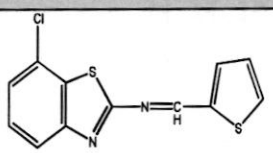
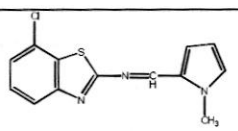
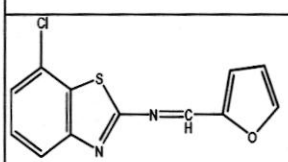
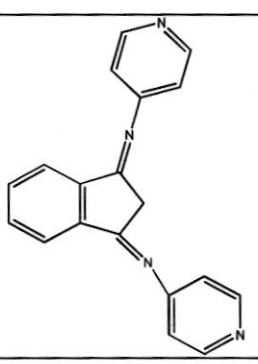
طرق العمل:

تحضير المركبات الحاوية على بنزوثايازول : اضيف في دورق دائري سعة 250ml (0.01mol) من الأمين المذاب في (15ml) من الكحول الأثيلي المطلق ثم أضيف (0.01mol) من مركب الالديهايد المذاب في (15ml) من الكحول الاثيلي المطلق وأضيف (0.01gm) من بارا تولوين حامض السلفونيك كعامل مساعد. ثم جرى تسخين مزيج التفاعل لحين بلوغه مرحلة التصعيد واستمرت عملية التقطير الإرجاعي لمدة ثلاث ساعات بعدها تم تبريد المزيج فترسب الناتج على شكل بلورات واستعمل الايثانول المطلق لإعادة بلورة المركبات (A ,B,C,D).أما المركب(A) فقد تمت اعادة بلورته بالميثانول، ومن ثم جففت المركبات وسجل طيف الأشعة تحت الحمراء IR وطيف الرنين النووي المغناطيسيNMR لبعضها.

اما المركب E فقد تم تحضيره بمزج (0.01mol) 1,3 اندان دايون و(0.03gm) بارا تولوين حامض السلفونيك كعامل مساعد مع (25ml) من الايثانول المطلق حيث سخن لدرجة الغليان ثم اضيف (0.02mol) من 4-أمينو بردين ثم اجريت عملية التصعيد لمدة 12ساعة ثم ترك المزيج ليبرد حيث تكونت بلورات ذات لون اخضر غامق اعيدت بلورته بالايثانول المطلق وجفف المركب وتم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء له.

جدول (1) أسماء وتراكيب المركبات المحضرة

No.	الالديهايد الوزن (غم/مول)	الأمين الوزن (غم/مول)	Chemical structure	Name	Colour	M.P
A	2-formyl thiophen 0.01,1.2	2-amino-4-chloro benzothiazol 0.01,1.846		7-chloro-N-(thiophen-2-ylmethylene)benzo[d]thiazol-2-amine	راسب أصفر فاتح	210-212^{0}C
B	2-formylpyrole 0.01,1.3			7-chloro-N-((1-methyl-1Hpyrol-2-yl)methylene)benzo[d]thiazol-2-amine	راسب بنفسجي	210-213^{0}C
C	Furfural 0.01,1.2			7-chloro-N-(furfuran-2-ylmethylene)benzo[d]thiazol-2-amine	راسب بني	210-213^{0}C
E	1,3-indandion 0.01,1.461	4-amino pyridin 0.02,1.882		(N,N')-N,N'-(1H-indene-1,3(2H)-diyl indene)dipyridin-4-amine	راسب أخضر غامق	217^{0}C

تحضير الرغوات اليوريثانية المحملة بالمركبات المحضرة: بعد تحضير المركبات A,B,C,E حضرت الرغوات اليوريثانية الحاوية على هذه المركبات حيث تم إضافة 0.5gm من المركبات (A,B,C) اما المركب E فاضيف (1gm) إلى 4gm بولي استر بولي أول وخلط جيدا بوجود 0.1gm من العامل المساعد ثلاثي أثيل أمين و 0.01gm من العامل النافخ (الماء)، ثم جرى مزج هذه المكونات جيدا وبعدها أضيف 6gm (MDI) مع المزج السريع والمستمر حتى ملاحظة حدوث انتفاخ للمزيج وتكون الرغوة التي جرى وضعها في

ISSN:1813 – 1662

مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 19 (4) 2014

تحضير وتشخيص بعض مركبات الايمينات المشتقة من البنزوثايازول ودراسة معقداتها بعد تحميلها على رغوات البولي يوريثان

دينا سعدي أحمد ، علي طه السامرائي

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

الملخص

تضمن الجزء الاول من هذا البحث تحضير عدد من قواعد شف الحلقية غير المتجانسة وتم تشخيص المركبات المحضرة بدلالة درجات الانصهار وبالطرق الطيفية المتاحة:

. (FT-IR , H^1 NMR , CHN Analysis)

وتناول الجزء الثاني تحميل المركبات A,B,C بنسبة 5% اما المركب E تم تحميله بنسبة 10% على رغوات البولي يوريثان لتحضير الراتنجات الكلابية P1,P2,P3,P5 على التوالي وجرت دراسة تحليلية للراتنجات المحضرة من حيث سعة تحميلها لايونات العناصر الانتقالية والملوثة للبيئة كالرصاص والكروم الكادميوم وشملت الدراسة تأثير زمن المعاملة والدالة الحامضية على سعة تحميل الراتنج بطريقة الوجبة.

لقد أظهرت الراتنجات P1,P2,P3 نفس السلوك تجاه الايونات المدروسة وكانت سعة تحميل الراتنج P5 أقل من كافة الراتنجات ويمكن تمثيل ذلك كما يلي:

Loading Capacity L.C :

P5> P1 , P2 , P3

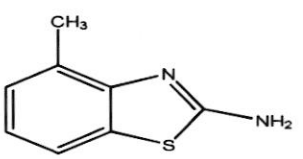
لقد كانت أعلى سعة تحميل في كافة البوليمرات المدروسة لأيونات الرصاص Pb^{2+} بينما اختلفت الراتنجات في اغلب الايونات الباقية من حيث ترتيبها حسب زيادة أو نقصان سعة التحميل لكل أيون .

وفي الآخر جرت دراسة استعادة الايونات واعادة تنشيط البوليمر P5 كنموذج حيث جرت عملية اعادة تنشيطه باستخدام حامض الهيدروكلوريك (4M) وقد لوحظ ان نسبة الاسترجاع لايونات Co^{2+},Pb^{2+},Cr^{3+} كانت بحدود 90% بينما لم يتم استرجاع النيكل الا بنسبة 30% .

المقدمة

يعتبر نظام البنزوثايازول نظاماً ثنائي الحلقة ذا فعالية بايولوجية كبيرة ولـه تطبيقـات فـي الاسـتخدامات الدوائيـة ومـن أهـم مشـتقات البنـزو ثايـازول هـي المشـتقات المعوضـة فـي الموقـع -2- ومـن أهـم هـذه المعوضات هو المركب 2-أمينو بنزوثايازول ومشتقاته وهناك طرق كثيرة تناولت تحضير معوضات 2-أمينو بنزوثايازول [2,1] وان هذه المعوضـات اثبتـت انهـا ذات اسـتخدامات طبيـة كثيـرة ومـن هـذه المعوضات المركبات الآتية:

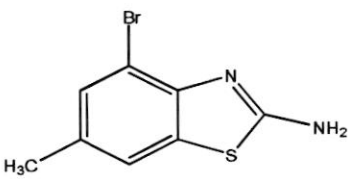
(1



2-أمينو-4-مثيل بنزوثايازول

واثبت ان له فعالية كمخدر موضعي[3]

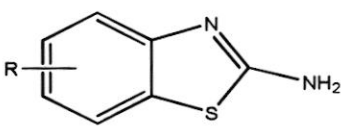
(2



2-أمينو-4-برومو-6-مثيل بنزوثايازول

وقد اثبت ان لهذا المركب فعالية مضادة للفطريات[4].

(3



R=H,CH_3,Cl

2-أمينو معوض بنزوثايازول

حيث اثبتت هذه المعوضات ان بالامكان استخدامها ضد مرض الصرع[5]

وعلى هذا الاساس تتضمن هذه الدراسة تحضير عدد من عدد قواعد شف الحاوية على المركب 2-أمينو-4-كلورو بنزوثايازول مع الديهايدات مختلفة حاوية على مختلف الذرات المانحة S,N,O لغرض دراسة معقداتها مع ايونات العناصر وبلمرتها لانتاج بوليمرات كلابية.

الجزء العملي

المواد الكيميائية المستخدمة: تم استخدام المواد الاتية : 2- أمينو -4 - كلـورو بنـزو ثايـازول ، 2-ثـايوفين كاربوكسـيلديهايد، N-مثيـل بـايرول -2-الديهايـد ، فورفـورال ، 1,3- انـدان دايـون ، 4-أمينـو بردين،بارا تولوين حامض السلفونيك.

الاجهـزة المسـتخدمة:جهـاز الاشـعة تحت الحمراء IR،جهـاز الرنين النـووي المغناطيسـي NMR، جهـاز التحليـل الـدقيق للعناصـر CHN،جهاز الامتصاص الذري اللهبي.

الفرن بدرجة 100C° لمدة ساعتين لغرض إكمال التقسية وتصلب الرغوة . بعدها تم طحن الناتج وجفف الرانتج الكلابي بدرجة100C°لمدة ساعتين وبعدها سُجل طيف الأشعة تحت الحمراء.

تعيين سعة التحميل للمركبات المحضرة: تم رج (0.1g) من الرانتجات الجافة مع (10ml) من المحلول المائي لأيون العنصر بتركيز (100ppm)عند مدى الدالة الحامضية لكل أيون، وقد ضبطت الدالة الحامضية باستعمال محلول حامض النتريك ومحلول هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز (1 مولاري) لكل منهما .وقد تراوحت مابين (8- 2)ويعتمد الحد الأعلى على الدالة الحامضية الحرجة التي يبدأ عندها أيون العنصر بالترسب على هيئة هيدروكسيد (عمليا عند الدالة الحامضية التي يتعكر فيها محلول الايون).

أجريت عملية المعاملة لفترات زمنية تراوحت بين (24h-0.25h) باستعمال هزاز كهربائي عند درجة حرارة المختبر (25^0C) ثم رشحت المحاليل وعين تركيز العنصر في الراشح بوساطة مطيافية الامتصاص الذري وذلك باعداد منحنيات المعايرة (calibration curves) لسلسلة من المحاليل القياسية (1,3,5,7,10 ppm) لكل عنصر واستخدمت في ايجاد تراكيز ايونات الفلزات بالمحاليل.

استرجاع الايونات واعادة تنشيط البوليمر P5: تمت عملية تنشيط البوليمر بواسطة رج (0.1 غم) من البوليمر مع محاليل أيونات العناصر كل على حدة لمدة (24 ساعة) بعد ذلك تم ترشيح المحلول وقياس تركيز أيونات الفلز في المحلول بواسطة الامتصاص الذري اللهبي ومنها تم حساب سعة تحميل البوليمر (كمية الأيونات المرتبطة مع البوليمر) ، بعدها تم رج البوليمر نفسه بعد تجفيفه بالهواء على ورقة ترشيح مع (10ml) من (4M HCL) ، ومن معرفة سعة التحميل وحساب تركيز أيونات العنصر المستعاد من البوليمر يتم حساب النسبة المئوية للاسترجاع [6].

النتائج والمناقشة

تم تشخيص المركبات المحضرة بمختلف التقنيات الطيفية والتحاليل وكما يلي :

التحليل العنصري CHN

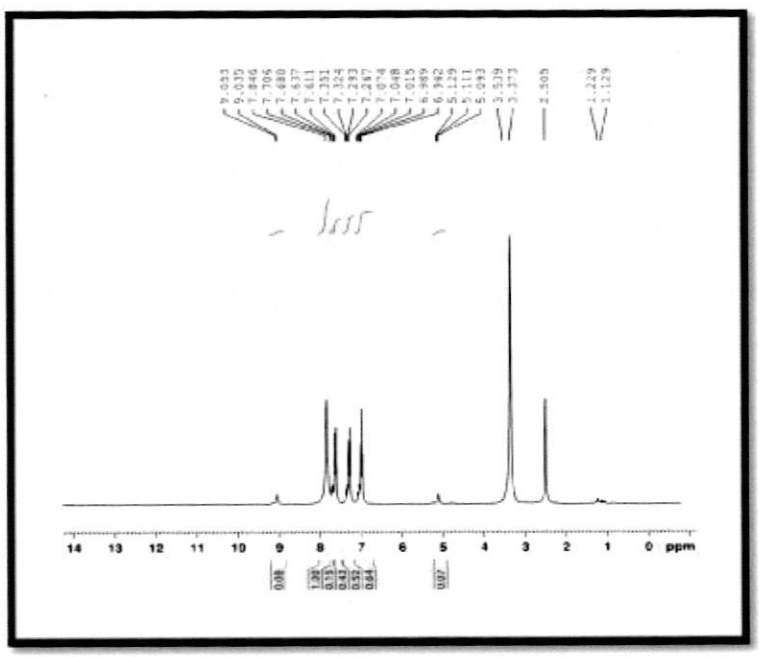
جدول (2) يبين قيم الـ (CHN)

No.	Found (calc) %			
	C	H	N	S
[A]	51.78 (51.70)	2.63 (2.51)	10.32 (10.05)	23.33 (22.98)
[B]	56.88 (56.62)	3.61 (3.62)	15.23 (15.24)	11.61 (11.61)
[C]	55.36 (54.85)	2.80 (2.66)	10.69 (10.66)	12.36 (12.19)

طيف الرنين النووي المغناطيسي H^1NMR

جدول(3) يبين قيم طيف الرنين النووي المغناطيسي (H^1NMR)

Code	δ ppm				
	Solvent	Ar-H	$-CH_3$	-N=CH	بروتونات الحلقة الخماسيه
[B]	3.37	6.96-7.84	3.53	9.03-9.05	5.09-5.12

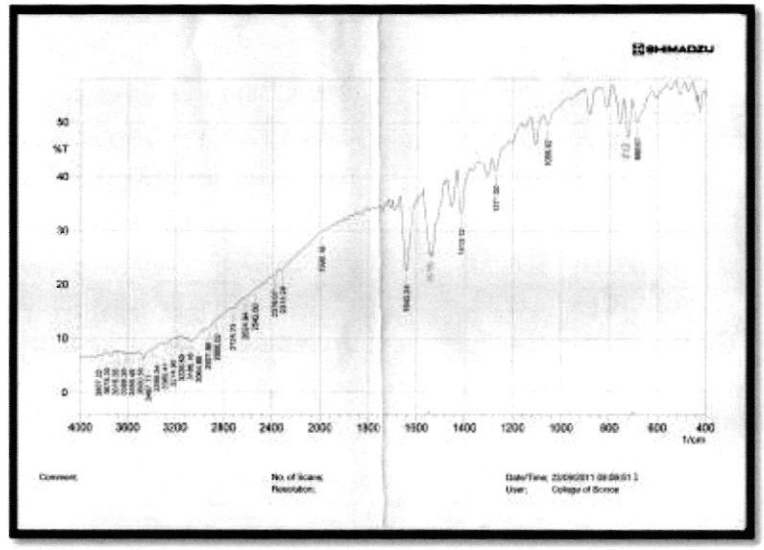


الشكل (1): يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [B]

طيف الاشعة تحت الحمراءIR

جدول (4) يبين مواقع أهم حزم الامتصاص لأطياف الأشعة تحت الحمراء العائدة لقواعد شف المحضرة

Code	IR ν $(cm)^{-1}$						
	C-H aromatic	C=C aromatic	C=N	C-N	C-Cl	C-S	C-O
A	3053 m	1541 s	1639 m	1305 m	712 m	682 m	…
B	3064 m	1540 m	1643 m	1271 w	728 m	686	…
C	3074 w	1539 w	1641 m	1305 m	757 w	730 w	1107w
E	3056 w	1541 s	1658 m	1201 m	…	…	…

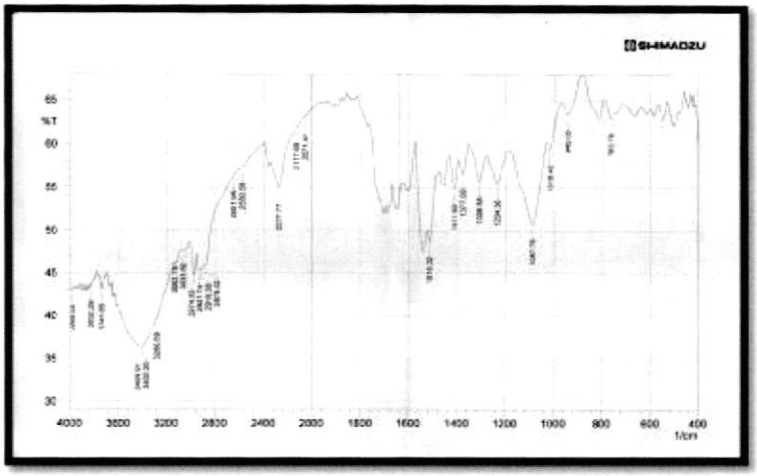


s=strong , m=medium , w=weak , b=broad

الشكل (2) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [B]

جدول (5) يبين مواقع أهم حزم الامتصاص لأطياف الأشعة تحت الحمراء العائدة للرغوات اليوريثانية المحضرة

رمز المركب	IR ν $(cm)^{-1}$							
	OH or NH	C-H aromatic	C-H aliphatic	aromatic	C=N	C-N	N=C=O	C=O
P1	3394 m	2974 w	2923 m	1407 m	1598 s	1232 w	2277 m	1708 m
P2	3409 m	3033 w	2927 w	1411 w	1514 m	1377 m	2277 m	1704 m
P3	3319 b	2972 w	2873 w	1407 m	1598 m	1232 w	2273 m	1704 m



s=strong , m=medium , w=weak , b=broad

الشكل(3) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمر P2

دراسة الكفاءة التحليلية للبوليمرات المحضرة :-

استخدمت طريقة الوجبة في دراسة الكفاءة التحليلية للبوليمرات P1,P2,P3 تجاه عدد من الأيونات التي تمت دراستها والتي تشمل(Mg^{2+},pb^{2+},Cu^{2+},Cr^{3+}, Ni^{2+},Co^{2+},Cd^{2+} ,Zn^{2+}) وتم تعيين تركيز الايونات في هذه المحاليل بتقنية مطيافية الامتصاص الذري اللهبي بعد رج (10 ml) من محلول الايون المدروس ذي التركيز (100ppm) عدا ايون الرصاص Pb^{2+} حيث كان تركيزه (200ppm) مع (0.1gm) من البوليمر ولمدة (24hr) ، وقد أبدت الأيونات(pb^{2+},Cu^{2+},Cr^{3+}, Ni^{2+},Co^{2+},Cd^{2+})استجابة كبيرة تجاه البوليمر ات لذلك درست الأيونات بالتفصيل. اما الايونات (pb^{2+},Cr^{3+}, Ni^{2+},Co^{2+}) فقد ابدت استجابة تجاه البوليمر P5 حيث كانت الايونات بتركيز (100ppm).

وتتشابه البوليمرات المحضرة في سلوكها تجاه الايونات المدروسة ويوضح الجدول ادناه عدد مليغرامات أيونات (Ni^{2+},Cr^{3+},Pb^{2+},Cu^{2+},Cd^{2+},Co^{2+}) المسحوبة من قبل (0.1g) من الراتنج [P2] كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة كمثال لبقية البوليمرات المدروسة.

جدول(6) يبين النتائج التحليلية للبوليمر P2

Ions	pH	Capacity mg/g resin Time(hr.)				
		0.25	1	3	6	24
Ni^{2+}	2	3.0	4.2	4.6	5.8	6.0
	4	4.2	4.6	5.6	6.7	7.0
	6	4.2	4.9	6.5	6.7	7.0
	8	4.6	4.9	6.5	7.4	7.4
Cr^{3+}	2	4.3	4.8	4.8	5.3	7.9
	4	5.3	6.4	7.4	7.9	8.4
Pb^{2+}	2	7.0	9.3	9.3	9.8	10.0
	4	8.5	9.5	11.8	14.0	16.3
	6	9.8	11.5	13.5	14.3	17.0
Cu^{2+}	2	0.8	0.8	0.9	1.6	2.3
	4	3.8	4.2	4.6	4.9	8.5
	6	4.0	5.6	5.7	8.7	9.0
Cd^{2+}	2	0.7	1.1	2.0	5.0	6.4
	4	3.4	3.7	4.5	5.7	6.5
	7	3.5	3.7	5.4	6.4	6.5
Co^{2+}	2	1.8	6.0	7.1	8.5	8.8
	4	4.3	8.4	8.4	8.8	9.0
	6	6.5	8.5	8.8	9.3	9.3

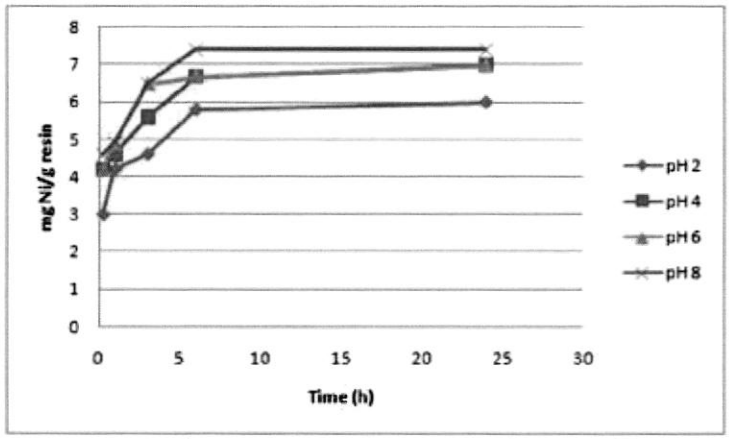
الاشكال (9,8,7,6,5,4) توضح السلوك اعلاه في كافة الازمان والدوال الحامضية المدروسة لكل ايون.

وقد كانت نتائج البوليمرات المدروسة الاخرى من حيث سعة التحميل كالآتي :

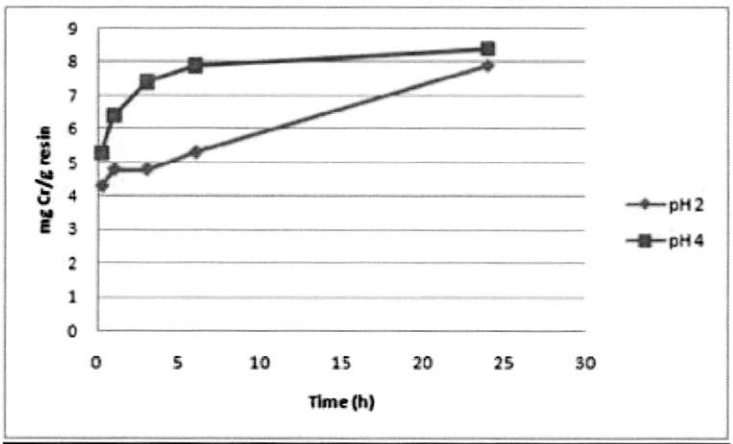
P1 Pb^{2+}> Cu^{2+},Co^{2+}>Cd^{2+}>Ni^{2+},Cr^{2+}

Ni^{2+}>Cd^{2+},Cr^{2+}>Cu^{2+}>Co^{2+}> Pb^{2+} P3

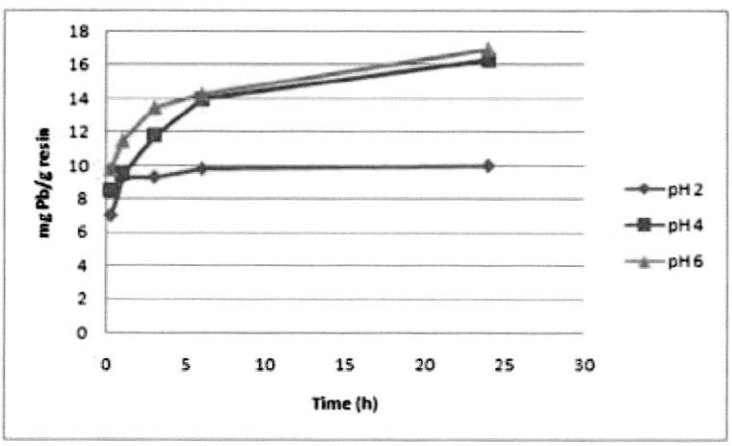
Ni^{2+}>Cr^{2+}> Co^{2+}> Pb^{2+} P5



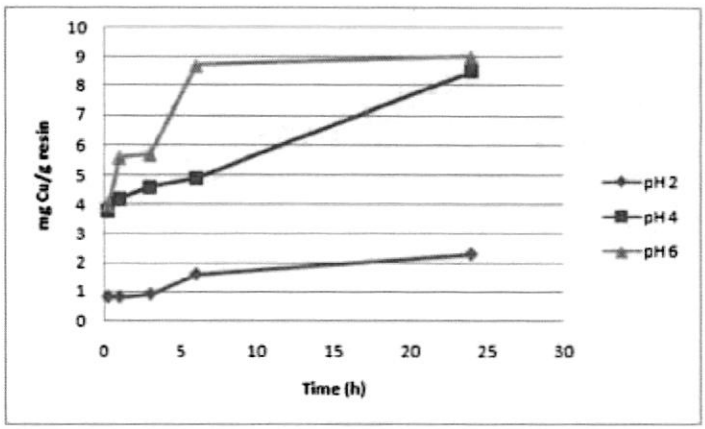
الشكل(4): عدد مليغرامات Ni^{2+} المسحوبة من قبل (0.1g) من الراتنج [P2] كدالة للزمن في مختلف الدوال الحامضية



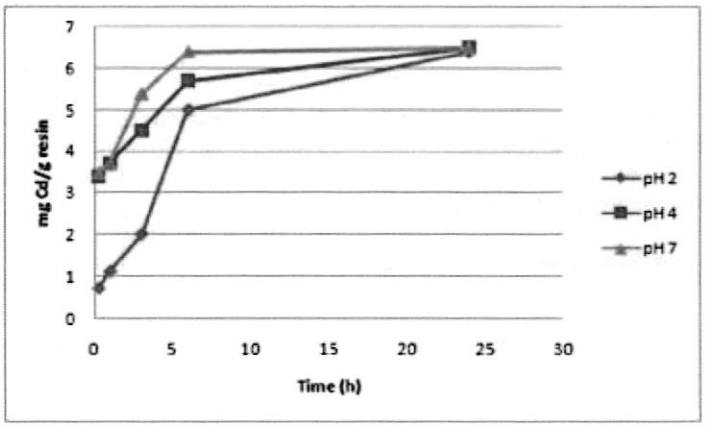
الشكل(5): عدد مليغرامات Cr^{3+} المسحوبة من قبل (0.1g) من الراتنج [P2] كدالة للزمن في مختلف الدوال الحامضية



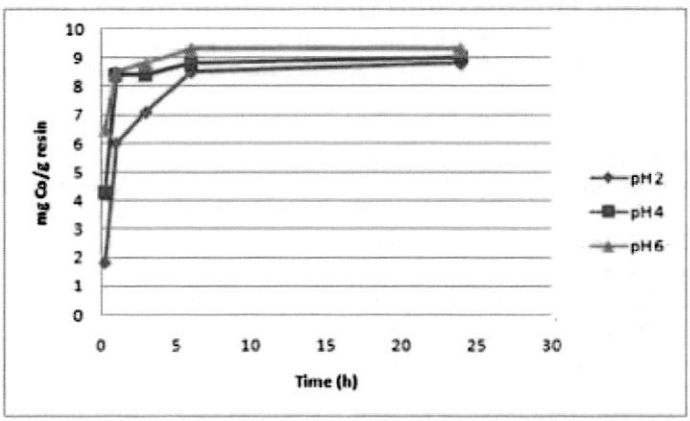
الشكل(6): عدد مليغرامات Pb^{2+} المسحوبة من قبل (0.1g) من الراتنج [P2] كدالة للزمن في مختلف الدوال الحامضية



الشكل(7): عدد مليغرامات Cu^{2+} المسحوبة من قبل (0.1g) من الراتنج [P2] كدالة للزمن في مختلف الدوال الحامضية



الشكل(8): عدد مليغرامات Cd^{2+} المسحوبة من قبل (0.1g) من الراتنج [P2] كدالة للزمن في مختلف الدوال الحامضية

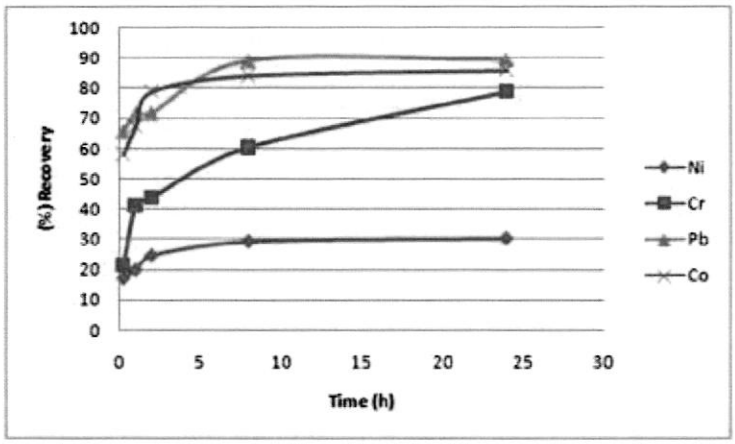


الشكل(9): عدد مليغرامات Co^{2+} المسحوبة من قبل (0.1g) من الراتنج [P2] كدالة للزمن في مختلف الدوال الحامضية

استرجاع الايونات واعادة تنشيط البوليمر المحمل: جربت دراسة اعادة التنشيط للراتنج P5حيث استخدم هذا الراتنج لوفرة كميته المحضرة ولكون الايونات التي استخلصها اقل من بقية البوليمرات لتسهيل دراسة الاسترجاع والاستعادة.

و الجدول (7) والشكل(10) يوضح نتائج الاستعادة باستخدام (4M HCl) كعامل شاطف

زمن المعاملة (ساعة)	نسبة الاسترجاع %			
	Ni^{2+}	Cr^{3+}	Pb^{2+}	Co^{2+}
0.25 hr	17.2	21.8	65.7	58.1
1 hr	20.0	41.6	71.2	67.4
2 hr	24.7	43.9	71.6	78.8
8 hr	29.3	60.6	89.1	84.0
24 hr	30.3	79.0	89.5	85.7



الشكل (10): نسبة استرجاع الايونات (Co^{2+},Cr^{2+},Ni^{2+},Pb^{2+}) من البوليمر (P4) في أزمان مختلفة

المصادر

1) A.Gupta and S. Rawat. Journal of current pharmaceutical Research; 3(1): 13-23 (2010).
2) P.P. Prabhul, S. Panda, and C.S. Shastry. International J. of chem.Tech.Research;3(1):185-191, Jan-Mar.2011.
3) P.N.Bahargava and K.A. Jose., Ind. J. Chem. Soc., 37,314-316,(1960).
4) B.Y. Junget. al., United Statepatent. Patent No. 5380735. Jan.10, (1995).
5) G. Trapani et.al. ,Eur. J. Med. Chem. 31,575-587, (1996).
6) TH. F. Al-Bayati, M.Sc Thesis, University of Tikreet , Iraq , 64, 67,(2008).

Synthesis and Charachterization of some benzothiozol imines and the study of their complex and their loading on PU foam

Dina Sa'adi Ahmed , Ali T.Al-samaraie
Chemistry Department , College of Science , Tikrit University , Tikrit , Iraq

Abstract

The synthesis of hetocyclic schiff bases was carried out.
In the first part of this work all the compounds were characterized by their Mp, IR, H^1NMR and Elemntal analysis CHN.
The compounds A,B,C were loaded on poly urethane foam with 5% of them to the foam so that chelating polymers P1,P2,P3 were prepared respectivly .
Polymer P5 was produced by loading 10% of compound E on poly urethane.
Acomplete analytical study for the prepared polymers regarding their loading capacity for different ions specially transition metal ions and heavy metals like Pb^{2+} and Cd^{2+} which are amajor source of pollution .
The study included two major factors i.e treatment time and pH and was conducted by batch study .
Polymers P1,P2 and P3 showed same behavior towards the studied ions , while polymer P5 showed the lowest this can be shown as :-
Loading capacity :

P5> P1 , P2 , P3

The highest loading capacity in all polymers was for Pb^{2+} ions, other ions were diffrent in their order acording to each polymer.
A study for the regeneration of loaded polymer P5 (as an example) was conducted using (4M) HCL.
The %recovery of Cr^{3+},Pb^{2+} and Co^{2+} was almost 90% or higher but Ni^{2+} was only 30% recovered.