Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

تحضيرمعوضات من الحلقات السباعية (3,1) الأوكسازبين-(7,5) ثنائي كاربونيل من هيدرازونات باستخدام تشعيع المايكروويف

نهاد اسماعيل طه

جامعة كركوك / كلية العلوم / قسم الكيمياء

nihad1956@yahoo.com

تاريخ استلام البحث : 20 / 10 / 2014 تاريخ قبول البحث : 17 / 11 / 2014

الملخص

يتضمن البحث تحضير حلقات سباعية من خلال تفاعل هيدرازونات محضرة مع حامض الماليك اللامائي وحامض الفثاليك اللامائي تحت ظروف جافة حيث تم غلق الحلقة باستخدام تشعيع المايكروويف ، من خلال تفاعلات الاضافة الحلقية ، والتي تعتبر من الطاقة النظيفة ضمن الكيمياء الخضراء والتي تؤدي الى تقليل النواتج الثانوية وكذلك تقليل وقت التفاعل .وبعد تنقية الناتج تم تشخيص المركبات المحضرة عن طريق قياس الثوابت الفيزياوية (درجة الانصهار) وكذلك قياس طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيس لنواة ذرة الهيدروجين .

الكلمات الدالة : الحلقة السباعية ، مايكروويف ، الكيمياء الخضراء، تفاعلات غلق حلقة.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

Synthesis of substituted 1,3- oxazepine-4,7-dione from hydrazone by using microwave radiation

Nihad I. Taha

Department of Chemistry / College of Science / University of Kirkuk -Iraq

nihad1956@yahoo.com

Received date : 20 / 10 / 2014 **Accepted date : 17 / 11 / 2014**

ABSTRACT

This work is included synthesis of 1,3- oxazepine-4,7-dione, by reaction of hydrozones with malic and phthalic anhydrides through cycloaddition reaction in which is used microwave radiation under unhydrous condition,then identified the product by measuring melting point and measuring infrared and proton NMR spectro.

Keyword : *oxazepine , microwave, green chemistry, cycloaddition reactions.*

1. المقدمة (Introduction)

الأوكسازبين من الحلقات السباعية غير المتجانسة التي تحتوي على ذرتين مختلفين عن ذرة الكاربون وهي ذرة الأوكسجين وذرة النيتروجين وتحتوي أيضاً على آصرة مزدوجة ولذلك تعتبر من المركبات غير المشبعة وهي مركبات غير أروماتية لكون الحلقة السباعية غير مستوية الشكل وتتخذ شكل القارب لزيادة الاستقرارية ، إن مشتقات 3,1- أوكسازبين-7,4- ثنائي كاربونيل لها تأثيرات بيولوجية وهي في نفس الوقت تتمتع بأستقرارية عالية نتيجة وجود حالة التعاقب للآواصر المزدوجة في الحلقة السباعية ولذلك شجع الباحثون على إيجاد طرق جديدة ومختلفة لتحضير مركبات الحلقة السباعية [2,1]. وقد حضرت معوضات 3,1-أوكسازبين -7,4-ثنائي كاربونيل من خلال قواعد شيف المحضرة مع حامض الماليك اللامائي في البنزين الجاف والتصعيد لمدة 4 ساعات [3] ،و تم تحضيرمجموعة من معوضات [4] من خلال مفاعلة ثيوبوريا مع الديهايدات مختلفة

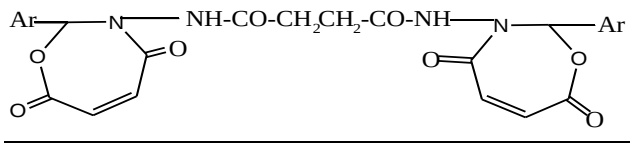
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

لتحضير قواعد شيف ومن ثم مفاعلة الناتج مع حوامض الماليك والسكسنيك والفثاليك اللامائية[5] وكذلك حضرت مشتقات 3,1–أوكسازبين–7,4–ثنائي كاربونيل من خلال التفاعل بين قواعد شيف المحضرة وحامض الفثاليك اللامائي بعملية التصعيد في البنزين الجاف[5] واستطاع احد الباحثين تحضيرمجموعة من معوضات 3,1–أوكسازبين–7,4–ثنائي كاربونيل وذلك من خلال التفاعل بين الهيدرازونات المحضرة وحامض الماليك اللامائي بالطريقة التقليدية وباستخدام المايكروويف [6] وتمكن احد الباحثين من تحضير عدد من معوضات 3,1–أوكسازبين التي تحتوي على حلقة فيوران وذلك من خلال مفاعلة قواعد شيف المحضرة مع حامض الفثاليك اللامائي [7] وتم تحضيرعدد من مشتقات 3,1–أوكسازبين –7,4– ثنائي كاربونيل من خلال تفاعل بعض قواعد شيف وهي مشتقات سينامالديهايد مع حوامض الماليك والفثاليك اللامائية [8]. وكذلك حُضرت مجموعة من معوضات أوكسازبين وبنزوأوكسازبين للأسيتوفينون من خلال التفاعل بين قواعد شيف وحوامض الماليك والفثاليك اللامائية [9].

2. طريقة التحضير (Procedure)

1.2. غلق بواسطة حامض الماليك اللامائي للمركبات(1,8–bis(substituted)succinic dihydrazide)

مزج(0.0004) مول من الهيدرازونات المناسبة مع (0.0008) مول من حامض الماليك اللامائي في هاون خزفي وتم سحق لمزيج من(الهيدرازونات مع حامض الماليك اللامائي) لحين الحصول على مسحوق متجانس نقل المسحوق إلى بيكر حجمه(50) مل وتم وضعه في داخل فرن المايكروويف وعُرض المزيج إلى اشعاع المايكروويف وبعد أنتهاء عملية التشعيع برد المزيج إلى حرارة المختبر. غسلت المادة الناتجة بالبنزين او مزيج من البنزين والأيثانول ثم فصل الراسب بالترشيح و إعيدت بلورته باستخدام الدايوكسان والجداول(1 ، 2) تبين الثوابت والخواص الفيزيائي للمركبات المحضرة (N_1–N_{12}) كما الشكل (1) يبن الصيغة التركيبة العام للحلقة السباعية المحضرة.

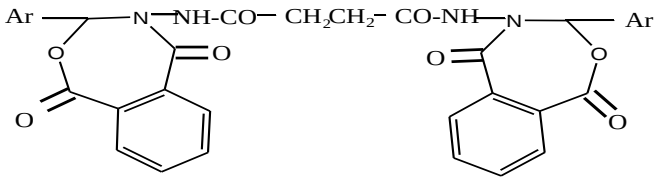


شكل (1): الصيغة التركيبة العام للحلقة

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

2.2. غلق بواسطة حامض الفثاليك اللامائي للمركبات 1,8-(bis(substituted)succinic dihydrazide)

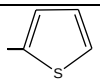
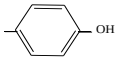
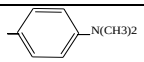
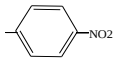
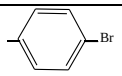
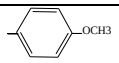
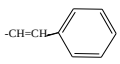
مزج(0.0004) مول من الهيدرازونات المناسبة مع(0.0008) مول من حامض الفثاليك اللامائي في هاون خزفي وتم سحق المزيج من(الهيدرازونات مع حامض الفثاليك اللامائي) لحين الحصول على مسحوق متجانس نقل المسحوق إلى بيكر حجمه(50) مل تم وضعه في داخل الفرن المايكروويف عُرضت المادة إلى اشعاع المايكرويف وبعد أنتهاء عملية التشعيع برد المزيج إلى حرارة المختبر، غسلت المادة الناتجة بالبنزين او مزيج من البنزين والأيثانول ثم فصل الراسب بالترشيح وإعيدت بلورته باستخدام الدايوكسان والجداول (1، 2) يبين الثوابت والخواص الفيزيائي للمركبات المحضرة (N_{24}-N_{13}) كما الشكل (2) يبين الصيغة التركيبية العام للحلقة السباعية المحضرة.



شكل (2): يبين الصيغة التركيبية العام للحلقة

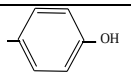
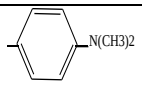
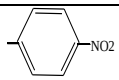
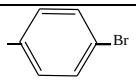
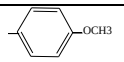
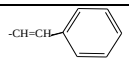
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

جدول(1): الثوابت الفيزيائي للمركبات .(N_{12}–N_1)

Comp No.	Ar	Color	Molecular Formula	Yield %	m.p. ℃	MWI Power Watt	Reaction Time Min
N_1		white	C26H22N4O8	70	224-226	180	2
N_2		brown	C22H18N4O8S2	73	196-198	180	2
N_3		yellow	C26H20N4O10	70	188-190	180	2
N_4		White yellow	C26H20N4O10	80	276-278	180	1.3
N_5		red	C30H32N6O8	70	194-196	180	2
N_6		Yellow orange	C26H20N6O12	66	280-282	180	2.3
N_7		cream	C26H20N4O8Br2	73	238-240	180	3
N_8		brown	C22H18N4O10	65	162-164	360	3
N_9		white	C26H20N4O8Br2	77	268-270	180	3
N_{10}		yellow	C28H26N4O10	80	200-202	180	2
N_{11}		Yellow orange	C30H26N4O8	80	202-205	180	2.2
N_{12}		Light yellow	C26H20N4O10	77	207-208	360	2.5

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

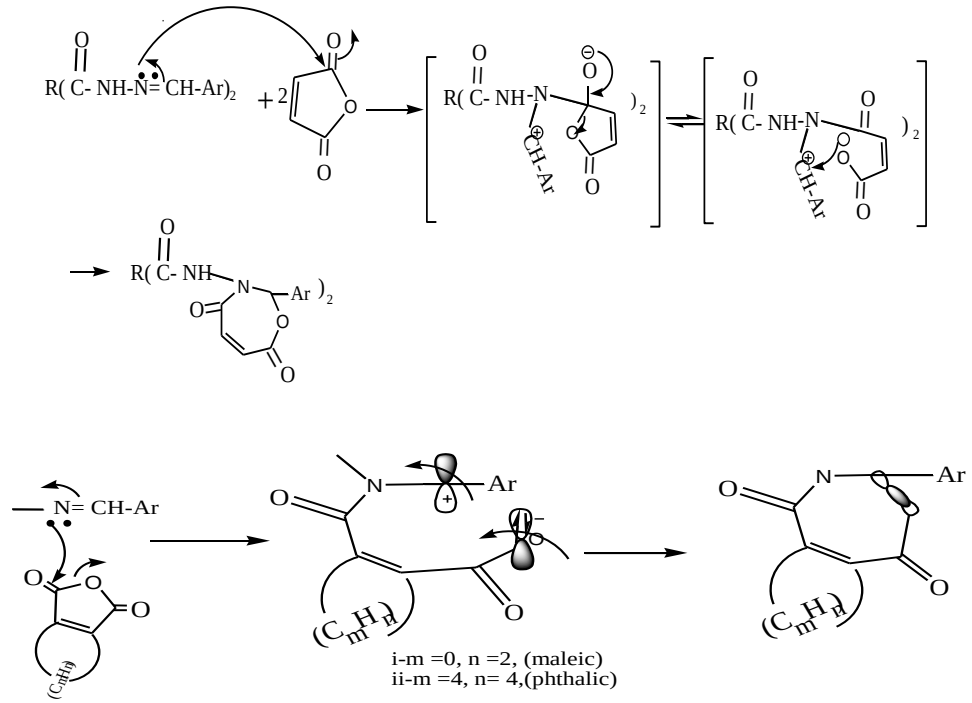
جدول(2): الثوابت الفيزيائي للمركبات (N_{24}–N_{13})

Comp No.	Ar	Colour	Molecular Formula	Yield %	m.p. ℃	MWI Power Watt	Reaction Time min
N_{13}		white	C34H26N4O8	70	254-256	360	4
N_{14}		Light brown	C30H22N4O8S2	90	164-166	360	4
N_{15}		yellow	C34H24N4O10	66	168-170	510	4
N_{16}		cream	C34H24N4O10	60	272-273	360	(2-3)
N_{17}		red	C38H36N6O8	75	258-260	180	2
N_{18}		yellow	C34H24N6O12	70	244-246	800	(3-4)
N_{19}		cream	C34H24N4O8Br2	55	227-229	510	2-3
N_{20}		Light brown	C30H22N4O10	80	250-252	360	3
N_{21}		Light yellow	C34H24N4O8Br2	79	178-180	180	4
N_{22}		yellow	C36H30N4O10	91	242-244	360	2
N_{23}		yellow	C38H30N4O8	80	253-255	180	2.2
N_{24}		Light yellow	C34H22N4O10	77	173-175	510	3.5

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

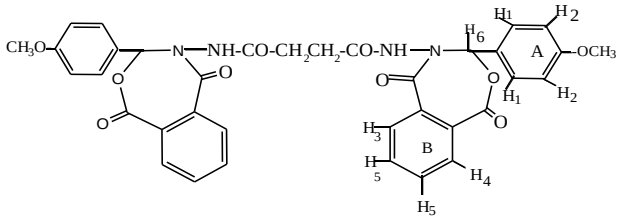
3.النتائج والمناقشة (Result and Discussion)

ان مركبات الأوكسازبين هي مواد صلبة ومستقرة وذات درجات انصهار عالية ومختلفة يحدث التفاعل هنا حسب الميكانكية التوافقية ولكن بمرحلتين المرحلة الأولى الهجوم النيوكليوفيلي من قبل مجموعة أيزوميثن في الهيدرازون، التي تحتوي على زوج من الالكترونات غير المشاركة على ذرة النيتروجين ووجود آصرة مزدوجة مستقطبة بين ذرتي الكاربون والنيتروجين نتيجة أختلاف في السالبية الكهربائية بينهما على ذرة الكاربون في مجموعة الكاربونيل لحامض الماليك اللامائي لوجود الاستقطاب في هذه المجموعة أيضاً ونتيجة هذا الهجوم تنفتح الحلقة اللامائية مكوناً مركب قطبي يحتوي على شحنتين الموجبة والسالبة والمرحلة الثانية يحصل التداخل بين الاوربيتال HOMO لذرة الأوكسجين والتي تحتوي على زوج من الالكترونات مع الأوربيتال LUMO لذرة الكاربون والتي لاتحتوي على الالكترونات مكوناً آصرة سكما وبذلك تتكون الحلقة السباعية وفيما يلي ميكانيكية التفاعل: [10,6]



Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

وعند دراسة طيف مركبات 3,1-أوكسازبين المحضرة [N_{24}-N_1] بواسطة مطياف الأشعة تحت الحمراء وجد ان هناك حزم متوسطة الشدة تعود لمط آصرة [N-H] ضمن المنطقة (3180-3240)سم-1 كما لوحظ ان هناك حزم امتصاص متوسطة تعود لمط مجموعة الكاربونيل اللاكتون(Lactone) وهي ضمن المدى (1690 -1790)سم-1 وقد نجد أنها قريبة من حزمة مجموعة الكاربونيل الأخرى في الحلقة السباعية نفسها والتي هي قوية وحادة وتعود لمط مجموعة كاربونيل اللاكتام (Lactam) وهي ضمن المدى(1600-1690)سم-1 . في حين لوحظ ان هناك حزمة متوسطة الشدة ضمن المدى (1550-1650)سم-1 تعود لمط الآصرة المزدوجة (C=C) للحلقة الأروماتية كما لوحظ ان هناك حزمة اخرى تعود لمط مجموعة الآصرة المزدوجة في الحلقة السباعية ضمن المنطقة (1630-1680)سم-1 وهي قريبة من حزمة مط الآصرة المزدوجة الأروماتية ، وعند دراسة طيف NMR للمركب رقم (N_{22}) كما في الشكل (3):



شكل (3): الصيغة التركيبية للمركب N_{22}

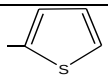
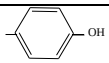
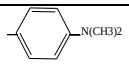
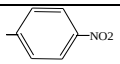
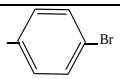
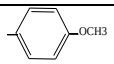
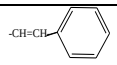
لوحظ وجود أشارة عند (δ=2.93 ppm) تعود لبروتونات (-CH2-CH2-) الاليفاتية وأشارة منفردة عند (δ=3.78 ppm) تعود لبروتونات (-CH3-O) وهناك أشارة عريضة عند (δ=3.3 ppm) لبرتون المتصل بنيتروجين (-N-H) وأشار عند (δ =2.5 ppm) تعود للمذيب DMSO . اما: البروتونات الأروماتية فتظهر كما يلي:

يوجد نوعان من البروتونات في الحلقة الأروماتية (H2, H1) (A) حيث لوحظ أشارات وعلى التوالي(δ =7.04 ppm) و (δ=6.09ppm) وذلك لأن البروتونات (2) تحت تأثير المجموعة الدافعة للالكترونات ولذلك تظهر في المجال الأعلى(high field) أما البروتونات الأروماتية في حلقة (B) فهي على ثلاثة أنواع من البروتونات (H5, H4 , H3) إن البروتونات (5) تكون تحت تأثير نوعين مختلفين من البروتونات (3 و4) وذلك لاختلاف محيط كل بروتون عن الأخرفتظهر عند (δ =7.68-7.58ppm) على شكل أشارة متعددة أما بروتون (3) فتظهر عند(δ=8.09 ppm) أما بروتون(4)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

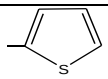
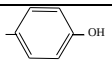
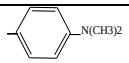
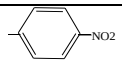
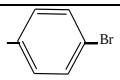
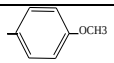
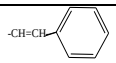
فتظهر عند (δ=8.6 ppm) وذلك لمجاورة مجموعة اللاكتون أما بروتون(6) فتظهر متداخلة مع بروتونات (3 و4) عند (δ=7.5 ppm) الجداول (3 ، 4) توضح نتائج اطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء. الأشكال (5,4)تمثل أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة التالية (2،5) على التوالي. اما الشكل (6) فهو طيف NMR لمركب N_{22} .

جدول (3): نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء للمـــــــركبات 3,1- أوكسازبين -7,4- ثنائي كاربونيل (N_{12}-N_1)

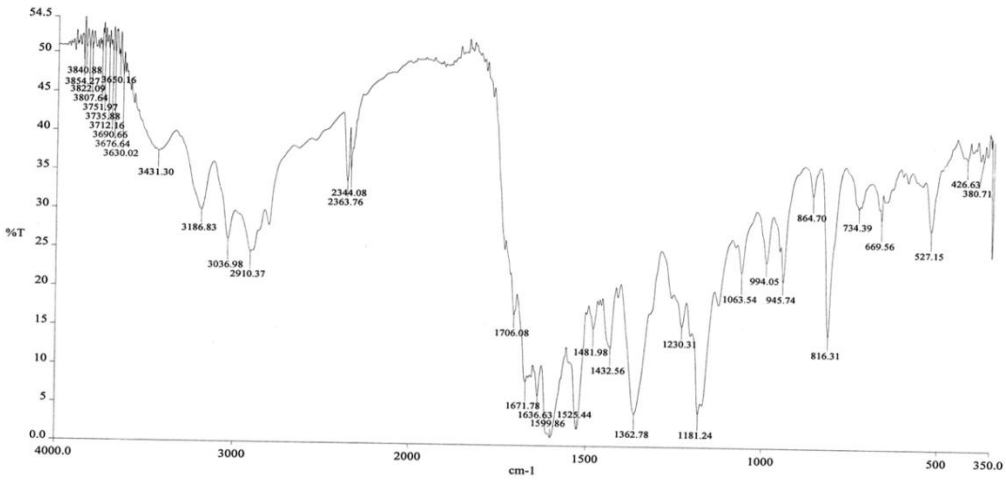
Comp No.	⌾Ar	I.R. KBr-disc ν (cm^{-1})					others
		C=C Aratic	C=C-C=O cyclic	C=O Lactam	C=O Lactone	NH	
N_1		1554	1630	1680	1750	3192	3058Ar 2969alp
N_2		1563	1595	1657	1790	3209	3055Ar
N_3		1590	1620	1680	1750	3212	3060Ar 3390-OH
N_4		1512	1605	1657	1730	3238	3030Ar 3420-OH
N_5		1599	1636	1671	1706	3186	3036 Ar 2910 alp
N_6		1519	1595	1674	1762	3197	3062Ar 851 –NO2
N_7		1551	1648	1670	1755	3200	3054Ar 821 C-Br
N_8		1560	1648	1675	1725	3185	3048Ar 1291-o-c-o
N_9		1560	1595	1675	1735	3183	3073Ar 749 C-Br
N_{10}		1511	1555	1604	1651	3233	3055Ar 2929alp
N_{11}		1585	1627	1661	1715	3242	3069Ar
N_{12}		1571	1654	1672	1734	3199	3044Ar 2912alp

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849

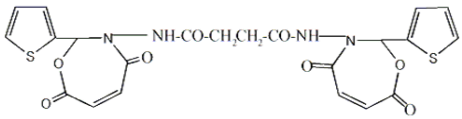
جدول (4): نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء I.R. للمركبات 3,1- أوكسازبين -7,4- ثنائي كاربونيل (N_{24}-N_{13})

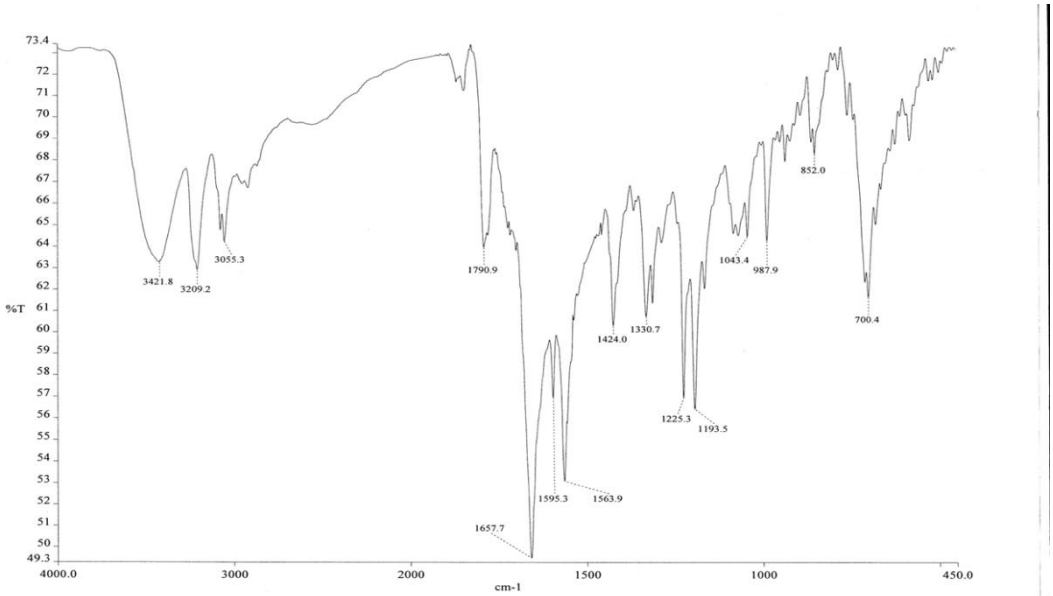
Comp No.	Ar	I.R. KBr-disc ν (cm^{-1})					others
		C=C Aratic	C=C-C=O cyclic	C=O Lactam	C=O Lactone	NH	
N_{13}		1560	1635	1680	1760	3190	3060Ar 2970alp
N_{14}		1595	1600	1682	1763	3220	3078Ar
N_{15}		1580	1625	1680	1745	3200	3065Ar 3380-OH
N_{16}		1530	1635	1657	1740	3238	3045Ar 3410-OH
N_{17}		1570	1630	1671	1732	3186	3010Ar 2905 alp
N_{18}		1540	1620	1669	1755	3197	3045Ar 853 –NO2
N_{19}		1560	1650	1670	1760	3200	3034Ar 826C-Br
N_{20}		1565	1635	1675	1750	3188	3045Ar 1296-C-O-C
N_{21}		1568	1599	1675	1765	3190	3060Ar 760C-Br
N_{22}		1525	1580	1604	1751	3220	3050Ar 2920alp
N_{23}		1575	1600	1661	1740	3245	3045Ar
N_{24}		1578	1635	1672	1760	3200	3030Ar 2910alp

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849



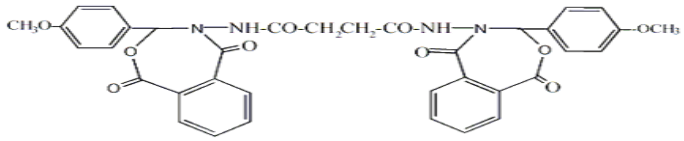
شكل (4): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب N_5

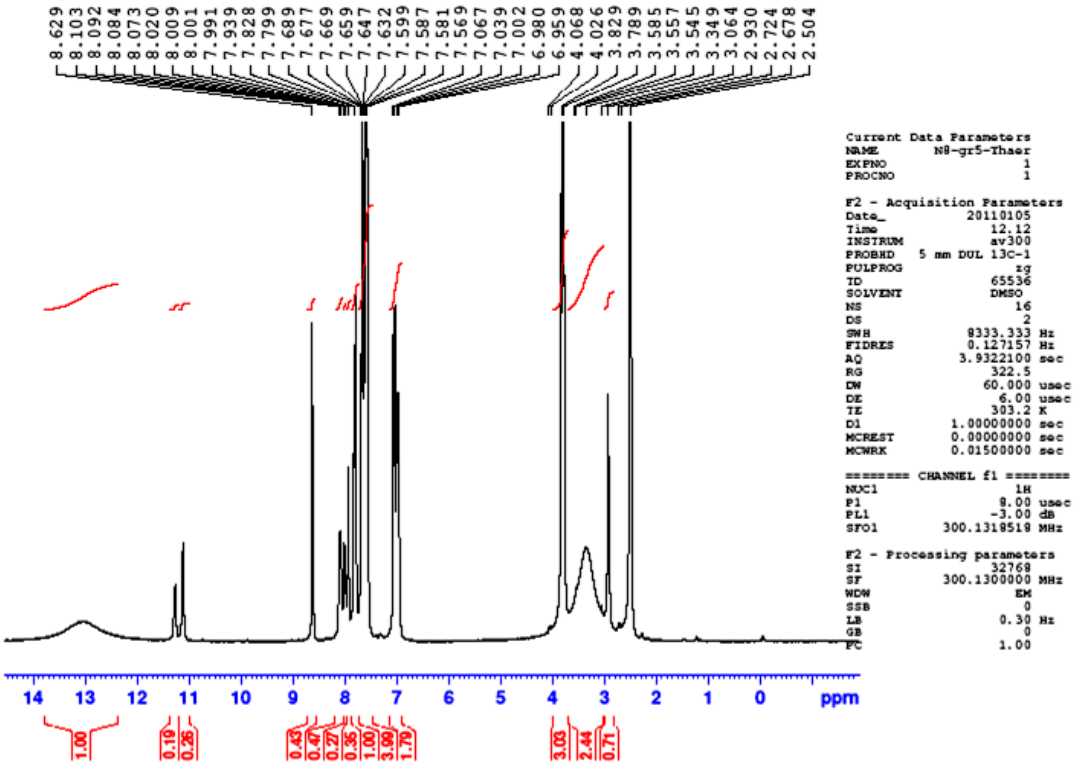




شكل (5): طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب N_2

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 10, Issue 4, December 2015 , p.p(1-13)
ISSN 1992 – 0849





شكل (6): طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب N_{22}

المصادر (References)

[1] N.I. Naito; T. Miyata and O. Comper: *J.* ***Hetercyclic Chemistry*** :2; (1996)

[2] O.H. Abid: ***Iraqi J. Soc.*** :42A; 3; (2001).

[3] S.M .Dalia; ***ph. D. thesis Universitry of Baghdad***, Baghdad, Iraq, (2007).

[4] C. E. Stephans; F. Tanious, S. Kim; W.D. Wilson and, W.A. Schell; J.Med.Chem., 44, pp. 1714-1748, (2001).

[5] M. A.Al-Hadithi, K. F. Al-Rawi and W. F.Al-Hity : ***J. of Al-Anbar university for pure science***, Vol.1.No.3.(2007).

[6] A. M.D.AL-Jibory; ***ph.D. Thesis***, University of Tikrit, Tikrit, Iraq, (2010).

[7] R. A. Khuder, ***M.Sc. Thesis***, University of kufa, kufa, Iraq, (2010).

[8] M. T. Tariq; ***Ph. D. Thesis***, University of Baghdad, Iraq, (2004).

[9] D.F. Hussein; ***M.Sc. Thesis***, University of Baghdad, Iraq, (2006).

[10] R. I. Al-bayati; H. A. A. Al-Amiery and, Y. K. Al-Majedy African J.of pure and Applied Chemistry,Vol. 4(6), pp. 74-86, (2010).

المؤلف

نهاد اسماعيل طه: بكالوريوس جامعة الموصل / كلية العلوم 1978 ، ماجستير جامعة الموصل / كلية العلوم 1981 ، دكتوراه في جامعة تكريت / كلية التربية / قسم الكيمياء 2012. الاختصاص: الكيمياء العضوية.