P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2011 ,(5), (3) :88-96

(JUAPS) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

تحضير وبلمرة عدد من الايميدات الجديدة الحاوية على مجاميع الازو لمركبات السلفا

نبيل جمال عائد

جامعة تكريت / كلية التربية

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2011/4/18
تاريخ القبول: 2011/12/29
تاريخ النشر: 14/ 6 /2012

DOI: 10.37652/juaps.2011.44287

الكلمات المفتاحية:

تحضير ،
بلمرة ،
الايميدات ،
مجاميع الازو ،
مركبات السلفا.

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير أربعة ايميدات وذلك من سحب جزيئه ماء من أحماض ألاميك المقابلة باستخدام مزيج من خلات الصوديوم اللامائية–انهيدريد ألخليك كعامل ساحب للماء جرى بعدها إضافة مجاميع ازو لمركبات السلفا إلى الايميدات المحضرة فتم الحصول على (16) مركب جديد, أجريت بعدها عملية البلمرة الذاتية على جميع المونوميرات الجديدة المحضرة بطريقة الجذور الحرة وذلك باستخدام البادئ AIBN فتم الحصول على (16) بوليمر مقابل جديد تم قياس اطياف (R)، درجة الانصهار والتليين واللزوجة للبوليمرات المحضرة.

المقدمة

تلعب الايميدات , ومركبات السلفا , ومركبات الازو أدوارا مهمة في الكيمياء العضوية التطبيقية والصناعية والدوائية, ولهذا فقد تم اختيار أربعة ايميدات كانت قد حضرت وشخصت بشكل جديد وهي N– فنيل ماليئماید, N–فنيل ستراكونئيماید, N– فنيل ايتاكونائيماید, N–فنيل–2–كلورمالئيماید, كما اختيرت أربعة عقاقير تعود للسلفا اماید وهي سلفا بيريدين وسلفا ديازين, وسلفاثيازول وسلفا استياماید تم تحضير مركبات ازو منها وربطها الايميدات, فهي بالإضافة إلى كونها مركبات حاملة للون, فقد أصبح فيها التبادل أطول, كما أنها تحتوي على مواد معمقة للون مثل CL , S , O ... بعد ذلك أجريت عملية البلمرة عليها بطريقة الجذور الحرة فتم الحصول على بوليمرات تراوحت لزوجتها الجوهرية بين 0.66 – 0.99.

الجزء العملي

طريقة تحضير ألأيمايدات

اتبعت الطريقة القديمة المعروفة في الأدبيات في التحضير مع بعض التحويرات:– حيث تحضر فيها الايميدات بخطوتين:–

الخطوة الاولى: تحضير احماض الآميك:

في دروق دائري القعر سعة 250 مل اذيب (0.98 غم، 0.01 مول) من Maleic anhydride او (1.12 غم ، 0.01 مول) من Citracon anhydride او Itacon anhydride او (1.325 غم، 0.01 مول) من 2– كلورماليئيك انهايدراید في 100 مل من البنزين او مثيل اثيل كيتون او الدايوكسان ويضاف من قمع فصل مثبت على الدورق الذي يحتوي (0.93 غم ، 0.01 مول) من الانالين المذاب في 50 مل من البنزين وبشكل قطرة فقطرة مع الرج المستمر عن طريق خلاط مغناطيسي وفس درجة حرارة الغرفة ، استغرقت عملية الاضافة 20 دقيقة ثم يستمر بالرج لمدة ساعة اخرى فلوحظ ترسب مادة بيضاء من احماض الآميك. نقيت باذابتها ب 5% من بيكاربونات الصوديوم واعادة ترسيبها باستخدام حامض الهايدروكلوريك المخفف.

الخطوة الثانية: تحضير المالئيمايدات او الستراكونئيماید او الايتانكونئيماید او2– كلورومالئيماید في دروق دائري القعر سعة 250مل يوضع 0.01 مول من اي من حامض الماليئاميك او الستراكونئاميك او الايتاكونئاميك او 2– كلورومالئيماميك يضاف اليه 25 مل من انهيدريد الخليك اللا مائي و 0.82 غم (0.01 مول) من خلات الصوديوم اللا مائية على حمام مائي لمدة ساعة ونصف مع التحريك المستمر. برد المزيج الى درجة حرارة الغرفة ثم سكب المزيج في اناء

* Corresponding author at: Tikrit University / College of Education, Iraq;
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5859-6212 .Mobil:777777
E-mail address:

يحتوي على الماء البارد مع قليل من الثلج المجروش واستمر بالتحريك الشديد لمدة ساعة ونصف لوحظ من خلالها تكوين راسب ابيض. رشح الراسب وغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم جفف الراسب واعيدت بلورته في مزيج 1 : 1 بنزين – ايثانول وكانت درجات الانصهار وطيف IR مطابق تماماً لما هو معروف في الأدبيات(3–6) وهي:1- N– فنيل ماليئمايد(3) –2– N – فنيل ستراكونئيمايد(4) 3 – N–فنيل ايتاكونئيمايد(5),– 4 – N– فنيل– 2– كلورمالئيمايد(6).

تحضير مشتقات الآزوسلفاأيمايدات

تحضير مشتقات ملح الدايازونيوم

الطريقة العامة : الديازة

يذاب 0.01 مول من مشتق ألامين الأولي الاروماتي (لمركبات السلفامايد) في 10 مل من حامض الهيدروكلوريك المركز و 10 مل من الماء البارد في بيكر صغير ويوضع المحلول في حمام ثلجي يضاف إليه تدريجيا (0.01 مول) منمحلول نتريت الصوديوم ويترك المزيج تحت التحريك والتبريد لحين خطوة الازدواج0

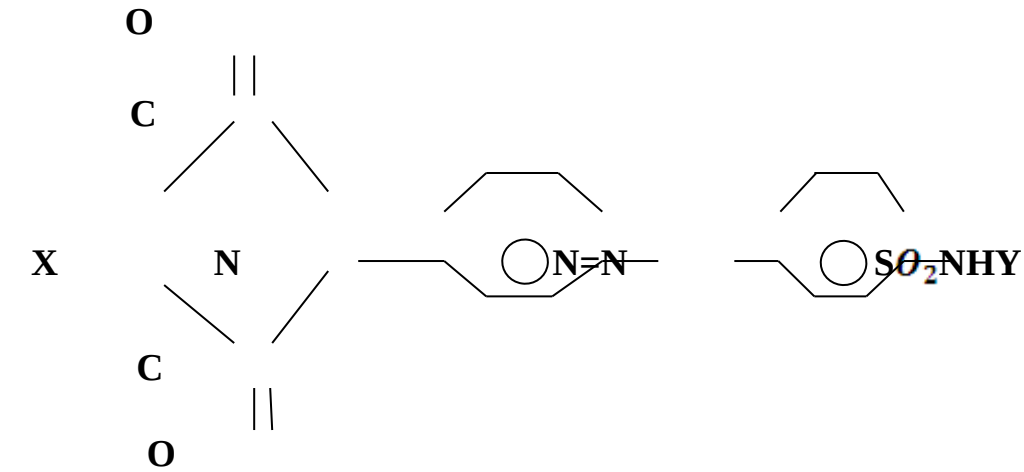
عمليه ازدواج ملح الدايازونيوم ومشتق الماليئيمايد :

يذاب (0.01 مول) من الماليئيمايد في 25 من محلول 10 % هيدروكسيد الصوديوم ويبرد المحلول في حمام ثلجي إلى درجة 5 مئوية مع التحريك ويضاف إليه 0.01 مول من محلول الدايازونيوم بصورة تدريجية, يترك المزيج مع التحريك لمدة 20 دقيقة أضافية , حيث يترسب المشتق المقابل0 يرشح الراسب ويخفف بالماء تحت ضغط مخلخل والجدول(1) يوضح بعض الصفات الفيزيائية لأصباغ الايميدات.

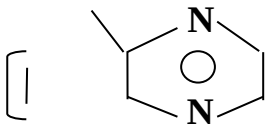
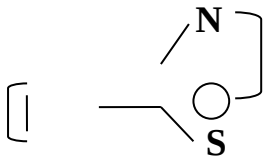
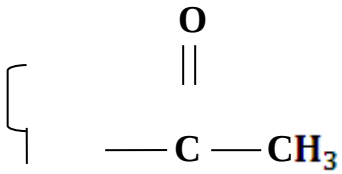
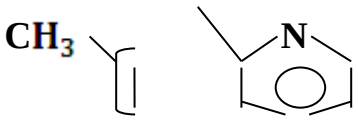
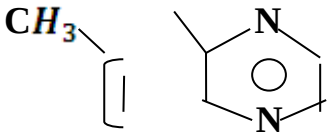
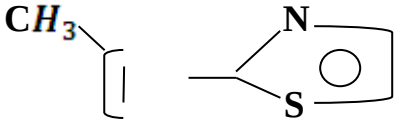
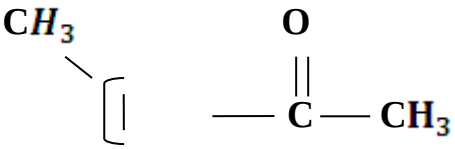
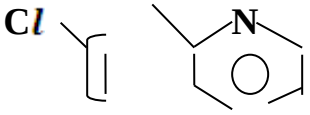
بلمرة مشتقات الازو سلفا ايمايدات :

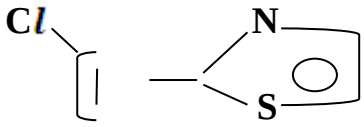
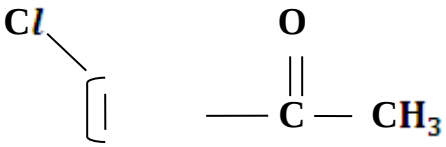
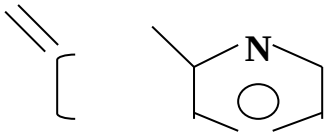
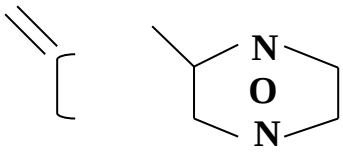
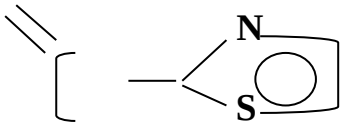
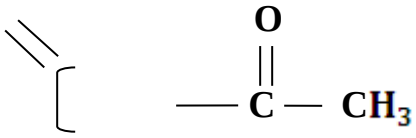
تمت البلمرة بطريقة كيوبون المعروفة في الادبيات في قنينة زجاجية معتمة ذات غطاء محكم يذاب 1غم من مشتق الازو سلفات ايميدات يذاب في 50 مل من الدايوكسان, ثم يضاف إليه 0.02 غم من البادئ AIBN تفرغ القنينة من الهواء بإمرار تيار مستمر من غاز النتروجين الجاف لمدة دقيقتين, تغلق بعدها القنينة بأحكام وتوضع في حمام زيتي ولمدة ساعتين فيلاحظ تكون راسب, يرشح الراسب , ولمزيد من الترسيب يسكب الراشح المتبقي في 100 مل من الايثانول المبرد مع التحريك فيترسب البوليمر يرشح ويغسل بالكحول عدة مرات يجفف ويوزن والجدول رقم (2) يوضح أهم الصفات الفيزياوية

جدول رقم (1) يوضح النسبة المئوية للمنتوج , وألوان , ودرجات انصهار لمشتقات N- فنيل أيميد بارا ازو سلفا الجديدة

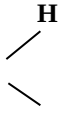


Code ≠	(X)	Y	% Yield	Color	m. pc°
1		N	67	جوزي	154-155

2		63	قهوائي	184-185
3		50	اصفر غامق	197-198
4		57	شوندري	134-135
5		61	جوزي	163-165
6		56	قهوائي	179-180
7		59	اصفر غامق	189-191
8		55	جوزي	148-149
9		55	جوزي غامق	170-171
10		60	قهوائي	174-175

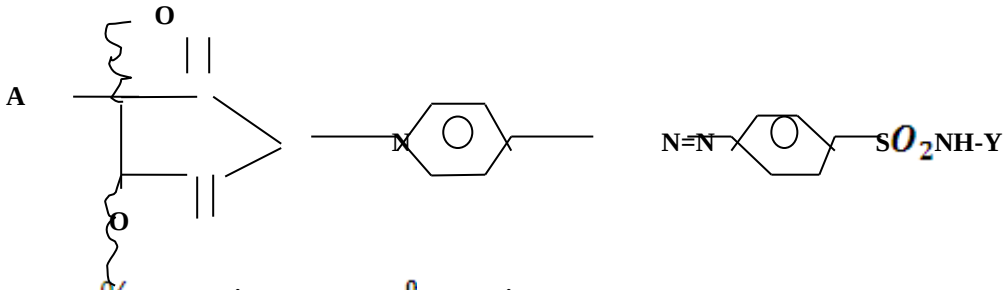
11		56	اصفر غامق	180-181
12		63	جوزي	193-195
13		58	جوزي عميق	122-123
14		57	قهوائي	129
15		51	اصفر داكن	127-128
16		53	شوندري داكن	126-127

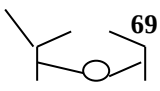
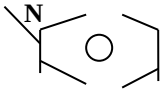
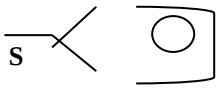
جدول رقم (2) يمثل طيف IR (سم)$^{-1}$ في قرص KBr لمشتقات N- فنيل أيميد بارا أزو سلفا الجديدة

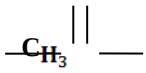
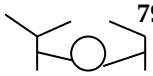
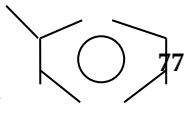
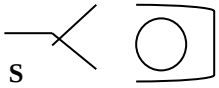
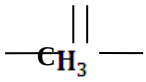
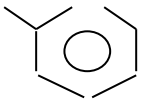
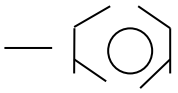
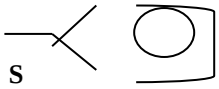
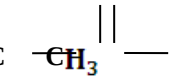
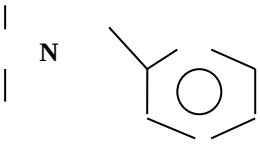
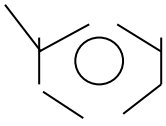
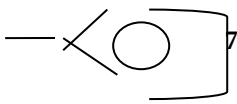
Code ‡	υNH	υC— H a1ky1	υC = 0 asy.imide	υC = C aromatic	υN=N	υ SO_2 —N asy.	υC=N Y	υC=S  υC—N
			sym. υC = 0 sy.imide (sharp)	υC = C olefenic				
1	3300	(shoulder)	1785 1725	1600,1595 1620	1475	1335 1163	1571 1184	
2	3280		1782 1715	1595,1585 1625	1468	1330 1162	1570 1168	

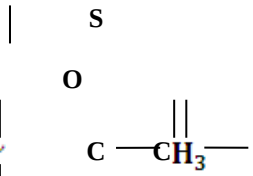
3	3275		1775 1720	1600,1595 1625	1470 1165	1335 1170	1560	1200	
4	3275		1779 1720	1590.1579 1625	1473 1165	1335 1173	1581		
5	3264	2965	1780 1725	1600,1595 1628		1480 1168	1365 1173	1577	
6	3282	2953	1785 1725	1598,1591 1622			1351 1166	1573 1180	
7	3277	2967	1785 1725	1595,1585 1630	1475	1370 1165	1575 1176	1195	
8	3281	2965	1783 1723	1600,1595 1625	1471	1368 1168	1580 1178		
9	3275		1775 1724	1600,1595 1621	1475	1370 1167	1582 1172		
10	3277		1780 1725	1600,1590 1621	1471	1370 1167	1582 1172		
11	3275		1785 1725	1595,1550 1621	1471	1347 1169	1575 1178	1193	
12	3281		1785 1725	1595,1575 1623	1475	1349 1168	1575 1175		
13	3276		1784 1725	1595,1565 1621	1470	1350 1170	1575 1179		
14	3285		1775 1720	1595,1565 1620	1477	1371 1171	1573 1180		
15	3293		1784 1724	1595,1568 1620	1456 1463	1367 1168	1577 1180	1195	
16	3290		1779 1725	1598,1570 1622	1470	1370 1170	1575 1184		

جدول (3) يمثل النسبة المئوية للتحول ,ودرجات التليين واللزوجة الجوهرية لبولي N – ايمايد – بارا ازو سلفا الجديدة



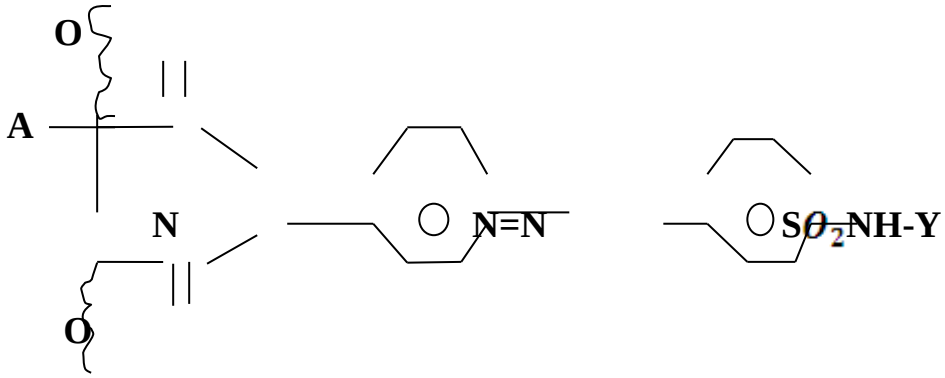
Code ǂ	A -	Y -	% conversion	s.pc ⁰	ŋint dL/ g
17	H-		69	264-270	0.99
18	H-		73	273-278	0.87
19	H-		65	280-286	0.93

20	H-	C 	67	250-255	0.88
21	H-	N 	79	241-247	0.78
22	CH_3 -	N  N	77	289-293	0.77
23	CH_3 -	N  S	71	295-300	0.72
24	CH_3 -	O 	70	310-320	0.75
25	Cl -	N 	70	> 350	0.84
26	Cl -	N  N	66	> 350	0.80
27	Cl -	N  S	69	> 350	0.81
28	Cl -	O 	77	> 350	0.83
29	$\sim CH_2$ - C ~	 N	73	260-266	0.81
30	$\sim CH_2$ - C ~	N  N	71	277-284	0.69
31	$\sim CH_2$ - C ~	N 	74	269-273	0.66



32 | 70 | 265-269 | 0.68

جدول (4) يمثل امتصاص IR (سم)$^{-1}$ في قرص KBr لبولي N- فنيل أيميد بار ازو سلفا الجديدة

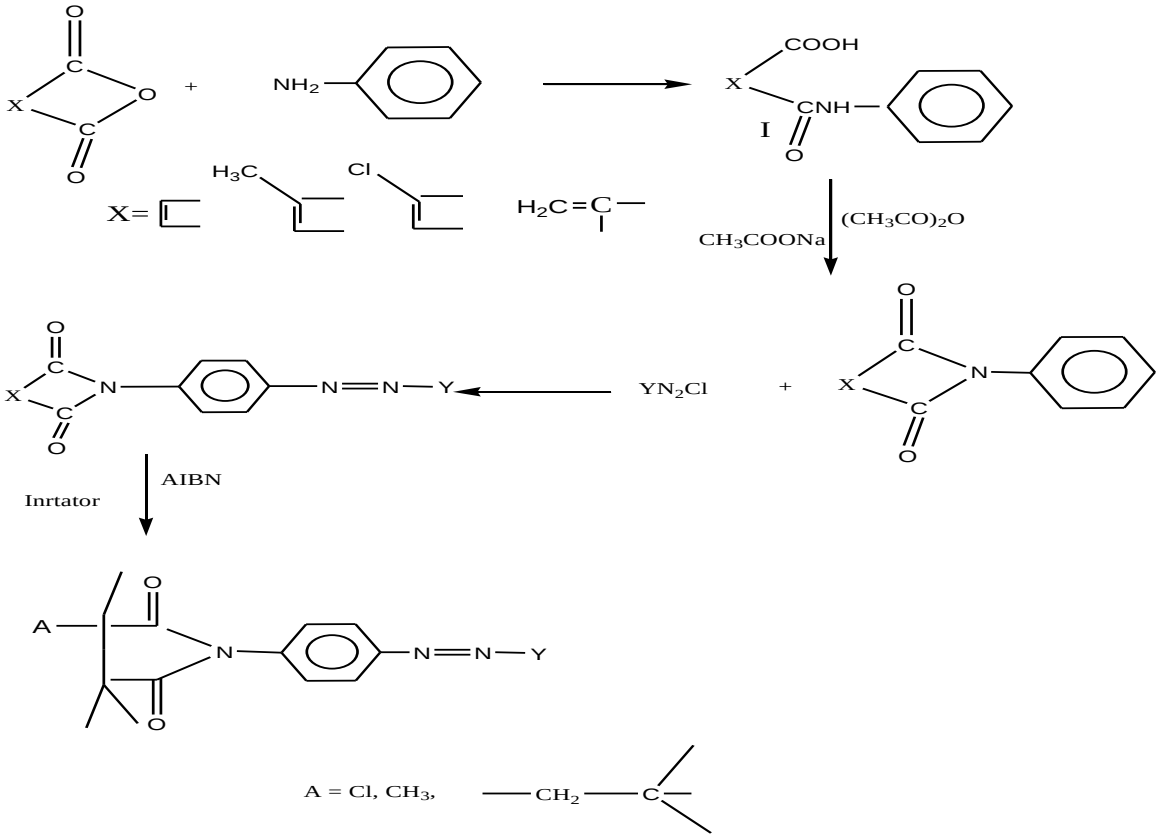


Code ‡	υNH	υC− H a1ky1	υ C = 0 imide (sharp)	υC = C aromatic	υN=N	υSO_2 −N	υC=N Y	υC−N H	υC=S	υC-Cl
17	3340	2890	1725	1600,1595	1472	1337 1160	1575 1180			
18	3310	2888	1721	1597,1550	1469	1333 1162	1572 1180			
19	3321	2889	1725	1600,1590	1463	1300 1168	1580 1182		1200	
20	3333	2890	1725,1700	1595,1550	1483	1336 1169	1580 1175			
21	3341	2993,2890	1723	1600,1591	1480 1170	1340 1185	1575			
22	3340	2995,2888	1723	1600,1550	1475	1348 1168	1570 1173			
23	3316	2997,2900	1725	1595,1585	1471	1350 1575 1163	1202 1180			
24	3328	2998,2895	1722, 1695	1600,1590	1468	1337 1168	1567 1173			
25	3335	2889	1723	1600,1595	1466	1340 1165	1570 1175			690
26	3347	2890	1725	1600,1550	1464	1344 1168	1580 1180			685
27	3340	2893	1723	1596,1555	1470	1341 1165	1575 1178		1198	675
28	3336	2891	1724	1600,1550	1466	1340 1167	1580 1175		680	
29	3348	2915,2891	1724,1695	1595,1550	1471	1339 1168	1575 1178			
30	3351	2920,2910	1725	1590,1555	1468	1341 1167	1579 1177			
31	3344	2918,2930	1725	1600,1550	1467	1339	1580		1200	

						1166	1175
		2998					
32	3339	2920,2400	1723.1695	1595,1550	1470	1340	1581
						1170	1175

المناقشة

حضرت الايميدات أولا وذلك من سحب جزيئه ماء من أحماض ألاميك I باستخدام مزيج من حامض ألخليك اللامائي- خلات الصوديوم وبمنتوج جيد . وفي الخطوة الثانية تم تحضير أملاح الدايازونيوم وذلك من تفاعل نتريت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك في درجات حرارية منخفضة.



مخطط (1) يمثل خطوات التفاعل وصولا الى البوليمر

استخدم ملح الديازونيوم الحاوي على مركبات السلفا المحضر أنيا للارتباط مع الايميدات في محيط قاعدي فتم الحصول على أصباغ الازو في الموقع بارا فنيل أيماید وحسب الميكانيكية الموضحة في المخطط (1) وتراوحت نسبة المنتوج المئوية بين (50, 67)%, كما كانت ألوانها زاهية تراوحت بين اللون الأصفر والجوزي والقهوائي والشوندري, تم التأكد من الصيغة التركيبية عن طريق طيف الأشعة تحت الحمراء حيث اظهر امتصاصات لمجاميع N-H بين (3264-3290)-1 سم ولمجاميع C-H الاليفاتية (2953-2965)-1 سم كماظهرت قمتان مطيتان لمجموعة الكاربونيل الايميدية أحداهما تعود إلى النمط اللاتناظري (1775- 1785) وتكون عادة كتفية ضعيفة أما الأخرى والتي تعود إلى المط التناظري فكانت حادة (1715-1725)-1 سم كما اظهر الطيف امتصاصات لمجموعة الازو المحضرة عند (1456 -1480)-1سم.

ولمجموعة N- SO_2 عند $\left(\frac{1171-1162}{1370-1330}\right)^{-1}$ سم إضافة إلى امتصاصات أخرى تعود إلى المجاميع الاروماتية والفاينيلية وغيرها تجدها مثبتة في الجدول (2). بعد هذا كله تم أجراء البلمرة الذاتية لجميع المونوميرات الحاوية على مجاميع الايميد- الازو- السلفا بطريقة الجذور الحرة وفي جو من النيتروجين وفي حمام زيتي فتم الحصول على بوليمرات حيث لوحظ اختفاء الاواصر المزدوجة التي كانت تظهر في المونوميرات من 1620 سم -1 – 1630 سم -1

وبنسبة تحول تراوحت بين المتوسط إلى الجيد وبدرجات تليين تراوحت بين (240 إلى أكثر من 350 مئوية), كما درست لزوجتها الجوهرية باستخدام جهاز كانون–فينسك وفي مذيب من DMSO فكانت هذه البوليمرات ذات لزوجة تراوحت بين (0.66–0.99). لاتذوب في غالبية المذيبات العضوية كالأسيتون, والسايكلو هكسان, الكحول ألمثيلي, الاثيلي, البروبيلي, والايثرات وثنائي كلوريد المثيلين, لكنها انتفخت قليلا في البنزين الساخن, وتذوب بصورة جزئية في DMF , DMS لكنها تصبح جيدة عند تسخينها, وتذوب جميع البوليمرات في ثنائي مثيل سلفوكسايد DMSO على البارد والساخن أن عدم ذوبانها في أكثر المذيبات العضوية ربما يقود إلى الاستنتاج الذي مفاده بان شيئا من الترابط العرضي او الجانبي قد حصل فيها.

المصادر

1-H. Sano, T. Noguchi , A .Tanatani , H . Miyachi and Y.Hashimoto ; chemical and pharm.Bulletin vol .52 , No 8 1021 (2004) .

2- M .P. Cava , A . A. Deana , K . Muth. and M.J . Mitchell , (1961) " organic synthesis" , 41, 93.

3- T.M. Pyriadi and K. S. Hadi , (1987) Synthesis of some new N – substituted maleisoimedes using different dehydrating agent . Arab Gulf , J.sci. Res , Math .phys. Chemistry sci. A5 (3) , pp . 341-348.

4- T.M. Pyriadi , A.M. Alazawi and N.Y. Nazhat , (1990) rearrangement of N – substituted Itaconimides to N – substituted citraconimides Ibn Alhaitham J , vol . 2 (1).

5- T. M. Pyriadi and M.Fraih (1982), synthesis and polymerization of allylic substituted Itaconimides . J. Macromol . sci . chem. A18 (2) 159.

6- T . M Pyriadi and H .K . AbdullKhadir (1984) . Synthesis and attempt to polymerization of N – substituted 2 – aminoallyl or cyclopropylamine maleimides . J Polym . sci . 22 , 129 – 135 .

7- W.W. Linstromberg and H.E. Baumgarten(1983) " organic Experiments " . 5th Ed , D. C .Health company , Toronto , 125 , 257.

8- R . C. P.Cubbon(1965) , J. Poly. sci. , 6 (8) , 419.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SOME NEW IMIDES CONTAINING AZO GROUPS OF SULFA DRUGS.

NABEEL JAMAL AYED

ABSTRACT:

In this work , the synthesis of " four " imides from dehydration of the corresponding amic acids . Sodium acetate – acetic anhydride mixture as dehydrating agent . Then addition azo group in the sulfa drug compounds to this imides resulted (16) new monomers . Free radical polymerization using AIBN initiator have done to all new obtained monomers containing azo – sulfa . The resulted (16) new polymers , were characterized with IR , softening points and intrinsic viscosities .