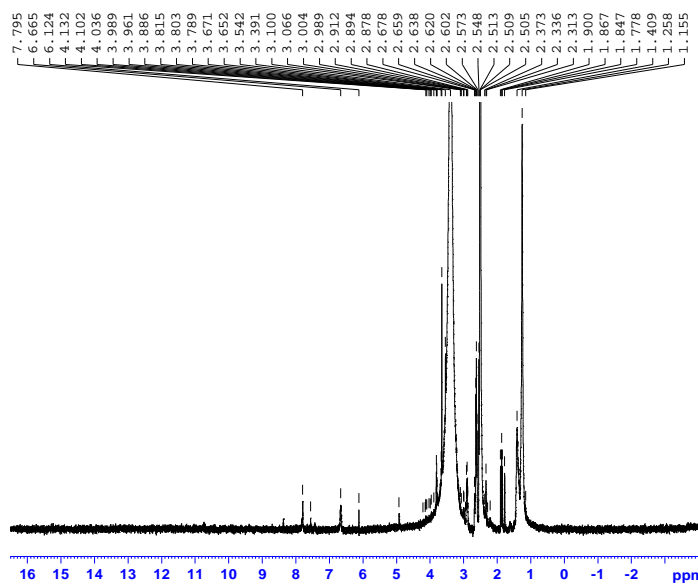
#### المركب (IV)

حُضِرَ بتفاعل استيل اسيون مع 7.1-ثنائي أمينو الهبتان في ثنائي متيل فورم أميد.

طيف IR ( $\text{Cm}^{-1}$ , KBr) (الشكل 9) يبيّن وجود امتطاط زمرة الأيمين ( $\text{CH}=\text{N}$ ) عند  $1650 \text{ Cm}^{-1}$  واختفاء زمرتي الكربونيل  $\text{C}=\text{O}$  والأمين  $-\text{NH}_2$  (في أطيف المركبات الناتجة مقارنة بأطيف المركبات الأولية المعروفة) وهو ما يعني تشكل الأيمين، أما طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب (IV) ( $\text{DMSO-d}_6$ , ppm) (الشكل 10) فيبيّن الانزياحات الكيميائية الآتية: 1.99-155 ( $\text{CH}_3$ , 12H) 2.98-2.313, ( $\text{CH}_2$ ) 3.98-3.00 ( $\text{CH}_2$ ) سلسلة الهبتان ثنائي الأيمين)، وبعض الإشارات يقترب فيها الانزياح إلى 4ppm وهي تنسب إلى زمرة  $\text{CH}_2$  القريبة من ذرات الأزوت  $[\text{15-13}]-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_2$ .



الشكل (9) طيف IR للمركب (4)



الشكل (10) طيف  $^1\text{H NMR}$  للمركب (4) ( $\text{DMSO}$ )

## نتائج التحليل العنصري للمركبات

لخصت نتائج التحليل العنصري للمركبين الأول والثاني والثالث والرابع في الجداول (1) و (2) و (3) و (4) إذ يلاحظ بعض الفروقات الصغيرة بين القيم المحسوبة نظرياً والقيم التجريبية، ويعزى السبب إلى احتمال وجود بعض الشوائب في المركبات.

الجدول (1) التحليل العنصري للمركب (1)

العنصر	القيمة المحسوبة %	القيمة التجريبية %
C	54.84	56.03
N	15.05	14.9
H	4.33	4.93

الجدول (2) التحليل العنصري للمركب (2)

العنصر	القيمة المحسوبة %	القيمة التجريبية %
C	81.91	79.47
N	7.64	6.0
H	10.45	9.5

الجدول (3) التحليل العنصري للمركب (3)

العنصر	القيمة المحسوبة %	القيمة التجريبية %
C	74.17	72.90
N	14.42	12.28
H	11.41	10

الجدول (4) التحليل العنصري للمركب (4)

العنصر	القيمة المحسوبة %	القيمة التجريبية %
C	72.32	72.1
N	9.92	10.28
H	6.43	7

## الخاتمة

1. صنعت إيمينيات حلقيه ومفتوحة جديدة هي 20.13.8.1 - رباعي آزا-13،6.3-18 - ثنائي فينيل حلقي تتركوزان 19،13،8،1 - تترائن (I) وبوتير الأدمانتيل (II) وثنائي (أمانتيل) تير فتال أيمين (III) و 18.14.5.1 - رباعي آزا-17.15.4.2 - رباعي ميتيل حلقي تتركوزان 17.14.4.1 - تترائن (IV) أساسها أسيتيل أسيتون؛ وذلك أول مرة. وحُدِّدت بنى المركبات المصنعة بالطرائق الطيفية EA (التحليل العنصري) و  $^{13}\text{C}$   $^1\text{H-NMR}$  IR.
2. حُضر اثنان من الإيمينات يحويان جزيء الإدمنتان وهما بوتير الأدمانتيل (II) و -N'.N - ثنائي (أمانتيل) تير فتال أيمين (III).

## REFERENCES

1. Avaji. P. G., C. H. Vinod Kumar, S. A. Patil., K.N. Shivananda, C. Nagaraju. (2009). Synthesis, spectral characterization, in-vitro microbiological evaluation and cytotoxic activities of novel macrocyclic bis hydrazone., *European Journal of Medicinal Chemistry*. 1-8.
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-(*t*-dialkylaminoalkylamino)-quinolines., 68(8),1556-1562.
4. Campbell, K. N., Sommers Arimge, H., Campbell, B. K. (1944). the preparation of Unsymmetrical Secondary Aliphatic Amines., 66, 82-84.
5. Chandra, S., A. Kumar Sharma. (2009). Nickel (II) and copper (II) complexes with Schiff base ligand 2,6-diacetylpyridine bis (carbohydrazone): Synthesis and IR, mass, <sup>1</sup>H NMR, electronic and EPR spectral studies., *Spectrochimica Acta Part A* 72, 851–857.
6. Aliyu, H. N., H. J. Abdullahi. (2009). Synthesis and Characterization of N, N'-Bis (Benzoin)-*o*-phenylenediiminato Zinc (II) Complex *African Scientist* 10 (3), 153-158.
7. Ganjali, M. R., M. Emami, M. Salavati-Niasari. (2002). Novel Copper (II)-Selective Sensor Based on a New Hexadentates Schiff's Base, *Bull. Korean Chem. Soc.* 23 (10) 1394-1398.
8. Stamatisa, A., P. Doutsia, C. Vartzouma, K. C. Christoforidis, Y. Deligiannakis, M. Loulodia. (2009). Epoxidation of olefins with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by new symmetrical acetylacetone-based Schiff bases/Mn(II) homogeneous systems: A catalytic and EPR study *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 297, 44–53.
9. Yadav, R. S. (2008). Studies on Complexation Behaviour of some Azomethines with Cobalt(II) and Nickel(II) Transition Metals Derived from Amino Acids and Acetylacetone, *J. Ind. Council Chem.* 25 (2), 87-89.
10. Pawar, V., S. Joshi, V. Uma. (2011). Antibacterial and antioxidant properties of macrocyclic Schiff bases with vanadium (V) complexes, *Biokemistri*, 23 (1), 21-27.
11. Sadeek, S. A., M. S. Refat, (2006). Preparation and Characterization of Tin(II) Complexes with Isomeric Series of Schiff Bases as Ligands, *Journal of the Korean Chemical Society*, 50 (2), 101-115.
12. Chandra, S., S. Raizada, S. Rani, (2008) Structural and spectral studies of palladium (II) and platinum (II) complexes derived from N,N,N,N-tetradentate macrocyclic ligands, *Spectrochimica Acta Part A* 71, 720–724.

13. Robert, M., X. Silverstein Francis, J. David. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley.
14. Donald Pavia, L., M.Gary, S. Lampman George. (2001). Introduction to Spectroscopy, Vondeling, J.; Thomson Learning Inc.
15. Jeffrey, H. 2008, Simpson; Organic Structure Determination Using 2-D NMR Spectroscopy, Elsevier Inc.