

تحضير أسس شيف حلقة مغلقة جديدة أساسها α, α - ثنائي كلورو-m-اكسيلين و 1,2-ثنائي كلورواتيل ايتير وتحديد هوياتها بالطرائق المطيافية

سعاد قدي و فاروق قنديل و نديم المهنا

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2010/04/19

قبل للنشر في 2010/08/09

الملخص

تم في هذا البحث اصطناع أسس شيف حلقة من تفاعل تكاتف ثنائي الالدهيد (I): 7,1-بيس (2)- فورميل فينيل) 5,3-بنزو-1,7-ثنائي أوكسا هبتان والمركب (IV): 7,1-بيس (2)- فورميل فينيل) - 7,4,1 - ثلاثي أوكسا هبتان مع ثنائيات الأمين (بنزيدين) و(4,4'-أوكسي ثنائي الانيلين). وقد تم الحصول على منتجات أسس شيف الحلقة النقية بعد عملية تنقيتها بالعمود الكروماتوغرافي وعينت هوية المركبات المحضرة وهي المركب (II): 15,1-ثنائي آزا-9,7;4,3; 13,12; ثلاثي بنزو-24,16-أوكسي ثنائي الانيلين - 5, 11-ثنائي أوكسا حلقي رباعي ايكوزان والمركب (III): 15,1-ثنائي آزا-9,7;4,3; 13,12; ثلاثي بنزو) -23,16-بنزيدين-11,5-ثنائي أوكسا حلقي ثلاثي ايكوزان والمركب (V): 15,1-ثنائي آزا-(4,3; 13,12-ثنائي بنزو)-24,16-أوكسي ثنائي الانيلين-11,8,5-ثلاثي أوكسا حلقي رباعي ايكوزان والمركب (VI): 1, 15-ثنائي آزا-(4,3; 13,12-ثنائي بنزو)-23,16-بنزيدين-11,8,5-ثلاثي أوكسا حلقي ثلاثي ايكوزان بتقنيات المطيافيات المختلفة بجهاز (LC-MS) و (IR) ومطيافية ($^1\text{H-NMR}$).

الكلمات المفتاحية: أسس شيف حلقة، بنزيدين، أوكسي ثنائي الانيلين .

Preparation Macrocycles Schiff Bases Contains α, α Dichloro-m- xylene and 1,2- Dichloroethyl Ether and Their Identification Using Spectral Methods

S. Kedy ; F. Kandil and N. Almhna

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 19/04/2010

Accepted 09/08/2010

ABSTRACT

In this research we have synthesized a new macrocycles Schiff bases which were prepared by reaction of 1,7- bis (2- formyl phenyl)- 3,5-benzo-1,7-dioxa heptane and 1,7- bis (2- formyl phenyl) -1,4,7- trioxa heptane with benzedine and 4,4- oxy dianiline. The products were purified using chromatographic column filled with silicagel, and eluted with chloroform then acetone.

Identification of these macrocycles Schiff bases compound :1,15-Diaza – 3,4; 7,9; 12,13- tri benzo) -16, 24- oxy dianiline -5, 11-dioxa cyclo tetra icozane. (1,15-Diaza –3,4; 7,9; 12,13 - tri benzo) 16,23- benzidine -5, 11- dioxa cyclo tri icozane. (1,15-Diaza – 3,4; 12,13-di benzo) -16, 24- oxy dianiline -5,8, 11-trioxa cyclo tetra icozane. (1,15-Diaza –3,4; 12,13 - di benzo) 16,23- benzidine -5,8, 11-trioxa cyclo tri icozane, were determined by (LC-MS), (IR), ($^1\text{H-NMR}$) spectroscopy.

Key words: Macrocycles schiff bases, Benzedine, Oxydianiline.

المقدمة

حظيت المركبات الحلقية الضخمة المحتوية على تجويف باهتمام كبير لكونها تعدّ مستقبلات للانيونات والكاتيونات العضوية واللاعضوية [1]. وإن دخول الذرات المانحة للإلكترونات (أوكسيجينية وأزوتية) في بنية أسس شيف ومرونة هذه الحلقات تجعلها قادرة على تشكيل معقدات مع كاتيون أو أكثر من كاتيونات معدنية [2]. تعود أهمية هذه المستخلصات إلى إمكانية استخدامها في المجالات التطبيقية فقد استخدمت في استخلاص العناصر في الكيمياء التحليلية وفي التعيين الكمي والكيفي لها، وفي الحجب (Masking)، وفي عمليات النقل الفعال للكاتيونات عبر الأغشية السائلة محاكاة لبعض الأيونوفورات الحيوية التي تقوم بالنقل الفعال في الجمل الحيوية [3]. كما تستخدم مثل هذه المرتبطات كوسائط عبور الطور في التفاعلات العضوية [4]. وتستخدم كذلك في تعيين تركيز أيونات المعادن الثقيلة الضارة بالبيئة، وفي عزلها من المياه الملوثة [5]. وفي صناعة المنظفات والطلاء الغلفاني وأنصاف النواقل ومضادات التآكل وتطبيقات أخرى.

وقد عرفت عدة طرائق لتصنيع مثل هذه الحلقات الضخمة، وتضمنت الطريقة الأولى استخدام مجموعة N- توسيل من أجل حماية وتنشيط ذرات الأزوت في مرحلة الإغلاق [6]. ويتم التفاعل بتكاثف N- توسيلات متعدد الأمين مع ثنائيات توسيلات الاستر المناسبة أو ثنائيات الهاليد في محل ثنائي ميثيل فورم أميد في وسط قلوي [7]. ويسمح هذا التفاعل بتحضير هذه الحلقات بمرود متوسط ولكن تتطلب عملية إزالة زمرة N- توسيل شروطاً قاسية ولا يتم التفاعل بشكل مباشر [8]. أما الطريقة الثانية: فتتم من خلال التعلق بوجود معدن (template ring closure) وهي طريقة بسيطة ولكن صعوبتها تكمن في اختيار المعدن المناسب حيث إن الكاتيون لا يساعد دائماً على إغلاق الحلقة [9]. أما الطريقة الثالثة فهي التعلق من دون معدن (non template ring closure) تستخدم بنجاح لتشكيل حلقات ضخمة باستخدام محلول ممدد، وهذه الطريقة لا تحتاج إلى إزالة المعدن من وسط التفاعل.

الهدف من البحث

إن هدفنا في هذا البحث هو تحضير أسس شيف حلقية ضخمة تحتوي على جسور ايتوكسيدية وتطبيق طريقة (non template ring closure) في تحضيرها، ثم تعيين هوية المركبات المحضرة بالطرائق المطيافية المختلفة.

مواد البحث وطرائقه

الأجهزة المستخدمة

- 1- سخانة كهربائية ذات محرك مغناطيسي من نوع Nuova Stirpate.
- 2-LC-MS: كروموتوغرافيا العمود عالية الأداء الموصول بمطيافية الكتلة، الطور الحامل

ماء/ ميتانول 35/60 نوع العمود C_{18} (2.1mm ×15cm) حرارة العمود $40C^0$.
 3- ^1H-NMR : BRUKER DPX – 400. بمزيج محلين ديونيريد (2_1H) ثنائي ميتل فورم اميد/ثنائي ميتيل سلفوكسيد.

4- جهاز IR من نوع JASCO – FT: IR- 300.

المواد المستخدمة

المواد المستخدمة من إنتاج شركة Sigma, Merck

ثنائي كلورالميتان 97%، ايتانول 99%، ميتانول 99%

اسيتات الاتيل 97%، الكلوروفورم 97%، ثنائي ميتل فورم أميد 99.5%

اسيتو نتريل 99%، البنزيدين 99.5%، بالايتر الاتيلي 99%، تولوين 99%، 4,4'-

اوكسي ثنائي الانيلين 99%، كربونات الكالسيوم 99%

سيلكاجيل (ASTM) 70-230mesh (63-200 μ m).

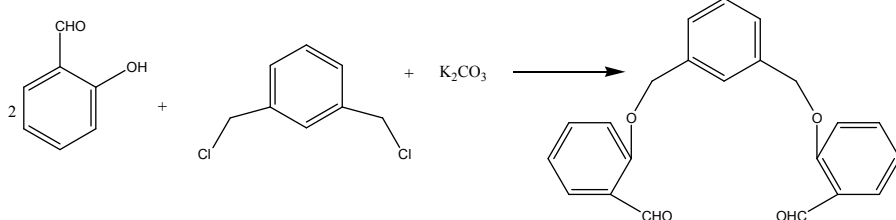
مكان إنجاز العمل والتحليل

أنجز العمل المخبري بجامعة دمشق-كلية العلوم في مخبر الدراسات العليا أ.د. فاروق قنديل، وقد أنجزت التحاليل في المخبر المركزي وهيئة الطاقة الذرية.

القسم التجريبي

تحضير المركب (I)

7,1 بيس (2- فورميل فينيل)- 5,3- بنزو-7,1- ثنائي أوكسا الهبتان
 1,7- bis (2- formyl phenel)-3,5-benzo-1,7- dioxo heptane (I)



(I)

يذاب (2.44gr-0.02mol) من ساليسيل ألدهيد في 50ml ثنائي ميتل فورم أميد ويضاف إليه (1.38gr-0.01mol) من كربونات البوتاسيوم ويحرك مدة ساعة، ثم يضاف إليه بالتدريج (1.75gr-0.01mol) من α, α - ثنائي كلورو-m-الاكسيلين المنحل في 10ml من ثنائي ميتل فورم اميد ويسخن المزيج مدة خمس ساعات عند الدرجة $170C^0$ [10] ثم يبرد مدة ساعة فتتشكل بلورات بيضاء، تغسل بالماء ثم تعاد بلورتها من الايتانول وتجفف فوق $Ca CO_3$ اللامائية.

المردود (2.8 gr- 82%)

درجة الانصهار C^0 (75) , $R_f = 0.6$ (اسيتات الاثيل)

LC-MS ، $m/z = 346$.الصيغة $(C_{22}H_{18}O_4)$

IR (KBr, cm^{-1}) : (Ar-CH) 3110 , (Aliph-H) 2973 ،

1705 $stre (-C=O)$

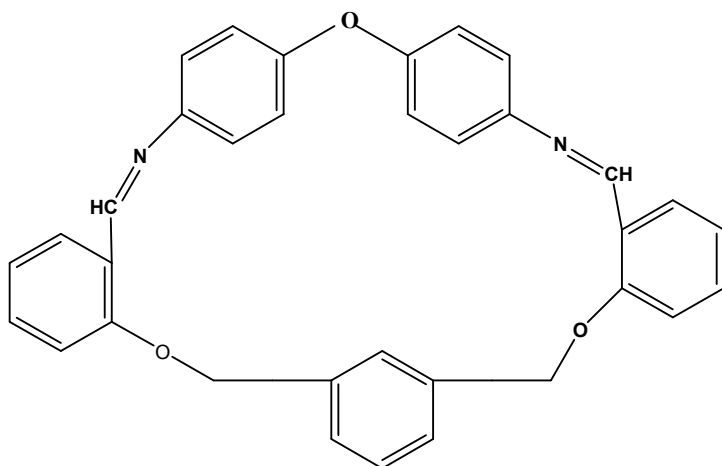
1260 (Ar-O-) ، 1180 (R-O-) ، (753) بزن ثنائي الاستبدال.

تحضير المركب (II)

15, 1 - ثنائي آزا- (3,12; 9,7; 4,3; ثلاثي بنزو)-24,16- أوكسي ثنائي الانيلين

5 - ثنائي أوكسا حلقي رباعي إيكوزان

1,15-Diaza - (3,4;7,9;12,13- tri benzo)-16, 24- oxy dianiline -5, 11-dioxa cyclo tetra icozane



(II)

يذاب (1.73gr-0.005mol) من المركب (I) في 250ml من اسيتو نتريل /ايتانول (90/10) ويضاف إليه بالتنقيط (1gr- 0.005 mol) من 4,4- أوكسي ثنائي الانيلين المنحل في 100ml في مزيج اسيتو نتريل/ايتانول (90/10) وبعد انتهاء الإضافة يستمر التحريك 14 ساعة في درجة حرارة الغرفة فيظهر راسب أسود غير منحل تتم إزالته بالترشيح ثم يبخر المحلول فتتشكل بلورات صفراء تغسل بالايتر الاثيلي، ثم تجرى لها تنقية بالعمود الكروماتوغرافي باستخدام سائل ترحيل من كلوروفورم.

المردود: (0,7 2gr = 60%).

درجة الانصهار 110 C^0 ، $R_f = 0.63$ (ميتانول/اسيتونتريل) (2/1).

LC-MS، $m/z = 510$. الصيغة $(\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2)$

IR $(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: 2931, (Ar-CH), 3093, (Aliph-CH)

1620 stre (-CH= N-), 1281 (Ar-O-Ar), (757) بنزن ثنائي الاستبدال.

$^1\text{HNMR}$: 8.13 (S, 2H, 2CH= N) و 6.45-7.41 (m, 20H, 5Ar - H)

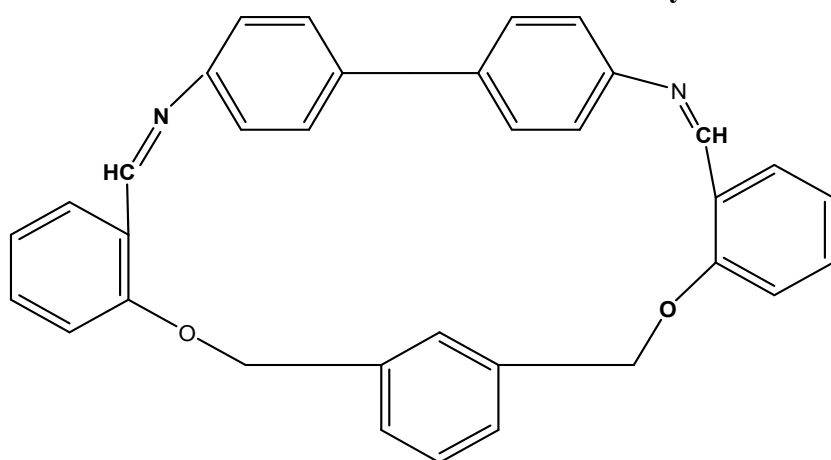
3.20 (S, 4H, 2 CH₂O-).

تحضير المركب (III)

5,1-ثنائي آزا- (9,7;4,3; 13,12; ثلاثي بنزو) -23,16- بنزيدين -11,5-

ثنائي أوكسا حلقي ثلاثي ايكوزان

16,23- benzidine -5, 11-
dioxo cyclo tri icozane (1,15-Diaza -3,4; 7,9 ;12,13 - tri benzo)



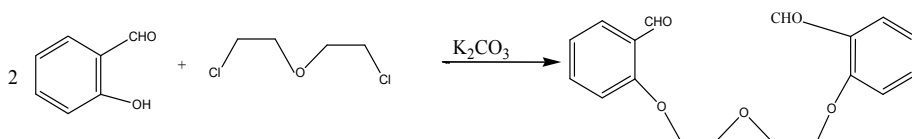
(III)

يذاب (1.73 gr-0.005mol) من المركب (I) في 500ml من ثنائي كلور الميثان ويضاف إليه بالتنقيط (0.92gr- 0.005 mol) من البنزيدين المنحل في ثنائي كلور الميثان 200ml وبعد انتهاء الإضافة يستمر التحريك 8 ساعة في درجة حرارة الغرفة فيظهر راسب أسود غير منحل تتم إزالته بالترشيح، ثم يبخر المحلول فتتشكل بلورات صفراء تغسل بالايتر الاتيلي، ثم تجرى لها تنقية بالعمود الكروموتوغرافي باستخدام سائل ترحيل من مزيج (ثنائي كلورميتان /تولوين) (2/1) ثم يغسل العمود بالاسيتون.

المردود: (1.7 gr= 69%)
 درجة الانصهار 150 C^0 ، $R_f = 0.42$ (ايتانول/اسيتو نتريل) (2/1)
 LC-MS ، $m/z = 494$. الصيغة $(\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2)$
 IR $(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: (Ar-CH)3056, (Aliph-CH) 2940,
 $1632\text{ stre} (-\text{CH}=\text{N}-)$ ، (787) بنزن ثنائي الاستبدال.
 $^1\text{HNMR}$: 8.55 (S, 2H , 2CH== N) ، 6.6 5-7.21 (m, 20H , 5 Ar - H) ، 3.30 (S, 4H , 2CH₂O-) .

تحضير المركب (IV)

7,1- بيس (-2- فورميل فينيل)-، 7,4,1- ثلاثي أوكسا هبتان
 1,7- bis (2- formyl phenyl)-1,4,7- trioxa heptane



(IV)

يذاب (2.44gr-0.02mol) من ساليسيل الدهيد المنحل في 50ml من ثنائي ميثيل فورم اميد ويضاف إليه (1.38gr-0.01mol) من كربونات البوتاسيوم ويحرك مدة ساعة، ثم يضاف إليه بالتدريج (1.43gr-0.01mol) من 1، 2- ثنائي كلورواتيل ايتير المنحل في 10ml من ثنائي ميثيل فورم اميد ويسخن المزيج مدة ست ساعات عند الدرجة 150C^0 [10] ثم بالتبريد تتشكل بلورات إيرية بنية فاتحة، تغسل بالماء ثم تعاد بلورتها من ايتانول وتجفف فوق Ca CO_3 اللامائية.

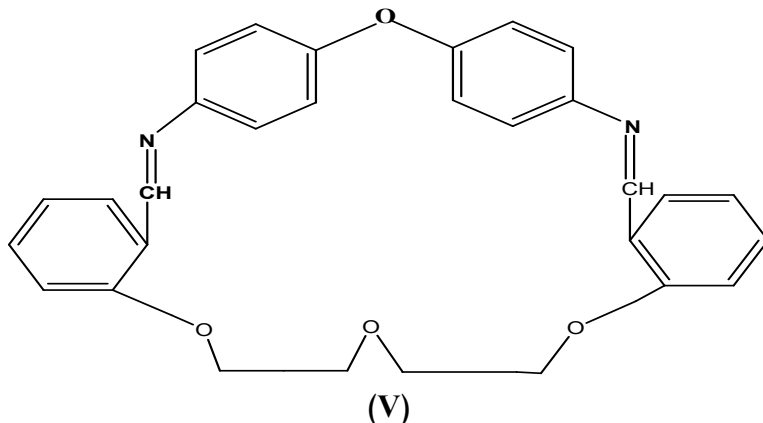
المردود (2.5gr - 81%) ، درجة الانصهار 175 C^0 .
 LC-MS ، $m/z = 314$. الصيغة $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5)$
 $R_f = 0.8$ (اسيتات اتيل).

IR $(\text{KBr}, \text{cm}^{-1})$: (Ar-H) 3050 ، (Aliph-H) 2923 ، $1720\text{ stre} (-\text{C}=\text{O})$ ،
 1250 (Ar-O) ، 1080 (R-O) ، (766) بنزن ثنائي الاستبدال.

تحضير المركب (V)

1, 15-ثنائي آزا-(3,4; 13,12-ثنائي بنزو)-24,16- أوكسي ثنائي الانيلين-
11,8,5 ثلاثي أوكسا حلقي رباعي ايكوزان

1,15-Diaza –(3,4;12,13-di benzo)-16, 24- oxy dianiline -5,8, 11-
trioxa cyclo tetra icozane.



يذاب (1.5gr-0.005mol) من المركب (IV) في 250ml ميثانول ويضاف إليه بالتدريج (1.0 gr- 0.005 mol) من 4,4- أوكسي ثنائي الانيلين المنحل في 100m ميثانول وبعد انتهاء الإضافة يسخن التفاعل مع الارتداد مدة 5 ساعات عند الدرجة $60C^0$ ، فيظهر راسب أسود غير منحل تتم إزالته من وسط التفاعل بالترشيح، تتشكل عند التبريد بلورات صفراء تعاد بلورتها من التولوين.

المردود: (0.57gr = 60%)، درجة الانصهار ($95 C^0$)

$R_f = 0.70$ (اسيتات اثيل/ثنائي كلور ميثان) (3/2).

LC-MS، $m/z = 478$. الصيغة ($C_{30}H_{26}O_4N_2$)

IR (cm^{-1}): (KBr) 3026 (Ar-CH), 2888 (Aliph-CH), 1280 (Ar-O-Ar)

1650 (N-CH=), (780) بنزن ثنائي الاستبدال.

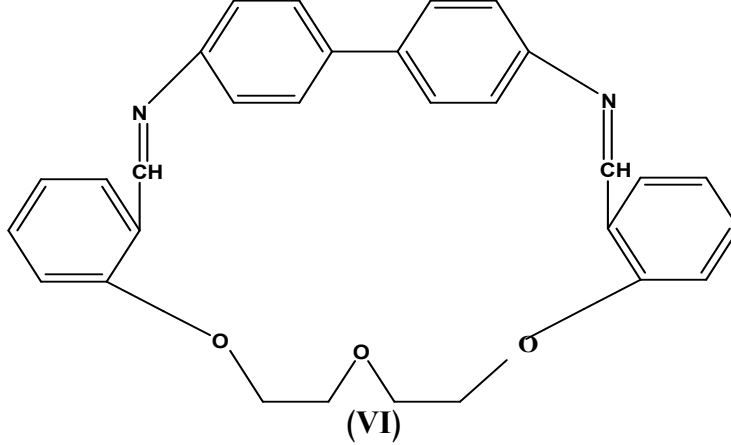
1H NMR: 8.23 (S, 2H, 2CH=N), 7.4-7.1 (M, 16H, 4Ar-H)

3.4 (S, 8H, 4-OCH₂-)

تحضير المركب (VI)

15, 1 -ثنائي آزا-(4,3; 13,12 -ثنائي بنزو)-23,16-بنزيدين-5,8,11-ثلاثي
أوكسا حلقي ثلاثي ايكوزان

1, 15-Diaza -(3, 4; 12, 13 - di benzo) 16,23- benzidine -5,8, 11-
trioxa cyclo tri icozane



يذاب (1.5 gr-0.005mol) من المركب (IV) في 250ml من مزيج اسيتو نتريل /ايتانول (90/10) ويضاف إليه بالتنقيط (0.92 gr- 0.005 mol) من البنزيدين المنحل في 100 ml مزيج من اسيتو نتريل /ايتانول (90/10) وبعد انتهاء الإضافة يستمر التحريك 12 ساعة في درجة حرارة الغرفة فيظهر راسب أسود غير منحل تتم إزالته بالترشيح، ثم يبخر المحلول فيتشكل راسب بني يغسل بالايتر الاثيلي، ثم جرى له تنقية بالعمود الكروماتوغرافي باستخدام سائل ترحيل من ثنائي كلور الميثان.

المردود: (1.8 gr= 80%)، درجة الانصهار (120 C^0)

$R_f = 0.73$ (ايتانول /اسيتو نتريل) (1/1)

LC-MS، $m/z = 462$. الصيغة ($\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$)

IR (cm^{-1}): (Aliph-CH) 2928,(Ar-CH)3046

1670 stre (-CH=N-), 1234 (Ar-O-), (750) بنزن ثنائي الاستبدال.

$^1\text{HNMR}$: 8.7 5 (S, 2H , 2CH= N) 6.88.12-7.22 (m, 16H, 4Ar-H)

3.3 (S,8H , 4OCH₂ CH₂ O-)

النتائج والمناقشة

حُضِرَ أسس شيف الحلقيّة بدءاً من تفاعل المركب الكلوري: α, α -ثنائي كلورو-m-الاكسيلين أو المركب الكلوري: 1، 2-ثنائي كلورواتيل ايتز مع هيدروكسيل المركب الالدهيدي (ساليسيل الألهيد) وتم الحصول على ثنائيات الالدهيد المحتوية على جسور ايتوكسيدية وهي: 7,1-بيس (2- فورميل فينيل) 5,3- بنزو-1,7-ثنائي أوكسا الهبتان (I). والمركب: 7,1-بيس (2- فورميل فينيل)-7,4,1-ثلاثي أوكسا الهبتان (IV). وفي المرحلة الثانية تم تكاثف ثنائيات الالدهيد المحضرة المحتوية على جسور ايتوكسيدية مع ثنائيات الأمين: البنزيدين أو (4,4'-أوكسي ثنائي الانيلين)، وتأكدا من هوية المنتجات المحضرة (أسس شيف الحلقيّة) باختفاء الزمر الهيدروكسيلية في المرحلة الأولى ثم اختفاء الزمر الكربونيلية والأمينية في المرحلة الثانية وظهور الزمرة الأيمينية بتقنية مطيافية (IR)، وتم معرفة الوزن الجزيئي ومواضع وعدد ذرات الهيدروجين للمركبات النهائية بطيروف (LC-MS) و ($^1\text{H-NMR}$). وفيما يأتي جدول يبين الوزن الجزيئي لكل مركب والزمر الوظيفية الخاصة بكل مركب.

الوزن الجزيئي (MS)	IR	المركب
346	(-C=O) stre 1705	I
510	(-CH= N-) stre 1620	II
494	(-CH= N-) stre 1632	III
314	(-C=O) stre 1720	IV
478	(-CH= N-) stre 1650	V
462	(-CH= N-) stre 1670	VI

يمكن استخدام أسس شيف الحلقيّة المغلقة الجديدة في استخلاص بعض الكاتيونات الانتقالية والقلوية من طور مائي إلى طور عضوي لا يمتزج مع الماء، وذلك لانحلالها في معظم المحلات وعدم انحلالها في الماء.

النتائج

- 1- تم تحضير أسس شيف حلقيّة جديدة محتوية على البنزيدين و 4,4'-أوكسي ثنائي الانيلين.
- 2- عينت هوية المركبات المحضرة بتقنيات المطيافيات المختلفة بجهاز (IR)(LC-MS) ومطيافية ($^1\text{H-NMR}$).

المراجع REFERENCES

- [1] DREW M., WATERS P., MCFALL G., NELSON N., 1979- Preparation and structural properties of large cavity peraza macro cycles, *J. chem.*, (27).
- [2] MARKEK P., ROFAL G., 1989- Novel access to poly macro cyclic Schiff bases, *Journal American chemistry*, (123), 405-406.
- [3] BULLETIN H., SCHIESSLING H., 1994- Acyclic and macro cyclic binaphthyl derivatives, *J. org. chem*, 103.
- [4] HABASHI F., 1993- Metallurgies extractive quebec, *Journal of organic chemistry*, (17), 132-139.
- [5] SZYMANOWSKI J., 1993- Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy, *J.1 org. chem.*, (1), 11-20.
- [6] SHARMF T., SAITH I., 2007- Prepared and characterization of a new macrocyclic schiff bases, *Chimica acta*, (69), 896-903.
- [7] MURPHY B.P., NELSON M. J., NELSON S. M., 1987- Polyaza macro cycles of cyclophane , *J. chem.. soc.*, (123), 1244-1248.
- [8] Sekine T., Hasegawa Y., 1997 - Solvent extraction chemistry fundamentals and application, *J. chem.. soc.* , (873), 234-245.
- [9] SHANGGUAN G., MARTELL E., ZHANG Z., 2000- The synthesis of a new macrocyclic dinucleating ligand, *Chinese Chemical. Letters*, 11(7), 573-576.
- [10] SALIH I., HAMDI T., 2008- The synthesis and spectral studies of macrocyclic Cu(II), Ni(II) complex, *J. chem.*, 6 (2),.