تحضير عدد من مركبات الكاربونيل الفا بيتا غير المشبعة من مركبات البايرازولين في الوسط الحامضي وتشخيصها طيفيا

عمرة زهير حسين **ناطق غانم احمد**

جامعة الموصل / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء

تاريخ تسليم البحث : ٢٠٢٠/٥/٣ ؛ تاريخ قبول النشر : ٢٠٢٠/٦/١٤

الخلاصة :

يتضمن هذا البحث تحضير سلسة من مركبات الجالكون بطريقة كليزن – شمدت في الوسط الحامضي بين الهكسانون الحلقي ومجموعة من الالديهيدات الاروماتية المختلفة (2- كلورو بنزالديهيد) و (3- نيترو بنزالديهيد) و (4- ميثوكسي بنزالديهيد) والفانيلين و (4- كلورو بنزالديهيد) و (4- ثنائي مثيل امين بنزالديهيد).

وفي الخطوة الثانية تم تحويل الجالكونات الى مركبات البايرازولين وذلك بمفاعلتها مع الهيد رازين المائي وبوجود حامض الخليك الثلجي ، وتم الحصول على مركبات بايرازولين تحتوي على مجموعة الاستيل والتي تم الاستفادة منها بمفاعلتها مع بنزالديهيدات اروماتية مختلفة للحصول على مركبات الفا، بيتا غير المشبعة جديدة محضرة في الوسط الحامضي ،والخطوة الاخيرة تم تحضير عدد من المركبات الأروماتية الغير المتجانسة ذات الفعالية الحيوية المتوقعة وذلك بتفاعل الجالكونات المحضرة في الخطوة السابقة مع بيروكسيد الهيدروجين لتعطي مركبات الاوكسيران ذات الحلقة الثلاثية (31-34)، والتفاعل مع الهيد رازين المائي بوجود حامض الخليك الثلجي لتحضير مركبات البايرازولين (30-27) والتفاعل مع اليوريا لتعطي مركبات البريميدين ذات الحلقة السداسية (34-31).

وتم تشخيص المركبات المحضرة بالطرائق الفيزياوية والطيفية المتوفرة فتم قياس (طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وقياس درجة الانصهار والتغيرات اللونية).

الكلمات المفتاحية: الجالكون، الجالكون في الوسط الحامضي، الاوكسيران، البايرازولين، البريميدين.

Preparation of a number of unsaturated alpha-beta carbonyl compounds of pyrazoline compounds in the acidic medium and their spectroscopy

Researcher Amra Zuher Hussen
Natiq Ghanim Ahmed
Mosul University / College of Education for Pure Sciences / Department of Chemistry

Abstract :

This research includes the preparation of series of chalcone compounds using the Claisen – Schmidt method between Cyclohexane and a group of different aromatic aldehydes (2-Chlorobenzaldehyde) and (3-Nitrobenzaldehyde), (4-Methoxybenzaldehyde), (Vanillin), (4- Chlorobenzaldehyde), and (N,N- 4-Dimethylaminobenzaldehyde).

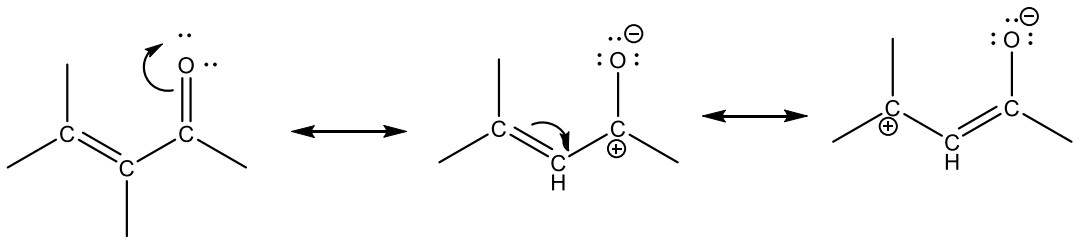
In the second step, the chalcones were converted to pyrazoline compounds by reacting with hydrazine hydrate and with the presence of glacial acetic acid, and pyrazoline compounds containing the acetyl group which were utilized by their interaction with different aromatic benzaldehydes to obtain new alpha-beta unsaturated compounds, prepared in the acidic medium. And the last step ,a number of disproportionate and effective aromatic compounds were prepared with the expected vital efficacy by the reaction of the chalcones from the last step with hydrogen peroxide to give triple-oxirane compound (34-31) and reaction with hydrazine hydrate in the presence of glacial acetic acid to prepare pyrazoline compounds (30-27) and reaction with urea to give hexagonal pyrimidine compounds (34-31).

The compounds prepared with the available physical and spectral methods were diagnosed, so the infrared spectrum, Nuclear magnetic resonance spectroscopy, melting point measurement, and color changes were measured .

Key words: chalcones, chalcone in acidic medium, oxirane, pyrazoline, pyrimidine.

المقدمة :

تعد مجموعة (C=O) الكاربونيل من اوسع المجاميع العضوية انتشارا ، وتزداد اهميتها عندما تكون في حالة تعاقب مع مجموعة اخرى مثل الاصرة المزدوجة ، كما في مركبات الكاربونيل الفا، بيتا غير– المشبعة والتي تسمى الجالكونات ، ان هذا التعاقب يتسبب في حدوث الرنين (Resonance) وهي ظاهرة توزيع الالكترونات على الذرات الاربعة المشتركة في الاقتران [1].



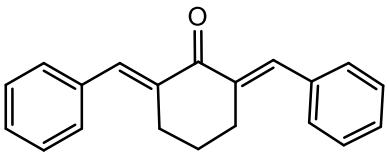
والجالكونات مركبات لا تذوب بالماء وتذوب في معظم المذيبات العضوية وتستخدم كمادة اولية للعديد من التفاعلات المهمة في البناء العضوي [2]، ولها استخدامات على الصعيدين الطبي والصناعي[3].

للجالكونات طيف واسع من الفعالية الحيوية فمنها يكون مضاد للسرطان[4] ومضادة للفيروسات ومضادة للجراثيم ومسكن للإلام ومبيد للحشرات[5] ، وتشابه الجالكونات في تركيبيها تراكيب اخرى تدعى الفلافونات (المتعددة الهيدروكسيل) التي تكون فيها الاصرة المزدوجة ومجموعة الكاربونيل في حالة تعاقب[6] ، وهي المسؤولة عن الالوان في الازهار وتوفر الحماية للنبات من الاشعة فوق البنفسجية .

تحضر الجالكونات من تكاثف الالديهيدات والكيتونات المختلفة شرط ان تحوي على ذرة الفا هيدروجين في الوسط الحامضي او القاعدي وهي مركبات غير مشبعة في الموقع الفا، بيتا . وتتكون من حلقتين اروماتيتين ترتبطان بواسطة نظام الكاربونيل المتعاقب [7] .

هنالك عدة طرق لتحضير مركبات الكاربونيل الفا، بيتا –غير المشبعة مثل تكاثف الدول [8] لتحضير الكيتونات والالديهيدات غير المشبعة وتكاثف بيركن لتحضير الحوامض غير المشبعة .

وفي هذا العمل تم تحضير الجالكون (2,6-di(E) –benzyldene) cyclohexan-1-one) و معوضاته من مفاعلة الهكسانون الحلقي مع الديهيدات اروماتية مختلفة في الوسط القاعدي وبوجود الايثانول كمذيب والذي اعطى نسبة عطاء تفاعل عالية .



الجزء العملي :-

الاجهزة المستخدمة :-

1- جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء (IR)

تم قياس النماذج في جامعة الموصل /كلية الصيدلة باستخدام جهاز Bruker Alph FTIR Germany .

2- قياس درجة الانصهار (M.P)

تم قياس النماذج في مختبرات قسم الكيمياء \كلية التربية للعلوم الصرفة \جامعة الموصل .

Electro Thermal IA 9100 Melting Point Apparatus type

3- جهاز قياس الرنين النووي المغناطسي (NMR).

تم قياس النماذج في جمهورية ايران جامعة طهران باستخدام جهاز VARIAN 500mhz

4- جميع المواد المستخدمة من انتاج شركتي (Fluka) و(BDH) .

1- تحضير مركبات الجالكون[9][10] :

يذاب (0.20 mol) من البنزالديهيد المقطر حديثا او احد معوضاتة مع (0.10mol) من الهكسانون الحلقي ويضاف (10ml) من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (20%) و (80ml) من الايثانول كمذيب ، وفي دورق دائري مجهز مغناطسي يصعد المزيج لمدة (4 ساعات) ويترك لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة يرشح الراسب المتكون وتعاد بلورته بالإيثانول والخواص الفيزيائية في جدول رقم (1).

2- تحضير مركبات البايرازولين [11] :-

في دورق دائري يوضع (0.001mol-2.72g) من احد الجالكونات المحضرة ويضاف اليه (20ml) من حامض الخليك الثلجي و(30ml) من الايثانول كمذيب ، وزيادة من الهيد رازين المائي يصعد المزيج لمدة (6 ساعات)، يركز المحلول الى النصف ويبرد، يرشح الراسب المتكون وتعاد بلورته بالإيثانول والخواص الفيزيائية في جدول رقم (2).

3-تحضير الجالكونات المشتقة من مركبات البايرازولين في الوسط الحامضي[12][13] :-

عند مزج (0.001mol) من مركبات البايرازولين المذابة في الايثانول المطلق مع (3-4) قطرات من حامض الخليك الثلجي (0.001mol) من الالديهيدات الاروماتية المختلفة ويصعد المزيج لمدة(3 ساعات)، بعد انتهاء التفاعل يركز المحلول الى النصف ويبرد ،يجمع الراسب المتكون وتعاد بلورته بالإيثانول .

4- تحضير مركبات الاوكسيران (التفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين)[14]:-

يمزج (0.5mol) من محلول (10%) هيدروكسيد الصوديوم مع زيادة من محلول بيروكسيد الهيدروجين (50%) ،ويضاف اليه محلول ساخن من (0.001mol) من احد الجالكونات المذابة في الايثانول المطلق

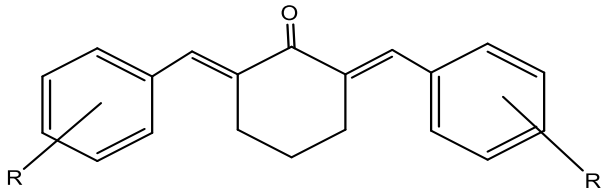
مسبقا، يحرك المزيج لمدة (3 ساعات)ويفصل الراسب المتكون ويغسل بالماء الى ان يصبح ماء الغسيل متعادلا والجدول لرقم (4) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات الاوكسيران .

5- تحضير مركبات البايرازولين (التفاعل مع الهيدرازين المائي)[15]:-

يصعد مزيج من (0.001mol)من مركبات الجالكونات المذابة في الايثانول المطلق وبوجود (30ml) من حامض الخليك الثلجي ويضاف اليه زيادة من الهيدرازين المائي لمدة (4 ساعات) يتكون الراسب بالتبريد وتعاد بلورته بالإيثانول والجدول رقم (5) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات البايرازولين.

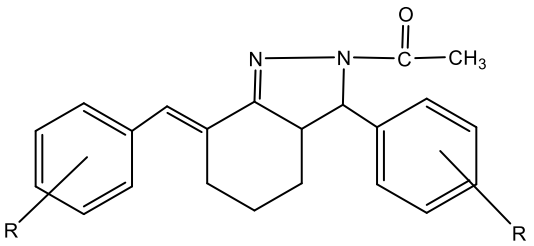
6- تحضير مركبات البريميدين (التفاعل مع اليوريا) [16] :-

بعد اذابه (0.001mol) من احد الجالكونات في الايثانول المطلق يضاف اليها (0.001mol) من اليوريا المذابة في محلول ايثوكسيد الصوديوم المحضر انيا، يصعد المزيج لمدة (12ساعة) ، يبرد ثم يجمع الراسب المتكون وتعاد بلورته بالإيثانول والجدول رقم (5) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات البريميدين .



الجدول رقم (1) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات الجالكون (6-1)

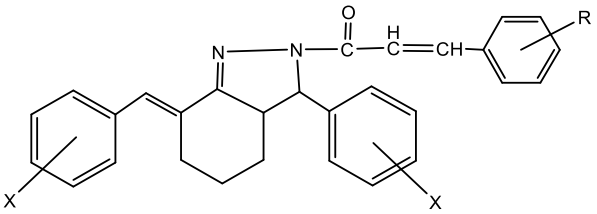
Comp. No.	R	Molecular Formula	M.P℃	Colour	Yield%
1	2-Cl	$C_{20}H_{16}Cl_2O$	104-106	Yellow	75
2	3-NO_2	$C_{20}H_{16}N_2O_5$	191-194	Yellow	81.4
3	4-OCH_3	$C_{22}H_{22}O_3$	306-309	Brown	58
4	3-OCH_3 4-OH	$C_{22}H_{22}O_5$	191-14	Pale Brown	65
5	4-Cl	$C_{24}H_{16}Cl_2O$	58-59	Yellow	73
6	4-$N(CH_3)_2$	$C_{24}H_{28}N_2O$	65-63	Red	83



الجدول رقم(2) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات البايرازولين (13-7)

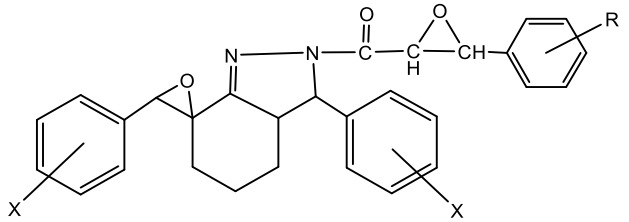
Comp. No.	R	Molecular Formula	M.P℃	Colour	Yield%

7	2-Cl	$C_{22}H_{20}Cl_2N_2O$	180-182	Brown	68.3
8	3-NO_2	$C_{22}H_{22}N_4O_3$	158-160	Yellow	84
9	4-OCH_3	$C_{24}H_{26}N_2O_3$	73-75	White	46
10	3-OCH_3 4-OH	$C_{24}H_{26}N_2O_5$	70-72	Brown	66
11	4-Cl	$C_{22}H_{20}Cl_2N_2O$	188-190	Red	68
12	4-$N(CH_3)_2$	$C_{26}H_{32}N_4O$	247-250	Orange	88



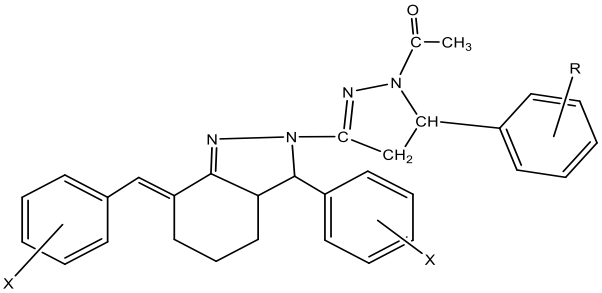
الجدول رقم (3) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات الجالكون (15-22)

Comp. No.	X	R	Molecular Formula	M.P	Colour	Yield%
13	2-Cl	2-Cl	$C_{29}H_{23}Cl_2N_{3O}$	188-190	Yellow	65
14	2-Cl	3-NO_2	$C_{29}H23Cl_3N_2O_3$	177-179	Yellow	74
15	2-CL	4-$N(CH_3)_2$	$C_{31}H_{29}Cl_2N_3O$	183-185	Orange	53
16	2-CL	2-CH_3	$C_{30}H_{29}Cl_2N_2O$	186-188	Yellow	79
17	3-NO2	2,6-CL	$C_{29}H_{22}Cl_2N_4O_6$	133-136	Yellow	73
18	3-OCH_3	3-CH_3	$C_{31}H_{29}N_3O_5$	170-173	Yellow	83
19	3-OCH_3 4-OH	3-NO_2	$C_{31}H_{29}N_3O_7$	200-205	Yellow	71
20	4-Cl	3-NO_2	$C_{29}H_{32}Cl_2N_3O_3$	189-191	Orange	77
21	4-Cl	2-CH_3	$C_{30}H_{26}Cl_2N_2O$	178-188	Red	65
22	4-$N(CH_3)_2$	2,6-Cl	$C_{33}H_{34}Cl_2N_4O$	132-134	Orange	76



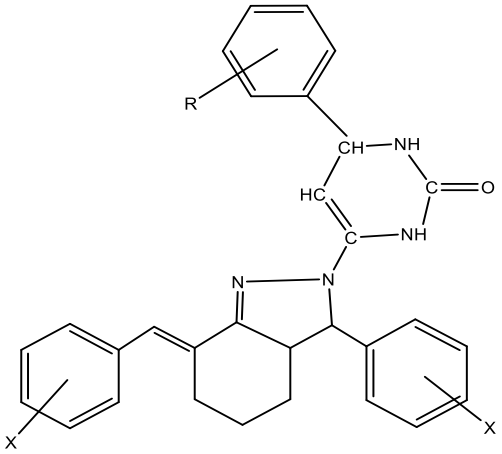
الجدول رقم (4) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات الاوكسيران(23-26)

Comp. No.	X	R	Molecular Formula	M.P	Colour	Yield%
23	2-Cl	2-CH_3	$C_{30}H_{26}Cl_2N_2O_3$	195-197	White	71
24	3-NO_2	2,6-Cl	$C_{29}H_{24}Cl_2N_4O_2$	128-130	White	62
25	3-OCH_3 4-OH	3-NO_2	$C_{31}H_{29}N3O_9$	280-284	Dark Brown	74.5
26	4-$N(CH_3)_2$	2,6-Cl	$C_{33}H_{34}Cl_2N_4O_3$	146-148	White	66



الجدول رقم(5) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات البايرازولين (30-27)

Comp. No.	X	R	Molecular Formula	M.P	Colour	Yield%
27	2-Cl	4-$N(CH_3)_2$	$C_{33}H_{32}Cl_2N_5O$	189-193	Yellow	75
28	2-Cl	2-Cl	$C_{31}H_{27}Cl_3N_4O$	182-184	White	72
29	2-Cl	3-NO_2	$C_{31}H_{27}Cl_2N_5O_3$	171-173	Yellow	67
30	4-Cl	3-NO_2	$C_{31}H_{27}Cl_2N_5O_3$	191-193	Red	62



الجدول (6) يوضح الخواص الفيزيائية لمركبات البريميدين (34-31)

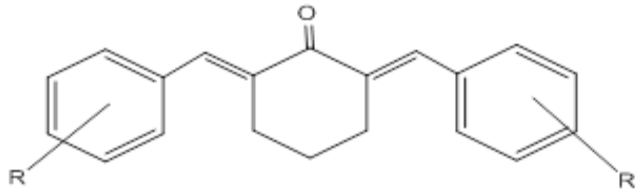
Comp. No.	X	R	Molecular Formula	M.P	Color	Yield %
31	2-Cl	3-NO_2	$C_{30}H_{25}Cl_2N_5O_3$	240-242	White	81
32	4-OCH_3	2-CH_3	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	335-338	Brown	67
33	4-Cl	2-CH_3	$C_{31}H_{28}Cl_2N_4O$	273-277	Yellow	77
34	4-$N(CH_3)_2$	2,6-Cl	$C_{30}H_{36}Cl_2N_6O$	187-191	Brown	65

النتائج والمناقشة:-

تحضير مركبات الكاربونيل الفا, بيتا –غير المشبعة :-

تم تشخيص مركبات الجالكون بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية وكذلك قياس بعض الخصائص الفيزيائية مثل التغيرات اللونية وقياس درجة الانصهار.

فقد اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء ظهور حزم امتصاص ضمن الترددات (1426-1395cm-1)(1598-1517cm^{-1}) (1644-1601cm^{-1}) تعود الى مط مجموعة (C=C) , كذلك ظهور حزم امتصاص بين مدى الترددات (1657-1696cm^{-1}) تعود الى مط مجموعة الكاربونيل ونلاحظ انخفاض في تردد مجموعة الكاربونيل عن التردد الطبيعي وذلك بسبب التعاقب بين الاصرة المزدوجة ومجموعة الكاربونيل في الجالكونات مما يؤدي الى خفض ثابت القوة للأصرة المزدوجة وبالتالي يؤدي الى خفض تردد مجموعة الكاربونيل .



الجدول(7) يوضح بعض الخصائص الطيفية IR لمركبات الجالكون (6-1)

Comp. No.	R	C=O	C=C Ar.	C-H Alp..	C-H Ar.	Others
1	2-Cl	1659	1484-1584	2967	3055	C-Cl 733
2	3-NO_2	1662	1420-1514-1597	2951	3065	1336 NO_2 Asy 1284 NO_2 Sym
3	4-OCH_3	1698	1431-1517-1601	2935	3041	1180 c-o-c Asy 1192 c-o-c Sym
4	3-OCH_3 4-OH	1673	1415-1492-1580	2985	3031	OH (3220) 1252c-o-c Asy 1115c-o-c Sym
5	4-Cl	1685	1418-1591-1621	2858	3023	C-Cl 761
6	4-$N(CH_3)_2$	1696	1491-1543-1615	2983	3033	-------

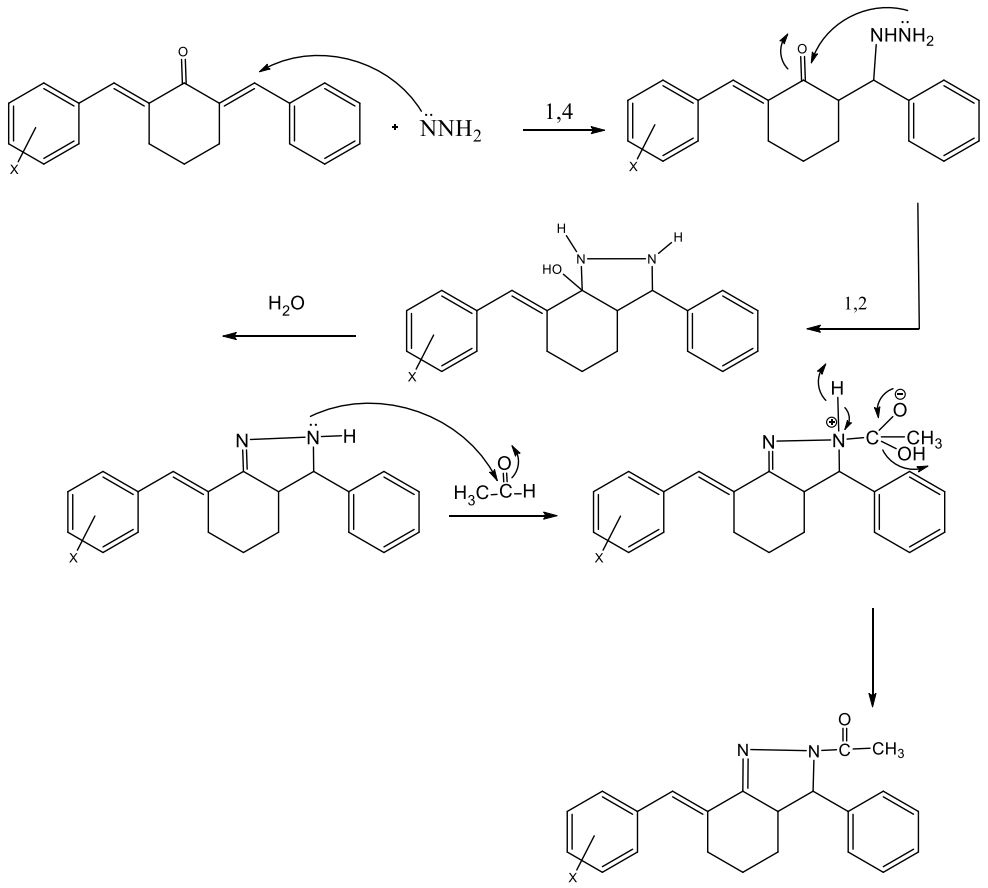
واعطى طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (2) حزم عند (1.76,m,2H) تعود الى بروتونات الموقع ٤ للهكسانون الحلقي وحزمة عند الموقع(2.93,m,4H)δ تعود الى بروتونات الموقع ٣,٥ للهكسانون الحلقي ، كما اعطى حزمة عند الموقع (7.11,m,2H)δ تعود الى بروتون الالكين (الاصرة المزدوجة) ، كذلك ظهور حزم متعددة عند الموقع (7.4-8.49,m,8H)δ تعود الى بروتونات الحلقتين الاروماتيتين.

واعطى طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (3) حزم متعددة عند (1.67,m,2H) δ تعود الى بروتونات الموقع ٤ للهكسانون الحلقي وحزمة اخرى عند الموقع (2.43,m,2H)δ تعود الى البروتون في الموقع ٣,٥ للهكسانون الحلقي وحزمة منفردة في الموقع (3.81,m,6H)δ تعود الى بروتونات (CH_3) واعطى ايضا حزمة عند الموقع (6.75,m,2H)δ تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة ، كذلك ظهور حزم متعددة عند الموقع (6.80-7.69,m,8H)δ تعود الى بروتونات الحلقتين الاروماتيتين.

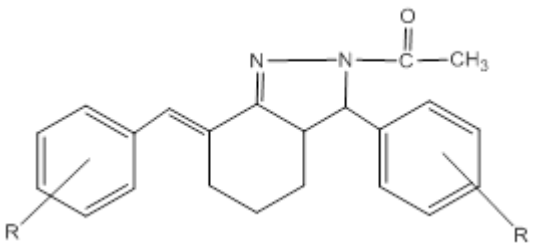
تحضير مركبات البايرازولين (7-12) :-

تم تحضير هذه المركبات من تفاعل مركبات الجالكون (1-6) مع الهيد رازين المائي وبوجود حامض الخليك الثلجي والايثانول كمذيب والتصعيد الحراري لمدة (3-6) ساعات[17].

الميكانيكية المقترحة للتفاعل توضح تكوين حلقة البايرازولين الخماسية من خلال الاضافة النيوكليوفيلية على ذرة كاربون بيتا للجالكون (اضافة مايكل)(١,٤) والذي يتبعه الهجوم للمزدوج الالكتروني الحر لذرة النتروجين الاخرى على مجموعة الكاربونيل والذي سوف يعطي ناتج الاضافة (2,1) (اضافة كليزن) ليتم غلق الحلقة مع فقدان جزيئة ماء وتكوين الناتج الحاوي على مجموعة الاستيل وكما موضح في الميكانيكية المقترحة التالية [18]:-



اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء ظهور حزم امتصاص جديدة في مدى الترددات بين ($1618-1595cm^{-1}$) تعود الى مط (C=N)واختفاء ترددات الكاربونيل , وظهور حزم جديدة للكاربونيل الاميدية [١٩]عند ($1665-1645\ cm^{-1}$) .



االجدول (8) يوضح الخصائص الطيفية IR لمركبات البايرازولين (7-12)

Comp. NO.	R	C=O	C=N	C-H Alp.	Others
7	2-Cl	1669	1601	2925	C-Cl 752

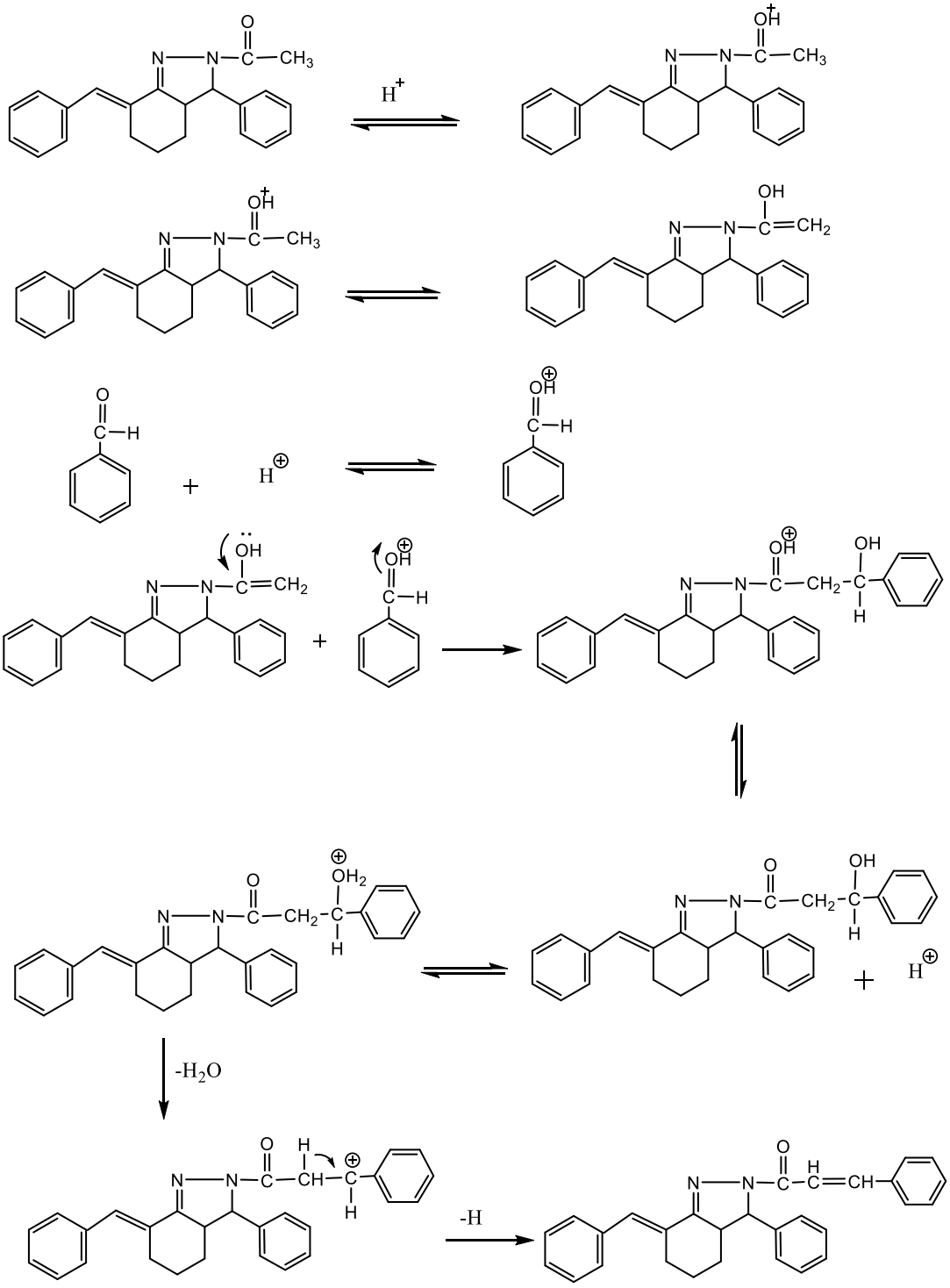
8	3-NO_2	1653	1608	2933	1352 NO_2Asy 1230 NO_2 Sym
9	4-OCH_3	1658	1547	2930	1194 c-o-c Asy 1153 c-o-c Sym
10	3-OCH_3 4-OH	1642	1606	2969	OH(3305) 1152c-o-c Asy 1190c-o-c Sym
11	4-Cl	1665	1600	2844	C-Cl 730
12	4-$N(CH_3)_2$	1664	1585	2953	C-N 1293

وكما اعطى طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (7)حزم عند الموقع (1.53,m,2H)δ تعود الى بروتونات الموقع ٣,٥ للهكسانون الحلقي ،كذلك ظهور حزمة قوية في الموقع (1.84,m,3H) δ تعود الى بروتونات CH_3 ، وظهور حزمة متعددة في الموقع (7.0-7.64,m,8H) δ تعود الى بروتونات الحلقتين الاروماتيتين.

تحضير الجالكونات من البايرازولين في الوسط الحامضي (13-22) :-

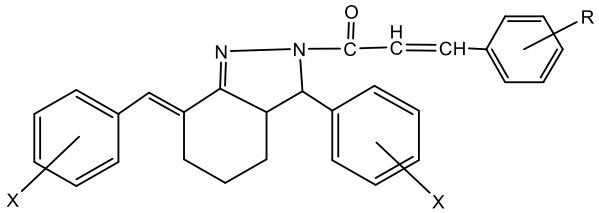
حضرت هذه المركبات من تفاعل مول واحد من مركبات البايرازولين (7—12) مع مول واحد لعدد من الالديهيدات الاروماتية المعوضة [٢٠] وبوجود قطرات من حامض الخليك الثلجي كوسط حامضي للتفاعل .

والمخطط التالي يوضح ميكانيكية تحضير الجالكونات (13-22) في الوسط الحامضي :-



وقد تم تشخيص هذه المركبات بقياس عدد من الخواص الفيزيائية مثل التغيرات اللونية ودرجة الانصهار ودراسة الخصائص الطيفية مثل طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النوي المغناطيسي .

اوضح طيف الاشعة تحت الحمراء ظهور حزم امتصاص ضمن الترددات ($1686\text{-}1642 cm^{-1}$) تعود الى تردد مط مجموعة الكاربونيل[18] واعطت أيضا حزم امتصاص عند الترددات ($1630\text{-}1530 cm^{-1}$) تعود الى تردد مط (C=N). والجدول التالي يوضح الخواص الطيفية IR للجالكونات .



الجدول (9) يوضح الخواص الطيفية IR لمركبات الجالكون (13-22)

Comp. No.	R	X	C=O	C=N	Ar-CH
13	2-Cl	2-Cl	1655	1530	3032
14	2-Cl	3-NO_2	1686	1542	3151
15	2-Cl	4-$N(CH_3)_2$	1656	1596	3070
16	2-Cl	2-CH_3	1643	1617	3022
17	3-NO_2	2,6-Cl	1658	1574	3087
18	4-OCH_3	2-Cl	1669	1593	2931
19	3-OCH_3 4-OH	3-NO_2	1636	1592	3033
20	4-Cl	3-NO_2	1642	1603	3043
21	4-Cl	2-CH_3	1682	1682	3120
22	4-$N(CH_3)_2$	2,6-Cl	1667	1601	3011

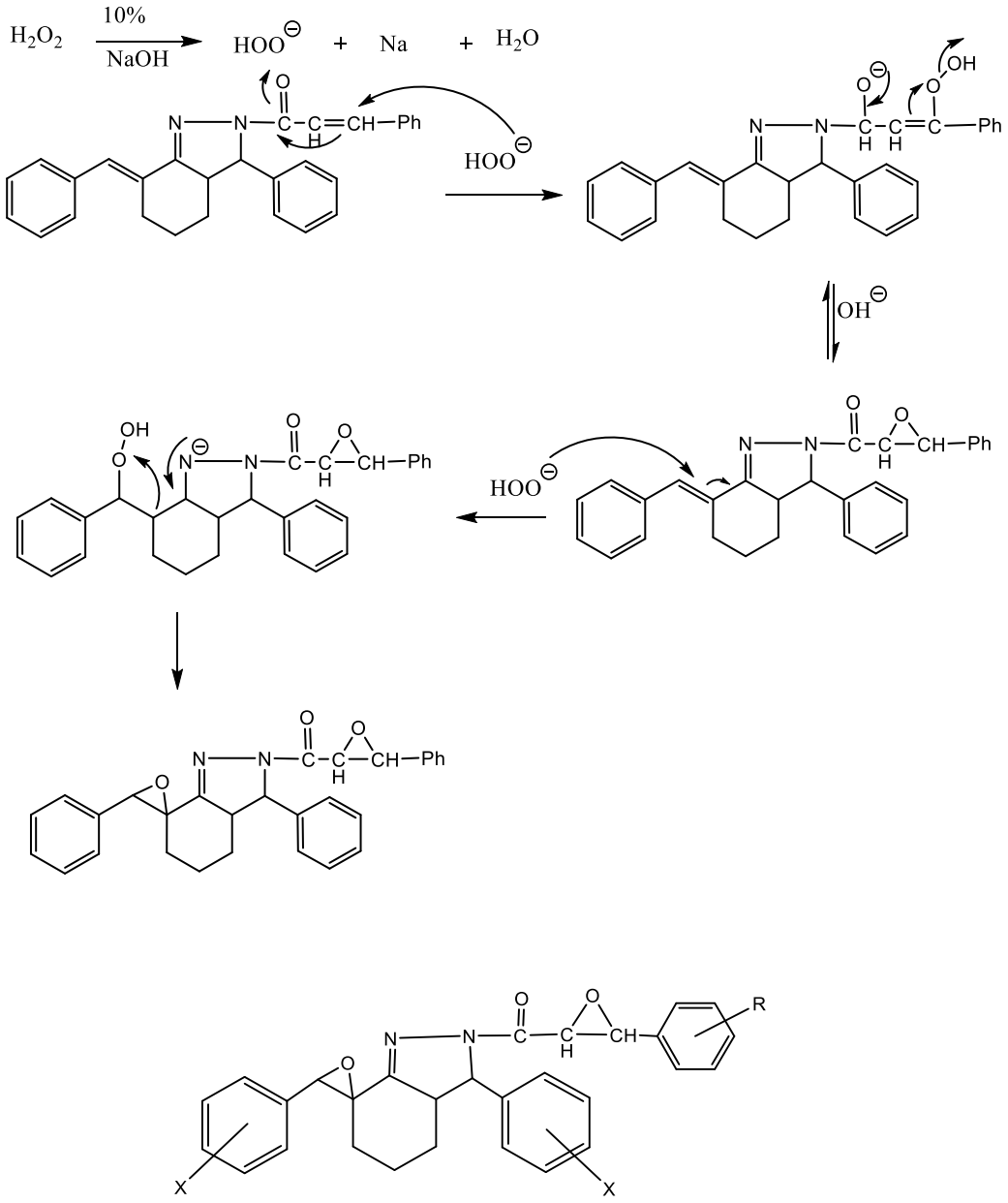
اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب(15) حزمة عند الموقع (1.64,m,4H) δ تعود الى بروتونات الموقع ٣ و٥ للهكسانون الحلقي وظهور حزمة قوية عند الموقع(2.32,m,2H) δ تعود الى بروتونات الموقع ٤ للهكسانون الحلقي ، كذلك ظهور حزمة عند المدى (2.95,m,1H) δ تعود الى بروتونات الموقع ٢ للهكسانون الحلقي ، كذلك ظهور حزمة عند المدى (5.2,m,1H) δ تعود الى بروتونات الاصرة المنفردة المرتبطة بحلقة البايرازولين ،وظهور حزمة عند المدى (6.57-7.98,m,11H) δ تعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية الثلاثة .

وكذلك اعطى طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (17) حزم عند المدى (1.26-1.76,m,4H)δ تعود الى بروتونات الموقع ٣ و٤ للهكسانون الحلقي وظهور حزمة قوية عند الموقع(2.32,m,2H)δ تعود االى الموقع ٥ للهكسانون الحلقي ، كذلك ظهور حزمة عند المدى (2.95,m,1H)δ تعود الى بروتونات الموقع ٢ المرتبطة بالأصرة المنفردة لحلقة البايرازولين الخماسية ، ، كذلك ظهور حزمة عند المدى (6.57,m,1H) δ تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة للجالكون ، وظهور حزم متعددة في المدى (6.57-7.98,m,11H) δ تعود الى بروتونات الحلقات الاروماتية الثلاثة.

التفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين لتحضير الاوكسيران (23-26):

تم تحضير عدد من مركبات الاوكسيران من خلال مفاعلة عدد من الجالكونات المذابة في الايثانول المطلق مع بيروكسيد الهيدروجين (50%) وبوجود محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) .

يحدث هذا التفاعل بثلاث خطوات [21]،الخطوة الاولى تتضمن اضافة القاعدة الى بيروكسيد الهيدروجين وتكوين ايون البيروكسيد السالب(HOO^-) ويتم ذلك بسحب بروتون من بيروكسيد الهيدروجين و الخطوة الثانية تتضمن اضافة ايون البيروكسيد الى ذرة الكاربون بيتا للجالكون المستخدم حسب اضافة مايكل (1,4) والخطوة الثالثة عملية التحولق وفقدان ايون البيروكسيد ليعطي مركب الاوكسيران وتكون ميكانيكية التفاعل كما في الشكل ادناه:-



الجدول (9) يوضح الخواص الطيفية IR لمركبات الاوكسيران

Comp. No.	X	R	C=O	C=N	
23	2-Cl	2-CH_3	1670	1641	Asy 1193 Sym 1062
24	3-NO_2	2,6-Cl	1662	1618	Asy 1165

					Sym 1085
25	3-OCH_3 4-OH	3-NO_2	1682	1608	Asy 1131 Sym 1080
26	4-$N(CH_3)_2$	2,6-Cl	1679	1598	Asy 1109 Sym 1033

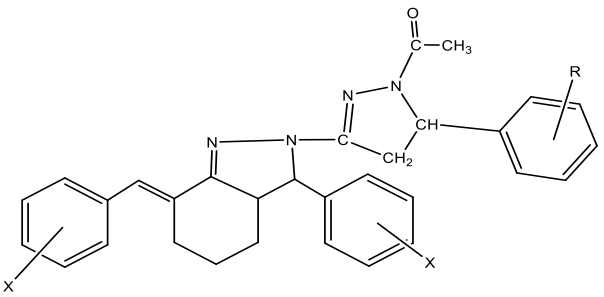
شخصت هذه المركبات من خلال طيف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي حيث اعطت حزم في طيف IR عند المدى ($1085-995Cm^{-1}$) و($1165-1127Cm^{-1}$) تعود الى مط C-O-C المتناظر وغير المتناظر على التوالي[22], كذلك ظهور حزم امتصاص تعود الى مط مجموعة عند المدى($1695-1662\ Cm^{-1}$) ونلاحظ ظهور هذه الحزم في تردد اعلى من مركبات الجالكون وذلك بسبب ازالة التعاقب بين مجموعة الكاربونيل والاصرة المزدوجة والذي يؤدي الى زيادة ثابت الاصرة وبالتالي ارتفاع تردد مجموعة الكاربونيل .

واوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (24) ظهور حزم متعددة عند الموقع δ (1.66-1.44,m,3H) تعود الى بروتونات الموقع ٢ و٣ للهكسانون الحلقي ، كذلك ظهور حزمة منفردة عند الموقع δ (2.2,m,2H) تعود الى بروتونات الموقع ٥ للهكسانون الحلقي كذلك ظهور حزمة عند الموقع δ(3.21,m,1H) تعود الى بروتونات الموقع ٤ للهكسانون الحلقي ، وكذلك حزمة متعددة ضمن المدى δ (7.0-8.2,m,1H) تعود الى بروتونات الحلقات الأروماتية الثلاثة.

التفاعل مع الهيدرازين لتكوين مركبات البايرازولين :-

تم تحضير مركبات البايرازولين من خلال التصعيد الحراري لمدة (6 ساعات) لعدد من الجالكونات المحضرة بوجود حامض الخليك الثلجي وزيادة من الهيدرازين المائي .

وقد اوضح طيف الاشعة تحت الحمراء ظهور حزم امتصاص في المدى ($1649-1589Cm^{-1}$) تعود الى مط مجموعة (C=N) واختفاء حزم تردد مجموعة الكاربونيل للجالكون ،كذلك ظهور حزم امتصاص تعود الى تردد مجموعة الكاربونيل الاميدية [23] عند المدى ($1663-1635Cm^{-1}$) .



الجدول (10) يوضح بعض الخواص الطيفية IR لمركبات البايرازولين

Comp. No.	X	R	C=N	C=O	C-N	Ar-CH
27	2-Cl	4-$N(CH_3)_2$	1605	1669	1338	3052
28	2-Cl	2-Cl	1584	1663	1266	3030

29	2-Cl	3-NO_2	1615	1654	1340	3075
30	4-Cl	3-NO2	1649	1658	1338	3023

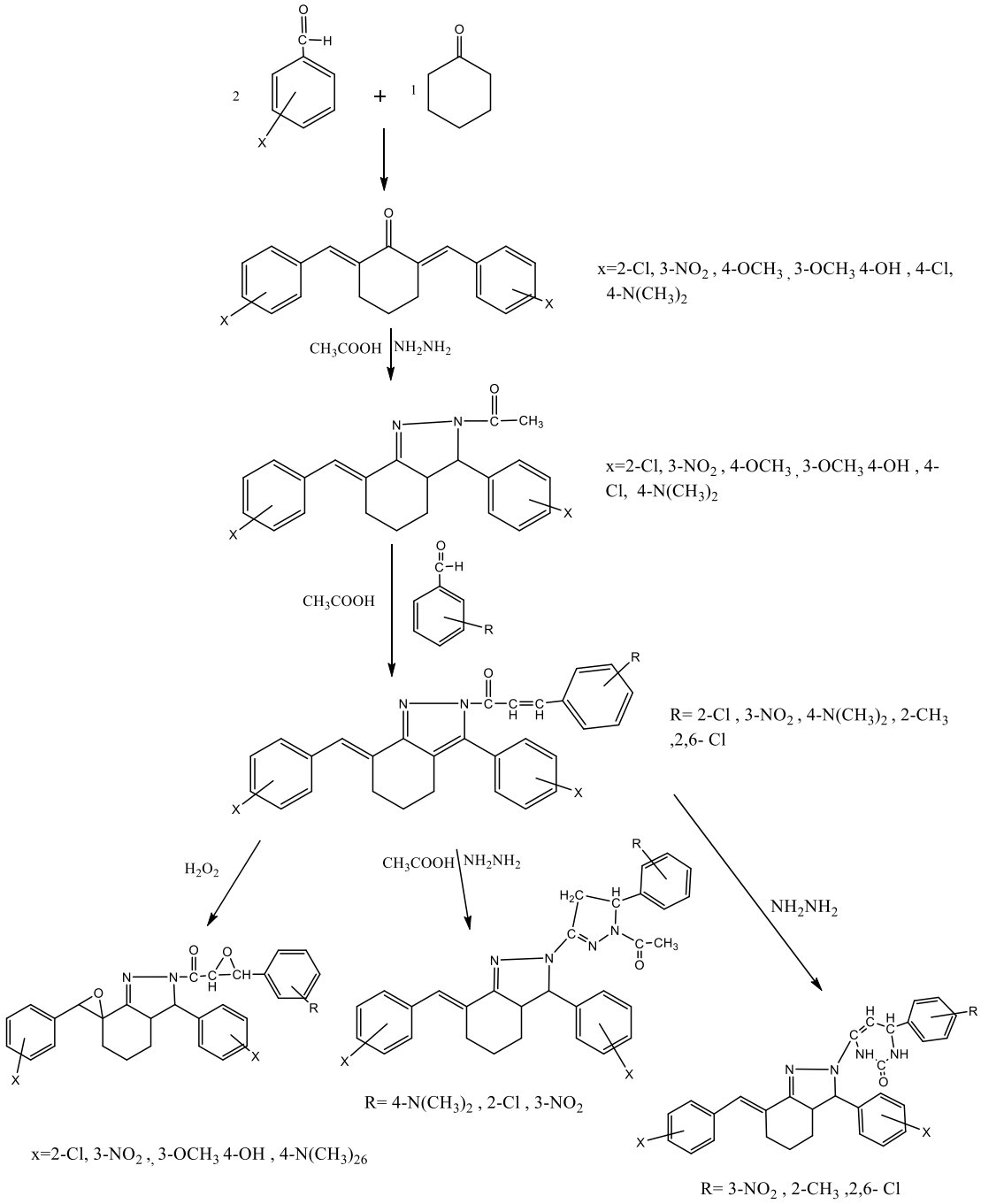
التفاعل مع اليوريا لتحضير مشتقة البريميدين :-

تم الحصول على هذه المركبات من مفاعلة مولات متساوية لعدد من الجالكونات مع اليوريا المذابة في ايثوكسيد الصوديوم المحضر انيا [24].

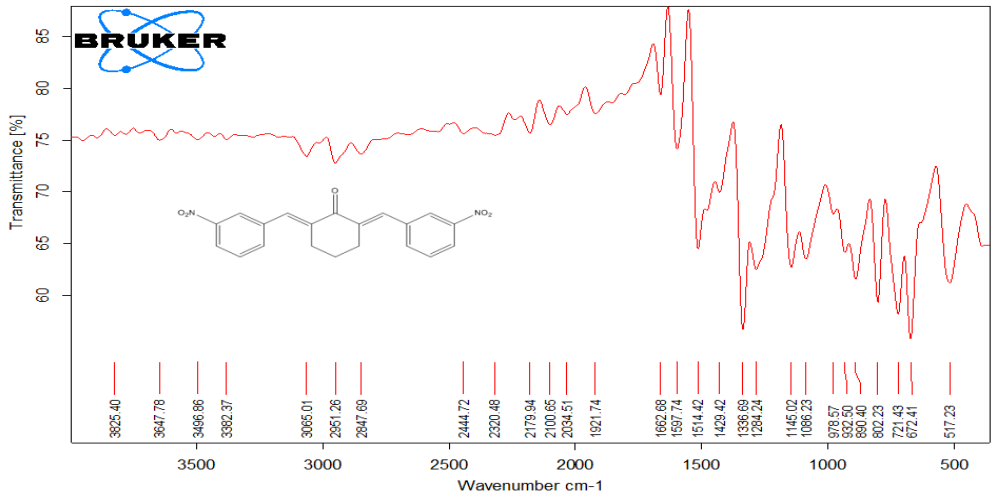
وقد شخصت هذه المركبات بطيف الاشعة تحت الحمراء حيث اعطت حزم امتصاص بين الترددات ($1667-1663Cm^{-1}$) تعود الى ترد مط مجموعة الكاربونيل ،كذلك ظهور حزم امتصاص بين ($1595-1515Cm^{-1}$) تعود الى تردد مط مجموعة N-H وحزم اخرى عند المدى ($1595-1519\ Cm^{-1}$)يعود الى تردد الاصرة المزدوجة كما مبين في الجدول (11).

الجدول (11) يوضح بعض الخصائص الطيفية IR لمركبات البريميدين

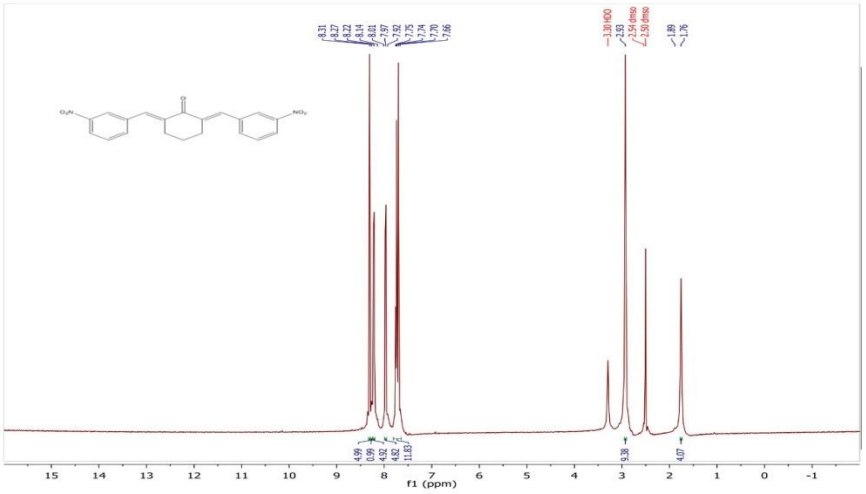
Comp. No.	X	R	C=O	C=C	C=N	N-H
31	2-Cl	3-NO_2	1669	1593	1614	3330
32	4-OCH_3	2-CH_3	1652	1582	1619	3307
33	4-Cl	2-CH_3	1647	1591	1602	3443
34	4-$N(CH_3)_2$	2,6-Cl	1635`	1594	1617	3393



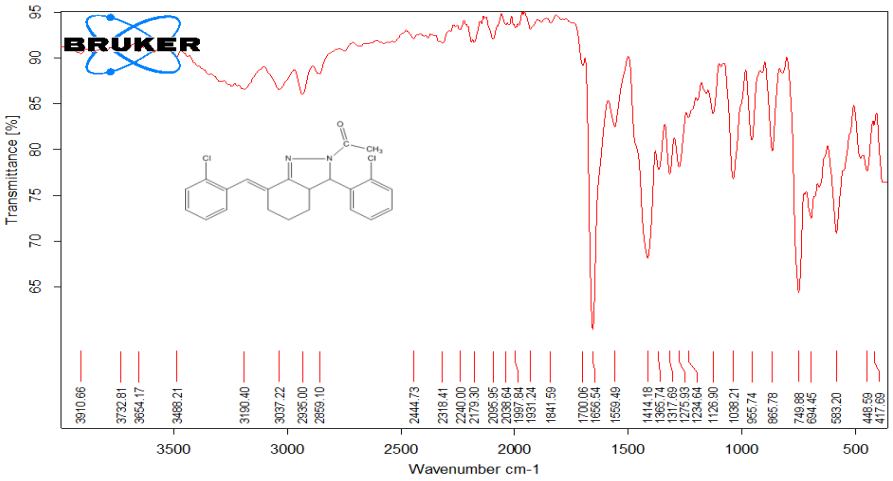
(مخطط يوضح كيفية تحضير المركبات)



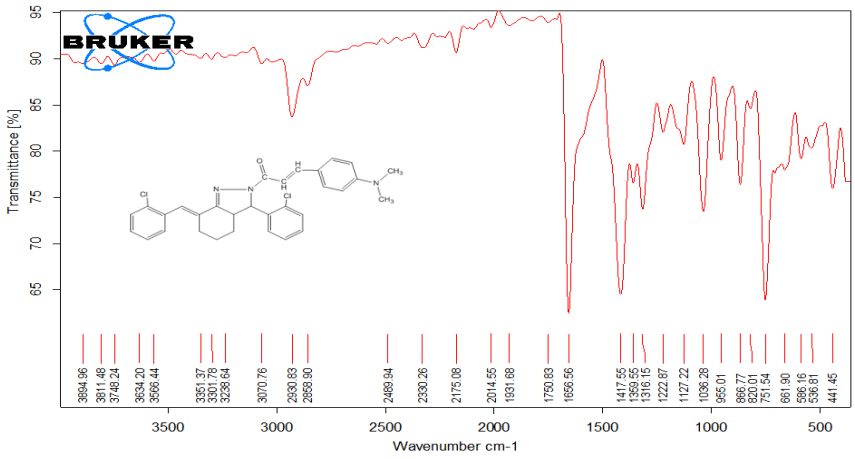
الشكل (١) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (٢)



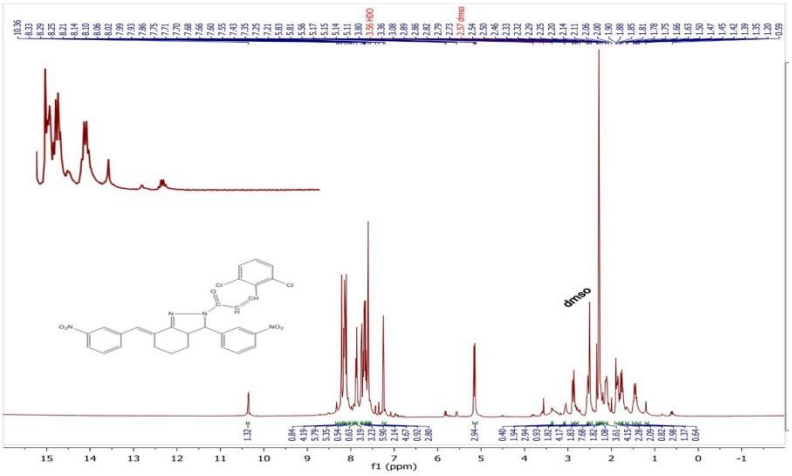
الشكل (٢) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (٣)



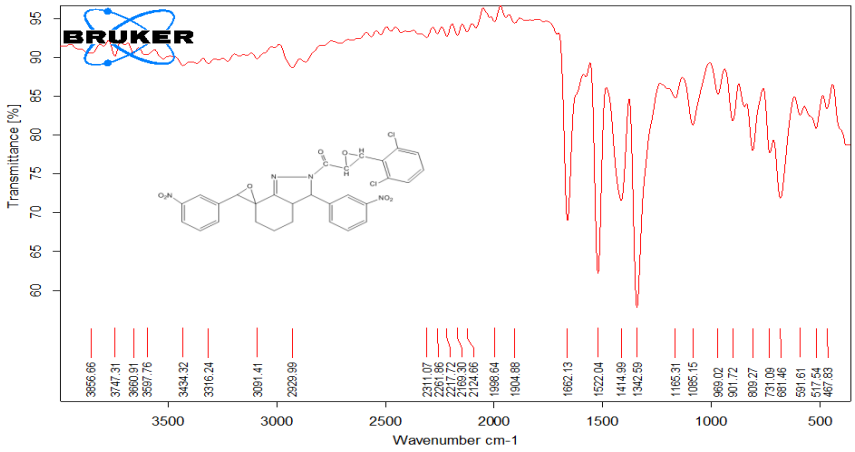
الشكل (٣) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (٧)



الشكل (٤) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (١٥)



الشكل (٥) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (١٧)



الشكل (٦) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (٢٤)

المصادر

1- Francis A. Carey (2000) ″ Organic chemistry‟ 4th Ed. Mc. Graw- Hill Higher Education , P.861 .

2- N. G. Ahmed , K. M. Abdulla , N. H. Sallem ., (2008) University of mosul JOR. of tikrit vol. (3) .ISSN 13 .

3- M. I. Husain, S. Shukla (1986) Indian J. Chem. , 25p 983-69 .

4- E. Francesco, G. Salvatore ,M. Luigi and C. Massimo, (2007) Phytochem., 68,949 .

5- S.J. Won , C. T. Liu, L. T. Tsao, Ko. HH., Wang JP. Liu, CN, (2005) European Journal of Medicinal chem. , 40:103-121 .

6- S. B. Zangade , J. P. Jadhav, Lalpod, Y. B. Vibhute and B. S. Dawane ,(2010) J. Chem. Pharm. Res., vol. 2(1) .

٧- المشهداني ، س. م.(2017) رسالة ماجستير ، جامعة الموصل / كلية التربية للعلوم الصرفة ص 6.

٨-A . Abd alhassan ,N. Ismaaael , Z. Taleb, (2018), Kirkuk university Jo. Vol. 13, ISSN1992- 0849, p.p.(307-322) .

9- Lafta S. J. and Abdulla A. M.″Synthesis characterization and Antimicrobial Study of some new progesterone derivatives‟, (2014) Al-Mustansiriyah j. sci. vol. 25 , No. 3 .

10- A. R. Trived , D. K. Dodiya , N. R. Ravat and V. H. Shan (2008) ARKIVOC , P.P 131-141 .

11- Al- Smaisim, R. F.″Synthesis of new Heterocyclic Derivatives from 4-(3,5-di methyl -1- phenyl)- 1H-Pyrazol -4- ylazo benzoic acid‟ (2010) Bagdad sci. j. vol. 7(1). 12 - N. A. Mouthy , (2014) Abdel Latif , M. M. saeed, N. S. Ahmed, R. Z. Batrana and N.R. international Journal of innovative research In science engineering and technology, vol.3, issue 1, p.p. 8517- 8529

13- S. Pramod S. N. Jagmohan , J. P. Geeta and S. M. R. Mohan ,(2010) Molbank, ISSN 1422-8599, M 650.

14- Thomas B. P .(2005) J .Am. chem. Soc., 127(19), P. 6964-6965.

١٥- سعدي-ل. (2017) رساله ماجستير-جامعة القادسية/كلية التربية للعلوم الصرفة.

16- Shaquiqzzaman M. ,Ahmad S., Amir M. and Alam M. M. , (2012) Saud .Pham. J. , P. 149-154.

17- S. Pramod. , S. N. Jag Mohan ,(2010) J. P. Geeta and S.M.R. Mohan Molbank ISSN 1422- 8599 , M 650.

18- Bheru Singh Kitawat and Man Singh, (2014) , new Journal of chemistry, 4290-4299 .

19- S. B Zangade., A.T. Shinde., A.Y Vibhute., Y. B. Vibhute.,(2012) Pakistan, Journal of chemistry, volume: 2 P. 1-6 , (2012).

20- Shihab ,E. A., Shihab .A. S., Khalid .F. D., (2018), University of Tikrit College of science Department of chemistry.

21 - علي، م ، ر ، (2013)، رسالة ماجستير ،جامعة الموصل /كلية التربية ص70 .

٢٢- ال عيسو، ج . ف. ، (2011) رسالة ماجستير ، جامعة الموصل /كلية التربية ص 70 , 83 .

23- Ameen Ali Abu –Hashem and Ahmed S. Aly, (2012) Arch Pharm Res Vol 35, No 3, 437-445 .

٢٤- النعمان. ع. ل. (2008) رسالة ماجستير ، جامعة الموصل / كلية التربية ص 99 ,95 .