

اصطناع و تحديد بنية بعض مركبات ثلاثي هيدرو-بنزو (e) -2,1- او كساتيتان 2,-2- ثنائي أوكسيد

الدكتور ياسر موسى*

(تاريخ الإيداع 17 / 9 / 2017. قُبِلَ للنشر في 12 / 10 / 2017)

□ ملخص □

تم اصطناع بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة لمركبات ثلاثي هيدرو-بنزو (e) -2,1- او كساتيتان -2,2- ثنائي أوكسيد من تفاعل الضم ثنائي القطب 1-4 لمركبات N,N- ثنائي ميثيل أمينو ميثيلين كيتون والسلفون في وسط أساسي مع المحافظة على الحلقة الايبوكسيدية في السلسلة الجانبية. تم تحديد بنية المركبات الناتجة باستخدام الطرائق المطيافية المعروفة كمطيافية الطنين النووي المغناطيسي و مطيافية تحت الأحمر IR و طريقة التحليل العنصري، تم الحصول على هذه المركبات بمرود جيد تراوح بين (46-60%).

الكلمات المفتاحية: ين امينو كيتون - ايبوكسي كيتون

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Synthesis Of Tri Hydro Benzo /E/ 1,2-Oxatan-2,2 Dioxide

Dr. Yaser Mousa *

(Received 17 / 9 / 2017. Accepted 12 / 10 /2017)

□ ABSTRACT □

Some heterocyclic compounds of trihydro-benzo compounds (e) 1-2 oxytin -2,2-dioxide of bipolar attachment reaction 1-4 were synthesis for N-N, N-methyl methylene ethyl ketone and siphon in primary medium While maintaining the epoxy chain in the side chain. The structure of the resulting compounds was determined using spectral methods known as NMR spectroscopy, IR spectroscopy and the method of racial analysis. These compounds were obtained with a good yield ranging from (46-60%).

Key words: en amino ketone, epoxy ketone

* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria

مقدمة:

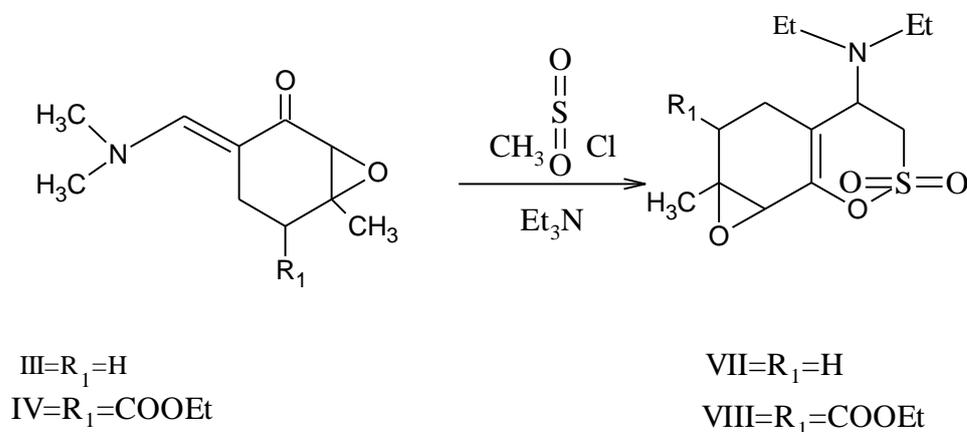
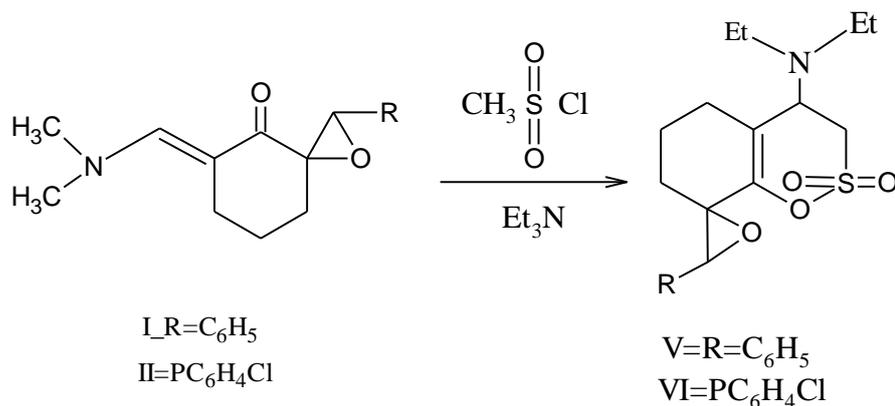
تحل محل مركبات استيل أكسيران مكانة هامة بين المركبات الايبوكسيدية نظراً لسهولة تحضيرها، و بسبب احتوائها على مجموعات فعالة كيميائياً كالحلقة الايبوكسيدية و زمرة الاستيل [1]. و تبدي هذه المركبات تفاعلات كثيرة و مميزة لمركبات استيل أكسيران تعتمد في معظمها على فتح الحلقة الايبوكسيدية بتأثير الكواشف الالكتروفيلية و النيكلوفيلية و قد درست هذه التفاعلات دراسة كافية [2,3].

ازداد اهتمام الباحثين في السنوات الأخيرة بتفاعلات استيل أكسيران، لاسيما التفاعلات التي تتم باشتراك جذر الاستيل في التفاعل مع الحفاظ على الحلقة الايبوكسيدية، هذه التفاعلات تسمح بالحصول على مركبات ايبوكسيدية ذات وظائف متعددة [4,5].

بهدف الحصول على مركبات حلقة تحوي ذرات غير متجانسة متعددة تملك فعالية حيوية [6]، قمنا بدراسة تفاعل الضم الثنائي القطب 1-4 لمركبات N,N-ثنائي ميتيل أمينو ميتلين ايبوكسي كيتون (I-IV) مع السلفون بوسط أساسي.

في هذا التفاعل إن المركب الوسيطى الفعال هو السولفين الناتج عن تأثير ثلاثي ايتيل أمين على ميتيل سلفون كلوريد.

يتفاعل السولفين مع مركبات N,N ثنائي ميتيل أمينو ميتلين ايبوكسي كيتون معطياً مركبات مختلفة من ثلاثي هيدرو - بنزو /e/ -2,1- أوكساتيتان -2,2 ثنائي أوكسيد (V-VIII) و بمرود يتراوح من 46 إلى 60%.



أهمية البحث وأهدافه:

إن هدف هذه الدراسة هو اصطناع بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة جديدة من ثلاثي هيدرو-بنزو (e) -2,1- اوكساتيتان -2,2- ثنائي أوكسيد وتحديد بنيتها باستخدام الطرائق التحليلية مثل مطيافية (NMR) ومطيافية IR. تعود أهمية هذه المركبات لفعاليتها الحيوية و تتميز باحتوائها على حلقة ايبوكسيدية و على ذرة الكربون المغايرة ضمن الحلقة و لها فعالية حيوية ضد الآفات الزراعية.

طرائق البحث و مواد:

طريقة عامة لاصطناع ثلاثي هيدرو-بنزو -2,1- (e) اوكساتيتان -2,2- ثنائي أوكسيد (V-VIII) :
يمزج في ارلنماير سعة (100) مل (0.01) مول من ايبوكسي كيتون (I-IV) و (0.022) مول ثلاثي اثيل أمين و يضاف إليه 25 مل من ثنائي ميثل ايترا ايتلين غليكول، يحرك المزيج بشكل جيد و يضاف إليه ثم 1.2 مل (0.015) مول من ميثان سلفو كلوريد و تتم الإضافة من خلال قمع تنقيب مع التحريك المستمر، بعد الانتهاء من إضافة كاشف ميثان سلفوكلوريد نستمر بالتحريك لمدة ثلاث ساعات ونستدل على انتهاء التفاعل من خلال ترسب ثلاثي اثيل أمين هيدرو كلوريد في أسفل الارلنماير على انتهاء، نفصل الراسب المتشكل بالترشيح و نأخذ الرشاحة ونجري تقطيرها للتخلص من المحل تؤخذ المادة المتبقية بعد التقطير و نقوم بتنقيتها من خلال إعادة بلورتها باستخدام مزيج من الميثانول و الكحول الايزوبروبيلي تتم مراقبة سير التفاعل باستخدام الطبقات الرقيقة من Silica-gel واستخدم مزيج من الاسيتون:هكسان بنسبة (1:1) كطور متحرك، يتم الحصول بنتيجة التفاعل على المركبات (V-VIII) وهي عبارة عن مواد بلورية عديمة اللون و يبين الجدول رقم (1) درجات انصهار هذه المركبات.

النتائج والمناقشة:

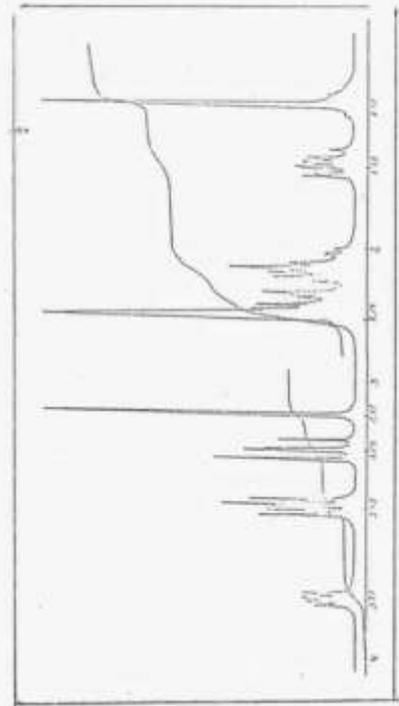
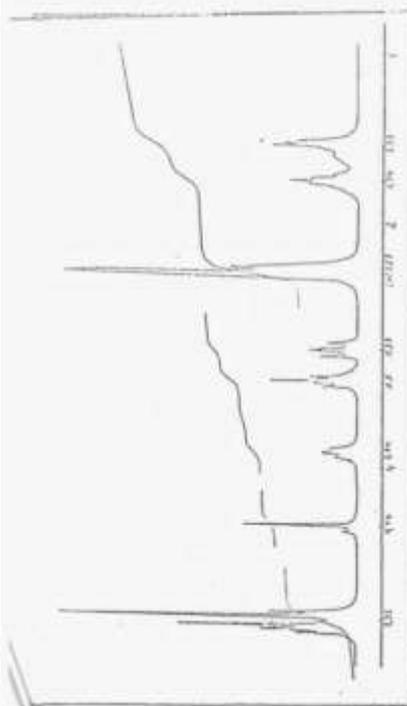
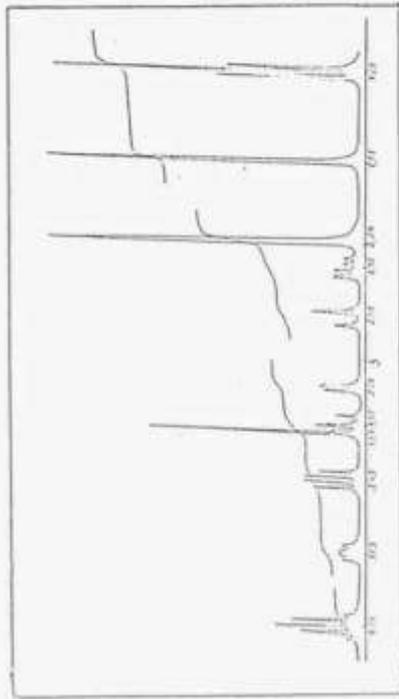
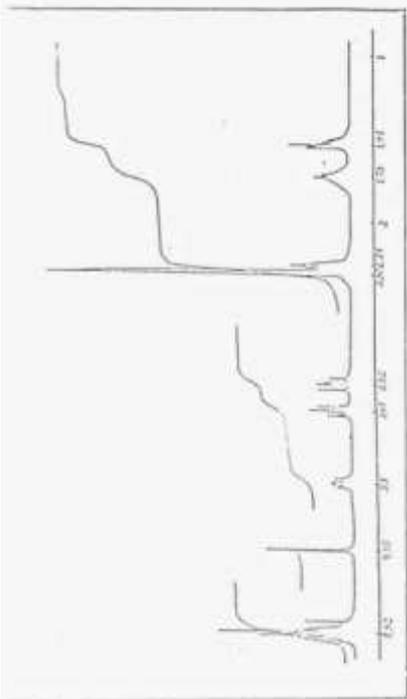
تملك المركبات المصنعة بنية بلورية و تظهر بلون أبيض، و قد تم التأكد من بنية هذه المركبات بواسطة التحاليل الطيفية (NMR,IR) بالإضافة إلى التحليل العنصري. يظهر طيف NMR لمركب (V) إشارة للبروتون الايبوكسي عند ($\delta = 4.55 \text{ ppm}$) و إشارة معقدة للبروتونات ($\delta = 3.9 \text{ ppm}$) 4H و ($\delta = 3.49 \text{ ppm}$) 3H و ($\delta = 3.32 \text{ ppm}$) 3H كما يظهر من الطيف إشارة معقدة لبروتونات الحلقة الهكسانونية عند الانزياحات ($\delta = 2.25; 1.73; 1.61 \text{ ppm}$) أما بروتونات الحلقة الفينيلية الخمسة فتظهر عند ($\delta = 7.32 \text{ ppm}$).
أما طيف المركب (VI) فيختلف عن الذي سبقه بالإشارة المعقدة للحلقة العطرية المستبدلة بالموضع -P.
و في طيف NMR للمركب 6,5, 8 ثلاثي هيدرو-بنزو (e) -2,1- اوكساتيتان -2,2- ثنائي أوكسيد (VII) يظهر إشارة أحادية للزمرة الميثيلية عند ($\delta = 1.57 \text{ ppm}$) أما زمرة ثنائي ميثيل أمين فتظهر عند ($\delta = 2.24 \text{ ppm}$) و البروتون الايبوكسيدي يظهر عند ($\delta = 3.27 \text{ ppm}$) و تظهر الزمرة الايتلينية على شكل إشارة ثنائية عند ($\delta = 1.26 \text{ ppm}$) و إشارة رباعية عند ($\delta = 4.16 \text{ ppm}$) ($j=7.5\text{Hz}$) أما إشارة البروتون 4H فتقع في المنطقة ($\delta = 3.69 \text{ ppm}$) و تظهر بروتونات 3H و 3H على شكل ثنائية - ثنائية و تشاهد في المنطقة الواقعة ($\delta = 3.43, 2.53 \text{ ppm}$) ($j3H3H=13.6\text{Hz}$) و أما بروتونات 5H و 5H فتظهر في المنطقة ($\delta = 2.35, 2.53 \text{ ppm}$) ($\text{dd}; j 5H 5He = 16 \text{ Hz}$) تظهر بروتونات C₆ على شكل ثنائية في المنطقة من الطيف ($\delta = 3.09 \text{ ppm}$) ($\delta = 5H 6\text{Hz}-6.6\text{Hz}$).

يظهر الشكل (1) طيوف IR لمركبات 8,6,5 ثلاثي هيدرو-بنزو (e) -2,1- اوكساتيتان -2,-2- ثنائي أوكسي (V-VIII) .
 يظهر من هذه الطيوف عصابة امتصاص للرابطة الثنائية في المنطقة ($1665-1670\text{cm}^{-1}$) و تظهر عصابة امتصاص لزمرة السلفو في المنطقة ($1380-1170\text{cm}^{-1}$) و يبين الجدول رقم (1) نتائج التحليل العنصري للمركبات المصطنعة.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- 1- تم اصطناع مركبات جديدة ثلاثي هيدرو-بنزو -2,1- (e) اوكساتيتان -2,2- ثنائي أوكسيد (V-VIII) يمكن و بسهولة استخدام -N,N- ثنائي فنييل أمينو ميتلين ايبوكسي كيتون في تفاعلات التحلق -4,1
- 2- يمكن اصطناع المركبات الحلقية غير المتجانسة و التي تحوي الكبريت في أحد حلقاته مع المحافظة على الحلقة الايبوكسيدية ، كما أن المركبات الناتجة و الحاوية على الكبريت في حلقاتها يمكن أن تظهر فعاليات حيوية مختلفة لاسيما ضد الآفات الزراعية [7].



ع

جدول (1) يبين درجة الانصهار و التحليل العنصري للمركبات المصطنعة

رقم المركب	اسم المركب الناتج	العملية				صيغة المركب	الحسابية				المردود	درجة الانصهار
		C%	H%	S%	N%		C%	H%	S%	N%		
V	7,6,5- ثلاثي هيدرو-4-ثنائي ميتل أمينو-1,8- ايبوكسي-1 فينيل بنزو /e/- 2,1 أوكساتينان -2,2- ثنائي أوكسيد	61.2	6.2	9.3	4.4	$C_{17}H_{21}SNO_4$	60.9	6.3	9.5	4.2	60.0	-182 183
VI	7,6,5- ثلاثي هيدرو-4-ثنائي ميتل أمينو-1,8- ايبوكسي-1 p) كلور فينيل) - بنزو /e/- 2,1 أوكساتينان -2,2- ثنائي أوكسيد	55.1	5.2	8.5	3.9	$C_{17}H_{20}SNO_4Cl$	55.2	5.4	8.2	3.8	55.0	-190 191
VII	8,6,5- ثلاثي هيدرو-4-ثنائي ميتل أمينو-7-ميتل-8,7- ايبوكسي بنزو 2,1-/e/- أوكساتينان -2,2- ثنائي أوكسيد	50.9	6.3	12.6	5.6	$C_{11}H_{17}SO_4N$	50.8	6.5	12.4	5.4	55.8	-163 164
VIII	8,6,5- ثلاثي هيدرو-4-ثنائي ميتل أمينو-6-ميتل-كاربوايتوكسي-7-ميتل-8,7- ايبوكسي بنزو 2,1-/e/- أوكساتينان -2,2- ثنائي أوكسيد	50.9	6.4	9.4	4.0	$C_{14}H_{21}SNO_6$	50.7	6.3	9.7	4.2	46.0	-155 156

المراجع

1. Hasegawa, E.; Ishiyama, K.; Fujita, T.; Kato, T.; Abe, T. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2396–2400.
2. Garcia, Jesus; Oiarbide, Mikel; Palomo, Claudio (15 July 2005). "Current Progress in the asymmetric aldol addition reaction". *Chem. Soc. Rev.* 33: 65–75.
3. Pidathala, Chandarakala; Hoang, Linh; Vignola, Nicola; List, Benjamin (2003). "Direct Catalytic Asymmetric Enolxo Aldolization". *ACIE.* 42 (24): 2785–2788. doi:10.1002/anie.
4. H. Fan, Y. Yan, Z. Li, Y. Xu, L. Jiang, L. Xu, B. Zhang, J. Huang, General rules for the scaling behavior of linear wormlike micelles formed in cationic surfactant systems, *J. Colloid Interface Sci.* 348 (2010) 491–497.
5. Wang, Zerong (2009). *Comprehensive organic name reactions and reagents.* Hoboken, N.J.: John Wiley.
6. T. Taniguchi, Y. Sugiura, H. Zaimoku, H. Ishibashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 10154.
7. Qiu JK, Jiang B, Zhu YL, Hao WJ, Wang DC, Sun J, Wei P, Tu SJ, Li G. *J Am Chem Soc.* 2015;137:8928