تحضير قواعد شيف جديدة مشتقة من ٢،٥ -داي ميثوكسي بنزوفينونات[+]

SYNTHESIS OF NEW SCHIFF BASES DERIVED FROM 2,5-DIMETHOXY BENZOPHENONES

د.رضا ابراهيم البياتي[*] د.يحيى ملحم[*] د.ساجدة الصراف[*]

المستخلص

يتضمن البحث تحضير قواعد شيف جديدة من تفاعلات ٢،٥ -داي ميثوكسي بنزوفينون ومعوضات ٢،٥ -داي ميثوكسي بنزوفينونات مع أمينات أولية أروماتية. شخصت قواعد شيف باستخدام بعض الطرق الطيفية (طيف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الأشعة فوق البنفسجية).

Abstract:

New Schiff bases were obtained from the reactions of 2,5-dimethoxybenzophenone and substituted 2,5-dimethoxybenzophenones with various primary aromatic amines. These Schiff bases were verified by some spectral data (IR, UV).

المقدمة:

في السنوات الأخيرة نالت قواعد شيف اهتماماً كبيراً كمواد دوائية نتيجة للفعالية البايولوجية التي ظهرت في البعض منها [٢،١] فبعضها كمانع لنمو البكتيريا [٣] وبعضها له فعالية تجاه تقلصات الأوعية القلبية [٤] والبعض الآخر له فعالية مضادة للسل [٦،٥]. كذلك فأن العديد من قواعد شيف لها فعالية ضد الفطريات [٧].

تتضمن الدراسة الحالية تحضير عدد من قواعد شيف مشتقة من مركبات ٢،٥-داي ميثوكسي بنزوفينون والتي لها استخدامات واسعة في المجالات الطبية والبايولوجية.

المواد وطرائق العمل:

عينت درجات الانصهار (Melting points) باستخدام الجهاز (Gallenkamp MFB-600. Melting point apparatus) وسجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية باستخدام الجهاز (Shimadzu UV-Visible double beam scanning spectrophotometer - 260)، بينما سجلت أطياف

[+]تاريخ استلام البحث ٢٠٠٤/١٠/٢٠ ،تاريخ قبول النشر ٢٠٠٥/٤/١٤

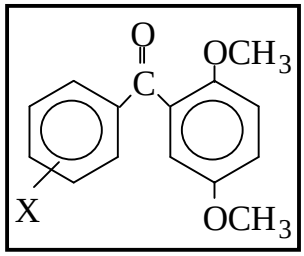
[*]استاذ /كلية العلوم /الجامعة المستنصرية

الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهازي (Pye – Unicam SP3-100 spectrophotometer) ضمن المدى (4000-600 سم$^{-1}$) باستخـــدام أقـــراص KBr و Testscan Shimadzu FTIR 8000 series.

تحضير ٢،٥ -داي ميثوكسي بنزوفينون ومعوضاته (١ - ٥)

حضرت هذه المركبات حسب الطريقة المنشورة في الأدبيات [٨] من تفاعل باراميثوكسي أنيسول مع حامض البنزويك أو معوضاتها بوجود حامض الفسفوريـــك المتعدد بدرجة حرارة بين (٨٥-٩٠ °م) والجدول (١) يوضح الخواص الفيزياوية للمركبات المحضرة والجدول (٧) يبين بعض الخواص الطيفية.

جدول (١) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركبات ذات الصيغة

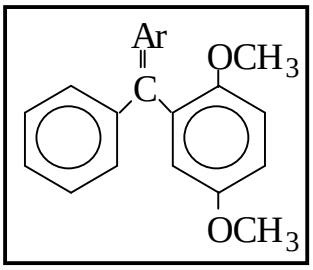


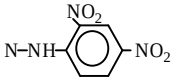
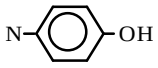
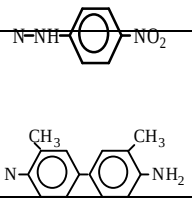
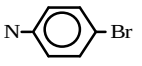
	X	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار (^{0}C)	نسبة المنتوج %	مذيب البلورة	رقم المركب
1	H	$C_{15}O_3H_{14}$	242	46-48	82	Petroleum ether (60-80)	أصفر فاتح
2	*o*-Cl	$C_{15}O_3H_{13}Cl$	276.5	68-70	96	Petroleum ether (60-80)	أصفر غامق
3	*p*-Cl	$C_{15}O_3H_{13}Cl$	276.5	47-49	88	Petroleum ether (60-80)	أبيض
4	*p*-F	$C_{15}O_3H_{13}F$	260	48-50	80	Petroleum ether (60-80)	أبيض مصفر
٥	*p*-OH	$C_{15}O_4H_{14}$	258	208-210	85	Wash with EtOH	أبيض ناصع

تحضيـــر قواعد شـــــيف (٦-٢٨) [٩]

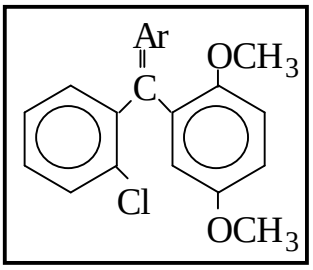
أذيب (1 mole) من ٢،٥-داي ميثوكسي بنزوفينون في (30 ml) من الأيثـــانول المطلـــق وأضـــيف إليـــه (1 mmole) من الأمين الأولي، صعد المزيج لمدة ست ساعات ثم برد المحلول فتكونت بلـــورات رشـــحت وأعيـــدت بلورتها بالأيثانول (50%) ، والجداول (٢-٦) توضح الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة .

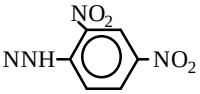
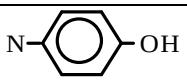
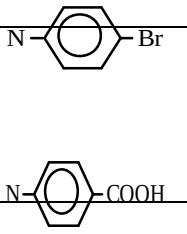
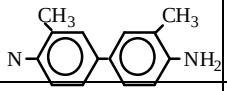
جدول (٢) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركبات ذات الصيغة



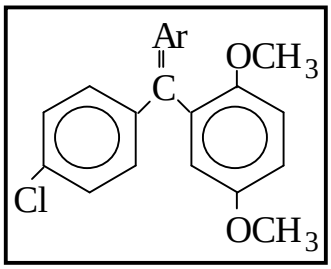
رقم المركب	-Ar	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار(^{0}C)	نسبة المنتوج%	مذيب البلورة	اللون
6		$C_{21}O_6N_4H_{18}$	422	118-120	78	EtOH 50 %	أحمر
7		$C_{21}O_3NH_{19}$	333	52-54	35	EtOH 50 %	أصفر غامق
8		$C_{21}O_4N_3H_{19}$	377	99-102	62	EtOH 50 %	بني
9		$C_{29}O_2N_2H_{20}$	452	157-159	57	EtOH 50 %	أخضر فاتح
10		$C_{21}O_2NBrH_{18}$	391.9	172-174	70	EtOH 50 %	أصفر فاتح

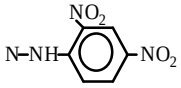
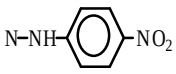
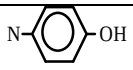
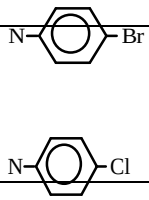
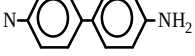
جدول (٣) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركبات ذات الصيغة



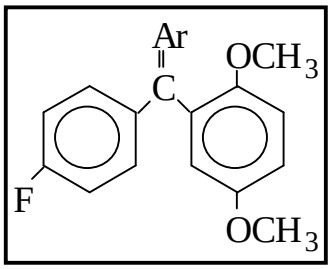
رقم المركب	-Ar	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار (^{0}C)	نسبة المنتوج %	مذيب البلورة	اللون
11		$C_{21}O_6N_4H_{17}Cl$	456.5	178-180	81	EtOH 50 %	أحمر
12		$C_{21}O_3NH_{18}Cl$	367.5	104-106	30	EtOH 50 %	أصفر فاتح
13		$C_{21}O_2NH_{17}BrCl$	430.4	121-123	45	EtOH 50 %	أبيض مصفر
14		$C_{22}O_4NH_{18}Cl$	305.5	196-198	60	EtOH 50 %	أصفر غامق
15		$C_{29}O_2N_2H_{27}Cl$	470.5	112-114	55	EtOH 50 %	أخضر فاتح

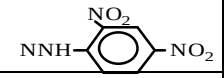
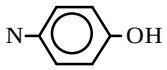
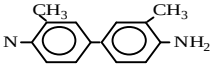
جدول (٤) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركبات ذات الصيغة



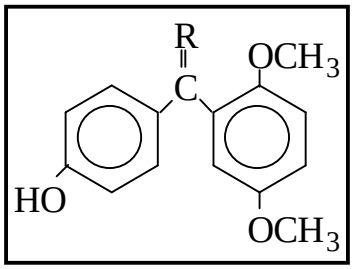
رقم المركب	-Ar	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار(^{0}C)	نسبة المنتوج %	مذيب البلورة	اللون
16		$C_{21}O_6N_4H_{17}Cl$	456.5	152-154	75	EtOH 50 %	أحمر
17		$C_{21}O_4N_3H_{18}Cl$	421	121-123	68	EtOH 50 %	أصفر غامق
18		$C_{21}O_3NH_{18}Cl$	367.5	153-155	28	EtOH 50 %	أبيض مصفر
19		$C_{21}O_2NH_{17}ClBr$	430.4	134-136	38	EtOH 50 %	قهوائي فاتح
20		$C_{22}O_4NH_{18}Cl$	395.5	176-178	42	EtOH 50 %	بني
21		$C_{29}O_2N_2H_{27}Cl$	470.5	142-144	45	EtOH 50 %	أبيض مصفر

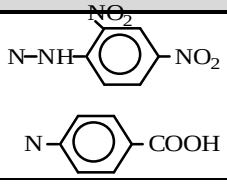
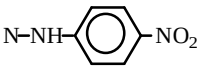
جدول (٥) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركبات ذات الصيغة



رقم المركب	-Ar	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار(^{0}C)	نسبة المنتوج %	مذيب البلورة	اللون
22		$C_{21}O_6N_4H_{17}F$	440	177-180	70	EtOH 50 %	أحمر قاني
23		$C_{21}O_3NH_{18}F$	335	156-158	31	EtOH 50 %	أصفر
24		$C_{29}O_2N_2H_{27}F$	454	205-107	52	EtOH 50 %	أبيض مصفر
25		$C_{21}O_2NH_{17}FCl$	369.5	142-144	65	EtOH 50 %	أصفر فاتح

جدول (٦) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركبات ذات الصيغة

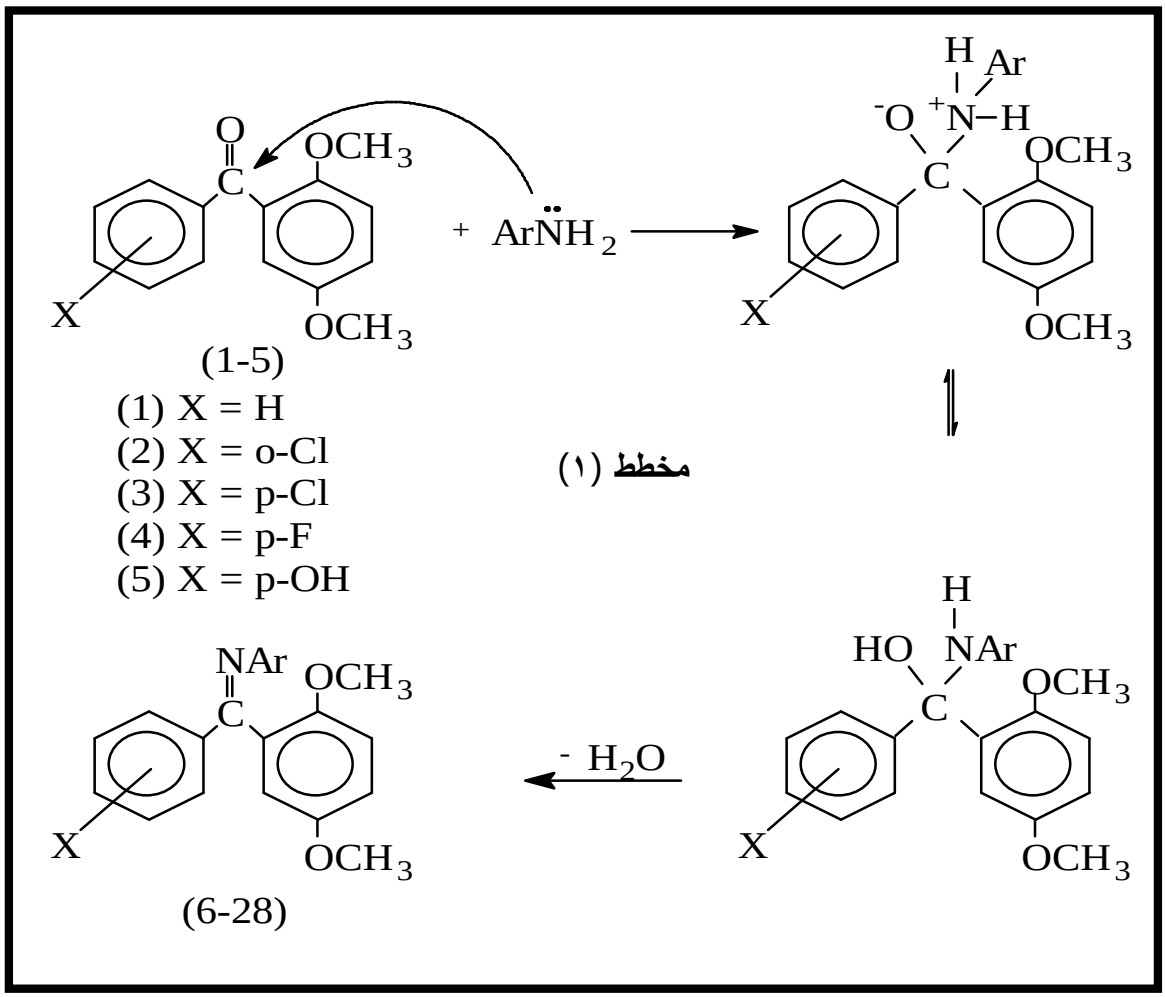


رقم المركب	R	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	درجة الانصهار(^{0}C)	نسبة المنتوج%	مذيب البلورة	اللون
26		$C_{21}O_7N_4H_{18}$	338	151-153	85	EtOH 50 %	أحمر غامق
27		$C_{22}O_5N_3H_{19}$	377	190-192	81	EtOH 50 %	أصفر
28		$C_{21}O_5N_3H_{19}$	393	123-125	72	EtOH 50 %	بني

النتائج والمناقشة :

البنزوفينون شأنه شأن بقية الكيتونات، له مجموعة كاربونيل وتدخل في تفاعل تكاثفي مع الأمينات الأولية ككواشف نيوكليوفيلية جيدة (RNH_2)، اذ يهاجم الأمين مجموعة الكاربونيل للبنزوفينون موديا إلى تكوين قواعد شيف.

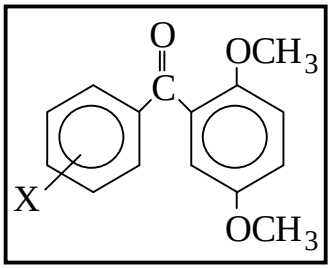
فعند تكاثف البنزوفينون مع الأمين الأولي يتكون مركب الأيمين (Imine) كناتج نهائي، وكما مبين في المخطط (١).



مخطط (١)

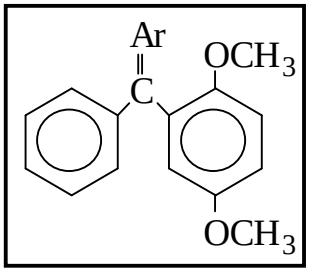
الكيتونات (١-٥) وقواعد شيف التي حضرت (٦-٢٨) شخصت عن طريق أطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الأشعة فوق البنفسجية كما في الجدول (٧) والجداول (٨-١٢) على التوالي.

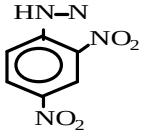
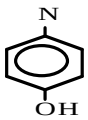
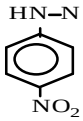
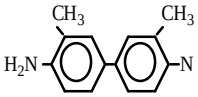
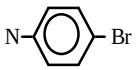
جدول (٧) *يبين بعض الخواص الطيفية للمركبات ذات الصيغة*



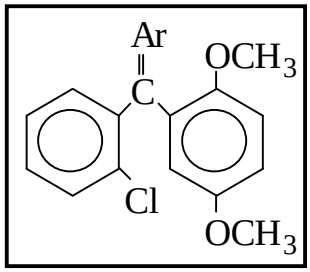
Comp. No.	-X	UV EtOH λ_{max} nm	$\upsilon(C\text{-}H)_{Ar}$ cm^{-1}	$\upsilon(C\text{-}H)_{Alp}$ cm^{-1}	$\upsilon(C=O)$ cm^{-1}	υ(others) cm^{-1}
1	**H**	**333.5 246.5**	**3091.7**	**2915.3 2898.9**	**1690.3**	**$\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1598.9, 1533.3 υ(p-substituted), 865**
2	***o*-Cl**	**349.8 360 236**	**3090**	**2985 2865**	**1695**	**υ(C-Cl), 610 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1540, 1520 υ(o-substituted), 755**
3	***p*-Cl**	**235.5 347**	**3088**	**2985 2875**	**1700**	**υ(C-Cl), 613 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1532, 1545**
4	***p*-F**	**247.5 340**	**3062.8**	**2931.7 2852**	**1710.8**	**υ(C-F), 1082.1 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1535.3, 595.2 υ(p-substituted), 877.6**
5	***p*-OH**	**-**	**3076.2**	**2977.8 2850**	**1666.6**	**υ(C-OH), 3760.9 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1506.3, 1550 υ(p-substituted), 850.5**

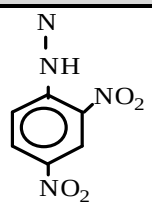
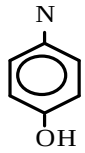
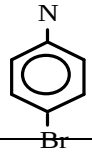
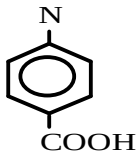
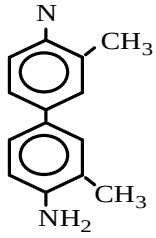
جدول (٨) **يبين بعض الخواص الطيفية للمركبات ذات الصيغة**



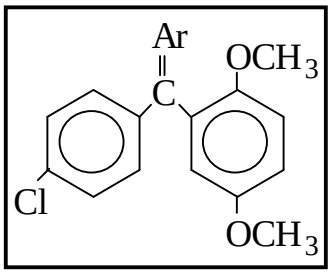
Comp. No.	-Ar	UV EtOH λ_{max} nm	υ(C-H)$_{Ar}$ cm^{-1}	υ(C-H)$_{Alp}$ cm^{-1}	υ(C=N) cm^{-1}	υ(others) cm^{-1}
6		3 77 225.5 340	3097.4	2925.7 2875	1589.2	υ(-NH), 3284.5 υ(-NO_2), 1502.4, interference with υ(C=C)$_{Ar}$, 1421.4 υ(p-substituted), 829.3
7		333 362.4 249.5	3045	2940 2890	1600	υ(C-OH), 3585 υ(C=C)$_{Ar}$, 1508, 520
8		404 210.8 220	3065	2960 2895	1605	υ(-NH), 3280,υ(-NO_2), 1590 υ(C=C)$_{Ar}$, 1520
9		280 241.5	3065	2937 2885	1590	υ(-NH_2), 3475,υ(C-N), 340 υ(C=C)$_{Ar}$, 1520, 1535
10		403 246.5 277	3093.5	2900.3 2885.2	1585.3	υ(C=C)$_{Ar}$, 1496.6, 1450.3 υ(p-substituted), 808

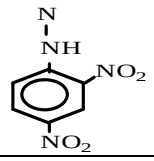
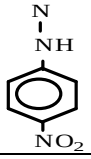
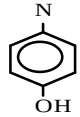
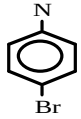
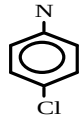
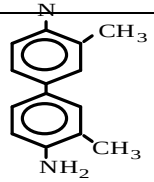
جدول (٩) يبين بعض الخواص الطيفية للمركبات ذات الصيغة



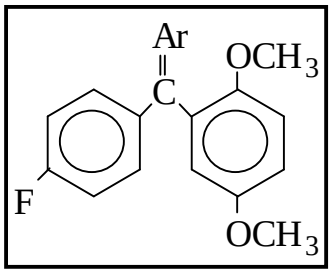
Comp. No.	-Ar	UV EtOH λ_{max} nm	$\upsilon(C\text{-}H)_{Ar}$ cm^{-1}	$\upsilon(C\text{-}H)_{Alp}$ cm^{-1}	$\upsilon(C=N)$ cm^{-1}	υ(others) cm^{-1}
11		422.4 260.4 350.4	3067	2960 2900	1607	υ(-NH), 3288,$\upsilon(-NO_2)$, 1592 υ(C-N), 1335,$\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1530, 547 υ(p-substituted), 845
12		343.5 245	3025	2938 2895	1598	υ(-OH), 3560,$\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1511, 1528 υ(o-substituted), 750
13		330 245	3060.8	2931.6 2856.4	1595.9	υ(C-Br), 700.1,υ(o-substituted), 763.8,υ(C=C), 1517.5, 1498.6
14		348.5 317 241	3065	2935 2887	1603	υ(-OH), 3525,υ(C-O), 1380 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1520, 1535,υ(C=O), 1750
15		300.5 257.5	3040	2910 2870	1596	$\upsilon(-NH_2)$, 3506,υ(C=N), 1330 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1520, 1515, υ(o-substituted), 760

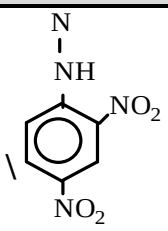
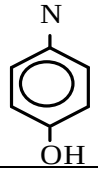
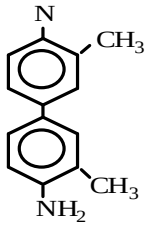
جدول (١٠) يبين بعض الخواص الطيفية للمركبات ذات الصيغة



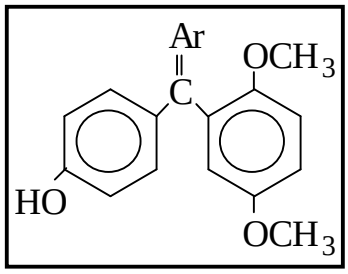
Comp. No.	-Ar	UV EtOH λ_{max} nm	υ(C-H)$_{Ar}$ cm^{-1}	υ(C-H)$_{Alp}$ cm^{-1}	υ(C=N) cm^{-1}	υ(others) cm^{-1}
16		**400 229 288.5**	**3090**	**2950 2882**	**1625**	**υ(-NH), 3280 υ(-NO_2), 1535, interference with υ(C=C)$_{Ar}$, 1520**
17		**360.4 333.6 249.6**	**3065**	**2945 2889**	**1620**	**υ(-NH), 3288 υ(-NO_2), 1542, interference with υ(C=C)$_{Ar}$, 1527**
18		**345 243**	**3020**	**2935 2885**	**1630**	**υ(-OH), 3525 υ(C=C)$_{Ar}$, 1515, 1490**
19		**332.5 248.5**	**3060**	**2995 2891**	**1620**	**υ(C-Br), 630 υ(C=C)$_{Ar}$, 1540, 1558**
20		**341 321.5 247.5**	**3060**	**2981 2819**	**1622**	**υ(C-Cl), 752 υ(C-N), 1351 υ(C=C)$_{Ar}$, 1593, 1577**
21		**295 214**	**3060.7**	**2925.7 2898**	**1635.7**	**υ(-NH_2), 3427.2 υ(C-N), 1342.3 υ(C=C)$_{Ar}$, 1596, 1592.7**

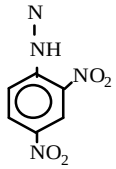
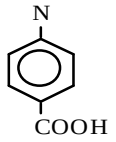
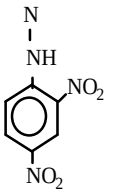
جدول (١١) يبين بعض الخواص الطيفية للمركبات ذات الصيغة



Comp. No.	-Ar	UV EtOH λ_{max} nm	$\upsilon(C\text{-}H)_{Ar}$ cm^{-1}	$\upsilon(C\text{-}H)_{Alp}$ cm^{-1}	$\upsilon(C=N)$ cm^{-1}	υ(others) cm^{-1}
22		347.5 221.5 257.5	3088	2965 2885	1625	υ(-NH), 3280 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1593, 1560 interference with $\upsilon(-NO_2)$
23		333.5 245	3085	2959 2890	1618	υ(-OH), 3650 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1520, 1542
24		300.5 237.5 260	3070	2955 2895	1617	$\upsilon(-NH_2)$, 3506 $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1518, 1530
25		340 248 225	3062.7	2983.7 2821.7	1672	$\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1540, 1558 υ(p-substituted), 870.7

جدول (١٢) يبين بعض الخواص الطيفية للمركبات ذات الصيغة



Comp. No.	-Ar	UV EtOH λ_{max} nm	$\upsilon(C\text{-}H)_{Ar}$ cm^{-1}	$\upsilon(C\text{-}H)_{Alp}$ cm^{-1}	$\upsilon(C=N)$ cm^{-1}	υ(others) cm^{-1}
26		**370.5 340.5 235.5**	**3065**	**2965 2899**	**1598**	**υ(-NH), 3285,$\upsilon(-NO_2)$, 1580, interference with $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1565**
27		**332.5 254**	**3065**	**2960 2892**	**1595**	**υ(-OH), 3525,υ(C-O), 1382,$\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1535, 1505**
28		**365.5 224**	**3070**	**3960 2897**	**1593**	**υ(-NH), 3285,$\upsilon(-NO_2)$, 1590, interference with $\upsilon(C=C)_{Ar}$, 1547**

فبطيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (٦) قد أظهر المركب حزمة امتصاص عند (1589.2 سم$^{-1}$) والتي تعود إلى ذبذبة مط مجموعة الآزوميثين (C=N)، ويلاحظ حزمتي امتصاص عند (2925.7، 2885 سم$^{-1}$) تعود إلى ذبذبة مط الآصرة (C-H) الأليفاتية ، إضافةً إلى حزمة امتصاص واضحة عند (3097.4 سم$^{-1}$) تعود إلى ذبذبة مط (C-H) اروماتية وحزمة عند (3284.5 سم$^{-1}$) تعود إلى ذبذبة مط الآصرة (NH-) وحزمة أخرى عند (1502 سم$^{-1}$) تعود إلى ذبذبة مط مجموعة (NO_2-).

أما طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب (٦) فقد أظهر قمة امتصاص عند (377 نانومتر) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (π^* - n) وقمة أخرى عند (225 نانومتر) تعود إلى الانتقالات (π^* - π).

أما المركب (٢١) فقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة امتصاص عند (1635.7 سم$^{-1}$) تعود إلى ذبذبة مط (C=N) واختفاء حزمة امتصاص مجموعة الكاربونيل عند (1700 سم$^{-1}$) يفسر تكون المركب (٢١)

وكـذلك أظهـر حـزمتي امتصـاص عند (1492، 1596 سم$^{-1}$) تعودان إلى ذبذبة مط الآصرة (C=C) الأروماتية فضلاً عن حزم أخرى مثل حزمة عند (2925.7 سم$^{-1}$) تعود إلى ذبذبة مط الآصرة (C-H) الأليفاتية وأخرى عند (3060.7 سم$^{-1}$) تعود إلى ذبذبة مط الآصرة (C-H) الأروماتية وحزمة أخرى عنـد (3427.2 سـم$^{-1}$) تعـود إلـى مجموعة ($-NH_2$).

أما طيف الأشعة فوق البنفسجية فقد أظهر قمة امتصاص عنـد (300.5 نـانومتر) تعـود إلـى الانتقـالات الإلكترونية (π^* - n) وكذلك عند (272 نانومتر) تعود إلى الانتقالات (π^* - π). وباتباع الطريقة نفسها المستخدمة في أعلاه تم تشخيص قواعد شيف الأخرى كما هو موضح في الجداول (٨-١٢).

المصادر

1. Rao S. and Mittra A. S., *J. Indain Chem. Soc.*, Vol. 15, PP. 422-426, 1978.
2. Varsheny A. K., Varshy S., Sharma M. and Singh H. L., "Synthesis Spectra and Biological Studies of Organiosilicon (IV) Complex with Schiff Bases of Sulfa Drugs". Jaipur, India, 1999. Http://www.gbhap.coml. abstract/mg "N/j 99/272 H. htm. 6k..
3. Bahadur S., Goel A. K. and Varma R. S., *J. Ind. Chem. Soc.*, Vol. 52, PP. 843-6, 1975.
4. Kumak A., Gurty S., Agarwal C., Sinha J. N., Bhargara K. P. and Jhanker K., *J. Indian Chem Soc.*, Vol. LX, PP. 608-10, June 1983.
5. Bahadur S., Goel A. K. and Varma R. S., *J. Ind. Chem. Soc.*, Vol. LIII, PP. 590-2, 1976.
6. Goel A. K. and Varma R. S., *J. Ind. Chem. Soc.*, Vol. LII, PP. 843-6, 1975.
7. El-Maghraby M. A., Khalafalla A. K., Hassan M. E. and Soleiman H. A., *J. Ind. Chem. Soc.*, Vol. LXIII, PP. 910-13, 1986.
8. Al-Suraifi S. M., M. Sc. Thesis, Al-Mustansiria University, Baghdad, Iraq, 2004.
9. Gani Z., M. Sc. Thesis, Al-Mustansiria University, Baghdad, Iraq, 1999.