تحضير ودراسة بعض مركبات الكاربونيل الفا،بيتا–غير المشبعة ومعوضاتها من احدى المشتقات النفطية

ناطق غانم احمد[١] و خير الله محمد عبد الله[٢] و نعم حازم سليم[١]

[١] *قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة الموصل، الموصل، جمهورية العراق*

[٢] *مصافي الشمال، بيجي، جمهورية العراق*

(استلم ١٧/ ٢ / ٢٠٠٣ ، قبل ٢ / ١١ / ٢٠٠٣)

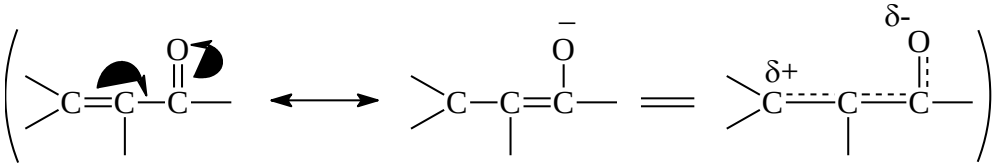
الملخص:

يتضمن البحث تحضير عدد من الجالكونات ومعوضاتها المشتقة من الانثراسين باستخدام تكاثف كليزن–شمدت بين ١٠،٩–ثنائي اسيتايل انثراسين وكل من ٢–بنتانون ٣–برومو اسيتوفينون والاسيتون ومن ثم مفاعلة الجالكونات المحضرة مع بيروكسيد الهيدروجين والهيدرازين المائي والفنيل هيدرازين للحصول على مركبات جديدة قد يكون لها فعالية بايولوجية مهمة فضلا عن فوائدها الصناعية الاخرى مثل صناعة الادوية والاصباغ. وقد درست هذه المركبات وتم تشخيصها بالطرق الفيزياوية والطيفية المعروفة.

المقدمة:

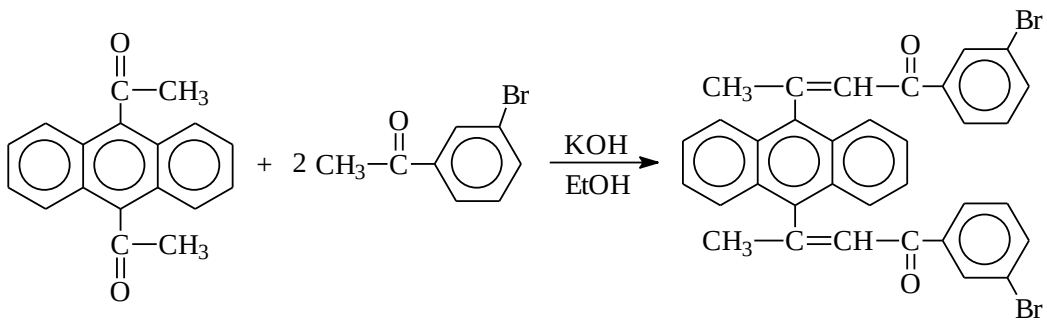
تعد مجموعة الكاربونيل (C=O) واحدة من اوسع المجاميع العضوية انتشارا في حقل الكيمياء العضوية والحيوية. وتزداد اهمية المركبات العضوية عند وجود مجموعة الكاربونيل مقترنة Conjugated مع مجموعة وظيفية اخرى وخصوصا الاصرة المزدوجة (C=C) كما في مركبات الكاربونيل الفا،بيتا–غير المشبعة[١]. ولا تقتصر اهمية مركبات الكاربونيل الفا،بيتا–غير المشبعة بحد ذاتها فحسب بل فد تاتي اهميتها من خلال استخدامها مصدرا رئيسيا لبناء مركبات عضوية اخرى مثل المركبات الحلقية غير المتجانسة التي قد تمتلك فعالية بايولوجية.

ان وجود هاتين المجموعتين الوظيفيتين في حالة اقتران يتسبب في امكانية انتشار الالكترونات على الذرات الاربعة المشتركة في التعاقب أي حدوث حالة الرنين (Resonance)[٢].



تطلق تسمية الجالكون[٣] على المركب الذي يحتوي على مجموعة الكاربونيل والاصرة المزدوجة في الموقع (α-β) كما يمكن ان يسمى معوض البنزايلدين[٤]. تستخدم الجالكونات كمادة اولية رئيسة في العديد من التفاعلات لاعطاء نواتج على الصعيد الطبي والصناعي. وتاتي اهمية الجالكونات[٥] من تشابهها مع تراكيب مواد مهمة مثل الفلافونات المحتوية على مجموعة كاربونيل واصرة مزدوجة في حالة التعاقب. لقد اثبتت الدراسات الانزيمية[٦] اهمية الجالكونات ومركبات الالفا–هيدروكسي جالكون في كثير من التفاعلات الحيوية.

لقد تم في هذا البحث تحضير عدد من الجالكونات ومعوضاته من خلال تكاثف كليزين–شمدت[٧] بين ١٠،٩–ثنائي اسيتايل انثراسين وكل من ٢–بنتانون، ٣–بروموا‌سيتوفينون والاسيتون وباستخدام محلول مشبع لهيدروكسيد البوتاسيوم في الايثانول كما في المعادلة:



الجزء العملي

الاجهزة المستخدمة:

١. جهاز قياس طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) Pye Unicam SP 2000, Infrared Spectrophotometer

٢. جهاز قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية (U.V) Shimadzu UV-Visible Spectrophotometer

٣. جهاز التحليل الدقيق (C.H.N) Elemental Analyzer Carlo Erba, Model 1106, (C.H.N.) Analyzer

٤. جهاز قياس درجة الانصهار (m.p) Electrothermal 1A 9000 Series Digital Melting Point Apparatus, (uncorrected).

المواد المستخدمة:

جميع المواد الكيمياوية والمذيبات المستخدمة قد تم تنقيتها من خلال بلورة المواد الصلبة وتقطير وتجفيف المواد السائلة قبل استخدامها ومن ثم بلورة المواد الصلبة الناتجة باستخدام الايثانول كمذيب مناسب.

تحضير الجالكونات:

الطريقة العامة:

يوضع مزيج من ٥ سم^3 من محلول (١٠%) هيدروكسيد البوتاسيوم و ٣ سم^3 من الكحول الاثيلي في دورق دائرة موضوع في حمام مائي عند درجة حرارة (٢٥)°م ومجهز بمحرك مغناطيسي. يضاف الى محتويات الدورق مزيج من (٠,١) مول من الكيتون (البنتانون، ٣-بروموا سيتوفينون او الاسيتون) و (٠,١) مول (٢,٦٢) غم من ١٠،٩-ثنائي اسيتايل انثراسين النقي. رج المزيج لمدة (٢-٣) ساعة وبعد انتهاء مدة التحريك يترك المزيج في الثلاجة لمدة (٢٤) ساعة، يرشح الراسب ويغسل بالماء البارد الى ان يصبح ماء الغسيل متعادل تقريبا (باستعمال ورق متتبع الشمس) ثم يغسل الراسب بـ (٢٠) سم^3 من الايثانول البارد ثم تعاد بلورته من الايثانول ليعطي الناتج النقي، حيث كانت نسبة عطاء التفاعل تتراوح بين (٩٠-٩٢)%.

تفاعلات الجالكونات:

تحضير ايبوكسيد الجالكونات:

يضاف محلول (٠,٠١) مول من احد مركبات الجالكون الثلاثة المحضرة في الخطوة السابقة والمذابة في (٢٠) سم^3 من الايثانول عند درجة حرارة (٥٠) °م الى دورق يحتوي مزيج من (٤) سم^3 من بيروكسيد الهيدروجين (٣٠%) و (٢) سم^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي ويترك المزيج لمدة (٢٤) ساعة عند درجة حرارة الغرفة، يرشح الناتج وتغسل المادة الصلبة المترسبة بالماء الى ان يصبح ماء الغسيل متعادل (باستخدام ورقة متتبع الشمس) ثم يجفف وتعاد بلورته باستخدام الايثانول للحصول على راسب ابيض اللون وكانت نسبة عطاء التفاعل تتراوح بين (٨٨-٩١)%.

تحضير مركبات N-اسيتال البايرازولين:

الطريقة العامة:

يصعد مزيج من (٠,٠١) مول من احد الجالكونات مع (٠,٠١) مول (٠,٣٢) غم من الهيدرازين المائي بوجود حامض الخليك الثلجي[٨] المذاب في الايثانول لمدة (٦-٨) ساعة ثم يركز بواسطة جهاز التقطير تحت الضغط المخلخل ويترك الى اليوم التالي، يرشح الراسب المتكون ويغسل بالماء وبقليل من الايثانول البارد ويجفف ويعاد بلورته باستخدام الايثانول لنحصل على راسب بني او اصفر اللون، وتتراوح نسبة عطاء التفاعل ما بين (٦٠-٧٢)%.

تحضير مركبات ١-فنيل بايرازولين:

الطريقة العامة:

يصعد مزيج من (٠,٢٥) مول من فنيل هيدرازين و (٠,٢) مول من احد الجالكونات و (٥) سم^3 من الايثانول لمدة (٢٤) ساعة، يبرد المحلول ويضاف كمية قليلة من الماء البارد لغرض ترسيب المادة ويجرى ترشيح الناتج الصلب وتعاد بلورته باستخدام الايثانول للحصول على راسب اصفر اللون، وكانت نسبة عطاء التفاعل تتراوح بين (٧٢-٧٥)%.

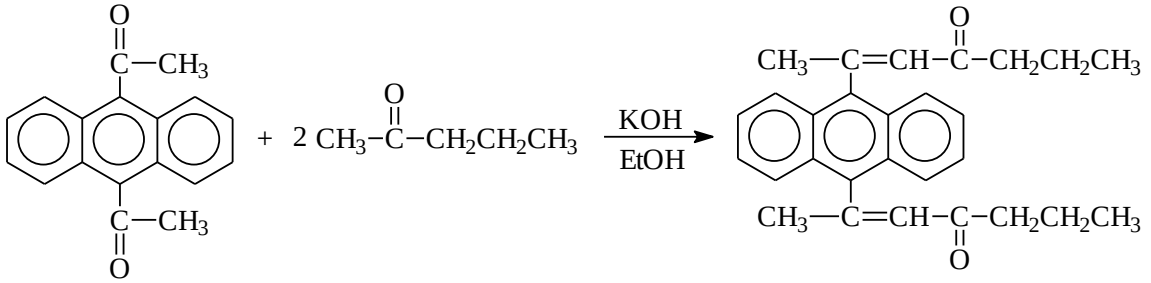
النتائج والمناقشة:

نظرا للاهمية الكبيرة للكيتونات β,α-غير المشبعة من خلال استخدامها في مجال التخليق العضوي، ولما كان للمركبات المحضرة من اهمية في المجالات الصناعية والبايولوجية[٩] والزراعية فقد تضمنت دراستنا تحضير المركبات التالية:

A. تحضير الجالكونات

(I) 9,10-Di-2-(2-hepten-3-one) anthracene .١

تم تحضير المركب اعلاه باستخدام تكاثف كليزن-شمدت من خلال تفاعل الكيتون (٢-بنتانون) مع ١٠،٩-ثنائي اسيتايل انثراسين وبوجود هيدروكسيد البوتاسيوم كما مبين في المعادلة:



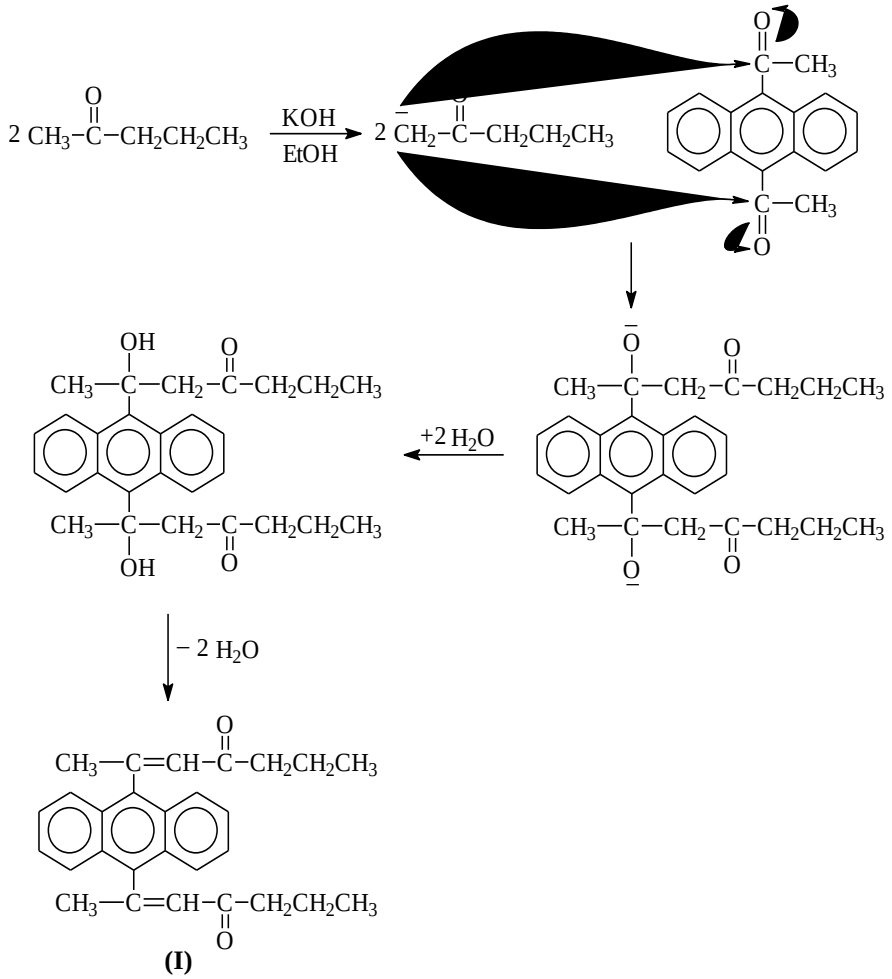
وقد تم التاكد من صحة المركب من خلال قياس بعض الخواص الفيزياوية حيث كانت درجة انصهار المركب (١٩٨ °م). اما التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) فكانت النتائج كما يلي:

	Calculated	Found
C	84.42	84.90
H	7.54	7.13

اما طيف الاشعة تحت الحمراء فقد اوضح ظهور حزم الامتصاص عند (١٦٦٥ سم$^{-1}$) و (١٦٧٠ سم$^{-1}$) تعود الى تردد مط مجموعة الكاربونيل المتعاقبة وعند (١٦٢٠ سم$^{-1}$) تعود الى تردد مط الاصرة المزدوجة. حيث يلاحظ امتلاك مجموعة الكاربونيل في الجالكونات تردد مط اقل من الترددات الطبيعية لها، ويعزى ذلك الى تعاقب هذه المجموعة مع الاصرة المزدوجة[١٠]، مما يؤدي الى خفض قيمة ثابت القوة وبالتالي انخفاض التردد.

اما طيف الاشعة فوق البنفسجية (U.V) فقد اعطى حزم لاعظم امتصاص (λ_{max}) عند مدى الاطوال الموجية (٣٨٠–٤١٥) نانوميتر بسبب وجود التعاقب بين مجموعة الكاربونيل والاصرة المزدوجة الذي يؤدي الى ازاحة باثوكرومية نحو الاحمر.

وتتضمن ميكانيكية التفاعل تكوين الكاربانيون الوسطي نتيجة لسحب ذرة الهيدروجين الحامضية من مجموعة المثيل في الكيتون الاليفاتي بوساطة القاعدة ثم حدوث هجوم نيوكليوفيلي للكاربانيون على مجموعة الكاربونيل في مجموعة الاسيتايل انثراسين وكما موضح:

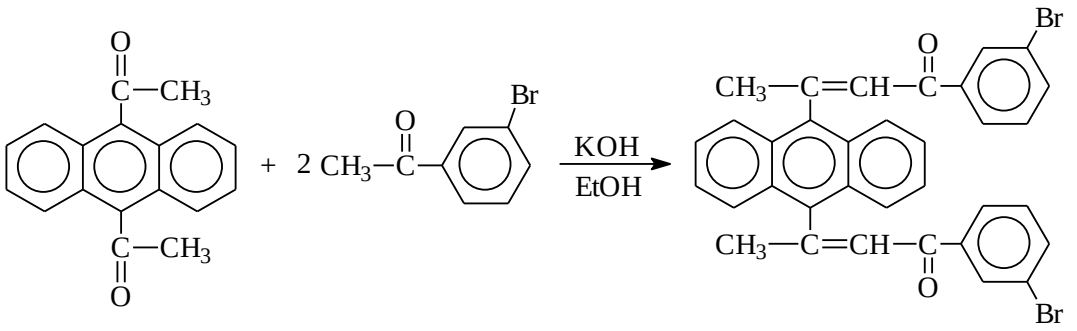


(I)

يتم سحب جزيئة الماء في المعادلة من خلال الوسط الحامضي حيث يتكون ايون الاوكسونيوم الذي بدوره يتحول الى ايون الكاربونيوم بعد فقدان جزيئة ماء وهذا الايون ستقر من خلال فقدان الشحنة الموجبة على شكل بروتون.

٢. 9,10-Di-2-(1-m-bromophenyl-2-butene-1-one) (II) anthracene

حيث تم تحضير المركب اعلاه باستخدام تكاثف كليزن–شمدت من خلال تفاعل (٣–برومواسيتوفينون) مع ١٠،٩–ثنائي اسيتايل انثراسين وبوجود هيدروكسيد البوتاسيوم كما مبين في المعادلة:



وكانت درجة انصهار المركب (١٣٩-١٤٢) °م، اما تحليل العناصر الدقيق فكانت النتائج كما يلي:

	Calculated	Found
C	63.78	63.21
H	3.84	3.51

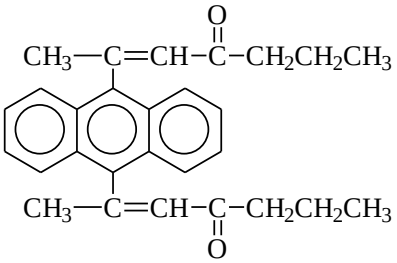
وقد اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزمة عند(١٦٤٠سم$^{-١}$) و (١٦٤٥ سم$^{-١}$) تعود الى تردد مط مجموعة الكاربونيل المتعاقبة وحزمة عند (١٦٢٤ سم$^{-١}$) تعود الى تردد مط الاصرة المزدوجة.

اما طيف الاشعة فوق البنفسجية (U.V) فقد اعطى حزم لاعظم امتصاص (λ_{max}) عند مدى الاطوال الموجية (٣٨٠-٤١٠) نانوميتر بسبب وجود التعاقب بين مجموعة الكاربونيل والاصرة المزدوجة.

اما ميكانيكية التفاعل فتتضمن سحب الهيدروجين الحامضي من مجموعة اسيتايل اسيتوفينون من قبل القاعدة لتكوين الكاربانيون الذي يهاجم مجموعة الكاربونيل في مجموعة الاسيتايل انثراسين ومن ثم سحب جزيئة ماء لاعطاء المركب الناتج.

٣. (III) 9,10-Di-2-(2-penten-3-one) anthracene

حيث تم تحضير المركب اعلاه باستخدام الطريقة السابقة نفسها من خلال تفاعل الاسيتون مع ١٠،٩-ثنائي اسيتايل انثراسين وبوجود هيدروكسيد البوتاسيوم حيث اعطى الجالكون:



وكانت درجة انصهار المركب (٨٩-٩١) °م وتحليل العناصر الدقيق اعطى النتائج التالية:

	Calculated	Found
C	84.21	83.90
H	6.43	6.62

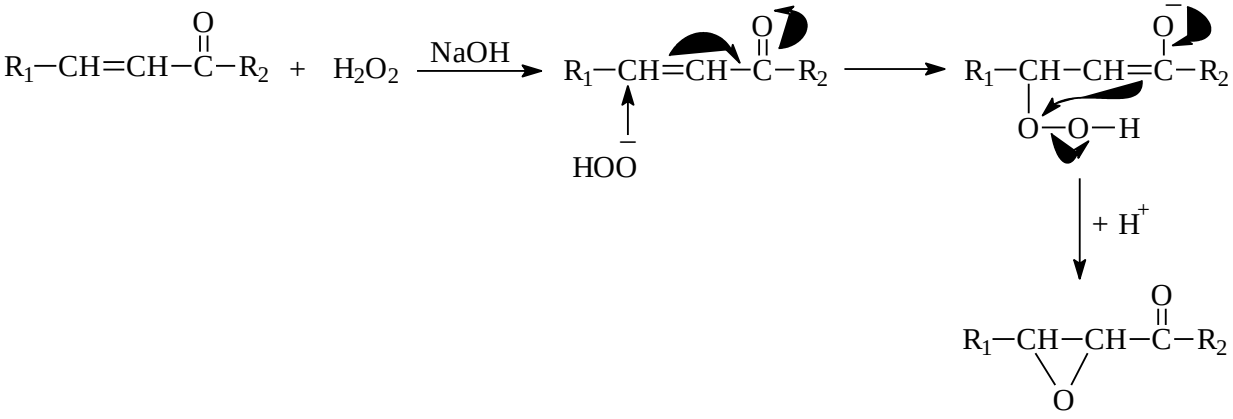
وكان طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية متطابقة تماما كما متوقع. وتضمنت ميكانيكية التفاعل تكوين الكاربانيون من خلال سحب ذرة الهيدروجين الحامضية في الاسيتون ومن ثم مهاجمتها لمجموعة الكاربونيل في مجموعة الاسيتايل في الانثراسين ثم سحب جزيئة الماء ليتحرر الجالكون.

B. تفاعلات الجالكونات:

١. تحضير ايبوكسيد الجالكون:

نظرا لاهمية مركبات الايبوكسيد (الاوكسيران) فقد تم تحضير ايبوكسيدات لجميع الجالكونات المحضرة من خلال تفاعلها مع بيروكسيد الهيدروجين وبوجود هيدروكسيد الصوديوم.

ان تكوين هذه المركبات يتم من خلال اضافة الايون السالب (HOO^-) الناتج من سحب البروتون من الاوكسجين لبيروكسيد الهيدروجين بوساطة القاعدة، الى ذرة كاربون بيتا للجالكون (اضافة مايكل ٤،١) ثم يتبعه خطوة التحولق وفقدان ايون الهيدروكسيل لاعطاء الايبوكسيد وكما موضح في المعادلة:



الايبوكسيد

وتشير المصادر العلمية[١١] الى ان الوضعية المفضلة لايبوكسيد الجالكون هي حالة الترانس أي وجود حلقة الاريل لمجموعة الكاربونيل، حيث ان هذه الوضعية هي اكثر استقرارا من حالة السز نظرا لقلة الاعاقة الفراغية.

ويبين طيف الاشعة تحت الحمراء (IR) ظهور حزم امتصاص عند مدى الترددات (١٠٣٠-١٠٦٥ سم$^{-١}$) تعود الى تردد مط الاصرة (C-O) الايثرية العائدة للايبوكسيد و(١٦٧٥-١٦٩٠ سم$^{-١}$) تعود الى تردد مط الاصرة (C=O) .

ويلاحظ في اطياف هذه المركبات ازاحة تردد مط مجموعة الكاربونيل نحو قيم اعلى مقارنة بتردداتها في الجالكونات المحضرة مما يشير الى زوال ظاهرة التعاقب بين مجموعة الكاربونيل والاصرة المزدوجة الاليفاتية والذي يؤدي الى زيادة ثابت القوة وبالتالي زيادة مط مجموعة الكاربونيل.

اما طيف الاشعة فوق البنفسجية فقد اعطى حزما لاعظم امتصاص عند مدى الاطوال الموجية (λ_{max}) (٣٠٠-٣٠٦) نانوميتر، ومن مقارنة الاطوال الموجية لاعظم امتصاص للايبوكسيدات والجالكونات يلاحظ انخفاض قيم (λ_{max}) للايبوكسيدات مما يدل على زوال التعاقب بين مجموعة الكاربونيل والاصرة الاليفاتية غير المشبعة.

اما نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) فقد كانت كما يلي:

ايبوكسيد الجالكون (I)

	Calculated	Found
C	78.13	78.14
H	6.97	7.01

ايبوكسيد الجالكون (II)

	Calculated	Found
C	62.19	62.16
H	3.65	3.67

ايبوكسيد الجالكون (III)

	Calculated	Found
C	77.00	77.13
H	5.88	6.01

وكانت درجات انصهار الايبوكسيدات كما يلي:

١. ايبوكسيد الجالكون (I) ١٣٠-١٣١ °م

٢. ايبوكسيد الجالكون (II) ٩٩-١٠٠ °م

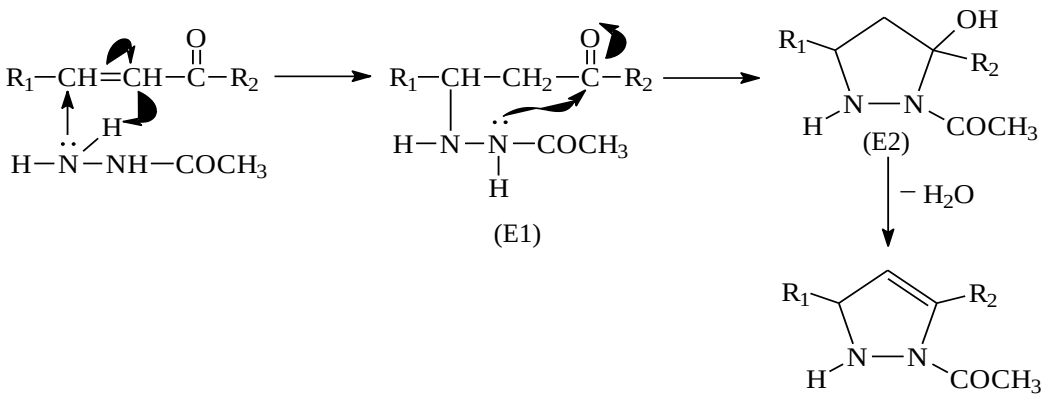
٣. ايبوكسيد الجالكون (III) ٨٥-٨٦ °م

٢. تحضير مركبات N-اسيتايل البايرازولين

ان مركبات N-اسيتايل البايرازولين ومعوضاتها لاتقل اهمية عن مركبات الاوكسيران اذ انها تدخل في مجالات عديدة منها الصناعية والطبية.

وقد تم تحضير هذه المركبات من خلال تكاثف الجالكونات المحضرة سابقا مع الهيدرازين المائي وبوجود حامض الخليك الثلجي لاعطاء النواتج المطلوبة من خلال الميكانيكية المقترحة الاتية:

يعمل حامض الخليك على التفاعل مع الهيدرازين المائي لتكوين N-اسيتايل هيدرازين الذي يضاف بطريقة نيوكليوفيلية على ذرة الكاربون بيتا للجالكون لتكوين الحالة الوسطية (E1) كم خلال اضافة مايكل (٤،١).



(E1)

(E2)

يلي ذلك عملية غلق الحلقة من خلال اضافة كليزن (الاضافة ٢،١) لتكوين المركب (E2) ثم فقدان جزيئة ماء لتكوين الناتج النهائي. وقد تم تشخيص المركبات الثلاثة التي حضرت باستخدام الطرق الطيفية والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) .

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء اختفاء تردد مط الاصرة (C=O) فضلا عن ظهور حزمة جديدة عند مدى التردد (٣٣٤٠-٣٣٩٧ سم$^{-١}$) والتي تعود الى تردد مط الاصرة (N-H) .

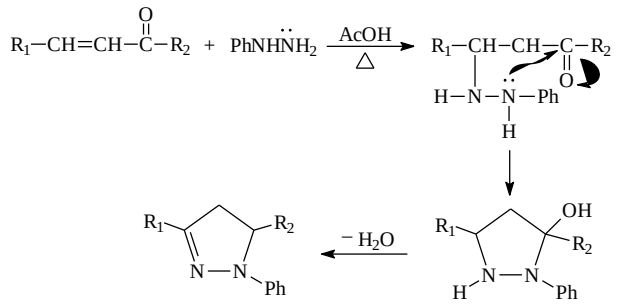
ومما يدل على مرور التفاعل من خلال ميكانيكية (اضافة مايكل ٤،١) هو حصول التفاعل بدون استخدام قاعدة قوية.

٣. تحضير مركبات N-فنيل بايرازولين:

تم تحضير هذه المركبات من خلال تفاعل مركبات الجالكون مع فنيل هيدرازين بوجود حامض الخليك لاعطاء المركبات المطلوبة.

يحدث الهجوم المبدئي للمزدوج الالكتروني (على ذرة النتروجين غير الحاملة لمجموعة الفنيل) على ذرة كاربون بيتا لتعطي ناتج اضافة مايكل (٤،١) حيث تشير المصادر[١٢] الى ان الفنيل هيدرازين يتفاعل مع كيتونات الفا،بيتا-غير المشبعة في الوسط الحامضي او المتعادل عن طريق ذرة الهيدروجين غير الحاملة لمجموعة الفنيل ليعطي ناتج اضافة مايكل على العكس من استخدام الوسط القاعدي.

بعد ذلك يهاجم المزدوج الالكتروني على ذرة النتروجين الاخرى ذرة كاربون الكاربونيل ليعطي ناتج الاضافة (٢،١) ثم تاتي الخطوة الاخيرة التي تتضمن فقدان جزيئة ماء ليعطي مركب N-فنيل بايرازولين كما في المعادلات:



وقد تم تشخيص المركبات الثلاثة المحضرة باستخدام الطرق الفيزياوية والطيفية والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) حيث اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء IR للمركبات المحضرة اختفاء الحزمة العائدة لمجموعة الكاربونيل (C=O) وظهور حزم امتصاص عند مدى التردد (١٥٩٠-١٦٢٥ سم-١) والتي تعود الى تردد مط الاصرة (C=N) فضلا عن اختفاء الحزمة العائدة الى تردد مط الاصرة المزدوجة الاليفاتية دلالة على تكوين حلقة البايرازولين. كما لم تظهر حزمة عند المدى (٣٣٠٠-٣٥٠٠ سم-١) تعود الى مط الاصرة (N-H) .

اما طيف الاشعة فوق البنفسجية فقد اعطى حزمة لاعظم امتصاص عند مدى الطول الموجي (λmax) (٣٧٥-٣٩٢) نانوميتر. اما نتائج التحليل الدقيق للعناصر فقد اعطت تطابقا كبيرا بين النتائج المقاسة والمحسوبة.

المصادر:

1. R.T. Morrison and R.N. Boyed, "Organic Chemistry", 3rd ed., U.S, New York, 865-866 (1974).
2. D.N. Dhar, "The Chemistry of Chalcones and Related Compounds", John Wiley and Sons, Inc., 54-57 (1981).
3. R.G. Hammond, "Elements of Organic Chemistry", 2nd ed., McGraw-Hill, Inc. (1979).
4. A. Vogel, "Text-Book of Practical Organic Chemistry", 4th ed., Longman, London (1978).
5. T. Robinson, "The Organic Constituents of Higher Plants", Second Printing, Burgess Publishing Company, (1964).

٦. مقداد توفيق ومحمد نزار ابراهيم، "الايض الثانوي"، مطبعة جامعة الموصل، ٢٦٥-٢٦٧، (١٩٨٦).

7. J. March, "Advanced Organic Chemistry", 2nd ed., p. 851, McGraw-Hill Inc., (1977).
8. M.A. El-Maghraby, A.K. Kalafalla, M.E. Hassan and H.A. Soleiman, J. Ind. Chem. Soc., Vol. LXIII, 910 (1986).
9. C.D. Gutsche, "The Chemistry of Carbonyl Compounds", Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, (1967).
10. V.M. Parikh, "Adsorption Spectroscopy of Organic Molecules", Addison-Wesley Pub. Co., (1974).
11. N.C. Yang and R.A. Finnegan, J. Amer. Chem. Soc., 80, 5845, (1988).
12. G. Coispean and J. Eluero, Bull. Soc. Chem. Fr., 7, 2717, (1970); Chem. Abstr., 72, 109713t, (1970).

Preparation and Study of Some α,β-Unsaturated Carbonyl Compounds and Their Substituents of One Petrolium Consistuents

N.G. Ahmed[1], K.M. Abdulla[2] and N.H. Sallem[1]

[1] Department of Chemistry, College of Education, University of Mosul, Mosul, Iraq
[2] North Refinery Company, Beiji, Iraq

Abstract:
In this paper, different chalcones were synthesized from anthracene and their derivatives using Clasine-Schmidet reaction between 9,10-diacetyl anthracene and 2-pentanone, 3-bromoacetophenone and acetone and then react these chalcones with hydrogen peroxide, hydrazine hydrate and phenyl hydrazine to obtain new compounds which may have biological activity in addition to its importance in the industry as pharmacy and paints. These compounds were identified by physical and spectral methods.