تحضير بعض مركبات الكاربونيل الفا، بيتا، كاما، دلتا غير المشبع ومشتقاتها ذات الفعالية البايولوجية المتوقعة

ناطق غانم احمد حسين يوسف رضا

قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة الموصل

الموصل – العراق

Synthesis of Some α, β, γ, δ, Unsaturated Carbonyl Compounds and Their Derivatives of an Expected Biological Activity

تاريخ الاستلام 2013/12/30 تاريخ القبول 2014/03/17

ABSTRACT

This study includes the synthesis of the compound 2,3-diphenyl quinoxaline coupling ortho phenylenediamine with benzil which then banded with benzotriazole molecule through methylene bridge using formaldehyde in acidic medium to obtain 6-[(1H-benzotriazol-5-yl)methyl] 2,3-diphenylquinoxaline(1). Compound (1) was reacted with chloroacetophenone in presence of anhydrous potassium carbonate to form ketonic compound (2). Reaction of (2) with (4-nitrobenzaldehyde, 4-nitro acetophenone) through aldol condensation to obtain an carbonyl compounds (3-5), from which unsaturated ketones (6-8) were prepared and used as precursor for many heterocyclic derivatives such as oxiranes (9-11) when reacted with hydrogen peroxide and undergo mono bromination to compounds (12-14) by bromine in presence of base, and when react with hydrazine hydrate or phenyl hydrazine gave the pyrazoline compounds and their substituted compounds (15-20) and finally with hydroxyl amine hydrochloride gave the isooxazoline compounds (21-23).

The structure of these compounds were identified using physical properties and spectral methods (melting points, color change, infrared, ultraviolet and nuclear magnetic resonance spectra). Bromine tests were used to the detection of the unsaturated Ketones.

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير المركب 3,2- ثنائي فنيل كوينوكزالين من (مفاعلة اورثو فنيلين ثنائي امين مع مادة البنزل) ومن ثم ربطها بجزيئة بنزوترايازول بواسطة الجسر المثيليني من خلال استعمال الفورمالديهيد في الوسط الحامضي للحصول على المركب 6-[(1H- بنزوترايازول-5-ايل)مثيل]-3,2- ثنائي فنيل كوينوكزالين الذي عند مفاعلته مع كلورو اسيتو فينون يعطي المركب الكيتوني (2) والذي بدوره يتفاعل مع (4- نيترو بنزالديهيد،-4نيترو اسيتو فينون) من خلال تكاثف الدول للحصول على مركبات الكاربونيل الفا، بيتا-غير المشبعة (الجالكونات) (3-5) والتي امكن تحضير كيتونات ثنائية عدم التشبع منها (6-8) من خلال تفاعلها مع 4- نيترو اسيتو فينون، واستخدمت هذه المركبات في تحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة كمشتقات، فعند تفاعلها مع بيروكسيد الهيدروجين تعطي مركبات الاوكسيران (9-11). اما عند تفاعلها مع البروم بوجود القاعدة تعطي مشتقات احادية البروم (12-14) ومع الهيدرازين المائي او الفنيل هيدرازين تعطي مركبات البايرازولين اومعوضاتها (15-20) واخيرا عند تفاعلها مع هيدروكلوريد الهيدروكسيل امين تعطي مركبات الايزواوكسازولين (21-23).

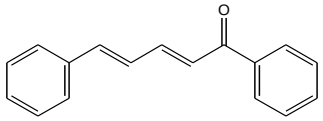
شخصت المركبات المحضرة بالطرائق الفيزياوية والطيفية المتوفرة (درجة الانصهار، التغيرات اللونية، طيف الاشعة تحت الحمراء، طيف الاشعة فوق البنفسجية، طيف الرنين النووي المغناطيسي)، وكما استخدم البروم للكشف عن الاصرة المزدوجة في هذه الكيتونات.

المقدمة

تعد مشتقات الكوينوكزالين صنفاً مهماً من المركبات الحلقية غير المتجانسة الحاوية على ذرة النيتروجين والمستعملة في الكيمياء الدوائية [1-3]، وتدخل هذه الجزيئة في تركيب طيف واسع من المضادات الحيوية والتي تعرف بقابليتها على وقف نمو جراثيم كرام الموجبة[2] وهي فعالة ضد مختلف الالتهابات الناتجة عن استئصال الأورام الخبيثة [3]، كما أن مشتقات البنزوترايازول لها استخدامات صيدلانية واسعة، كمضادات حيوية ضد الجراثيم والالتهابات المختلفة وكمضادات للحساسية ومضادات سرطانية مختلفة[4-6].

ولهذا تم في هذا العمل ربط هاتين الجزيئتين من خلال الجسر المثيليني لإنتاج جزيئات عضوية تحتوي على حلقات غير متجانسة مختلفة في عدد ذرات النيتروجين والتي يتوقع أن تمتلك فعالية حيوية واسعة.

تمتلك الجالكونات وهي أحدى مركبات الكاربونيل – الفا ، بيتا – غير المشبعة وتسمى (benzylideneacetophenones) أو (phenylstyrylketones) طيف واسع من الفعالية الحيوية كونها مضادة للجراثيم والفطريات والفيروسات والحشرات والسرطان ومضادة للالتهابات[7–9]، وتأتي أهمية الجالكونات لتشابة تركيبها للمواد المهمة مثل الفلافونات والفلافونولات[10]، ويمكن تحضير الجالكونات بتكاثف الالديهيدات الاروماتية المختلفة مع كيتونات اروماتية أو اليفاتية مختلفة في الأوساط القاعدية أو الحامضية. اما مركبات الكيتون ثنائية عدم التشبع (الحاوية على مجموعة الكاربونيل متعاقبة مع مجموعة دايين)[11] فتحضر من تفاعل الجالكون مع الكيتون :



1,5-Diphenyl-penta-2,4-dien-1-one

إن هذه المركبات الكيتونية غير المشبعة تتفاعل مع الهيدرازين المائي والفنيل هيدرازين لتعطي مشتقات البايرازولين التي لها تأثير واضح ومعروف كونها مواداً مضادة للالتهابات والأكسدة والحساسية ومضادة لأنواع مختلفة من الجراثيم ومخفضة للضغط ومضادات جيدة لأنواع من الأمراض السرطانية[12-17].

وفي ضوء الحقائق أعلاه فقد تم تحضير عدد من مشتقات الفنيل بايرازولوبنزوترايازولوكوينوكزالين من خلال تكاثف مركبات البنزوترايازولوكوينوكزالين جالكون مع الهيدرازين المائي والفنيل هيدرازين وتحضير عدد من المشتقات الاخرى.

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة :-

تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) بجهاز من نوع (27) Bruker Ft IR Tensor Infrared Spectrophotometer, Germany (2004) وعلى شكل أقراص بروميد البوتاسيوم (KBr disk)، وايضا تم قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية (u.v) بجهاز من نوع Shimadzu Spectrophotometer uv-1800 وباستخدام كحول الاثيل المطلق كمذيب. وكما تم قياس الرنين النووي المغناطيسي (N.M.R) بجهاز من نوع Bruker: ultra sheild 300 MHz : Switzerland (Jordon) وباستخدام المذيب ثنائي مثيل سلفوكساید $(DMSO)d^6$ واستخدام رباعي مثيل السليكون (TMS) كمحلول قياسي داخلي، وايضا تم قياس درجة الانصهار (M.P) بجهاز من نوع Stuart melting point / SMP 30/ ST 15, uk, melting points used (uncorrected) و تمت جميع القياسات في مختبرات كلية التربية، جامعة الموصل ما عدا قياس الرنين النووي المغناطيسي تمت في جامعة ال البيت/الأردن، وكما

تم استخدام جميع المواد الكيمياوية من شركة فلوكا (Fluka) وتم تقطير المواد السائلة قبل استخدامها وإعادة بلورة المواد الصلبة.

تحضير المركب (1)

6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3- diphenyl- quinoxaline

تم تحضير المركب اعلاه كما في الادبيات المنشورة [12].

تحضير المركب الكيتوني (2) [13]:-

2-[5-(2,3- Diphenyl-quinoxalin-6-yl) methyl-benzotriazol-1-yl]-1-phenyl-ethanone

يوضع (4.13g., 0.01mol) من المركب (1) و(0.01mol) من كلورو اسيتو فينون في دورق زجاجي جاف ويضاف إليه (150mL) من الاسيتون الجاف و(.30g) من كاربونات البوتاسيوم اللامائية ويصعد مزيج التفاعل في حمام مائي لمدة (6 ساعات) مع التحريك وعند درجة حرارة (75°C). بعدها يترك المحلول حتى يبرد ثم يرشح ويؤخذ الراشح ويتم تبخيره للحصول على الراسب الذي تعاد بلورته بالايثانول. بعض الخواص الفيزياوية والخواص الطيفية في جدول رقم (1).

تحضير مركبات الجالكون (3-5)[18]:-

يوضع (0.01mol) من مركب (2) أو(4- نيترو اسيتو فينون) المذاب في(30mL) من الايثانول في دورق زجاجي ثم يضاف اليه(20mL) من محلول10% هيدروكسيد الصوديوم المائي مع التحريك لمدة (2) دقيقة، ثم يضاف إلى مزيج التفاعل (0.01mol) من 4- نيترو بنزالديهيد أو4- نيترو اسيتو فينون أو مركب رقم (2) المذاب في(20mL) من الايثانول بشكل قطرات مع التحريك لمدة (48) ساعة وبعد انتهاء التفاعل يبرد المحلول بواسطة الثلج لتكوين الراسب ثم يرشح ويجفف وتعاد بلورتها بالايثانول. بعض الخواص الفيزياوية والطيفية في جدول رقم (3,2).

تحضير مركبات كيتونية ثنائية عدم التشبع (6-8)[11]:-

يوضع (1.65g., 0.01mol) من 4- نيترو اسيتو فينون المذاب في (30mL) من الايثانول في دورق زجاجي ثم يضاف إليه (20mL) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم المائي مع التحريك لمدة (2) دقيقة، يضاف إلى مزيج التفاعل (0.01mol) من أحد المركبات (5,4,3)المذابة في (20mL) من الايثانول على شكل قطرات مع التحريك لمدة (48) ساعة، وبعد انتهاء التفاعل يبرد المحلول بواسطة الثلج لتكوين الراسب ثم يرشح ويجفف وتعاد بلورته بالايثانول. بعض الخواص الفيزياوية والطيفية في جدول رقم (3,2).

تحضير مركبات الأوكسيران (9-11)[20,19]:-

يوضع (1mL) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم المائي و(10mL) من محلول 30% بيروكسيد الهيدروجين في دورق زجاجي مجهز بمحرك مغناطيسي ويوضع (0.0004mol) من أحد الكيتونات ثنائية عدم التشبع (6-8) المذابة في (10mL) من الايثانول في بيكر، وتضاف محتويات البيكر وهو ساخن إلى محتويات الدورق ويصعد مزيج التفاعل لمدة (3-4) ساعة، وبعد انتهاء التفاعل يترك المحلول الناتج في درجة حرارة الغرفة بعد معادلته بـ (HCl) لمدة (24) ساعة، حيث تظهر بلورات ملونة، ترشح وتجفف وتعاد بلورتها بالايثانول المائي. بعض الخواص الفيزياوية والطيفية في جدول رقم (4).

تحضير مشتقات البروم (12-14)[21]:-

يوضع (0.00025mol) من أحد الكيتونات ثنائية عدم التشبع (6-8) المذابة في (10mL) من الايثانول المطلق في دورق زجاجي مناسب، ويضاف إليها(1mL) من البروم ويرج المحلول باستمرار، وبعد ذلك يضاف إلى المزيج (20mL) من محلول10% هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية، ثم يصعد مزيج التفاعل لمدة (3) ساعات عند درجة الحرارة (78°C) بعد الانتهاء من التفاعل يرشح المحلول وهو ساخن، ثم يؤخذ الراشح ويتم تبخيره للحصول على الراسب الناتج وتعاد بلورته بالايثانول المطلق. بعض الخواص الفيزياوية والطيفية في جدول رقم(5).

تحضير مركبات البايرازولين (15-17)[22-24] :-

في دورق زجاجي مناسب مجهز بمحرك مغناطيسي يذاب (0.00025mol) من أحد الكيتونات ثنائية عدم التشبع (6-8) في(10mL) من حامض الخليك الثلجي، ثم تضاف إلى محتويات الدورق (5mL) من الهيدرازين المائي ويصعد مزيج التفاعل لمدة (3) ساعات، وبعد انتهاء التفاعل يبرد المحلول الناتج ويرشح الراسب ويجفف وتعاد بلورته بالايثانول. بعض الخواص الفيزياوية والطيفية في جدول رقم (6).

تحضير مركبات الفنيل بايرازولين (18-20)[25-27] :-

يوضع (0.0002mol) من أحد الكيتونات ثنائية عدم التشبع (6-8) المذابة في (15mL) من حامض الخليك الثلجي في دورق زجاجي، ويضاف إليها (5mL) من الفنيل هيدرازين، ويصعد مزيج التفاعل لمدة (2) ساعة، ويبرد المحلول ويخفف بالماء البارد لترسيب الناتج، وبعد ذلك يرشح الراسب ويجفف وتعاد بلورته بالايثر. بعض الخواص الفيزياوية والطيفية في جدول رقم(7).

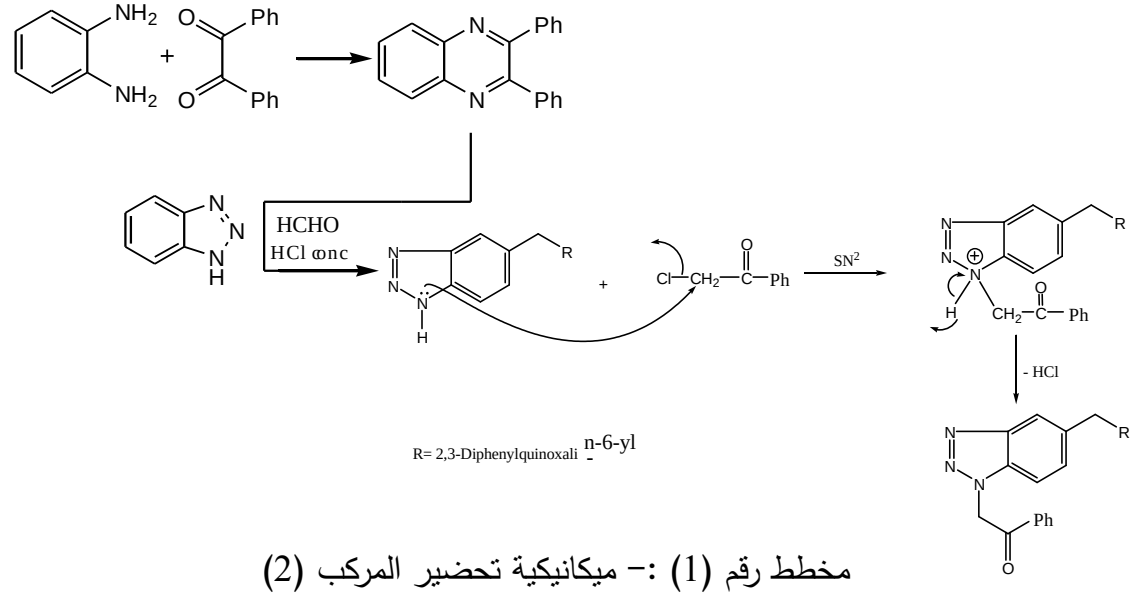
تحضير مركبات الايزوأوكسازولين (21-23)[29,28]:-

يوضع (0.014 mol, .0.462 g) من هيدروكلوريد هيدروكسيل الامين المذاب في(6 mL) من الماء في دورق زجاجي ويضاف إليه (4mL) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم المائي، يضاف إلى المزيج (0.00052mol) من أحد الكيتونات ثنائية عدم التشبع (6-8) المذابة في (10mL) من الإيثانول، يسخن مزيج التفاعل على حمام مائي مغلي لمدة (30-60 min) ثم يبرد المحلول الناتج بالثلج ويرشح الراسب المتكون ويجفف وتعاد بلورته بالإيثانول. بعض الخواص الفيزياوية والطيفية في جدول رقم (8).

النتائج والمناقشة

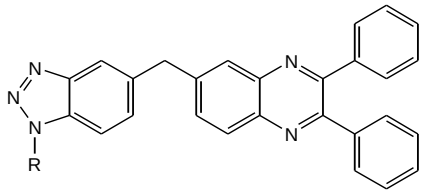
المركب 2-[5-(3,2-ثنائي فنيل-كوينوكسالين-6-ايل)مثيل- بنزوترايازول-1-ايل]-1-فنيل-ايثانون (2)

حضر المركب (2) من تفاعل المركب 6-[(H1- بنزوترايازول-5-ايل) مثيل]-3,2-ثنائي فنيل كوينوكسالين مع كلورو اسيتو فينون فقد اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء اختفاء الحزمة العائدة لتردد مط الآصرة (N-H) وظهور حزم امتصاص جديدة عند تردد (υ cm-1 1700) تعود إلى تردد مط مجموعة (C=O)، وأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية عند استخدام الايثانول المطلق حزم امتصاص عند (nm 244) والتي تعود إلى الانتقالات الالكترونية (π-π*) وحزم أخرى عند(344nm) تعود الى الانتقالات الالكترونية (n-π*)وكما هو موضح في جدول رقم (1)، أما طيف الرنين النووي المغناطيسي[30] للمركب(2) فقد أعطى حزمة عند (δ 7.21-8.12,m,Ar-H) مكافئة لـ (21H) وحزمة أخرى عند (Ar-CH2-Ar,الجسر المثيليني ,δ 3.49-3.63,s) مكافئة لـ (2H) وحزمة عند(δ 4.36-4.38,s,R-CH2-R) مكافئة لـ (2H) وكما هو موضح في الشكل (1).



مخطط رقم (1) :- ميكانيكية تحضير المركب (2)

جدول (1) :- بعض الخواص الفيزيائية والخواص الطيفية للمركبات (2,1)



Compd.	R	Reaction Time (hr)	m.p.°c	Molecular Formula	M.wt	Colour	Yield %
1	H	4	120-122	$C_{27}H_{19}N_5$	413	ابيض	89
2	CH_2COPh	6	114-116	$C_{35}H_{25}N_5O$	531	ابيض مصفر فاتح	72

Compd.	IR (KBr), υ (cm^{-1})								u.v λmax,nm
	Ar C-H	R-C-H	N=N	N-N	C=N	C-N	C=O	N-H	
1	3054	2922	2282	1057	1633	1291 1315'	-	3146	344 245
2	3057	2925	2356	1056	1652	1232	1700	-	344 244

مركبات الجالكون (3-5)

أوضحت أطياف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات ظهور حزم امتصاص في مدى الترددات (1708-1713 υ cm^{-1}) تعود إلى تردد مط مجموعة الكاربونيل (C=O)[31]، وأعطت أيضاً حزم امتصاص في مدى الترددات (1630-1644 υ cm^{-1}) تعود إلى تردد مط الآصرة المزدوجة (C=C)[32]، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه المركبات أعطت حزم في مدى الأطوال الموجية(244-246nm) والتي تعود للانتقال الالكتروني (π-π*) وكما أعطت حزمة امتصاص عند طول موجي(344nm) التي تعود للانتقال الالكتروني (n-π*) وكما هو موضح في جدول رقم (2)، أما طيف الرنين النووي المغناطيس[30] للمركب(3) فقد أعطى حزمة عند (**δ**7.36-8.14,m,Ar-H) مكافئة لـ(25H) وحزمة أخرى عند(**δ** 3.36,s,CH2) مكافئة لـ(2H) وحزمة اخرى عند (**δ** 2.49,s,CH) مكافئة لـ(1H) وكما هو موضح في الشكل(2).

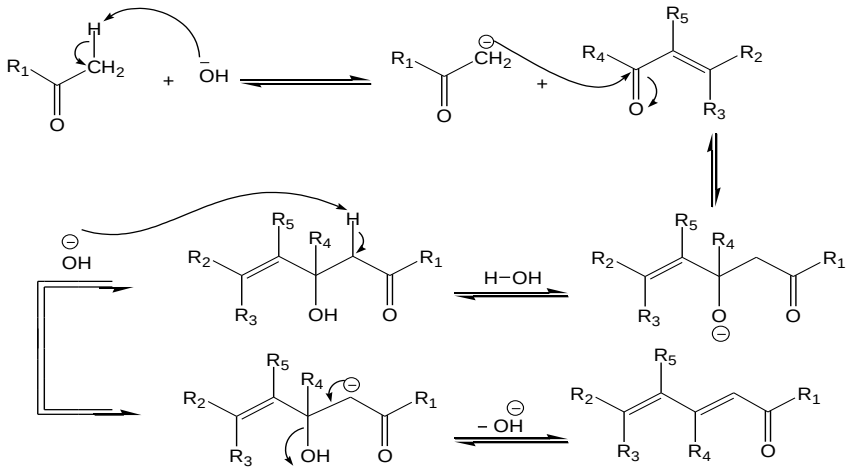
مركبات كيتونية ثنائية عدم التشبع (6-8)

من دراسة الخصائص الطيفية للمركبات المحضرة أوضحت أطياف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات ظهور حزم امتصاص في مدى الترددات (1694-1702 υ cm^{-1}) تعود إلى تردد مط مجموعة الكاربونيل (C=O)، وأعطت أيضاً حزم امتصاص في مدى الترددات (1629-1647 υ cm^{-1}) وتعود إلى تردد مط الآصرة المزدوجة (C=C)، وكما هو موضح في

الشكل (3) للمركب (6)، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه المركبات باستعمال الايثانول المطلق بوصفه مذيباً فقد أعطت حزم لأعظم امتصاص (λ max) في مدى الأطوال الموجية (247-283 nm) والتي تعود للانتقال الالكتروني (π-π^*) وكما أعطت حزم امتصاص في مدى الأطوال الموجية (304-363 nm) والتي تعود للانتقال الالكتروني (n-π^*)، وكما هو موضح في الجدول رقم (2).

جدول (2):- بعض الخواص الطيفية للمركبات (3-8)

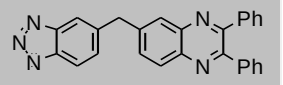
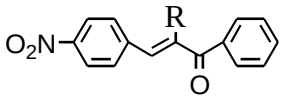
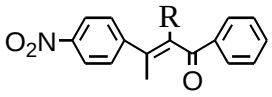
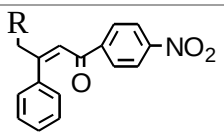
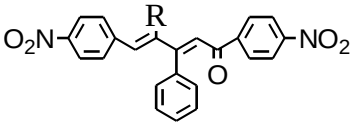
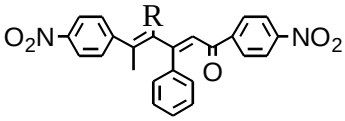
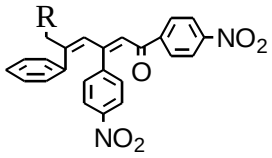
Comp. No.	IR (KBr), υ (cm^{-1})						u.v λ max,nm
	Ar C-H	R C-H	N=N	C=O	C=C Conj.	$-NO_2$	
3	3056	2926	2360	1708	1630	1347 1495	246 , 344
4	3056	2915	2360	1712	1644	1347 1495	244 , 344
5	3055	2925	2362	1713	1637	1345 1495	244 , 344
6	3056	2920	2360	1697	1629	1346 1495	247 , 345
7	3056	2923	2298	1702	1647	1345 1495	253 , 344
8	3056	2925	2361	1694	1630	1346 1495	283, 304, 363



R1= 4-Nitrophenyl
R2= 6-[(1-Methyl-1H-benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline , 4-Nitrophenyl
R3= Methyl , Hydrogen , Phenyl
R4= 4-Nitrophenyl , Phenyl
R5= Hydrogen , 6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline

مخطط رقم (2):- ميكانيكية تحضير المركبات (6-8)

جدول (3) :- بعض الخواص الفيزيائية للمركبات (3-8)

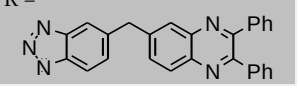
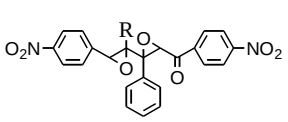
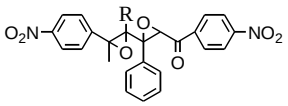
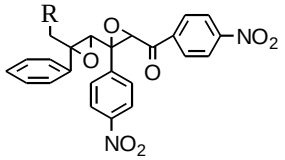
Comp. No.	R = 	Molecular Formula & M.wt	m.p.°c & colour	Yield %
3		$C_{42}H_{28}N_6O_3$ 664	118 -120 اصفر فاتح	68
	2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-(4-nitro-phenyl)-1-phenyl-Propenone			
4		$C_{43}H_{30}N_6O_3$ 678	120 -122 ابيض	92
	2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-(4-nitro-phenyl)-1-phenyl-but-2-en-1-one			
5		$C_{43}H_{30}N_6O_3$ 678	112 -114 وردي	94
	4-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1-(4-nitro-phenyl)-3-phenyl-but-2-en-1-one			
6		$C_{50}H_{33}N_7O_5$ 811	122 -124 اصفر فاتح	77
	4-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitro-phenyl) -3-phenyl-penta-2,4-dien-1-one			
7		$C_{51}H_{35}N_7O_5$ 825	128 -130 بني فاتح	99
	4-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitro-phenyl) -3-phenyl-hexa-2,4-dien-1-one			
8		$C_{51}H_{35}N_7O_5$ 825	121 -123 اصفر محمر	96
	6-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,3-bis-(4-nitro-phenyl)-5-phenyl-hexa-2,4-dien-1-one			

* Reaction time (48h)

مركبات الاوكسيران (9–11)

عند قياس طيف الاشعة تحت الحمراء لهذه المركبات أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات ($1008-1109\ \upsilon\ cm^{-1}$)[31]، التي تعود إلى تردد مط مجموعة (C-O-C)، كما أعطت حزم متغيرة الشدة عند مدى الترددات ($922-944\ \upsilon\ cm^{-1}$)[31] تعود إلى تردد مط أصرة (C-O) ترانس، وكما أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات ($1727-1699\ \upsilon\ cm^{-1}$) تعود إلى تردد مط مجموعة الكاربونيل وكما هو موضح في الشكل (4) للمركب (11)، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية باستخدام مذيب الايثانول المطلق فقد أعطى حزم لأعظم امتصاص عند الأطوال الموجية (278-288nm) تعود هذه للانتقالات الإليكترونية (π-π^*) وأعطت حزم لأعظم امتصاص عند الأطوال الموجية (340-349nm) والتي تعود إلى الانتقالات الإليكترونية (n-π^*)، وكما هو موضح في الجدول رقم (4).

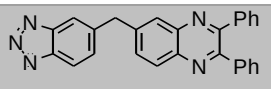
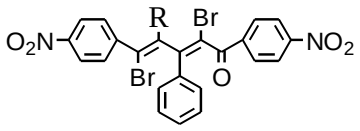
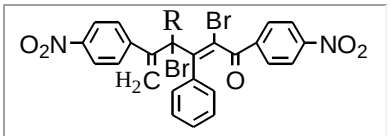
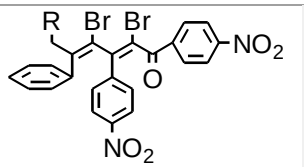
جدول (4) :- بعض الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (9–11)

Comp No.	R = 	m.p.°c & M.wt	Yield % & Colour	IR (KBr), υ (cm^{-1}) C=O	IR (KBr), υ (cm^{-1})	u.v λ max,nm in ethanol abs
9		66-68 (843)	81 ابيض مصفر	1699	1008,1047	286,349
	[2\`-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3\`-(4-nitro-phenyl)-2-phenyl-[2,2\`] bioxiranyl- 3-yl]-(4-nitrophenyl)-methanone					
10		269 - 270 d. (857)	67 اصفر فاتح	1727	1043,1109	280,286,340
	[2\`-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3\`-methyl-3\`-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-[2,2\`] bioxiranyl- 3-yl]-(4-nitrophenyl)-methanone					
11		275- 277 d. (857)	83 قهوائي فاتح	1699	1008, 1046	278,288,340
	[3\`-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-ylmethyl]-2-(4-nitrophenyl)-3\`-phenyl-[2,2\`] bioxiranyl- 3-yl]-(4-nitrophenyl)-methanone					

مركبات البروم (12–14)

شخصت هذه المركبات من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء التي أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات (υ cm^{-1} 539–598) تعود إلى تردد مط الآصرة (C-Br)[31]، كما أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات (υ cm^{-1} 1630–1635) والتي تعود إلى تردد مط الآصرة المزدوجة (C=C)، وأيضاً أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات (υ cm^{-1} 1692–1697) والتي تعود إلى تردد مط مجموعة الكاربونيل (C=O) المتعاقبة مع الآصرة المزدوجة (C=C)، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه المركبات المذابة في الايثانول المطلق فقد أعطى حزم امتصاص عند مدى الأطوال الموجية (335-344nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية ($n-\pi^*$) وأيضاً أعطت حزم امتصاص عند مدى الأطوال الموجية (269-289 nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية ($\pi-\pi^*$)، وكما هو موضح في الجدول رقم (5).

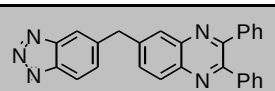
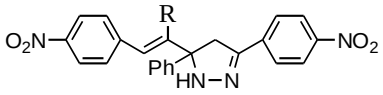
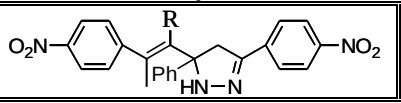
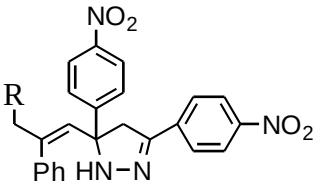
جدول (5) :- بعض الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (12–14)

Comp No.	R= 	m.p.°c & M.wt	Yield % & Colour	IR (KBr), υ (cm^{-1})		u.v λ max,nm in ethanol (abs)
				C=C	C-Br	
12		115 -117 969	49 ابيض مصفر	1635	539 , 598	269 , 344
	2,5-Dibromo-4-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-penta-2,4-dien-1-one					
13		119 -121 983	44 قهوائي فاتح	1630	540 , 598	274 , 341
	2,4-Dibromo-4-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-hexa-2,5-dien-1-one					
14		119 -121 983	74 قهوائي	1633	541 , 598	289 , 335
	2,4-Dibromo-6-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,3-bis-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-hexa-2,4-dien-1-one					

مركبات البايرازولين (15–17)

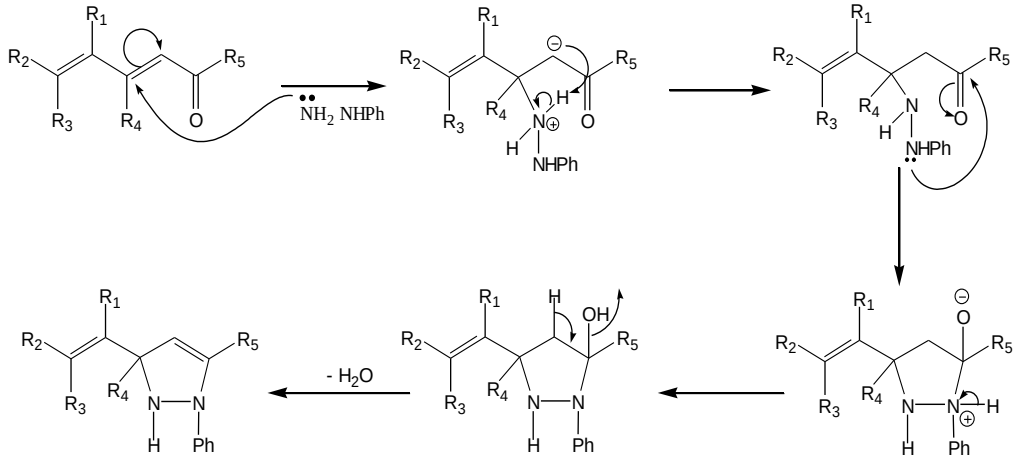
أوضح طيف الأشعة تحت الحمراء اختفاء حزم امتصاص مجموعة الكاربونيل وكذلك ظهور حزم امتصاص عند مدى الترددات ($3209–3235\ \upsilon\ cm^{-1}$) وتعود الى تردد مط الآصرة (N-H)[31] مما يؤكد تكوين الحلقة الخماسية للبايرازولين، وكما هو موضح في الشكل (5) للمركب (15)، وقد أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات المذابة في الايثانول المطلق حزم امتصاص عند (300-306nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (n-π*)، وحزم امتصاص عند (272-273nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (π-π*)، وكما هو موضح في الجدول رقم (6).

جدول (6) :- بعض الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (15–17)

Comp. No.	R= 	m.p.°c & M.wt	Yield % & colour	IR (KBr), υ (cm^{-1})		u.v λ max,nm in ethanol abs
				C=N	N-H	
15		132-134 (825)	72 ابيض مصفر	1557	3227	272,300
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl]-vinyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					
16		126-128 (839)	74 ابيض	1560	3209	273,306
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl]-propenyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxalin					
17		113-115 (839)	61 ابيض مصفر	1560	3235	273,306
	6-(1-{3-[3,5-Bis-(4-nitrophenyl)-3,4-dihydro-2H-pyrazol-3-yl]-2-phenyl-allyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					

تحضير مشتقات البايرازولين (18–20)

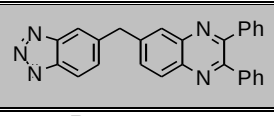
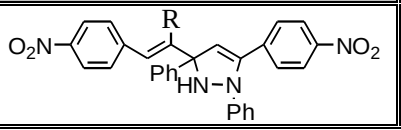
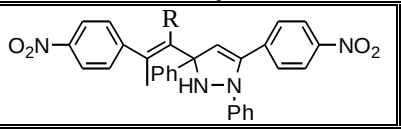
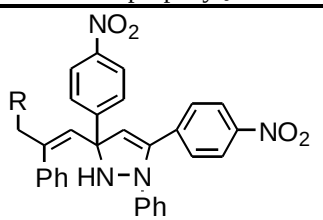
شخصت المركبات المحضرة من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء حيث أوضح الطيف اختفاء الحزم العائدة لترددات مط مجموعة الكاربونيل وظهور حزم امتصاص جديدة عند مدى الترددات ($1644–1665\ \upsilon\ cm^{-1}$) تعود إلى تردد مط مجموعة (C=C) في حلقة البايرازولين وأعطت حزم امتصاص عن مدى الترددات ($3236–3286\ \upsilon\ cm^{-1}$) تعود لترددات مط الآصرة (N-H)، وقد اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية حزم امتصاص عند (270-283 nm) والتي تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (π-π*) وحزم أخرى عند (287-291nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (n-π*)، وكما هو موضح في الجدول رقم (7).



R1= 6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline , Hydrogen
R2= 6-[(1-Methyl-1H-benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline , 4-Nitrophenyl
R3= Methyl , Hydrogen , Phenyl: R4= 4-Nitrophenyl , Phenyl
R5= 4-Nitrophenyl

مخطط رقم (3):- ميكانيكية تحضير المركبات (18-20)

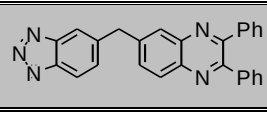
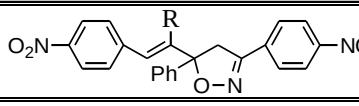
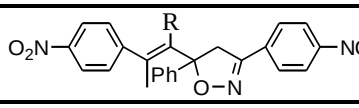
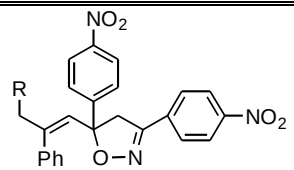
جدول (7) :- بعض الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (18-20)

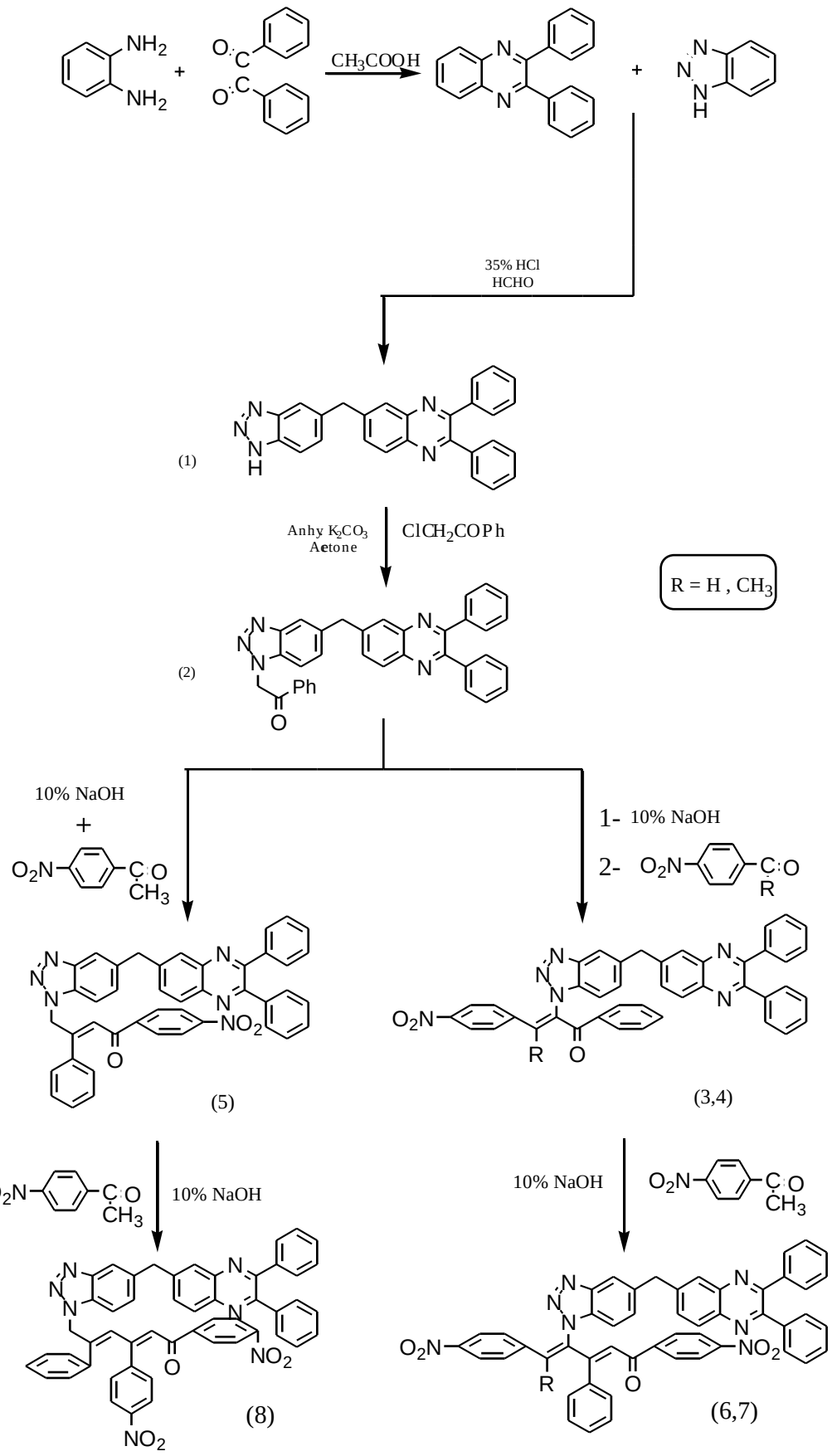
Comp. No.	R= 	m.p.°c & M.wt	Yield % & colour	IR (KBr), υ (cm^{-1})		u.v λ max,nm
				C=C	N-H	
18		108-110 (901)	84 قهوائي	1665	3286	281,287
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-vinyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					
19		112-114 (915)	87 قهوائي	1644	3236, 3286	270,288
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-1,3-diphenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-propenyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					
20		125-127 (915)	77 برتقالي فاتح	1665	3238, 3286	283,291
	6-(1-{3-[3,5-Bis-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-2-phenyl-allyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					

مركبات الايزواوكسازولين (21- 23)

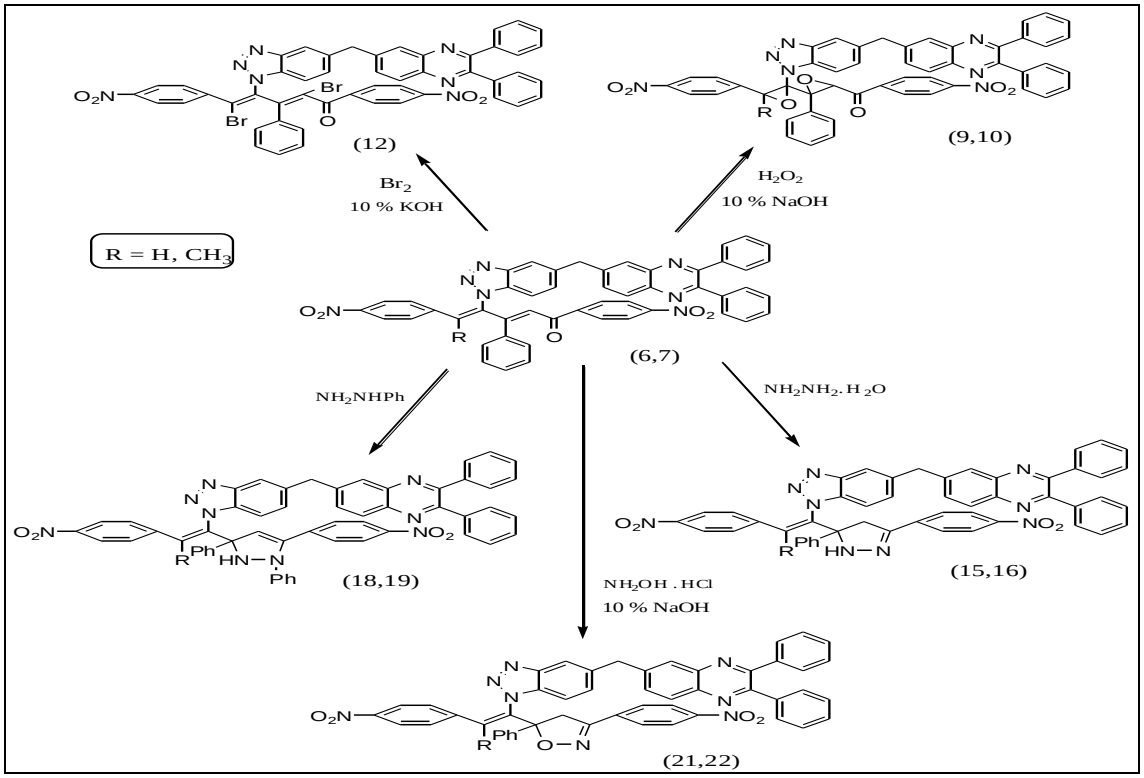
أعطى طيف الأشعة تحت الحمراء حزم امتصاص جديدة في مدى الترددات ($1633-1645\ \upsilon\ cm^{-1}$) والتي تعود إلى تردد مط الآصرة (C=N)[31] واختفاء حزم امتصاص مجموعة الكاربونيل وكذلك ظهور حزم عند مدى الترددات ($761-771\ \upsilon\ cm^{-1}$) وتعود إلى تردد مط الآصرة (N-O)[31] مما يؤكد تكون الحلقة الخماسية للايزواوكسازولين، وكما هو موضح في الشكل(6) للمركب (22)، وقد أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات المذابة في الايثانول المطلق حزم امتصاص عند (326-357nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية ($n-\pi^*$)، وحزم امتصاص عند(275-282 nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية ($\pi-\pi^*$)، وكما هو موضح في الجدول رقم (8).

جدول (8) :- بعض الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (21-23)

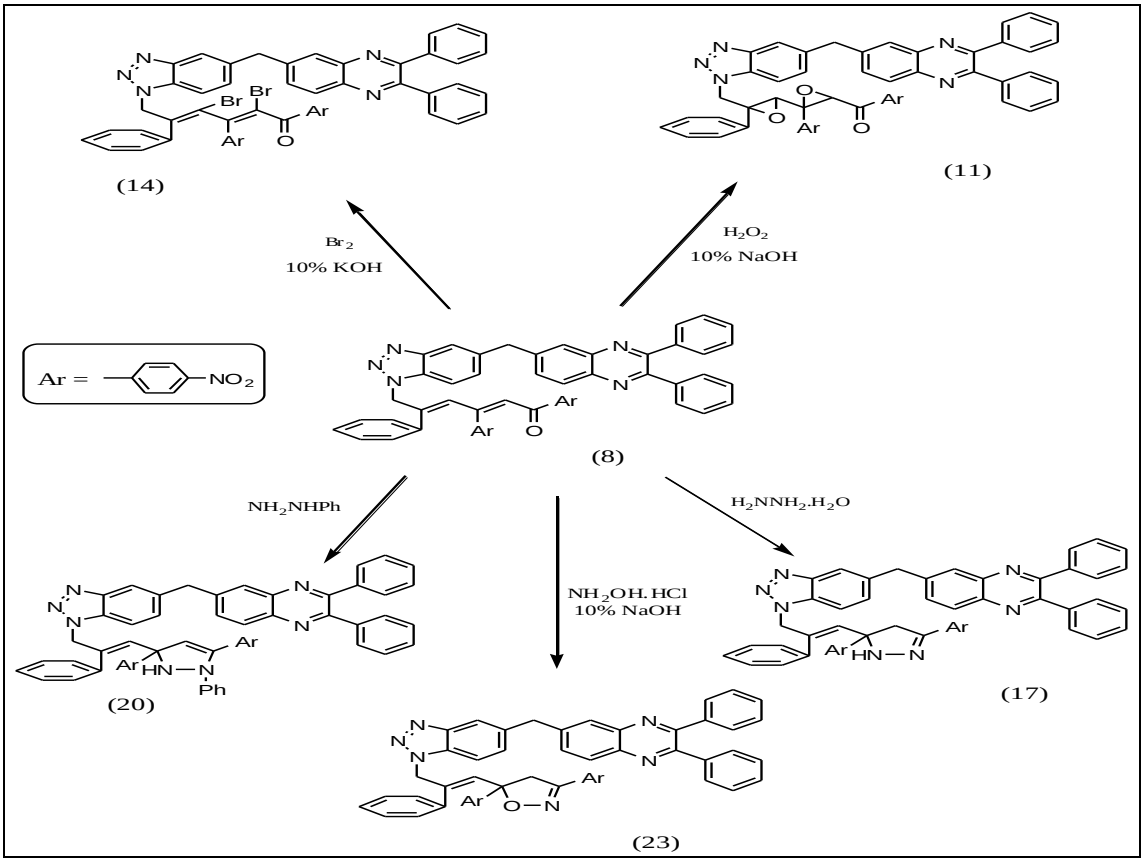
Comp. No.	R= 	m.p.°c & M.wt	Yield % & colour	IR (KBr), υ (cm^{-1})		u.v λ max,nm in ethanol abs
				C=N	N-O	
21		114-116 (826)	73 قهوائي فاتح	1645	761-770	282,357
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-4,5-dihydro-isoxazol-5-yl]-vinyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					
22		118-120 (840)	46 اصفر فاتح	1634	761-770	279,326,357
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-4,5-dihydro-isoxazol-5-yl]-propenyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					
23		123-125 (840)	95 ابيض	1633	771	275,343
	6-(1-{3-[3,5-Bis-(4-nitrophenyl)-4,5-dihydro-isoxazol-5-yl]-2-phenyl-allyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline					



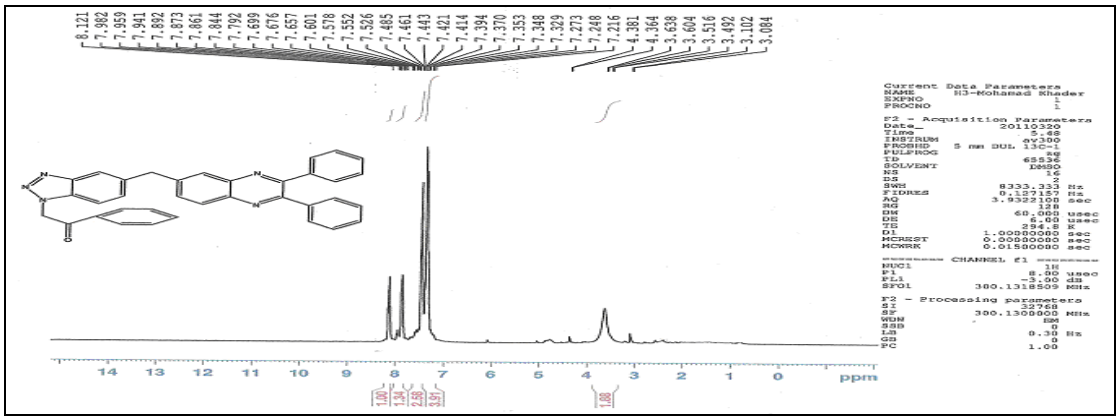
مخطط رقم (4) :- المخطط العام لتحضير المركبات (1-8)



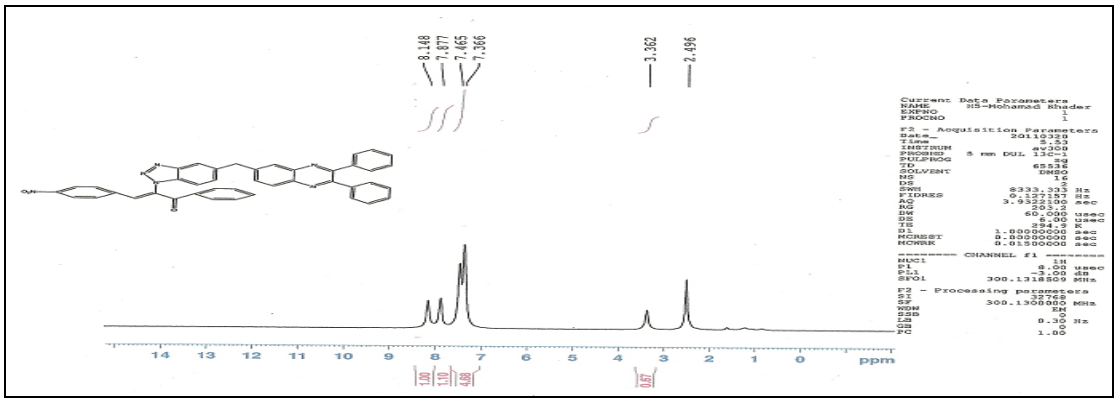
مخطط رقم (5) :- تحضير عدد من مشتقات للمركبات كيتونية ثنائية عدم التشبع (7,6)



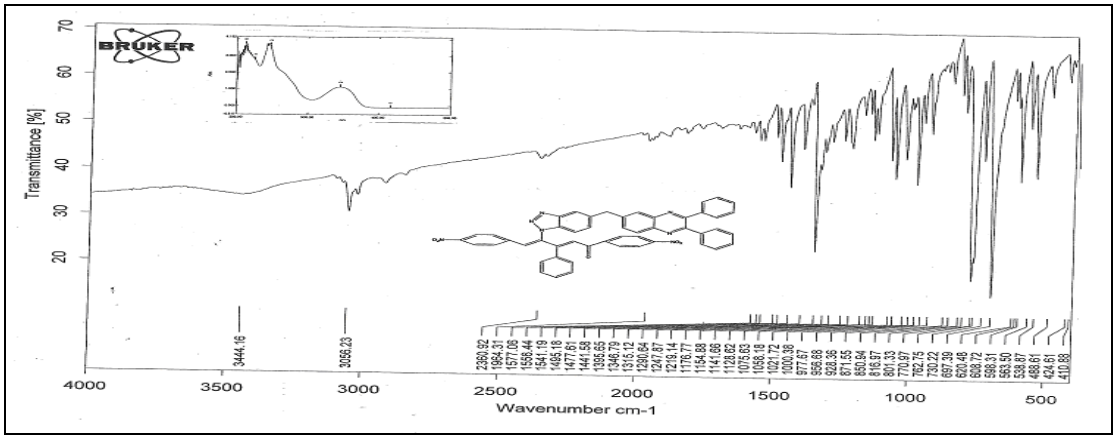
مخطط رقم (6) :- تحضير عدد من مشتقات للمركب كيتوني ثنائي عدم التشبع (8)



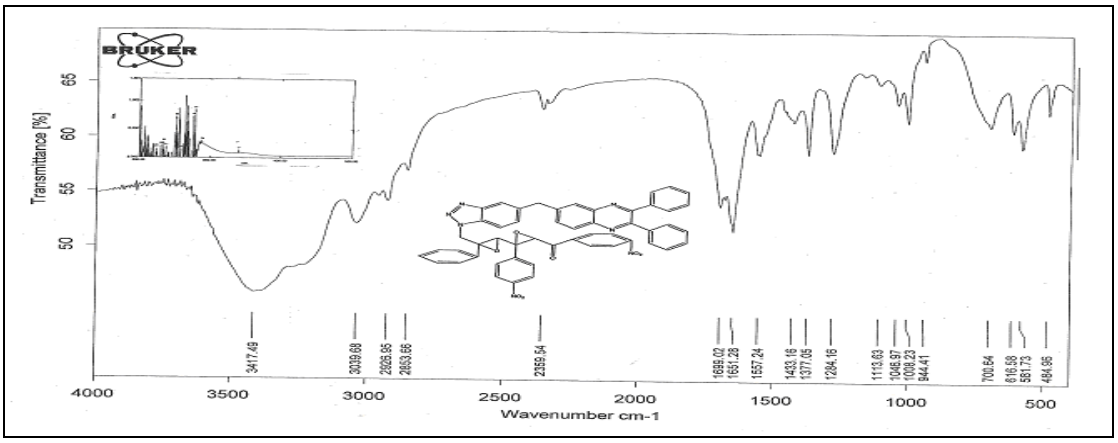
الشكل (1) :- طيف رنين النووي المغناطيسي للمركب (2)



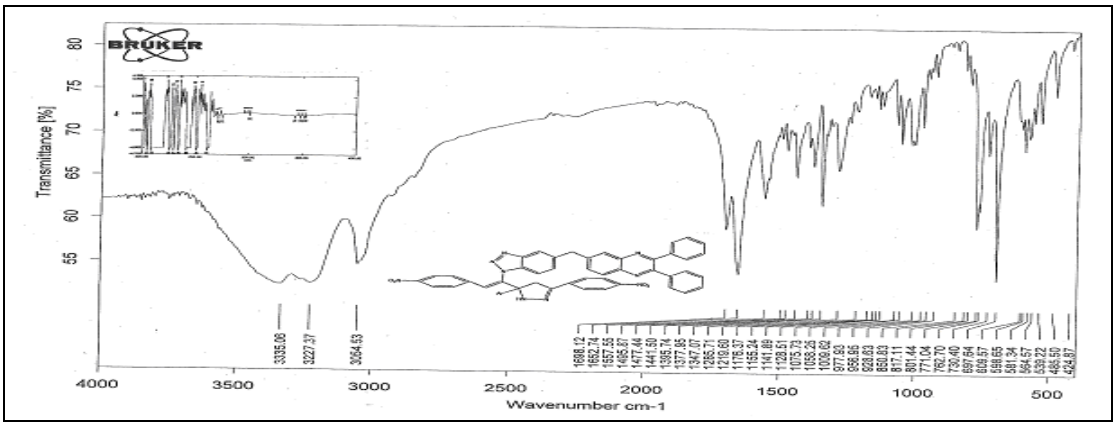
الشكل (2) :- طيف رنين النووي المغناطيسي للمركب (3)



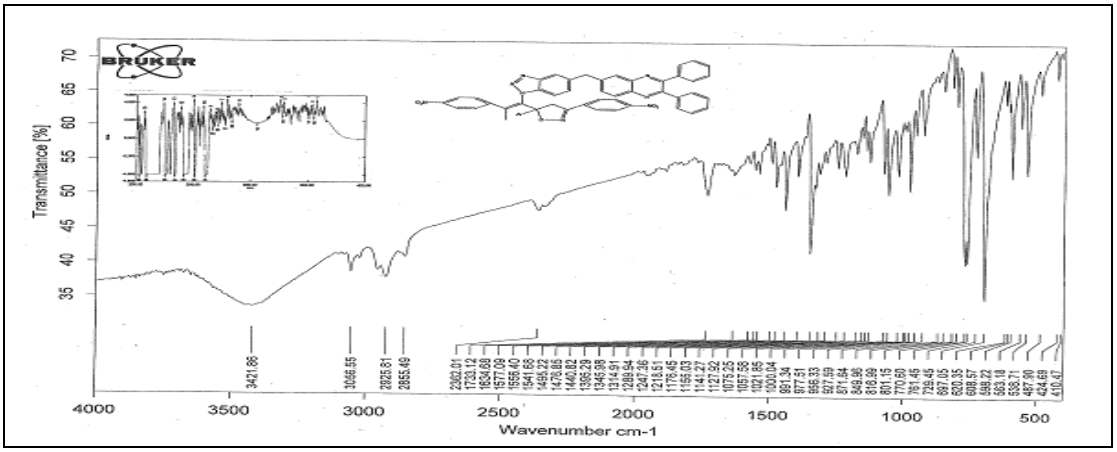
الشكل (3) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (6)



الشكل (4) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (11)



الشكل (5) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (15)



الشكل (6) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (22)

REFERENCES

1. (a) Jaso A., Zarranz B., Aldana I. and Monge A., (2005). J. Med. Chem., 48, P. 2019.
   (b) Carta A., Paglietti G., Nikookar M. E. R., Sanna P., Sechi L. and Zanetti S., (2002). Eur. J. Med. Chem., 37, P. 355.
2. Dell A., William D. H., Morris H. R., Smith G. A., Feeney J. and Roberts G. C. K., (1975). J. Am. Chem. Soc., 97, P. 2497.
3. Bailly C., Echepare S., Gago F. and Waring M. J., (1999). Anti-cancer Drug Des., 15, P. 291.
4. Sandeep K. and Devender S. B., (2006). Bioorg Med. Chem. Lett., 16, P. 6181.
5. Dubey P. K., Naidu A., Vijaya S. and George V. B., (2005). Indian J. Chem., 44B, P. 573.
6. Ganapathy S., Ramalingam P. and Babu Rao C. H., (2007). Indian J. Heterocycl Chem., 16, P. 283.
7. Kumar N., Jain J. S., Sinha R., Garg V. K. and Bansal S. K., (2009). Scholars Research Library Journal, 1(1), P. 169-176.
8. Dhar D. N., (1981). "The chemistry of chalcone and related compounds", John Wiley and Sons, Inc., P. 214-215.
9. Mahajan S. K., Patil C. B. and Katti S. A., (2009). J. Pharm. Sci. and Res., Vol. 1(3), P. 11-22.
10. الحمداني، ر. أ. وأيوب، م. ت.، (1990). "الكيمياء العضوية المتقدمة"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، الطبعة الأولى، ص 158–168.
11. Prasad Y. R., Rao A. L. and Rambabu R., (2008). E-J. Chem., Vol. 5, No. 3, P. 461-466.
12. Kumar A., Sharma S. and Bajaj K., (2003). Indian J. Chem., 42B (8), P. 1979.
13. Ragabasawaraj B. and Sangapure S. S., (2001). Indian J. Heterocycl Chem., 11, P. 31.
14. Heas V., Roelof G. and Cornelis A., (1981). Europ Pat. Appl., 21, P. 506.
15. Paget C. J. and Patent U. S., (1977). Chem. Abstract., 86, P. 5468.
16. Pandy, Anil V. and Lokhande S. R., (1982). Indian drugs, 19, P. 9.
17. Mehre S. C. and Zaman S. J., (1980). Indian Chem. Soc., 57, P. 829.
18. Ziauddin H., Zameer M., Dhole J. A., Khan T. and Baseer M. A., (2011). Scholars Research Library, 3(1), P. 180-184.
19. أيوب، م. ت.، زكريا، م. وسعيد، س. ق.، (2000). مجلة علوم الرافدين، المجلد11، العدد4، ص36–43.
20. Cromwell N. H., Bamlurg R. E. and Bakly R. P., (1959). J. Am. Chem. Soc., 81, 4294.

21. Morrison R. T. and Boyd R. N., (1974). "Organic Chemistry", 3rd ed., Allyn and Bacon, Inc., New York, P. 252.
22. Azarifar D. and Ghasemnejad H., (2003). molecules, 8, p. 642-648.
23. El-Rayyes N. R. and Bahtiti N. H., (1989). J. Heterocyclic Chem., 26, 209.
24. Levai A., (2002). J. Heterocyclic Chem., 39, 1.
25 . أيـوب، م. ت.، زكريـا، م. وسـعيد، س. ق.، (2001). مجلـة علـوم الرافـدين، المجلـد 12، العدد1، ص53- 59.
26. levai L., (2007). Arkat USA, Arkivoc, Inc., (i), P. 134-145.
27. Joshi K. C. and Jauhar A. K., (1965). J. Indian Chem. Soc., 42, 734.
28 . احمد، ن. غ.، سليم، ن. ح. ومحمد، م. ج.، (2010). جامعة الموصل، كلية التربية، قسم الكيمياء، ص.4
29. Hamada N. M. M. and Sharshira E. M., (2011). Molecules, 16, P. 2304-2312.
30. Sridevi C. H., Balaji K., Naidu A. and Sudhakaran R., (2010). E-Journal of Chemistry, 7(1), P. 234-238.
31 . بـارخ، فـي. ام.، (1985). "مطيافيـة امتصـاص الجزيئـات العضـوية" ترجمـة خضـير، ح.، الراوي،ج. م. والعراقي، م. أ.، مديرية مطبعة جامعة الموصل، ص517-547.
32. Bellamy L. J., (1978). "The infrared spectra of complex molecules", Chapman and Hall Ltd., London, P. 149-152.