تحضير و تشخيص مشتقات

(١,٣– اوكسازبين – ٤,٧ - دايون)

Preparation and diagnosis of derivatives (1,3 - oxazepine - 4,7 – dione)

م.م.معن زيدان خلف
كلية التربية للعلوم الصرفة \جامعة تكريت
أ.م.د.غزوان حسن عبد الوهاب
كلية التربية للعلوم الصرفة \جامعة تكريت\العراق
أ.م.د.هلال مسعود عبدالله
كلية التربية ابن الهيثم \ جامعة بغداد

الخلاصة

حضرت هذه المركبات غير الملتحمة كمشتقات اوكسازبين-4،7-دايون **(M_{62-70})** من تصعيد مع انهيدريد الماليك باستخدام البنزين الجاف كمذيب بطريقة التصعيد الحراري او يتم استخدام طريقة الصهر عند عدم استخدام مذيب تم تشخيص تراكيب المركبات المحضرة بالتشخيص الطيفي باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR (Infra-red) وكذلك الرنين النووي المغناطيسي للبروتون-^{1}H -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) لبعض المركبات المحضرة.

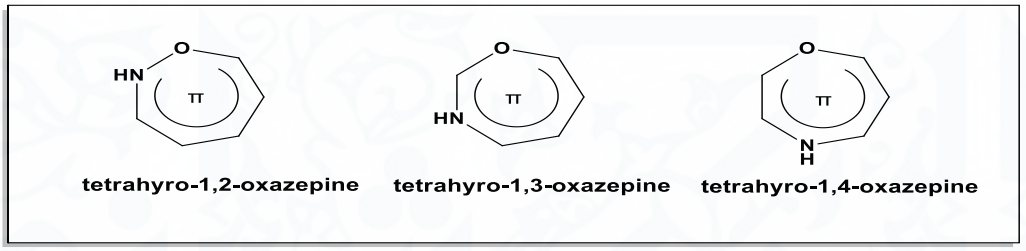
Conclusion

These compounds were non-conjugated as oxafin-4,7-dayone (M62-70) from an escalation with malic anhydride using dry gasoline as a solvent in the way of thermal escalation or the smelting method was used when a solvent was not used. The composition of the compounds prepared by spectroscopy Infrared (IR) and NMR 1H (Nuclear Magnetic Resonance) for some prepared compounds

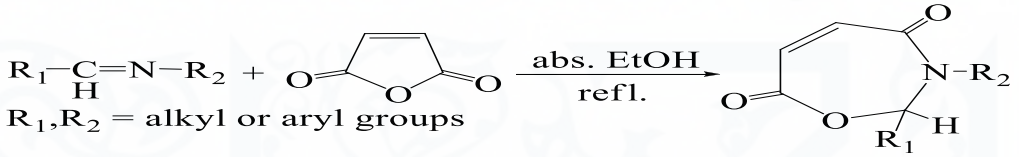
المقدمة

.مركبات 3,1-اوكسازبين 1,3-Oxazepines Compounds

الاوكسازبين هي مركبات غير مشبعة سباعية الحلقة غير المتجانسة إذ تحتوي على خمس ذرات كاربون وذرة أوكسجين واحدة وذرة نتروجين واحدة ، كما ان هناك ثلاث ايزومرات لمركبات الاوكسازبين هي : ٢،١ و ٣،١ و ٤،١-اوكسازبين ويعتمد هذا على الترقيم على موقع ذرتي الأوكسجين والنتروجين في الحلقة السباعية وكما يلي. [1].



ان تفاعلات قواعد شف مع انهدريد الماليك هو نوع من تفاعلات الاضافة الحلقية Cycloaddition reaction ، وان الإضافة الحلقية تؤدي الى تكوين حلقة عن طريق اضافة اواصرπ-bondالى اصرة سكما على مجموعة الازو ميثين(C=N-) يمكن تحضير مركبات ذات الحلقات السباعية وذلك باضافة مباشرة لمركب انهيدريد الماليك الى الاصرة المزدوجة (C=N-) لقواعد شيف[2].



وقد لوحظ ان مركبات الاوكسازبين فعاليات بايلوجية مضادة لانواع من البكتريا، فضلا عن استعمالها كمثبطات لفعالية بعض الانزيمات[3].

الأجهزة المستخدمة

١. مطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (MHZ 300 Bruker H-NMR)
، تمت القياسات باستخدام DMSO-d6 كمذيب وتم لقياس في جامعة- آل البيت- المملكة الأردنية الهاشمية / عمان بواسطة جهاز:- .Ultra shield 300 MHz Bruker 2003

2.جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) نوع FTIR-600.FTIR Spectrometer U.K ، تمت القياسات باستخدام أقراص KBr وبمدى (٤٠٠-٤٠٠٠) سم-١ وتم لقياس في جامعة بغداد – كلية التربية - أبن الهيثم - المختبر الخدمي المركزي.

3. جهاز قياس درجة الانصهار نوع Stuart.Melting Point Apparatus وتم لقياس في جامعة بغداد – كليه التربيه (ابن الهيثم) . المختبر الخدمي المركزي .
4. كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography TLC Fluka))، وقد استعملت صفائح سليكاجيل- G فلوروسينت المنشطة بسمك ٠,٢ ملم لتتبع سير التفاعلات وتدقيق نقاوة النواتج ، وكان التظهير باليود.

٣- المواد الكيميائية المستخدمة ومخاطرها Hazard of Chemical Materials Used:

جميع المواد الكيميائية المستخدمة في البحث مجهزة من الشركات الآتية: (Fluka , BDH , GHK, Aldrich , Merck,SDI).وكما مبين في الجدول أدناه واستخدمت المواد مباشرة بدون إعادة بلورة.

,Ethanol ,Ibuprofen, Malic anhydride, Glacial Acetic Acid (1,4-Dioxan), Hydrazine hydrate, *p*-Hydroxybenzaldehyde,, Benzen,Thaionyl chloride *p*-Chloro benzaldehyde, *p*-Bromo benzaldehyde, *P*-Nitro benzaldehyde

طريقة العمل

-(معوض)-٢-(٤-ازوبيوتيل فنيل)-بروبانمايد--(2H,4H,7H) ايل-١،٣-اوكسازبين-٤،٧-دايون

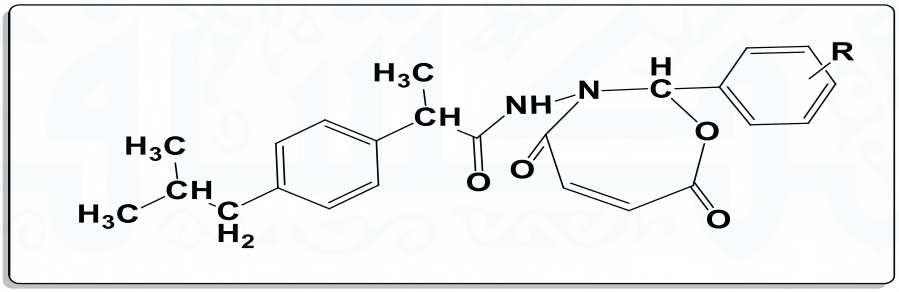
2-(4-hydroxyphenyl)- 2-(4-isobutylphenyl)- propanamide)-(2H,4H,7H) yl)-1,3-oxazepin- 4,7-dion

1-باستخدام المذيب

اذيب 0.01 مول من الهيدرازونات المحضرة (M_{2-10}) في 10 مل من البنزين مع 0.02 مول من انهيدريد المالك المذاب في10 مل من البنزين الجاف ، وصعد المزيج لمدة 6 ساعه، [4] . ،برد الراسب في حمام ثلجي وجمعت البلورات الملونة بالترشيح واعيدت بلورتها من البنزين [5]، جففت وقيست درجة انصهارها . يلاحظ الجدول (٢-9) الذي يبين بعض الثوابت الفيزياوية والخواص الطيفية للمشتقات (M62,M70).

2-بدون استخدام المذيب (طريقة الصهر المباشر)

مزج 0.01 مول من الهيدرازونات المحضرة (M2-M10) مع 0.02 مول من انهيدريد المالك ،في دورق زجاجي مناسب ومقاوم للحرارة (بدون أستخدام مذيب)، وضع المزيج على مصدر حراري (Hot plate) لمدة (10-15) دقائق عند حد الصهر مع التحريك بقضيب زجاجي لحين تغير طبيعة منصهر المواد المتفاعلة من ناحية اللون والقوام ، جمع الناتج وأعيدت بلورته من 4,1 داي اوكسان او البنزين ، يلاحظ الجدول (٢-9).

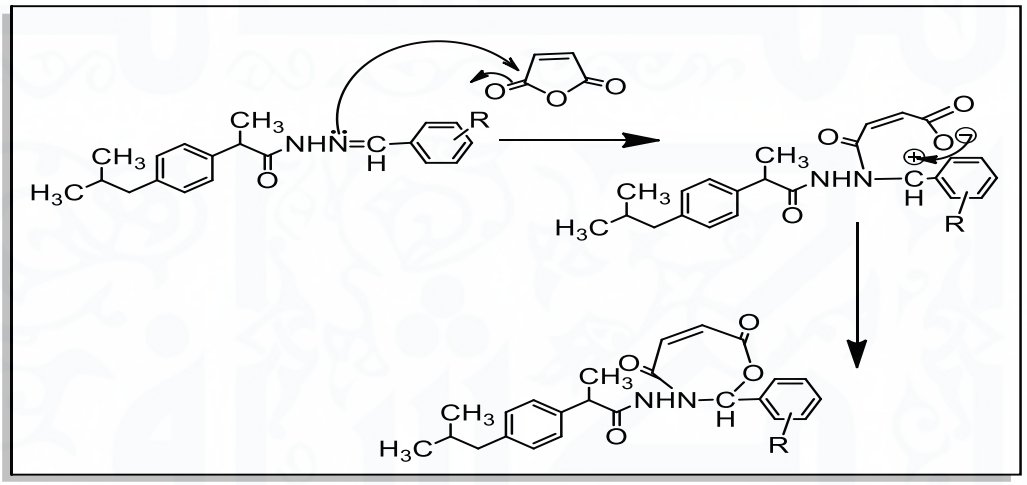


ويلاحظ الجدول رقم (2-9) يبين بعض الثوابت الفيزيائية والخواص الطيفية للمشتقات(M62-M70)

Comp No	R	Colour	Molecular Formula	M.P C	Yield%		Rec.Solv
					Solvent R.T	Non Solvent R.T	
M62	2-NO2	Brown	$C_{24}H_{25}N_3O_6$	94-96	65	75	Benzen
M63	4-NO2	Yellow	$C_{24}H_{25}N_3O_6$	122-126	67	85	Benzen
M64	4-OH	Pink	$C_{24}H_{26}N_2O_5$	١٩٠-١٩٢	٦٥	٧٧	Benzen
M65	-	White	$C_{42}H_{46}N_4O_9$	166-168	70	80	Benzen
M66	4-CL	Red	$C_{24}H_{25}CLN_2O_4$	86-88	65	76	Benzen
M67	4-Br	Pink	$C_{24}H_{25}BrN_2O_4$	217-218	70	85	Benzen
M68	2,4-OCH3	White	$C_{26}H_{30}N_2O_6$	130-134	69	78	Benzen
M69	2-OH	White	$C_{24}H_{26}N_2O_5$	184-186	66	74	Benzen
M70	N(CH3)2	Red	$C_{26}H_31N_3O_4$	140-143	70	85	Benzen

مناقشة مركبات الاوكسا زبينات من (M49 -M62) ١،٣- اوكسازبين – 4،7- دايون

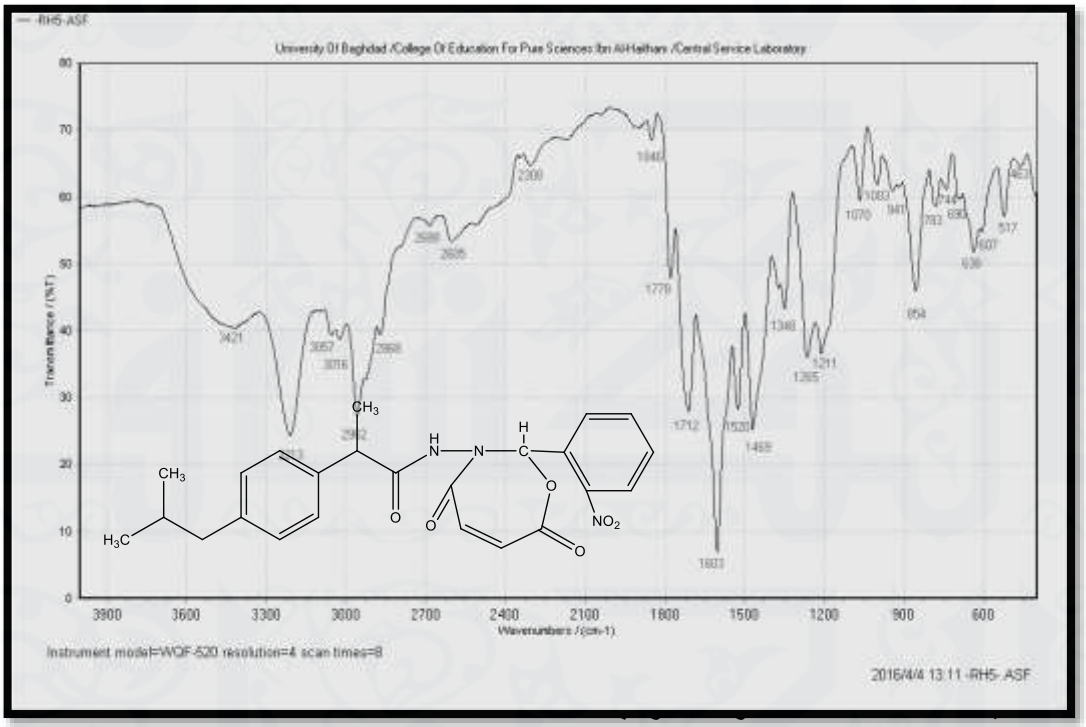
حضرت هذه المركبات من تفاعل الهيدروزونات مع (انهدريد الفثاليك ، ٣-نايتروانهدريد الفثاليك) باستخدام البنزين الجاف وبتصعيد لمدة ٦ ساعات نحصل على الحلقة السباعية او باستخدام الصهر المباشربدون استخدام مذيب يحدث التفاعل حسب الميكانيكية الاتية



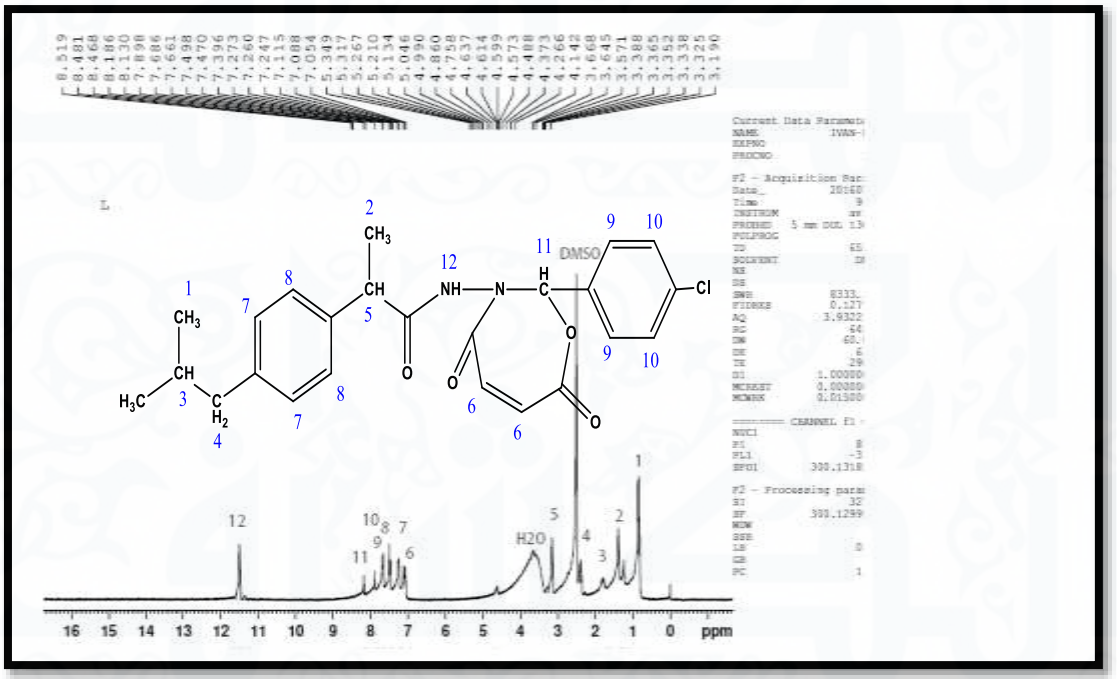
شخصت المركبات بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراء في الجدول (٣-٨) والشكل () اظهرت حزم امتصاص ضمن المدى (١٧٠٧-١٧٧٨) سم$^{-1}$ تعود لمط الاصرة C=O -O لاستر الاكتون . وكذلك ظهرت حزم ضمن المدى (١٦٥١-١٧١٢) سم$^{-1}$ تعود لمط لاصرة N-C=O مجموعة اللاكتام ، وايضا ظهرت حزم ضمن المدى (٣١٩٢-٣٣١١) سم$^{-1}$ تعود لمط الاصرة N-H وحزمة ضمن المدى (١٢٢٢-١٢٦٥) سم$^{-1}$ تعود لمط الاصرة C-O وحزمة ضمن المدى (١١٦٣-١٢١٧) سم$^{-1}$ تعود لمط الاصرة C-N وايضا ضهرت حزمة امتصاص ضمن المدى (٣٠٢٠-٣٠٤٨) سم$^{-1}$ تعود لمط الاصرة C-H الاروماتية وحزمة ضمن المدى (٢٨٦٨-٢٩٥٨) سم$^{-1}$ تعود لمط الاصرة C-H الاليفاتية

COM NO	N-H	C=O Lacton	C=O lactam	C-H Aromatic	C-H alhphatic	C-O	C-N	Others
M63	٣٢١٣	١٧٧٨	١٧١٢	٣٠٥٧	٢٩٦٢ ٢٨٦٨	١٢٦٥	١٢١١	NO2 ميتا ١٥٢٠ ١٣٤٨ asy
M64	٣٣٦١	١٧٠٧	١٦٥٢	٣٠٤٦	٢٩٥٤ ٢٩٢٩ ٢٨٧٢	١٢٦٥	١١٨٦	NO2 بارا Asy1525 Sy 1363
M65	٣١٩٩	١٧٣٤	١٦٦٢	٣٠٥٣	٢٩٥٤	١٢٧١	١٢١٧	بارا O-H

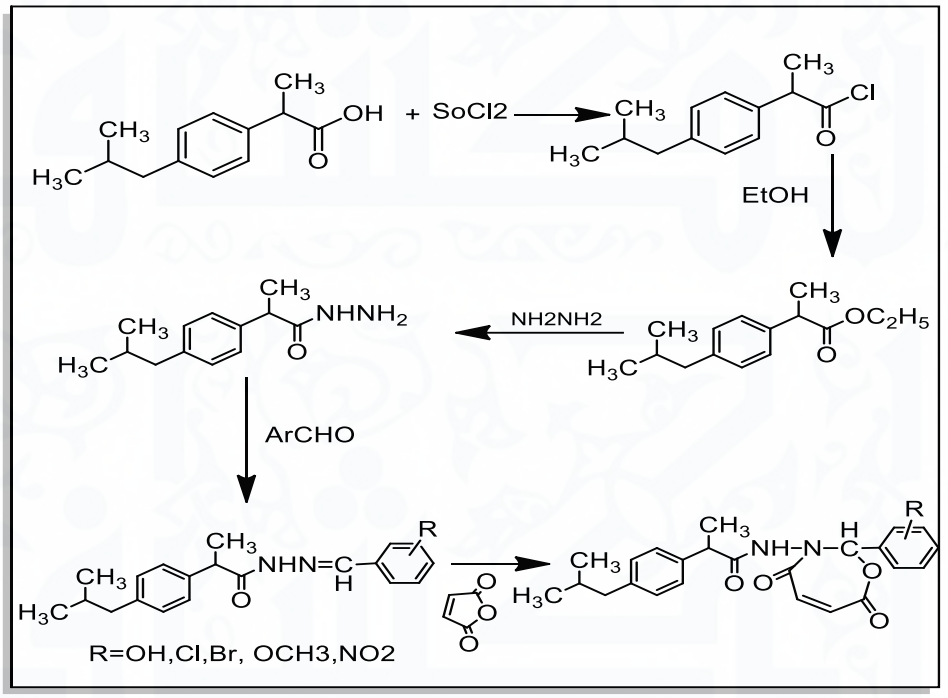
3240			٢٩١٢ ٢٨٦٨					
ــــــ --	١١٨٠	١٢٣٨	٢٩٥٨ ٢٩١٦ ٢٨٦٨	٣٠٨٤	١٦٦٢	١٧٢٨	٣٢٤٨	M66
C-CL 815	١٠٦٨	١٢٤٠	٢٩٥١ ٢٩٠٨ ٢٨٤٣	٣٠٦٦	١٦٦٨	١٧٠٥	٣١٩٢	M67
C-Br 667	١١٦٣	١٢٣٢	٢٩٥٣ ٢٨٦٨	٣٠٢٠	١٦٥١	١٧٠٣	٣٣١١	M68
OCH3	١١٧٤	١٢٢٢	٢٩٥٥ ٢٩١٦ ٢٨٦٨	٣٠٤٠	١٦٥٥	١٧٠٨	٣٢٦١	M69
O-H ميتا 3340	١١٨٠	١٢٣٥	٢٩٥٨ ٢٩٠٥ ٢٨٦٨	٣٠٤٦	١٦٦٢	١٧٢٠	٣٢٤٣	M70
ــــــ $(NCH3)_2$	١١٧٥	١٢٦٩	٢٩٥٨ ٢٩٠٣ ٢٨٦٥	٣٠٥٦	١٦٥٨	١٧٠٨	٣١٩٥	M71



اظهر طيف H-NMR للمركب M 67 اشارة احادية عند موقع(٠,٩) جزء من المليون العائدة لبروتونات 2(CH3)وعددها(H٦) واشارة عند الموقع ١,٤ جزء من المليون العائدة لبروتونات C-CH3 وعددها (3H) وايضا اظهر الطيف اشارة عند الموقع(١,٨) جزء من المليون العائدة لبروتونات (CH–)المرتبط بمجموعتي المثيل وعددها (1H)وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الموقع ٢,٥ جزء من المليون العائدة بروتونات(-CH2–)المرتبطة بالحلقة الاروماتية وعددها(2H)وكذلك اظهر الطيف اشارة عند الموقع ٣,٨العائدة لبروتونات (CH-C=O–)وعددها (1H) وكذلك اظهر الطيف حزمة مزدوجة عند المدى (٧,٠٥-٧,٣٩) جزء من المليون العائدة لبروتونات الاصرة الاوليفينية(CH=CH)وعددها(2H) وكذلك اضهر الطيف اشارة متعددة ضمن المدى (٧,٤٧-٨,٤٨) جزء من المليون العائدة لبروتونات الحلقة الاروماتية وعددها(8H)وكذلك اظهر الطيف اشارتين مزدوجة عائدة لمجموعة (N-H) وعددها (1H).



طيف الرنين النووي المغناطيسيH^1-NMR للمركبM67



مخطط تحضير مركبات ١،٣- اوكسازبين-٧،٤-دايون

References

[1]-K.M.Al-janabe, M .Sc.Thesis University of Tikrit (2013).

[2]- R. Huisgen, *Angew Chem.Internat*, Edil, 7, 321, (1968).

[3]-Z.H .Abood Synthesis of some new 1,3-Oxazeine and Tetrazole derivatives Containg Azo group journal of kerbala Univrcity ,7 ,1(2009).

[4]- R .I. Al-Bayati ,A. H. Al-Amiery and Y.K.Al-Majed'Reseacher, htt:www.Science pub. Reseacher .(2010), 2(4) , 82-84;

[5].Al-Nemi .M .Abduiateef. Muhanned, ph.D. Thesis, Collge of Ibn-Al-Naitham, College of Education for pure science.(2010).