

## تحضير وتشخيص قواعد مانخ المشتقة من البنزوتريازول

فريق صالح احمد<sup>1</sup> ، اياد سعدي حميد<sup>2</sup> ، خالد مطني محمد<sup>3</sup>

<sup>3,1</sup> قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة تكريت

<sup>1</sup> [fariqsalah@gmail.com](mailto:fariqsalah@gmail.com)

<sup>2</sup> قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة تكريت

<sup>2</sup> [ayadhamed@yahoo.com](mailto:ayadhamed@yahoo.com)

تاريخ قبول البحث: 2016/11/2

تاريخ استلام البحث: 2015/11/8

### المخلص

تضمن هذا البحث تحضير عدد من قواعد مانخ الجديدة من تفاعل مولات متكافئة من كل من البنزوتريازول والبارا-هيدروكسي بنزالديهايد و عدد من الامينات الاولية ويوجد الايثانول كمذيب. شخّصت المركبات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء و مطيافية الرنين النووي المغناطيسي وتم التأكد من سير واكتمال التفاعلات باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC.

الكلمات الدالة : قواعد مانخ، البنزوتريازول ، الرنين النووي المغناطيسي.

## Synthesis and Characterization of Mannich base Derivative from benzotriazole

*Fariq Salah Ahmed<sup>1</sup>, Ayad S. Hameed<sup>2</sup>, Khalid M. Mohammed<sup>3</sup>*

<sup>1,3</sup> Department of chemistry / college of Education for Pure Science / University of Tikrit

<sup>1</sup> [fariqsalah@gmail.com](mailto:fariqsalah@gmail.com)

<sup>2</sup> Department of chemistry / college of Science / University of Tikrit

<sup>2</sup> [ayadhamed@yahoo.com](mailto:ayadhamed@yahoo.com)

## ABSTRACT

*This study include prepared number of new Mannich bases derived from equivalent moles p-hydroxybenzaldehyde with equivalent moles from benzotriazole and primary amines in the ethanol as a solvent. The prepared Mannich bases were characterized by the infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance for proton and carbon-13 ( $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$ -{1H} NMR). And the completing of the reaction was checking by using TLC.*

**Keywords:** Mannich Bases, NMR, benzotriazole.

## 1. المقدمة (Introduction)

صنفت قواعد مانخ كمركبات مشهورة منذ وقت طويل ولا زال الاهتمام بهذه المركبات مستمر بسبب فعاليتها في الجوانب الدوائية وتطبيقاتها الصناعية كالبوليمرات المستخدمة في الطلاء والأكساء إضافة إلى تطبيقاتها في الحقول المختلفة [1-12]. وان مصطلح قاعدة مانخ يشمل جميع المركبات العضوية التي تحتوي على المجموعة الفعالة  $(\text{CH}_2\text{N})$ . ويعد العالم Caril Mannich هو اول من درس قواعد مانخ لذلك ارتبطت تسمية هذه القواعد بأسمه ومنذ ذلك الحين أصبحت قواعد مانخ من الموضوعات المهمة التي تستحق الدراسة والبحث حيث اهتم كل من العالمين ( Hellmann Optiz and Reichert) [2، 3]، لقواعد مانخ وتطبيقاتها في المجالات المختلفة ومن خلال هذه الدراسة توصلنا إلى إيجاد الطرق الكيميائية المختلفة لتحضيرها .

ان تفاعل مانخ هو تفاعل إضافة نيوكليوفيلية إلى مجموعة الكاربونيل ويتضمن الكلة الأمينات بواسطة مركب يحتوي على بروتون فعال ومجموعة كاربونيل بوجود امين أولي او ثانوي والامونيا أحياناً [4]، والنتائج هي  $\beta$ -amino carbonyl أو احد مشتقات Methyl amino وتدعى قواعد مانخ (Mannich bases) [4-6].

لقد درس الباحثان (Tramontini and Anglio) [13] تطبيقات قواعد مانخ في المجالات المختلفة وخالصة هذه الدراسة بانها هيئت طرائق مختلفة لتحضير مركبات وسطية يمكن إستخدامها في تحضير العديد من المركبات العضوية المهمة، ففي المجال الصناعي وبسبب الانتقائية والحساسية العاليتين لمعدقات قواعد مانخ تجاه الايونات المعدنية، حيث ثبتت قابليتها على إزالة المواد الصلبة السامة وخصوصاً تلك الملوثة للبيئة.

إن إحتواء هذه المركبات على مجموعة الـ (amide) والتي لها القدرة الكبيرة على تكوين المعقدات مع الايونات المعدنية وذلك من خلال الذرات الغير المتجانسة منها الاوكسجين والنيتروجين وغيرها التي تستطيع ان ترتبط مع الايونات الفلزية لتكوين معقدات مع قواعد مانخ. ومن التطبيقات الصناعية الاخرى هي البوليمرات المستخدمة في الطلاء والاكساء، ويمكن استخدامها ايضا في معالجة الفضلات الصناعية وبشكل خاص إزالة العناصر الثقيلة السامة لما لها من تأثيرات سمية على الكائنات الحية الحيوانية والنباتية ومن هذه العناصر الثقيلة السامة (الزئبق، الرصاص، النحاس، الكاديوم، الزنك)[14]. وفي عام (2004) تمكن عدد من الباحثين من تحضير بعض من قواعد مانخ من تكثيف المورفين والسيمي كاربازايد والبنزليدهايد واثبتت المركبات المحضرة فعاليتها بتكوين معقدات مع عناصر فلزية مختلفة [15]. وفي عام (2005) تمكن باحثون من تحضير العديد من قواعد مانخ من المركبات التي تحتوي على ذرات هيدروجين فعالة وذلك بمفاعلتها مع الامينات الثانوية الاروماتية والالديهيدات الاروماتية وعدت المركبات المحضرة مهمة بسبب تطبيقاتها الحيوية واهميتها الصنعاية الواسعة واستعملت كمركبات وسطية في كيمياء البوليمرات[16].

والهدف من هذا البحث تحضير عدد من قواعد مانخ من تفاعل مولات متكافئة من كلا من بارا-هيدروكسي بنزالديهيد و من البنزوترازول و وامين اولي مناسب وحسب المخطط ادناه. شخصلت المركبات المحضرة باستخدام مطيافية الاشعة تحت الحمراء وتم التأكد من سير واكتمال التفاعلات باستخدام الـ TLC.

## 2.المواد وطرائق العمل (Experimental)

### 1.2 الاجهزة والمواد المستخدمة

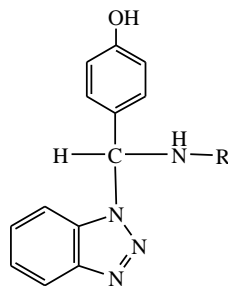
تم قياس درجة الانصهار باستخدام جهاز من النوع Electro thermal 9300 و الدالة الحامضية الـ pH باستخدام جهاز من نوع (Hanna) قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كركوك، اما اطيف الاشعة تحت الحمراء فقد تم تسجيلها باستخدام جهاز من Shimadzu FT-IR 8400S باستخدام اقراص KBr ويمدى (400-4000) سم<sup>-1</sup>، اما اطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون (<sup>1</sup>H.nmr and <sup>13</sup>C.nmr) فقد تم قياسها باستخدام جهاز من نوع (Burker(300 MHz باستخدام DMSO كمذيب وجرت القياسات في Mangdi medicinal and Chemical Center /Wuhan-Chain في مختبر الاجهزة- قسم الكيمياء- كلية التربية- جامعة صلاح الدين- اربيل. واستعملت كرموتوغرافيا الطبقة الرقيقة (Fluka) TLC ( صفائح سليكا جيل- G فلوروسينيت المنشطة بسمك 0.2 ملم) لتتبع سير التفاعلات وتدقيق نقاوة النواتج وكان التظهير باليود . واما المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث فقد استعملت مباشرة بدون اعادة البلورة، والمجهزة من الشركات (Aldrich ، Merck ، BDH ، Fluka).

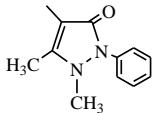

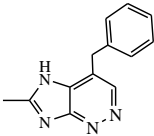
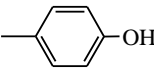
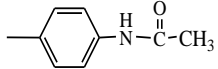
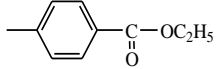
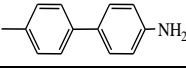
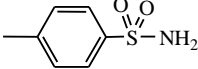
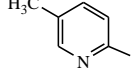
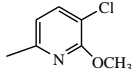
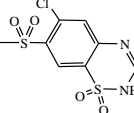
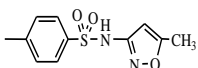
## 2.2 تحضير المركبات

### 1.2.2 طريقة تحضير عامة [17]

اذيب (0.01 مول، 1.19 غرام) من البنزوترايزول في اقل كمية من الايثانول ثم اضيف اليه (0.01 مول، 1.22 غرام) من باراهيدروكسي بنزالديهيد ووضعه المزيج في حمام ثلجي مع التحريك المستمر لساعة واحدة. ثم اضيف وبشكل قطرات الى المزيج المتفاعل (0.01 مول) من محلول بارد من احد الامينات الاولية المذابة في الايثانول ثم صعد مزيج التفاعل الناتج (6) ساعات بعدها بخر المذيب مخلفاً الراسب، غسل الراسب بكمية قليلة من الايثانول البارد واعيدت بلورته من مذيب مناسب الثوابت الفيزيائية مثبتة في الجدول [1].

### الجدول (1-1) الثوابت الفيزيائية لقواعد مانخ المحضرة (F<sub>12</sub> -F<sub>1</sub>)



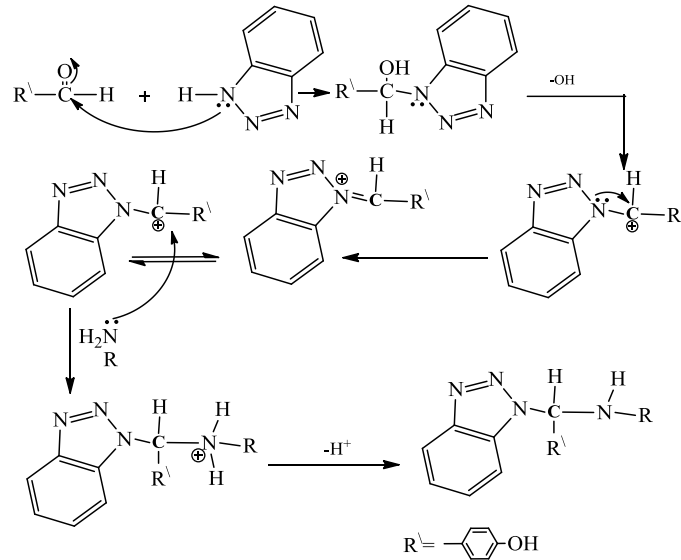
Comp. No.	R	Molecular formula	m.p °C	Yield %	Color	Recrst. solvent
F <sub>1</sub>		C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	174-178	64	Orange	Ethanol
F <sub>2</sub>		C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	152-154	30	Yellow	Ethanol
F <sub>3</sub>		C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub> O	200-202	55	Brown	Dioxane
F <sub>4</sub>		C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	176-178	90	Dark Brown	Ethanol
F <sub>5</sub>		C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	192-194	47	Colorless	Ethanol
F <sub>6</sub>		C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	204-206	60	Yellow	Ethanol
F <sub>7</sub>		C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136-138	46	Brown	Dioxane
F <sub>8</sub>		C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> S	216-218	75	Yellow	Ethanol
F <sub>9</sub>		C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	170-172	45	Yellow	Ethanol
F <sub>10</sub>		C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Cl	144-146	52	Yellow	Ethanol
F <sub>11</sub>		C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	190-192	70	Pink	Ethanol
F <sub>12</sub>		C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	143-145	48	Orange	Ethanol

### 3. النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

1.3 تحضير وتشخيص المركبات [F<sub>12</sub>-F<sub>1</sub>]

تم تحضير المركبات ( $F_1 - F_{12}$ ) بتكاتف البنزوتريازول مع باراهيدروكسي بنزالديهيد مع أمين اولي مناسب الى التفاعل

وباستخدام الايثانول المطلق كوسط للتفاعل وحسب الميكانيكية التالية:

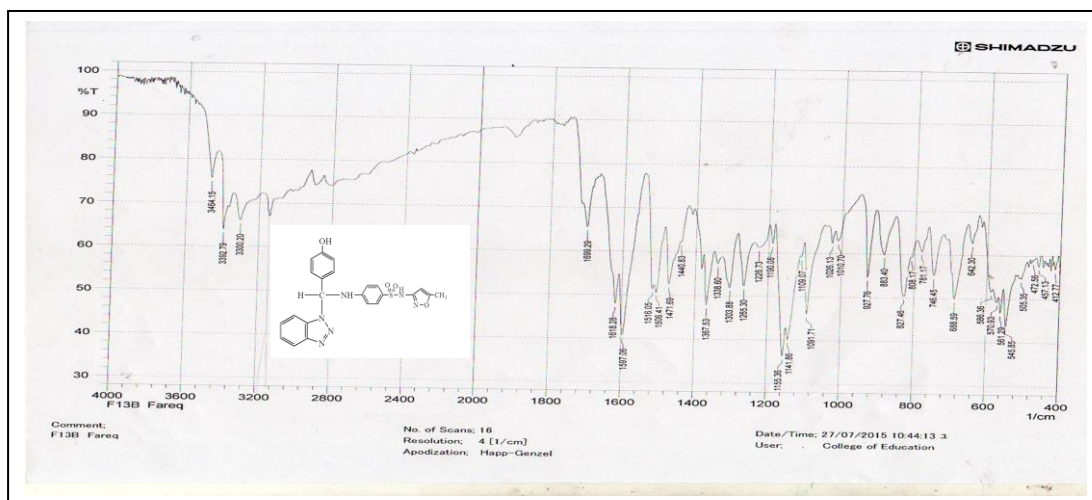


**المخطط (1) الميكانيكية المقترحة لتفاعل تحضير قواعد مانخ**

وقد تم التأكد من حصول التفاعل بمتابعة تغير الخصائص الفيزيائية من درجة الانصهار واللون فضلا مطيافية الاشعة تحت الحمراء (IR)، اذ اظهرت الاطياف حزمة مط مجموعة الـ (N-H) ضمن المدى (3300-3163) سم<sup>-1</sup> وحزمة امتصاص مط الأصرة (C-H) الاليفاتية ضمن المدى (2950-2800) سم<sup>-1</sup> ، فضلا عن ظهور حزمة مط الأصرة (=C-H) الأروماتية ضمن المدى (3089-3020) سم<sup>-1</sup>، كما أظهرت حزمة ضمن المدى (1022-927) سم<sup>-1</sup> اعزيت لتردد مط آصرة (C-O-C)، اما حزمة (C=C) الأروماتية فقد ظهرت ضمن المدى (1600-1577) سم<sup>-1</sup> ، كما أظهر الطيف حزمة (C-N) ضمن المدى (1274-1240) سم<sup>-1</sup> ، فضلا عن ظهور حزم أخرى تعود إلى معوضات الحلقة الأروماتية<sup>(18-19)</sup> ، **الجدول (2)** يبين بعض حزم الأشعة تحت الحمراء (IR) لقواعد مانخ المحضرة ( $F_1 - F_{12}$ ) **(انظر الشكل 1).**

**الجدول (1-2) حزم الاشعة تحت الحمراء بـ (سم<sup>-1</sup>) لقواعد مانخ ( $F_{12}-F_1$ )**

Comp. No.	R v (cm <sup>-1</sup> ) (KBr)						
	N-H	C-H <sub>Al</sub>	C-N	C-O-C	C-H <sub>Ar</sub>	C=C	Others
F <sub>1</sub>	3250	2918	1274	968	3089	1581	C=O 1654
F <sub>2</sub>	3180	2900	1261	1058	3030	1577	C=N 1604
F <sub>3</sub>	3200	2882	1257	1022	3040	1574	C=N 1640
F <sub>4</sub>	3163	2881	1257	1014	3070	1600	C=N 1620
F <sub>5</sub>	3210	2800	1241	1001	3021	1586	C=O amide 1640
F <sub>6</sub>	3250	2885	1271	985	3080	1580	C=O 1660
F <sub>7</sub>	3300	2900	1290	970	3050	1600	
F <sub>8</sub>	3240	2240	1265	1005	3020	1589	SO <sub>2</sub> (1505 asym-1338sym) NH <sub>2</sub> (3460 asym-3390)
F <sub>9</sub>	3300	2889	1240	979	3030	1581	C=N 1624
F <sub>10</sub>	3260	2882	1260	975	3020	1577	C=N 1602 C-Cl 750
F <sub>11</sub>	3280	2950	1255	980	3070	1577	SO <sub>2</sub> (1506 asym-1338sym) C-Cl 770
F <sub>12</sub>	3300	2900	1265	927	3000	1597	SO <sub>2</sub> (1505 asym-1338sym) C=N 1619



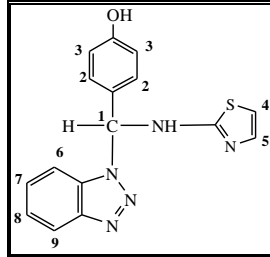
الشكل ( 1 ): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب F<sub>12</sub>

2.3 تشخيص قواعد مانخ بواسطة مطيافية الرنين النووي المغناطيسي

قيست أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (<sup>1</sup>H-NMR) لبعض المركبات المحضرة لدعم صحة التراكيب البنائية المتوقعة للمركبات المحضرة باستخدام مذيب (DMSO-d<sup>6</sup>)، وقد تم القياس الازاحات الكيميائية سكما (δ) القياسية ويعبر عنها بوحدة (ppm). وقد كانت النتائج كما هو مبين أدناه :

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب F<sub>2B</sub> والمقاس في مذيب DMSO-d<sup>6</sup> والموضح في الشكل (2)

الاشارات الاتية:

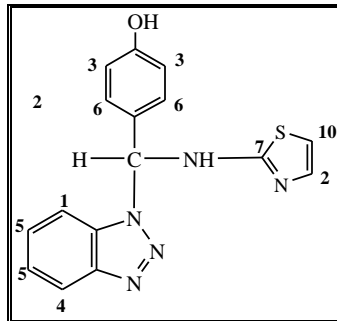


أ- ظهرت بروتونات مجموعة (CH) عند الموقع (5.54)ppm كإشارة احادية .

ب- ظهرت بروتونات حلقة الفينيل والثيازول ضمن المدى (6.91-8.85)ppm كإشارة متعددة .

ت- ظهرت بروتون (NH) وكذلك (OH) عند الموقع (6.54ppm) و (6.74ppm) على التوالي كإشارة احادية .

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون -13 للمركب F<sub>2</sub> الاشارات الاتية



أ- ظهرت ذرة كربون مجموعة CH عند الموقع (82.03ppm) .



ب- ظهرت ذرة كاربون C1 عند الموقع  $\delta(107.04\text{ppm})$  .

ت- ظهرت ذرة كاربون C2 عند الموقع  $\delta(115.56\text{ppm})$  . و ذرة كاربون 4C عند الموقع  $\delta(125.58\text{ppm})$  و ذرة

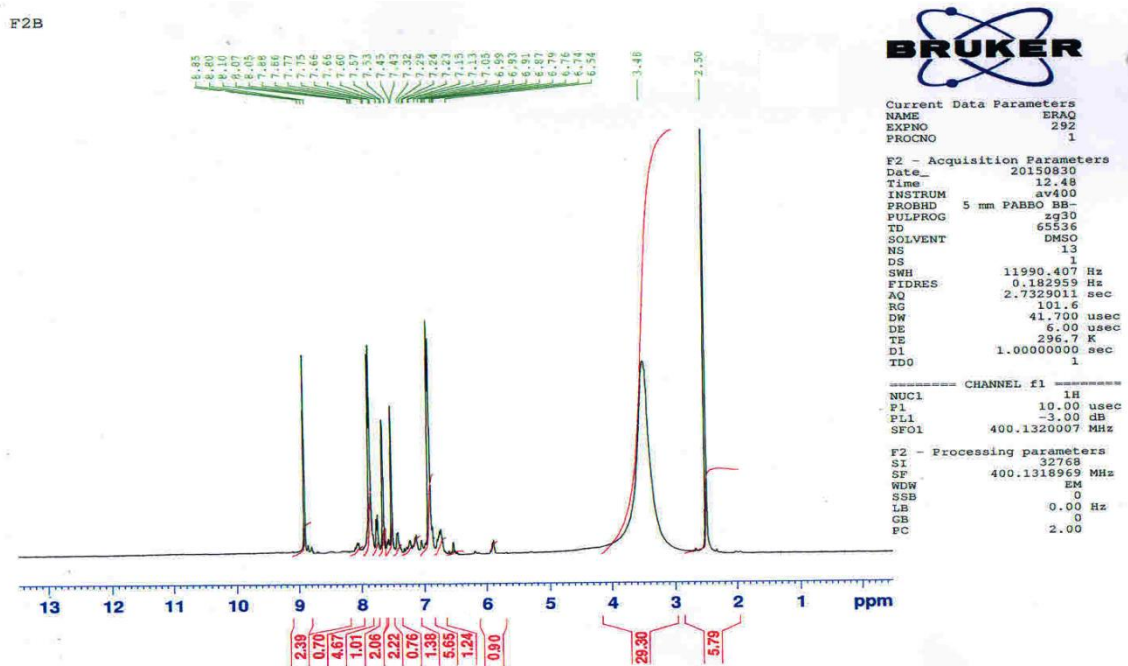
كاربون C6 عند الموقع  $\delta(128.11\text{ppm})$ .

ث- ظهرت ذرة كاربون C3 عند الموقع  $\delta(131.55\text{ppm})$  .

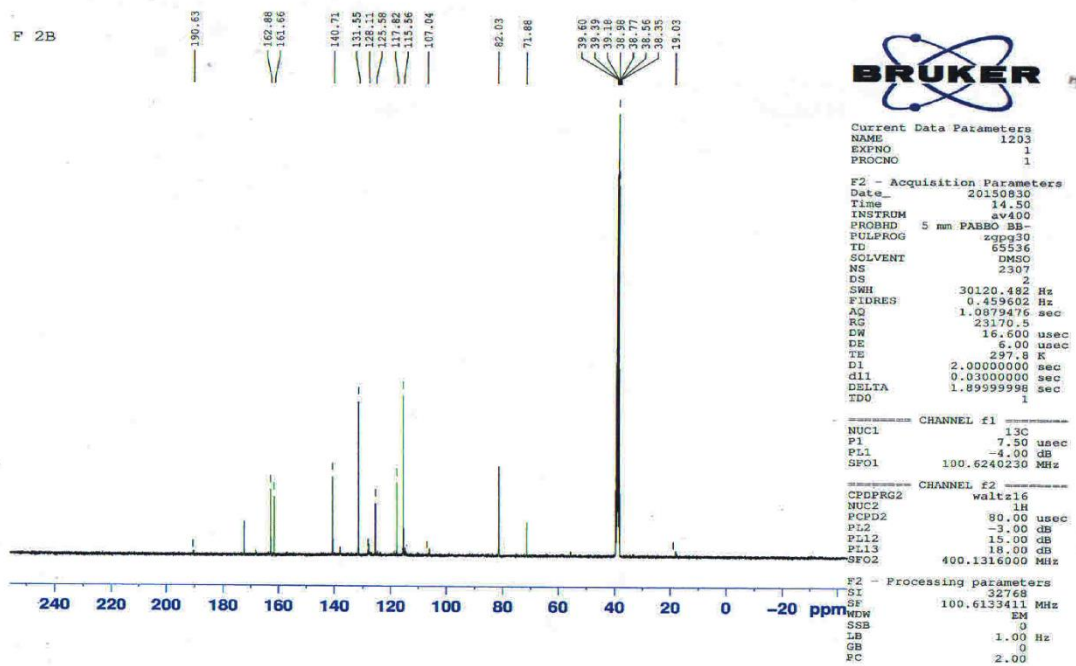
ج- ظهرت ذرة كاربون C10 عند الموقع  $\delta(138.50\text{ppm})$  .

ح- اما ذرات الكاربون C5 و C7 فقد ظهرت عند الموقعين  $\delta(140.71\text{ppm})$  و  $\delta(162.88\text{ppm})$  على التوالي.

خ- ظهرت ذرة كاربون (C-OH) عند  $\delta(161.06\text{ppm})$  .



الشكل ( 2 ) : طيف البروتون  $^1\text{H}$  NMR للمركب F<sub>2</sub>



الشكل ( 3 ) : طيف البروتون  $^{13}\text{C}$  NMR للمركب  $\text{F}_2$

#### 4. المصادر (References)

- [1] M. Nagham, J. Al-Jamali, Kerbala , Un. (2013),Vol. 11, No. 2, Sc..
- [2] B. Richart, Der Mannich Peakion , (1959) Springer, verlage Bwelin.
- [3] H. Hellmann (1960).*optiz*, **Chem.** weinheim , Germang.
- [4] R. O. C. Norman, (1986)"*Principles of Organic synthesis*", Methuen and Co. TD. London, P. 272.,
- [5] Jerry March, Page 1294 "*addation to carbon, hetero-Muttible bonds*."
- [6] G. Wenzel and P. Laionde (2003),*Sun, Lett.*, 12, PP.1919-1922.,
- [7] R. Morrison, and F. Boyd, **Organic Chem.**, Part. Chep 19, Page. 628, 629, 632.
- [8] H. Khuthier, and M. A. sheat, (1989), **J. F. Prakt, chemie**, 2, 187.,
- [9] N. K. Vishnoi, (1982)."*advanced Practical Organic Chemistry*" Vikas Publishing House PVILTD, 364.
- [10] P. Mitra, and A. S. Mitra, **J. Indian, Chem. Soc.**, (1981); 58(7):695 Chem. Asbt. 95: 132743, (1982).



- [11] F. Collino, and S. Volpe, (1982).*Boll. Chim. Farm.*, 121(4): 167, (1982); *Chem. Abs.* 97: 162889.
- [12] M.Kumar, A.Verma, K. Saxena, and A. K. Shan, and K. Shanleer, (1989) *J. Indain, Chem. Sect. B.* 278(1988); 3(301): *Chem. Abst.* 111,.
- [13] M. Tramontini and L. Anglio Lini (1994)"*Mannich bases Chem. and uses*", CRC Press, Boca Raton PP. 17-20,.
- [14] B. J. Alloway, and D. C. Agres, (1997)"*Chemical Principles of Environmental Pollution*" Published by Blackle Academic and Professional, 2<sup>nd</sup> ed.
- [15] N., Sesthaq and C. Thangaraja, (2004) *J. Chem. Sci.*, Vol. 116, No., PP.209-213, July.
- [16] S. L. Vasoya, P. T. Chovtiad, H. Purohit and H. S. Joshi, (2005).*J. Serb. Chem.*, 70(10): 1163-1167.
- [17] F. D. Khalid, (2007), *Ph. D. Thesis*, University of Tikrit.
- [18] R. M. Silversten, (1988) "Spectrometric identification of Organics compounds" Fracis X. Webster, David J. Kiemle. Un. Of New York.
- [19] J. W. Dhore, G. B. Dette, S. P. Waghl, G. D. Thorat, (2011), *Archires of Applied Science Research*, 3(1): 407-414,.