

تفاعلات الاضافة لقواعد شف وتحضير مركبات الثايويوريز الجديدة

براء حسن لطيف ، احمد عبدالحسن احمد

قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

الملخص

تم تحضير عدد من مركبات الثايويوريز من تفاعل الامايدات المحضرة من (تفاعل قواعد شف مع بنزوايل كلورايد او اسيتايل كلورايد او كلورو اسيتايل كلورايد) مع الثايوريا بوجود كاربونات الصوديوم ، وشخصت المركبات المحضرة باطياف الاشعة تحت الحمراء وقسم منها باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ($^{13}\text{C-NMR}$) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S).

المقدمة

تحضير قواعد شف

حضرت قواعد شف من تفاعل (0.001mol) من الامين الاروماتي المذاب في 20ml ايثانول مطلق مع (0.002mol) من معوضات البنزالدبيهايد المذاب في 15 ml ايثانول مطلق مع اضافة قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد ، صعد المزيج لحين انتهاء التفاعل (توبع سير التفاعل باستعمال تقنية (TLC) رشح الراسب واعيدت بلورته من الايثانول المطلق^[7].

تحضير الامايدات

مزج (0.003mol) من قواعد شف المذاب في 20ml من الايثانول المطلق مع (0.006mol) من البنزوايل كلورايد او اسيتايل كلورايد او كلورو اسيتايل كلورايد صعد المزيج لمدة 6hr بعد تبريد المحلول رشح واعيدت بلورة الناتج من الايثانول المطلق^[8].

تحضير مركبات الثايويوريز

وضع (0.005mol) من مركبات الامايدات المحضرة في دورق دائري وأضيف اليه 25ml ايثانول مطلق ثم أضيف (0.02mol) من الثايوريا و (0.02mol) من كاربونات الصوديوم ، صعد المزيج لمدة 3hr ثم برد المحلول ورشح. والراشح اضيف الى ماء مثلج 250ml، رشح الناتج واعيدت بلورته من الايثانول المطلق^[8].

النتائج والمناقشة

حضرت قواعد شف (1,2) المشار اليها في الجدول (1) من تكاثف الالديهيدات الاروماتية مع الامينات الاروماتية بوجود حامض الخليك الثلجي عاملا مساعدا والايثانول المطلق مذيبا، شخصت هذه المركبات بطيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) حيث اظهر الطيف حزمة امتصاص في المدى (1598-1604) سم⁻¹ تعود الى مط الاصرة (C=N) ولوحظ ظهور حزم امتصاص في المدى (1456-1510) سم⁻¹ تعود الى مط الاصرة (C=C) الاروماتية وفي المدى (3005,3078) سم⁻¹ حزم امتصاص تعود الى مط الاصرة (=C-H) الاروماتية^[9].

تم تفاعل قواعد شف مع هاليدات الحامض لتحضير الامايدات (3,4,5) المشار اليها في الجدول (1) وتم استخدام الايثانول المطلق ايضا في التفاعل كما جاء في الالبيات^[8] رغم احتمالية تفاعله مع

تحضر مركبات الثايويوريز من أملاح الازوثايويورونيوم (Isothiouonium salts) $[\text{RSC}(\text{NH}_2)_2]^+ \text{X}^-$ بعد معاملتها مع

قاعدة ، الصيغة العامة لها هي $\left(\text{R}-\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)$ وتكون R الكليل أو أريل^[1].

تستخدم مركبات الثايويوريز تجاريا في صناعة الافلام الفوتوغرافية والبلستيك والنسيج، وتظهر فعالية تجاه المركبات المضادة للبكتريا ومبيد الفطريات، كما تظهر فعالية تجاه مرض السرطان Anti (cancer)^[2].

كما ان الراتنجات الكليتيه مع مجاميع الازوثايويورونيوم تستعمل لاستعادة الزئبق والمعادن الثقلية (البلاتين) من المحاليل^[3].
تحضر املاح الازوثايويورونيوم من الكلة الثايويوريا وان التحلل المائي لهذه الاملاح يعطي الثايول^[4].

ويمكن تحضير املاح ازوثايويورونيوم مباشرة من الكحولات واول من اكتشف هذا التفاعل هو العالم Stevens عام 1902 واستخدم هذا التفاعل بعد ذلك كخطوة وسطية من قبل Johnson و Sprague^[5,6].

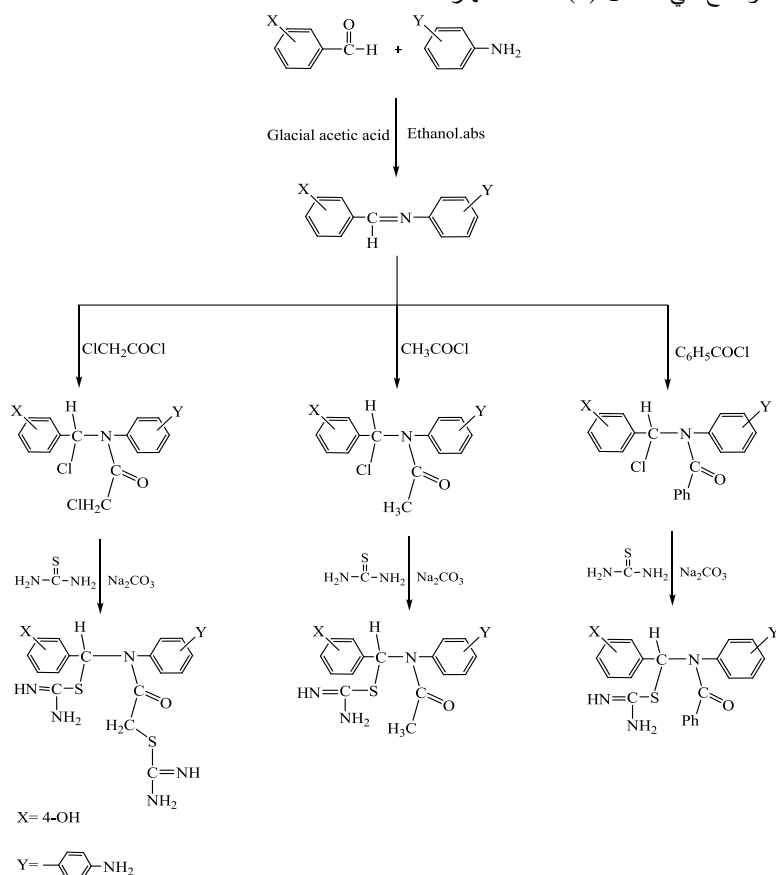
الجزء العملي

المواد الكيميائية المستخدمة من انتاج شركات (BDH), (Fluka), (Aldrich)). استخدم جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) في مختبرات قسم الكيمياء- كلية العلوم- من نوع Shimadzu infrared IR 8400S Spectrophotometer Fourier Transform FT. جهاز قياس تحليل العناصر [C. H. N.] من نوع Evrovector EA 3000A Italy وقد تم التحليل في مختبرات قسم الكيمياء - جامعة ال البيت، الأردن، جهاز قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون (^1H and $^{13}\text{C-NMR}$) في مختبرات قسم الكيمياء- جامعة آل البيت باستخدام جهاز من نوع Bruker Ultra shield 300MHz باستخدام رباعي مثيل سيلان (TMS) مرجعاً، واستخدام ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO-d_6) مذيباً. جهاز قياس درجة الانصهار Electro thermal melting point apparatus من نوع Sartorius BL-210S

طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) للمركب (6) كما في الشكل (2) , إشارة في الموقع $\delta(5.80)$ تعود إلى بروتون ذرة الكربون الأليفاتية المرتبطة بالحلقة الأروماتية (H-C-) , وإشارات متعددة في $\delta(6.53-7.95)$ تعود إلى بروتونات الحلقة الأروماتية , وإشارة في الموقع $\delta(7.98)$ تعود إلى بروتون مجموعة (OH) الفينولية , وفي الموقع $\delta(8.50)$ ظهرت إشارة تعود إلى بروتونات مجموعة (NH_2) وظهرت في المجال الواطئ (down field) بسبب ظاهرة الرزنانس . كما أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ^{13}C (NMR) للمركب (6) كما في الشكل (3) إشارة في الموقع ppm(55.99) تعود إلى ذرة الكربون المشار إليها بالرمز (a) , وإشارات في ppm(113.65-159.05) تعود إلى ذرات كربون الحلقات الأروماتية وكما مؤشر في الطيف , وفي الموقع ppm(160.44) و ppm(165.00) ظهرت إشارتان تعودان إلى ذرتي الكربون المشار إليهما بالرمز (l) و (m) على الترتيب . وكانت جميع النتائج مطابقة للأدبيات^[9,11,12].

كما اجري التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للمركبات (3,5,6,7,8) لإثبات صحة بعض المركبات المحضرة وكانت النتائج المحسوبة نظريا مقارنة للنتائج المحسوبة عمليا وهي كما موضحة في الجدول (2) .

ويمكن توضيح التفاعلات بالمخطط الآتي:

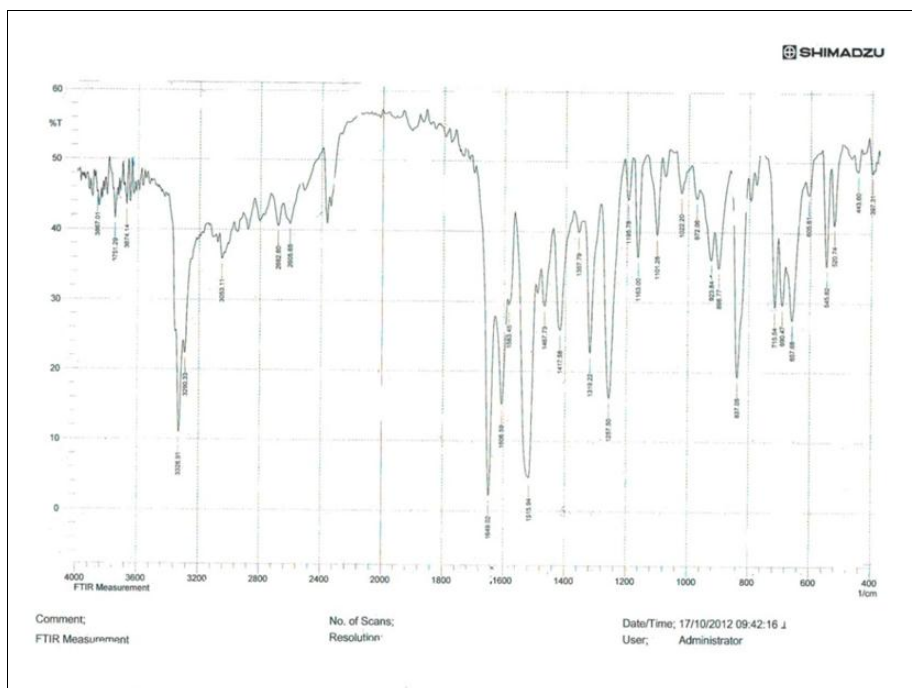


الكاشف (كلوريد الاسيتايل او كلوريد البنزوايل) وتكوينه للاستر بهيئة سائلة ولكن شروط تكوين الاستر تتطلب وجود قاعدة في مزيج التفاعل لمعادلة الحامض^[10] المتكون الا ان وسط التفاعل المستخدم كان متعادلا مما يجعل احتمالية تكوين الاستر ضعيفة لان نواتج التفاعل كانت كلها مواد صلبة تم الحصول عليها من خلال فتح اصرة الازوميثاين , شخضت المركبات طيفيا اذ اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) حزمة امتصاص في المدى (1649-1650) سم⁻¹ تعود الى مط الاصرة الاميدية (C=O) وفي المدى (690-756) سم⁻¹ حزمة امتصاص تعود الى مط الاصرة (C-Cl)^[9].

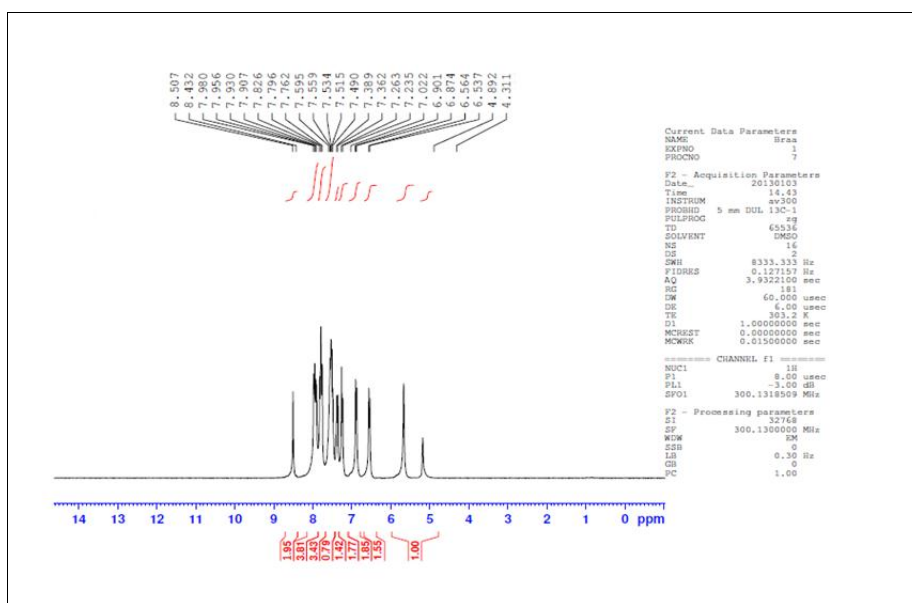
ان تفاعل الامايدات المحضرة (3,4,5) مع الثايويوريا بوجود كاربونات الصوديوم ويتصعيد المزيج لمدة 3hr يؤدي الى حدوث استبدال نيوكليوفيلي حيث تستبدل مجموعة Cl بمجموعة Thioureas هذه المركبات بالثايويوريا

---S-C(=NH)-NH_2

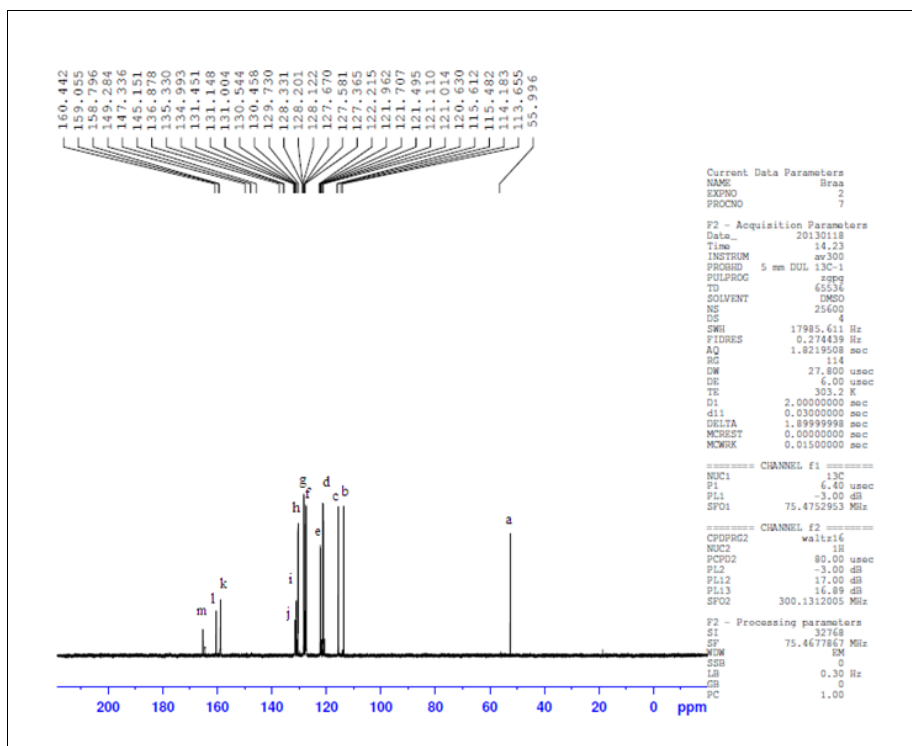
(Compounds) (6,7,8) المشار اليها في الجدول (1), شخضت هذه المركبات طيفيا اذ اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء (I.R) حزمة امتصاص في المدى (3290-3473) سم⁻¹ تعود الى مط الاصرة (NH_2) وفي المدى (615-730) سم⁻¹ ظهرت حزمة امتصاص تعود الى مط الاصرة (C-S) وظهرت حزمة امتصاص في المدى (1604-1649) سم⁻¹ تعود الى مط الاصرة (C=O) الاميدية وفي المدى (1579-1606) سم⁻¹ ظهرت حزمة امتصاص تعود الى مط الاصرة (C=N)^[9] وكما موضح في الشكل (1). كما أظهر



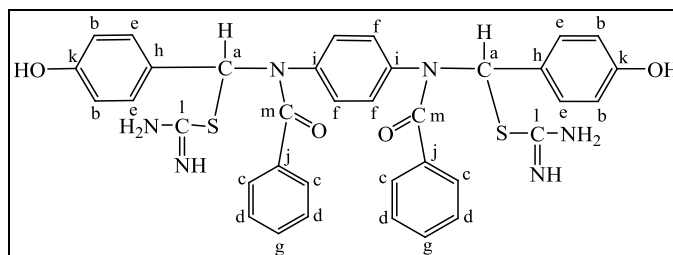
الشكل (1) : طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (6)



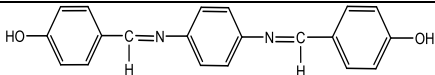
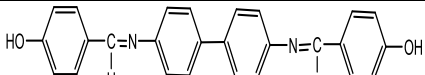
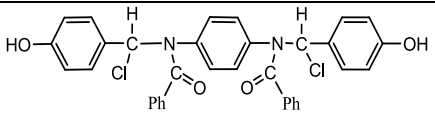
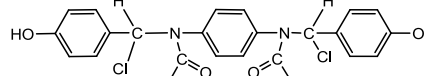
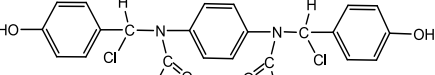
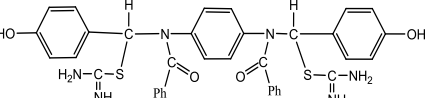
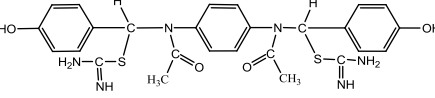
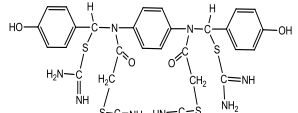
الشكل (2) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للبرتون ($^1\text{H-NMR}$) للمركب (6)



الشكل (3) : طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون (^{13}C -NMR) للمركب (6)



الجدول (1) : بعض الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة (1-8)

Comp. No	Structure	Colour	M.p C°	Yield %
1-	 4,4'-(1,4-phenylenebis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene) diphenol	Brown	182-184	93
2-	 4,4'-(biphenyl-4,4'-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene) diphenol	Orange	244-246	98
3-	 <i>N,N'</i> -(1,4-phenylene)bis(<i>N</i> -(chloro(4-hydroxyphenyl)methyl)benzamide)	Yellowish orange	250dec	94
4-	 <i>N,N'</i> -(1,4-phenylene)bis(<i>N</i> -(chloro(4-hydroxyphenyl)methyl)acetamide)	Orangish brown	260-264	32
5-	 <i>N,N'</i> -(1,4-phenylene)bis(<i>N</i> -(chloro(4-hydroxyphenyl)methyl)acetamide)	Pale orange	300 dec	38
6-	 (1,4-phenylenebis(benzoylazanediy))bis(4-hydroxyphenyl)methylene dicarbamidodithioate	Pale green	224-226	59
7-	 (1,4-phenylenebis(acetylazanediy))bis(4-hydroxyphenyl)methylene dicarbamidodithioate	Brown	180-181	78
8-		Brown	244-245	21

الجدول (2) : يوضح نتائج تحاليل العناصر للمركبات (3, 5,6,7,8)

Comp. No	Found				Calculated			
	C%	H%	N%	S%	C%	H%	N%	S%
3	68.35	4.39	4.69	68.31	4.60	4.75
5	53.16	3.72	5.17	...	53.90	3.44	5.36
6	63.89	4.77	12.42	9.48	64.52	4.77	12.50	9.55
7	56.50	5.11	15.21	11.60	56.57	5.61	15.23	11.57
8	47.98	4.60	19.98	18.30	48.50	4.85	20.66	18.45

المصادر

- 1- Barker and Powell "S-Benzyliso Thiouronium Chloride". Acta crystallographica section crystal Structure Communi- cations; **54 (12)**: 2019,(1998).
- 2- B. H. Zaware, R. A. Mane and S. R. Kuchekar, **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, 1 (1): 276-281,(2009) .
- 3- "purolite S 920 Iso thiouronium Chelating Resin." com/default. aspx; RelID, 606267 and product ID, 19.
- 4- Helmer Kofod "furfuryl Mercaptan", **Org. Synth.** **4**: 13,(1963).
- 5- H.P. Stevens, **J. Chem. Soc.**, **81 (1902) 79**, (1902).
- 6- Johnson and Sprague, **J. Am. Chem. Soc.**, **58,1348(1936)**; **59,1837 (1937)**.
- 7- M. Mezher "Preparation of Some Schiff's Bases Compounds and Study Their Liquid Crstalline 13- Properties", Thesis Master Applide Science, University of Tikrit, **2012**.
- 8- W.F.AL-Hitiy and A.O. Wahab,"**Synthesis and Identification of New Amide and Thioureae Compounds**", **J. of university of Anbar for pure science**, Vol. 3, No. 2, (2009).
- 9- R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill , "**Spectrometric Identification of Organic Compounds** ", 4th Ed; , Jhon Wiley and Sons . New York (1981) .
- 10-I. Vogle, Text-book for practical **organic chemistry** Third addition (1972), Longman page 263.
- 11-D. H . Williams and I. I. Fleming "**Spectroscopic Methods Inorganic Chemistry** " 4th Ed ., Mc Graw – Hill Maidenhead , 315, (1987).
- 12-E. Breitmaier and W. Voelter " **Carbon – 13 NMR Spectroscopy** " 3th Ed .

Addition reactions to Schiff's bases and preparation of new thioureas compounds

Baraa H. Latief , Ahmed A. H. Ahmed

Department of chemistry , Colloge of science , University of Tikrit , Tikrit , Iraq

Abstract

During this research a number of thiourea compound by the reaction of some prepared amides (from the reaction of Schiff's bases with acetyl , chloroacetyl and benzoyl chloride) with thiourea in the presence of sodium carbonate , the prepared compounds have been characterized by I.R spectroscopy and some of them by ¹H-NMR and ¹³C-NMR and micro analysis (C.H.N.S).