

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد

جامعة تكريت – كلية العلوم – قسم الكيمياء

### الخلاصة

تم تحضير مركبات شف عن طريق تكاثف الايساتين مع الامينات الاولية وُعدت هذه المركبات النواة الاساسية ومن ثم مفاعله قواعد شف مع كلوريد الاسيتايل , كلوريد البنزوايل وكلور كلوريد الاسيتايل بوجود البنزين الجاف مذيباً , وايضاً تم تحضير مركبات الثايوريا عن طريق مفاعله نواتج الاضافة لقواعد شف للإيساتين مع الثايوريا وبوجود كربونات الصوديوم والايثانول المطلق مذيباً , شخّصت المركبات المحضرة باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) ولبعض المركبات المحضرة تم تشخيصها باستخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون ( $^1\text{H.NMR}$ ) و( $^{13}\text{C.NMR}$ ) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S).

الكلمات المفتاحية: الايساتين , قواعد شف , مركبات الثايوريا

### **Addition Reactions of Some Schiff's bases of Isatin**

**Hussein Abood Idham \ prof.Dr. Ahmed .AH.Ahmed**

University of Tikrit-College of science-Department of Chemistry

\*E-mail: husain.abood88@gmail.com

Received 18 May 2014 ; Accepted 13 August 2014

### Abstract

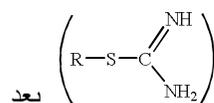
Schiff's base of isatin were prepared by condensation isatin with primary amines and products were considered as nucleus then reacted with acetyl chloride, benzoyl chloride and chloro acetyl chloride in dry benzene as a solvent to afford addition products ,then the resulting chlorinated amides were reacted with thiourea compounds in the presence sodium

carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and absolute ethanol as a solvent to afford thioureas compounds ,All the prepared compounds were identified by infrared spectroscopy (IR) and by  $^1\text{H}$ .nmr and  $^{13}\text{C}$ .nmr spectroscopy and C.H.N.S analysis for some of the prepared compounds.

**Keywords:** Isatin, Schiff's bases , Thioureas compounds

### المقدمة

تُحضّر مُركبات الامايدات عن طريق إضافة الكواشف الباحثة عن النواة الى مجموعة الازوميثين إذ تتفاعل قواعد شف مع هاليدات الحامض (Acid Halides) مثل كلوريد البنزويل<sup>[1]</sup> وباراكلوريد الأنيسول<sup>[2]</sup> و-2-كلورو الاسيتيل كلورايد, بوجود البنزين الجاف مذيباً نون الحاجة الى عوامل مساعدة<sup>[3]</sup>, احد مشتقات نواتج الاضافة هذه هي املاح



بعد الازوثايورونيوم (Isothiuronium salts)  $[\text{RSC}(\text{NH}_2)_2]^+ \text{X}^-$  والتي صيغتها العامة هي  $\left( \begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{C} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)$  بعد معاملة الملح مع قاعدة وتكون R ألكيل أو أريل<sup>[4]</sup>, تُستعمل مُركبات الثايوريا تجارياً في صناعة الافلام الفوتوغرافية والبلاستيك والنسيج وتظهر فعالية تجاه المُركبات المضادة للبكتريا ومبيد الفطريات وتظهر فعالية تجاه مرض السرطان<sup>[5]</sup>, تُحضّر املاح الازوثايورونيوم من ألكلة الثايوريا<sup>[6]</sup> :

### الجزء العملي

المواد الكيميائية المستخدمة من انتاج شركات (Aldrich), (BDH), (Fluka). استخدم جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) في مختبرات قسم الكيمياء- كلية العلوم- من نوع Shimadzu infrared Spectrophotometer Fourier Transform FT .IR 8400S .جهاز قياس تحليل العناصر [C. H. N.] من نوع Evrovector EA 3000A Italy وقد تم التحليل في مختبرات قسم الكيمياء- الجامعة التكنولوجية الأردن من نوع Evrovector EA 3000A Italy , جهاز قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون ( $^1\text{H}$ . nmr and  $^{13}\text{C}$ . nmr) في مختبرات قسم الكيمياء- الجامعة التكنولوجية,الأردن باستعمال جهاز من نوع Bruker Ultra shield 400MHz باستعمال رباعي ميثيل سيلان (TMS) مرجعاً، واستعمال ثنائي ميثيل سلفوكسايد (DMSO- $d_6$ ) مذيباً , جهاز قياس درجة الانصهار في مختبرات كلية العلوم-قسم الكيمياء من نوع FALC Instrument 50\60 Hz(Italy)(s.r.l)

## - تحضير سلسلة قواعد شف

حضرت قواعد شف من إذابة (0.002 mol) من الأمين الأولي في (20ml) إيثانول مُطلق, ثم أُضيف اليه تدريجياً (0.002mol) من الايساتين المذاب في (15ml) إيثانول مُطلق ثم أُضيفت قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مُساعد , صُعد المزيج لمدة 3hr , رُشح الراسب وأُعيدت بلورته من الايثانول المُطلق.

## - تحضير سلسلة مركبات الامايدات

مُزج (0.001mol) من قاعدة شف المُذابة في 25ml من البنزين الجاف مع (0.001mol) من البنزوايل كلورايد (0.115ml) أو اسيتايل كلورايد (0.07ml) أو كلورواسيتايل كلورايد (0.075ml) في دورق دائري حجمه 250 ml , صُعد المزيج لمدة 6hr, وبعد تبريد المحلول وظهور الراسب رُشح وأُعيدت بلورة الناتج من الايثانول المُطلق.

## - تحضير سلسلة مركبات الثايوريز

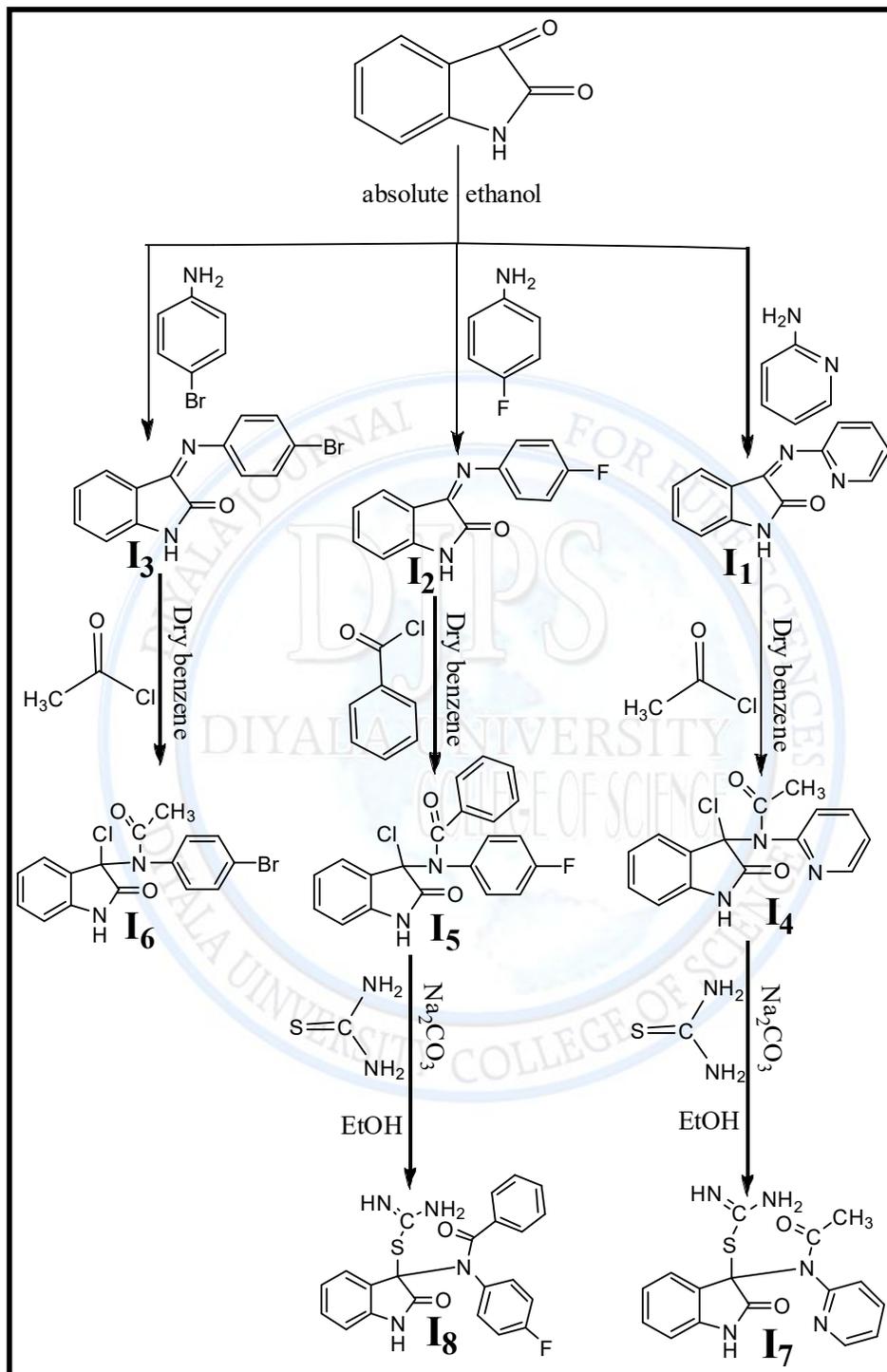
وُضع (0.001mol) من مركبات الامايدات في دورق دائري حجمه 250 ml وأُضيف اليه (25ml) ايثانول مُطلق ثم أُضيف (0.002mol) من الثايوريا و(0.002mol) من كاربونات الصوديوم , صُعد المزيج لمدة 3hr , ثم بُرد المحلول ورُشح. والراشح أُضيف إلى ماء مُثلج 250ml, رُشح الناتج وأُعيدت بلورته من الايثانول المُطلق.

النتائج والمناقشة

حضرت مركبات قواعد شف (I<sub>1</sub>.I<sub>2</sub>.I<sub>3</sub>) في المخطط (1-1) من تكاتف المركب الكيتوني (الإيساتين) مع الأمينات الأولية بوجود الإيثانول المُطلق مذيباً وحامض الخليك الثلجي عاملاً مساعداً, شُخصت هذه المركبات طيفياً إذ أعطى طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I<sub>1</sub>.I<sub>2</sub>.I<sub>3</sub>) حزم امتصاص عند المدى (1614, 1600, 1650 cm<sup>-1</sup>) على الترتيب تعود إلى مط اصرة الازوميثين (isomethine) وحزم امتصاص عند المدى (3191, 3259.3269 cm<sup>-1</sup>) على الترتيب والتي تعود إلى مط اواصر (N-H) للإيساتين وحزم امتصاص عند الترددات (3060, 3114, 3115 cm<sup>-1</sup>) على الترتيب تعود إلى مط اواصر (C-H) الأروماتية وحزمة امتصاص للمركبات (I<sub>2</sub>.I<sub>3</sub>) عند الترددات (748, 1211 cm<sup>-1</sup>) والتي تعود إلى مط اواصر (C-F) و (C-Br) على الترتيب والمعووضة على حلقة البنزين كما هو مبين في الجدول (2), وأعطى طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I<sub>4</sub>.I<sub>5</sub>.I<sub>6</sub>) حزم امتصاص عند المدى (765, 717, 669 cm<sup>-1</sup>) على الترتيب والتي تعود إلى مط اصرة (C-Cl) وحزم امتصاص للمركبات (I<sub>4</sub>.I<sub>5</sub>.I<sub>6</sub>) عند الترددات (1680, 1640, 1652 cm<sup>-1</sup>) والتي تعود إلى مط اصرة (C=O) للاسيتاميد والبنزامايد وكما هو مبين في الجدول (3) وأعطى طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I<sub>7</sub>.I<sub>8</sub>) حزم امتصاص عند المدى (3182-3244 cm<sup>-1</sup>, 3298-3346 cm<sup>-1</sup>) على الترتيب والتي تعود إلى المط المتناظر والمط غير المتناظر على الترتيب لمجموعة الامين (NH<sub>2</sub>), وحزم امتصاص عند المدى (642, 700 cm<sup>-1</sup>) والتي تعود إلى مط اصرة (C-S) للمركبات (I<sub>7</sub>.I<sub>8</sub>) على الترتيب كما هو

موضح في الجدول (4) , اما طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H.nmr}$ ) للمركبات (I7.I8) فقد اظهر اشارات منفردة (singlet) عند الازاحات الكيميائية (11.09, 10.31ppm) على الترتيب والتي تعود الى بروتون (N-H) للإيساتين وظهرت في المجال الواطئ بسبب ارتباطها بمجموعة الكاربونيل الاميدية للإيساتين الساحبة للإلكترونات , واطاراة عند الازاحة الكيميائية (2.12ppm) والتي تعود الى بروتونات مجموعة المثل للمركب (I7) , واطارات متعددة عند الازاحات الكيميائية (6.90-7.67ppm) وتعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية للمركب (I7) , واطارات متعددة عند الازاحات الكيميائية (6.69-7.95ppm) وتعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية للمركب (I8) , واطاهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ( $^1\text{H.nmr}$ ) للمركبات (I7.I8) فقد اظهر اشارات منفردة (singlet) عند الازاحات الكيميائية (9.27, 10.06ppm) والتي تعود الى بروتونات مجموعة الامين ( $\text{NH}_2$ ) للمركبات (I7.I8) على الترتيب أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون ( $^{13}\text{C.nmr}$ ) لبعض المركبات ميين في الجدول (6) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) مبينة في الجدول (7).

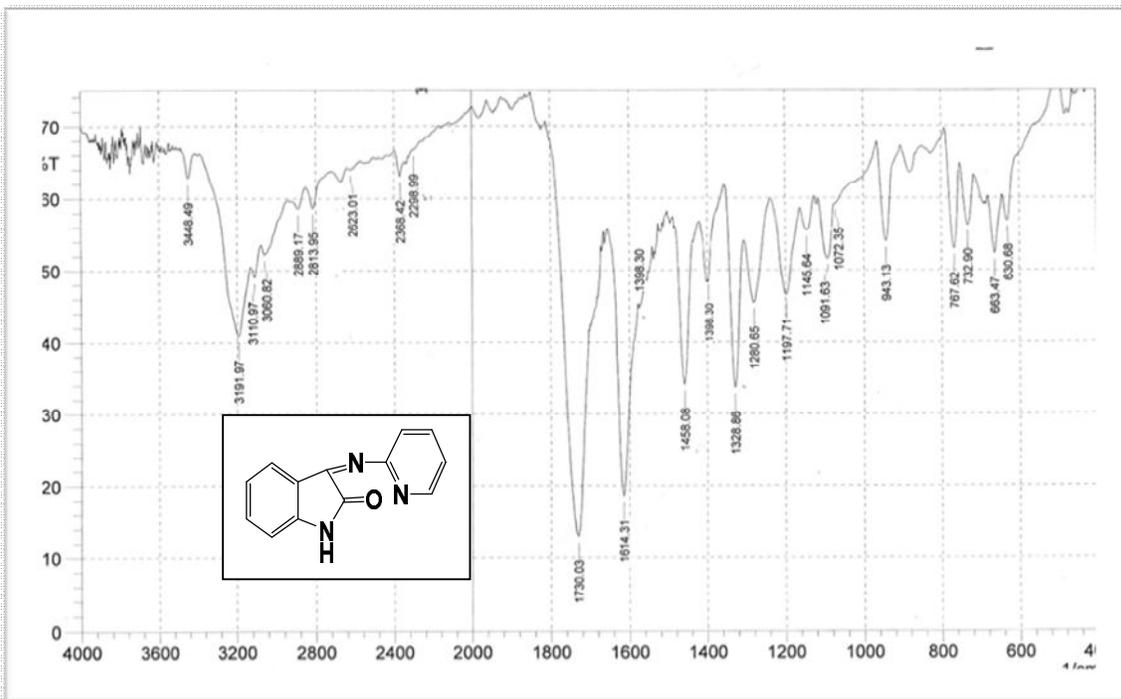




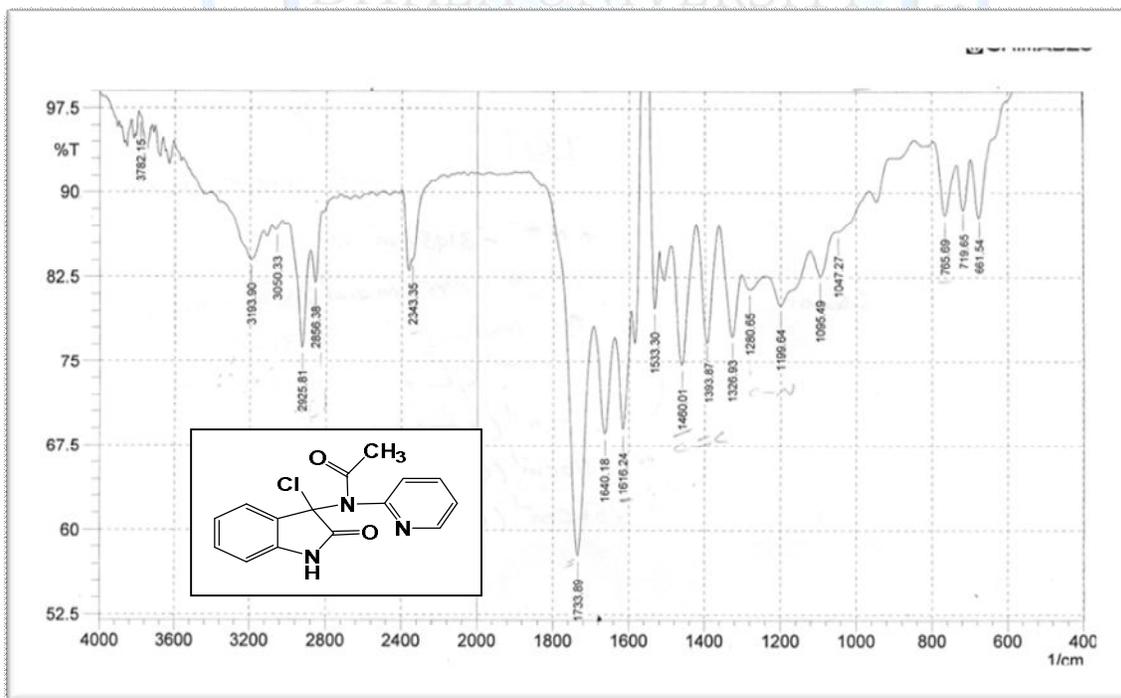
مخطط (1) يوضح المركبات المحضرة

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد



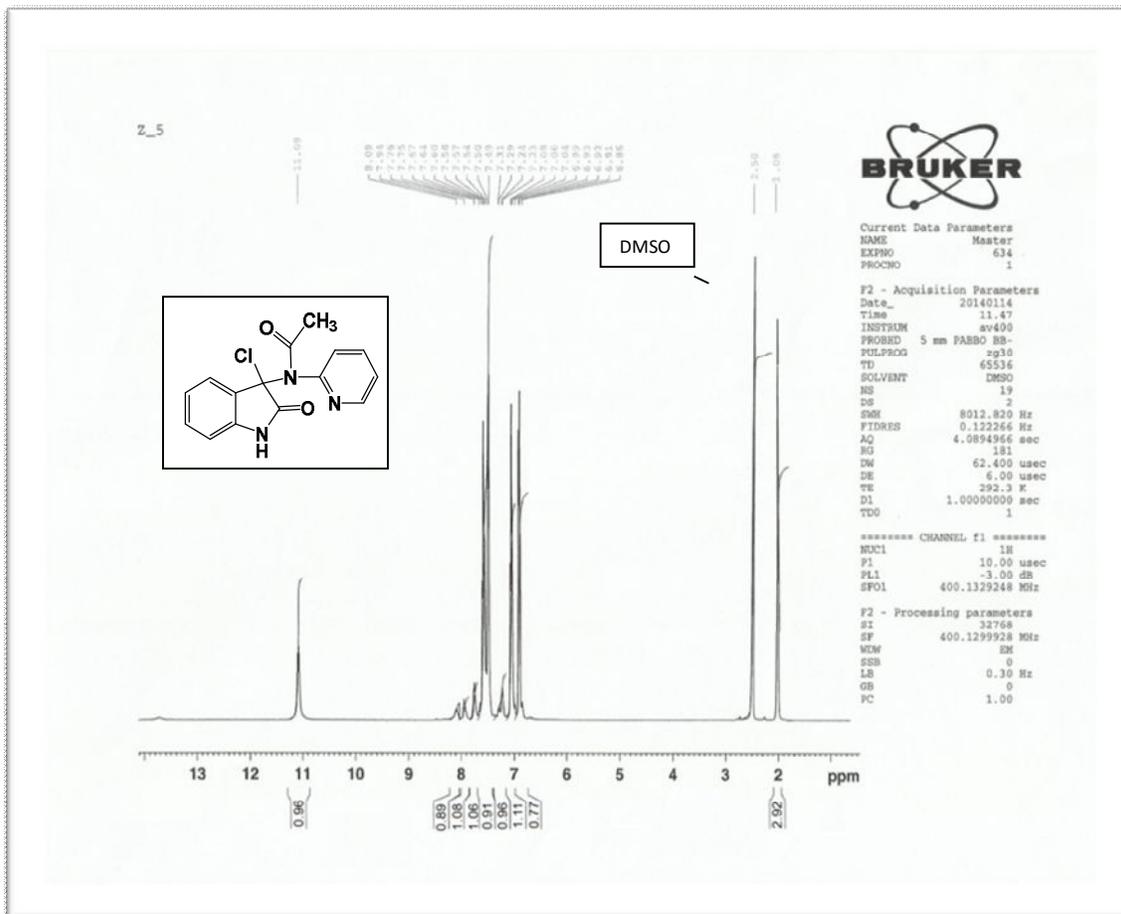
شكل (1-1) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (I1).



شكل (1-2) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركب (I4).

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

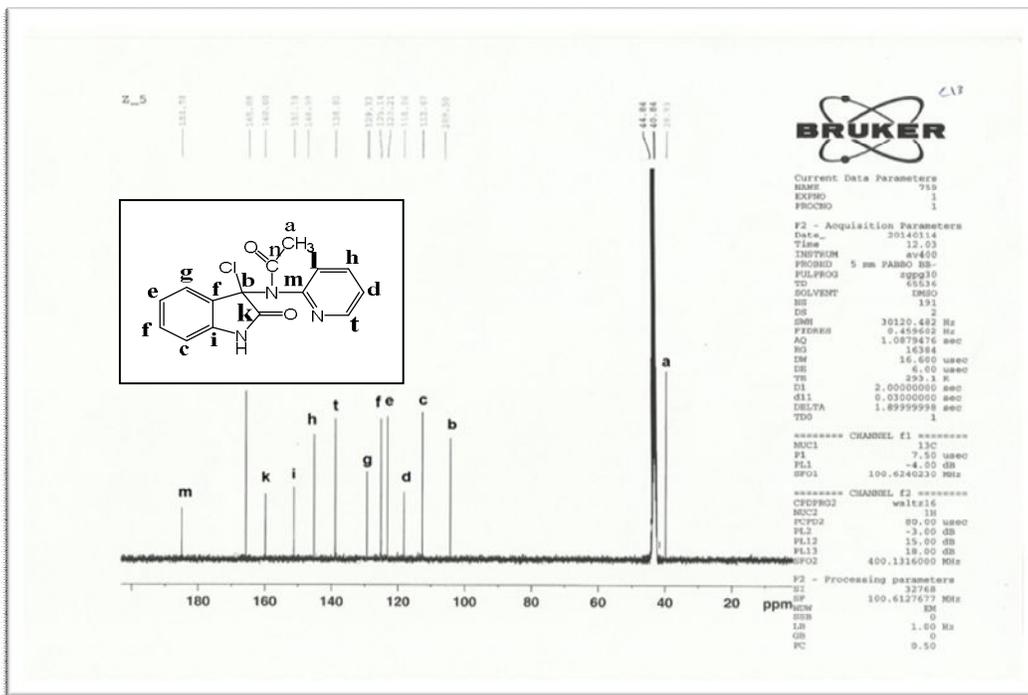
\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد



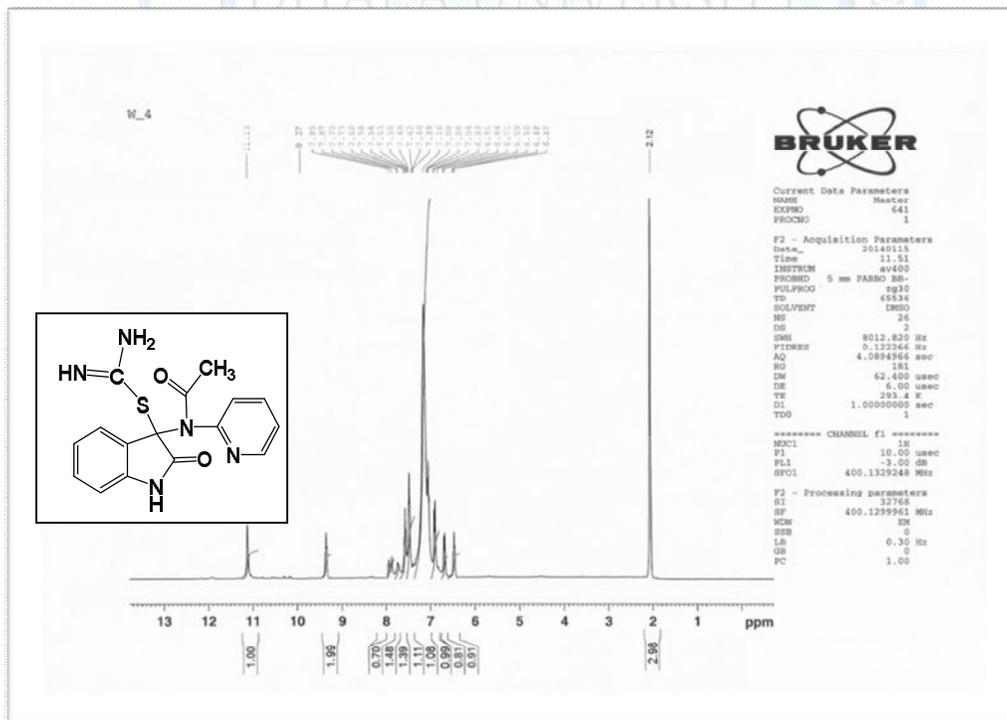
شكل (1-3) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H.NMR}$ ) للمركب (I4).

تحضير وتشخيص بعض قواعد شيف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد



شكل(1-4) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون (<sup>13</sup>C.NMR) للمركب (I4).



شكل (1-5) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>H.NMR) للمركب (I7).

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد

جدول (1) الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة (I<sub>1</sub>-I<sub>8</sub>)

Comp.NO	Structure	Color	M.p <sup>o</sup> C	Yield%
I <sub>1</sub>		Red	186-187	66
I <sub>2</sub>		Red- Light Crystals	214-216	50
I <sub>3</sub>		Yellow	255-257	55
I <sub>4</sub>		Red	166-168	68
I <sub>5</sub>		Orange	170-171	87
I <sub>6</sub>		Orange	192-195	55
I <sub>7</sub>		Reddish-Red	116-119	62
I <sub>8</sub>		Red-orange	136-138	60

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد

جدول (2) يوضح قيم امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I<sub>1</sub>-I<sub>3</sub>)

Comp.NO	IR $\nu$ cm <sup>-1</sup> (KBr)		
	C=N(isomethine)	C=C Aromatic	Others
I <sub>1</sub>	1614	1458-1520	(3191)N-H of isatin (3060)of C-H Ar  (1730)C=O amide of isatin (1560)of C=N  (700-800)of( HC=) Ar bending
I <sub>2</sub>	1600	1460-1560	(3259)N-H of isatin (3114)for C-H Ar (1737) C=O amide of isatin (1211)of C-F (740 -800)for( HC=) Ar bending
I <sub>3</sub>	1652	1460-1500	(3270)N-H of isatin (3115)of C-H Ar (1742) C=O amide for isatin (748)of C-Br (700 -822)for( HC=) Ar bending

جدول (3) يوضح قيم امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I<sub>4</sub>-I<sub>6</sub>)

Comp.N O	IR $\nu$ cm <sup>-1</sup> (KBr)			
	C=O (amide)	C=C Ar	C-Cl	Others
I <sub>4</sub>	1640	1460-1540	756	(3193)of N-H ,(3050)of C-H Ar (2856 sy-2925 asy) of CH <sub>3</sub> (1733)for C=O amide of Isatin  (1533)for C=N, (1280)of C-N
I <sub>5</sub>	1652	1450-1540	717	(3346)of N-H ,(3080)of C-H Ar, (1735)of C=O amide of Isatin, (1213)of C-F
I <sub>6</sub>	1680	1400-1542	669	(3190)of N-H ,(3086)of C-H Ar, (1735)of C=O amide of Isatin, (2854 sy- 2900 asy) of CH <sub>2</sub> , (1267)of C-N

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد

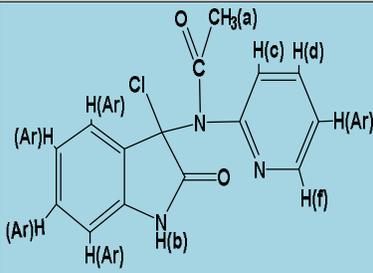
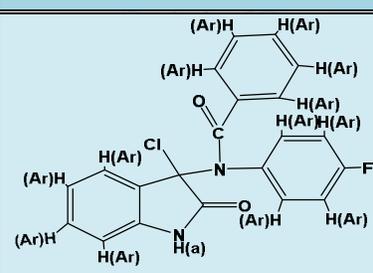
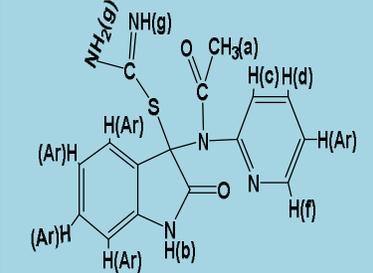
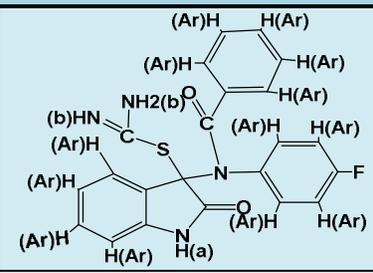
جدول (4) يوضح قيم امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات (I7-I8)

Com p.NO	IR $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ (KBr)					
	C=O amide	NH <sub>2</sub>	C=N	C-S	C=C Ar	Others
I <sub>7</sub>	1652	3182- 3244	1558	700	1400-1530	(3120) of N-H of isatin. (2856 sy-2925 asy) of CH <sub>3</sub> , (1735)of C=O amide of isatin, (730-800) of H-C= Ar bending
I <sub>8</sub>	1652	3298- 3346	1519	624	1402-1614	(3172) of N-H of isatin. (3062)of C-H Ar, (1733)of C=O amide of isatin. (1211)of C-F, (715-829) of H-C= Ar bending

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد

جدول (5) يوضح قيم الإزاحات الكيميائية للمركبات (I<sub>4</sub>-I<sub>8</sub>)

Comp.NO	Structure	<sup>1</sup> H-NMR Chemical shift (ppm)
I <sub>4</sub>		H(a)=2.08(3H,s) H(d)=7.76(1H)  H(c)=7.94(1H) H(Ar)=6.86-8 (5H,m) H(f)=8.09(1H) H(b)=11.09(1H,s )
I <sub>5</sub>		H(Ar)=6.89-7.96 (13H,m) H(a)=10.31(1H,s)
I <sub>7</sub>		H(a)=2.12(1H,s) H(d)=7.60(1H)  H(c)=7.75(1H) H(f)=7.95(1H)  H(Ar)=6.47-8 (5H,m) H(g)=9.27(3H,s) H(b)=11.13(1H,s)
I <sub>8</sub>		H(Ar)=6.96-8.33 (13H,m) H(b)=10.06(3H,s) H(a)=10.60(1H,s)

تحضير وتشخيص بعض قواعد شيف للإيساتين وتفاعلات الاضافة لها

\*حسين عبود إدهام \ أ.د. أحمد عبد الحسن أحمد

جدول (6) يوضح قيم الازاحات الكيميائية للمركبات (I<sub>4</sub> & I<sub>7</sub>)

Comp.NO	Structure	<sup>13</sup> C-NMR Chemical shift (ppm)
I <sub>4</sub>		a=39.74 b=105.50 c=112.67 d=118.26 e=122.21 f=123.14 g=129.12 t=134.06 h=146.59 i=151.18 k=160.00 m=166.08 n=184.78
I <sub>7</sub>		a=19.02 b=97.47 c=112.71 e=114.10 f=116.77 g=118.26 h=123.22 i=125.14 z=134.20 k=138.85 l=151.21 m=159.85 n=170.86

جدول (7) يوضح قيم التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) للمركبات (I<sub>5</sub>-I<sub>6</sub>-I<sub>8</sub>)

Comp.NO	Found%				Calculated%			
	C	H	N	S	C	H	N	S
I <sub>5</sub>	65.99	3.37	7.00	–	66.24	4.05	8.11	–
I <sub>6</sub>	50.00	3.37	7.08	–	50.52	3.15	7.36	–
I <sub>8</sub>	62.03	4.73	12.73	7.62	62.85	4.04	13.33	7.61

## المصادر

1. Emmons .W. D., **J. Am. chem. Soc**; 1957, 79, 5739 – 5754.
2. Al – Naseeri Ali. k, "Synthesis of New Amide and Thioureas Compounds" **Jouranal of chemistry**; 2012, Vol 3, No1.
3. Hello. K.M, Nahi .R.J, Mitab. H.H, **Al-Qadissya J. for medicine Sci.**, 2006 , 5, 2, 21.
4. Barker, J; Powell, H. R. "S–Benzyliso thiuronium Chloride". **Acta crystallographica section crystal Structure Communi- cations**; 1998, 54 (12): 2019.
5. Zaware.B. H, Mane. R. A and Kuchekar. S. R, **Journal of chemical and Pharmaceutical Research**, 2009, 1 ( 1 ): 276-281 .
6. Helmer Kofod " furfuryl Mercaptan ", **org. Synth.** 1963, 4: 13.