

تحضير مركبات جديدة مشتقة من

Tricycle(3.2.2.0)non-6ene-8,9-dicarboxylic anhydride

باستعمال تقنية المايكرويف

Prepration new compounds dervitives from Tricycle(3.2.2.0)non-6ene-8,9-dicarboxylic anhydride by using microwave teqneque

رشا تحرير طارق

قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة سامراء

أ.د. عبد المجيد صالح حمد

أ.م.د. عبد الحميد محمد حمودي

كلية العلوم التطبيقية - جامعة سامراء

Rasha tahreer Tariq

Department of chemistry -College of Education-University of Samarra

Prof.Dr. AbdulMajeed Salih hamad.

ASS Prof. Dr. Abdulhameed Mohamed Hamode.

Department of chemistry - College of Applied science - University of Samarra

الخلاصة

تضمن هذا البحث تفاعلات ديلز-ألدلر للهيئات ترايين الحلقي مع انهدريد المالك لتكوين انهدريد ثلاثي الحلقات المندمجة (M6) واستعماله كمادة أولية لتحضير الايميدات (imides) المقابلة وذلك بمفاعلة هذا الأنهدريد مع الأميئات الأروماتية باستعمال تقنية المايكرويف وذلك بالصهر المباشر للمواد الأولية المتفاعلة. تم تشخيص المركبات المحضرة بالطرائق الطيفية باستعمال طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)، طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV). الكلمات المفتاحية: سايكلو هبتاترايين ، انهدريد المالك، تفاعلات ديلز ألدلر، ايميدات، المايكرويف.

Abstract

This research include diels-Alder reactions for cycloheptatriene with the maliec anhydride to forming anhydrides for integrated tricyclic compounds (M6) and utilizing as starting materials to preparation the corresponding imides by using microwave technique and there by direct smelting of starting reactive materials.

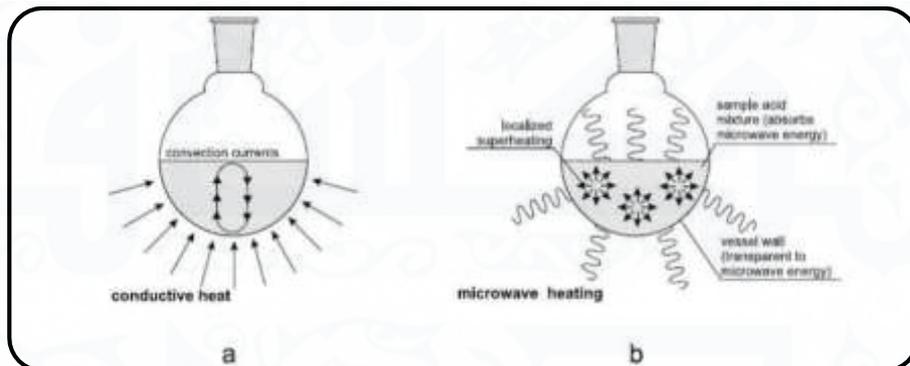
Prepared compounds have been identified by using spectroscopic methods by using infrared spectroscopy (IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV).

Keywords: Cycloheptatriene ,maliec anhydride, diels-alder reaction, imides , microwave.

Introduction المقدمة

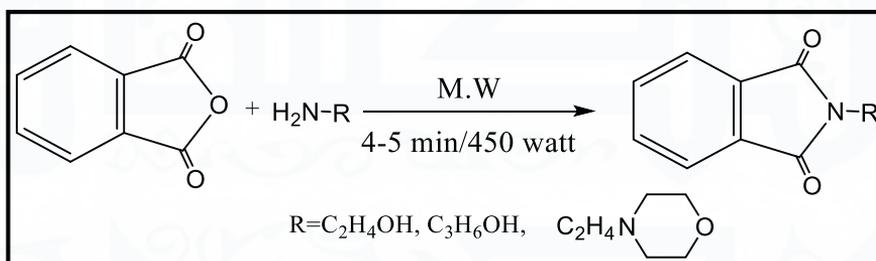
كيمياء المايكروويف هي علم تطبيق أشعة المايكروويف على التفاعلات الكيميائية وطبقت في الكيمياء العضوية¹⁻⁵ ، إن المايكروويف يمثل احدى تقنيات الكيمياء الخضراء ويتمثل باستعمال طاقة المايكروويف لتحضير المركبات العضوية بدلاً من الطرق التقليدية⁶، تطبيقات المايكروويف في التحضير العضوي ليست شيئاً جديداً، لكنها مثيرة للاهتمام لأنها تحقق إمكانيات تحضير المركبات بمتطلبات طاقة اقل، لا تستعمل المذيبات، كمية اقل من المخلفات⁷ (المركبات الثانوية)، إن أشعة المايكروويف (MWI) أصبحت أداة في التحضير الكيميائي، ولذلك لزيادة معدل التحسينات، نسبة أعلى، غالباً تحسن من الانتقائية مقارنة لظروف التفاعل التقليدية^{8,9} ، إن من مميزات تحضير المركبات بطريقة المايكروويف¹⁰ هي:

- 1- التفاعل يحدث في وقت قصير.
 - 2- النسبة المئوية للناتج تكون كبيرة بسبب قلة أو انعدام النواتج الثانوية.
 - 3- يمكن إجراء التفاعلات بدون مذيبات أو عوامل مساعدة.
- ومن الجدير بالذكر إن المايكروويف يختلف عن وسائل التسخين بالطرق العادية من ناحية كمية الحرارة لاحظ الشكل (1)، والذي يظهر أن تسخين المواد يكون من الداخل بالمقارنة مع التسخين الخارجي للمواد في الطريقة العادية والذي بدوره يجعل من الصعب قياس درجة حرارة التفاعل. قياس درجة حرارة التفاعل تحت ظروف المايكروويف، يكون أسهل لعدم وجود المذيبات ويعطي فكرة واضحة خلاف الطرق العادية¹¹.



Figure(1): Different heating mechanisms for conventional and microwave heating.

إن من الامثلة لتفاعلات الانهريديات مع الامينات التي انجزت باستعمال المايكرويف تفاعل انهريد الفثاليك مع الامينات الالفاتية¹² وكما تبين المعادلة الآتية:



الجزء العملي **Expermentrial part**

استعملت العديد من الأجهزة وهي جهاز الأشعة تحت الحمراء من نوع Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR-8400S)، جهاز الأشعة فوق البنفسجية (UV-1650PC) والمجهزان من شركة Shimadzu اليابانية وباستعمال الاسيتونايترايل كمذيب وباستعمال خلايا مصنوعة من الكوارتز بسمك ١ سم، جهاز قياس درجة الانصهار نوع (Buchi) سويسري المنشأ. اما المواد المستعملة فذات نقاوة عالية وهي السايكلوهبتاتراين وانهريد المالك وبعض الامينات الأروماتية الآتية:

2,4-Dinitrophenylhydrazine و 2-Aminobenzoic acid و 1,2-Diaminobenzene و 4-Aminoacetophenone و 4-Hydroxyaniline و

تحضير المواد Instrumentals and Chemicals

• تحضير المركب 8,9- non-6-ene- tricyclo[3.2.2.0^{2,4}] dicarboxylic anhydride

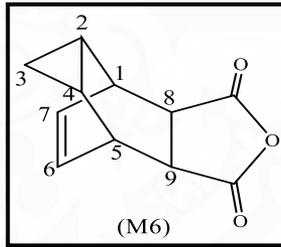
حضر المركب (M6) بطريقة مشابهه لما ذكر سابقاً¹³، حيث مزج الهبتاترايين الحلقي (0.1mol, 11.9gm, 0.1mol) مع انهيدريد المالك (10gm, 0.1mol) وسخن المزيج الى درجة (80°C) مع التحريك ومتابعة التفاعل بواسطة فحص TLC، الذي أظهر اختفاء المواد الأولية وتكون ناتج بعد مرور أربع ساعات. وبرد التفاعل إلى درجة حرارة الغرفة وأخذت المادة الصلبة وتم غسلها بالهكسان الحلقي واعيدت بلورتها باستخدام خليط من خلات الاثيل، ن- هكسان نسبته (1.5:2.5) فاعطيت بلورات بيضاء للمركب:

tricyclo[3.2.2.0^{2,4}] non-6-ene- 8,9-dicarboxylic anhydride (M6).

جففت البلورات وقيست درجة انصهارها فوجدت الدرجة بين 106-107°C) وبنسبة المنتج (20gm, 91%).

$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}): 229 \text{ nm}$

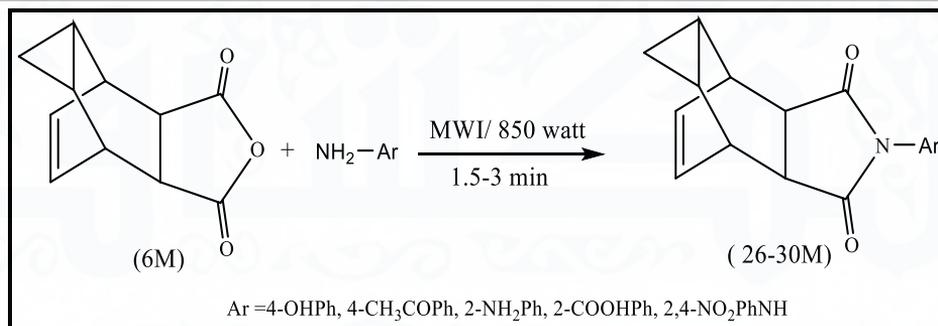
$\nu_{\max} (\text{KBr}) : 3030 (\text{CH-olef.}) ; 2920 (\text{CH- aliph.}) ; 1785 , 1776 (\text{C=O}) ; 1600(\text{C=C aromat}) ; 1224 \text{ cm}^{-1} (\text{CO-O}) .$



• تحضير المركبات (M30-M26)

حضرت المركبات (M30-M26) من مزج المركب Tricycle(3.2.2.0)non-6-ene-8,9-dicarboxylic anhydride (M6)

(0.2gm, 10⁻³mol) مع (10⁻³ mol) من مشتقات الأمين الأروماتية في وعاء حجمه (20ml) مقاوم للحرارة، وضع المزيج في جهاز المايكرويف بقدره 850 Watt لمدة (3-1.5min) فأظهر فحص TLC اختفاء المواد الأولية وتكون الناتج وحسب المعادلة الآتية:



أخذ الناتج وتمت إعادة بلورته باستعمال الايثانول والماء (١:١) والايثانول والايثانول والماء (١:١) والايثانول والايثانول والماء (٣:١) للمركبات M30, M29, M28 M27, M26 على التوالي.

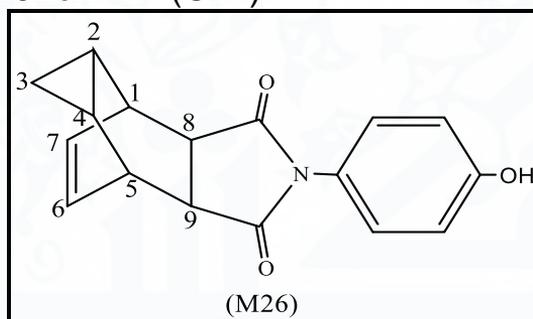
المركب (M26)

(3aS,4R,4aR,5aS,6S)-2-(4-hydroxyphenyl)-4,4a,5,5a,6,6a-hexahydro-4,6-ethenocyclopropa[f]isoindole-1,3(2H,3aH)-dione

بلورات بيضاء درجة إنصهارها (187-184°C) وبنسبة منتج 0.25gm, (86%).

λ_{\max} (CH₃CN) : 304 nm.

ν_{\max} (KBr): 3383 (OH); 3057 (CH-aromat); 3012 (CH-olef); 2947,2820 (CH-aliph); 1691 (C=O); 1602 (C=C aromat); 1269(C-O); 1192cm⁻¹ (C-N).



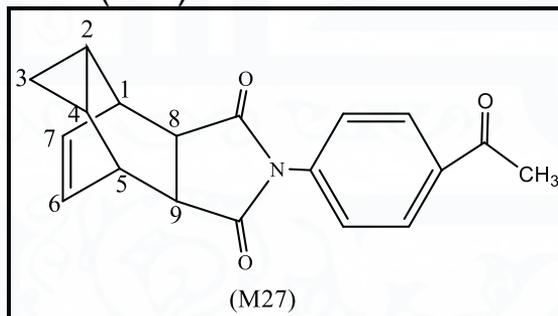
المركب (M27)

(3aS,4R,4aR,5aS,6S)-2-(4-acetylphenyl)-4,4a,5,5a,6,6a-hexahydro-4,6-ethenocyclopropa[f]isoindole-1,3(2H,3aH)-dione

بلورات صفراء درجة إنصهارها (177-175°C) وبنسبة منتج 0.28gm, 87%.

λ_{\max} (CH₃CN): 288 nm.

U_{max} (KBr): 3061 (CH-aromat); 3012 (CH-olef); 2963,2932 (CH-aliph); 1706 (C=O imide); 1637(C=O); 1597 (C=C aromat); 1257 cm^{-1} (C-N).

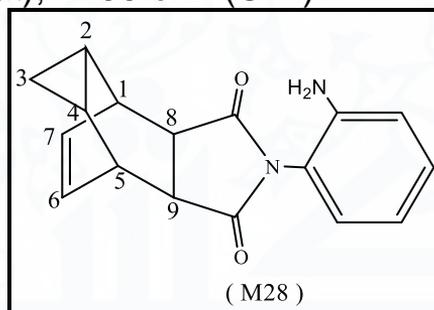


C-المركب (M28)

(3aS,4R,4aR,5aS,6S)-2-(2-aminophenyl)-4,4a,5,5a,6,6a-hexahydro-4,6-ethenocyclopropa[f]isoindole-1,3(2H,3aH)-dione

بلورات بنية درجة انصهارها (260-257°C) وبنسبة منتج (0.27gm, 93%).
 λ_{max} (CH₃CN): 292 nm.

U_{max} (KBr) :3452,3419 (NH); 3090 (CH-aromat); 3020 (CH-olef); 2968,2947 (CH-aliph); 1701 (C=O); 1635 (NH bend); 1502 (C=C aromat); 1193 cm^{-1} (C-N).

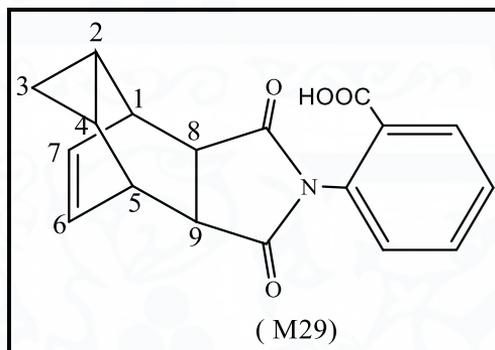


d-المركب (M29)

2-((3aS,4R,4aR,5aS,6S)-1,3-dioxo-3,3a,4,4a,5,5a,6,6a-octahydro-4,6-ethenocyclopropa[f]isoindol-2(1H)-yl)benzoic acid

بلورات بيضاء درجة انصهارها (245-242°C) وبنسبة منتج (0.3gm, 88%).
 λ_{max} (CH₃CN): 276 nm.

U_{max} (KBr) :3066 (CH-aromat); 3017 (CH-olef); 2890,2865 (CH-aliph); 2600 (OH); 1716 (C=Oimide); 1602 (C=C-aromat); 1298(C-O); 1192cm⁻¹ (CN).

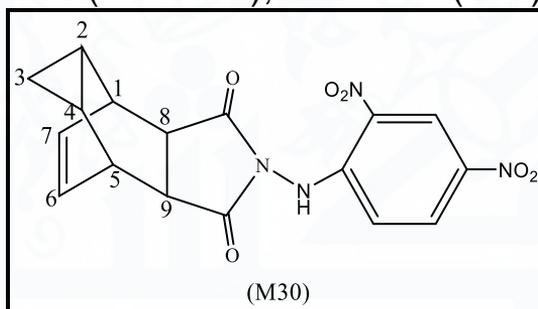


e-المركب (M30)

(3aS,4R,4aR,5aS,6S)-2-((2,4-dinitrophenyl)amino)-4,4a,5,5a,6,6a-hexahydro-4,6-ethenocyclopropa[f]isoindole-1,3(2H,3aH)-dione.

بلورات بنية درجة إنصهارها (293-290°C d) وبنسبة منتج (0.33gm,80%)
 λ_{max} (CH₃CN):324 ,254 nm.

U_{max} (KBr) :3332(NH); 3101 (CH-aromat); 3014 (CH-olef); 2985,2963 (CH-aliph); 1726 (C=Oimid); 1598 (C=Caromat); 1539 (N=O); 1506 (NH-bend); 1182cm⁻¹ (C-N).



النتائج / المناقشة Results and Discussion

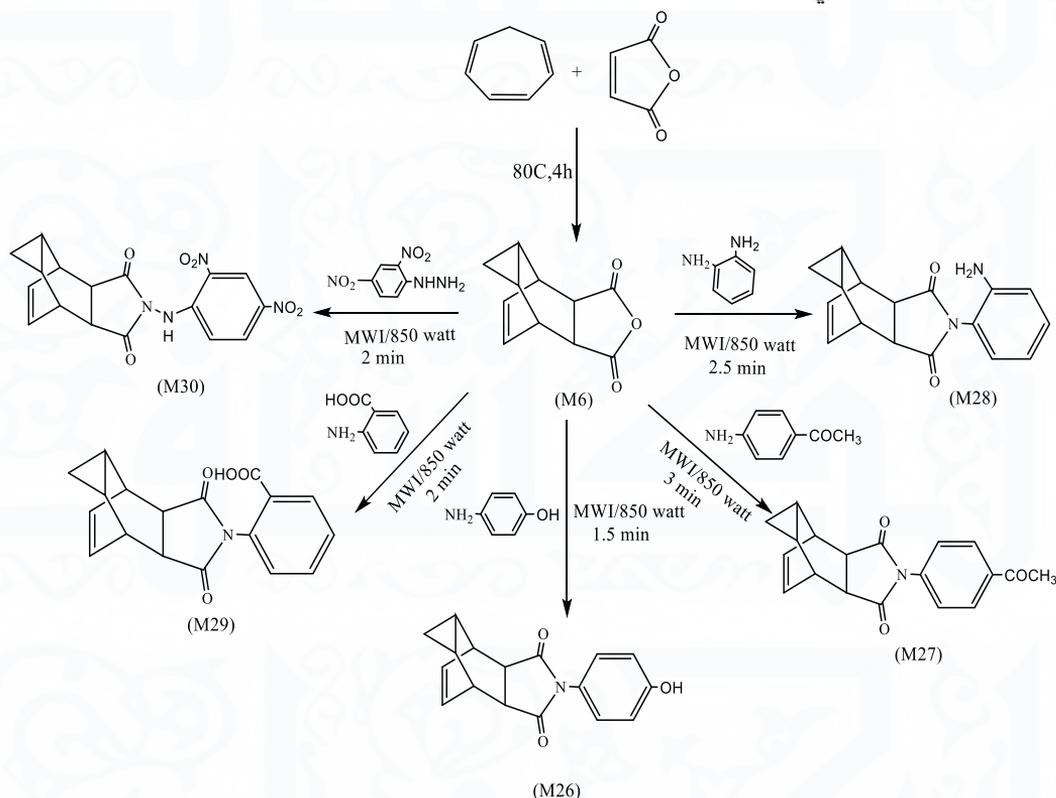
تم تحضير انهديد الهبتاترايين الحلقي بمزج كميات مكافئة من انهديد المالك مع الهبتاترايين الحلقي لغرض استعماله كمادة أولية لتحضير الايميدات المقابلة وعزل وشخص كما ذكر ذلك في الادبيات^{١٣}

تم تحضير المركبات (M30-M26) من مزج كميات مكافئة من المركب (M6) مع الأمينات الآتية: p-aminobenzoicacid , p-hedroxyamine

2,4dinitrophenylhydrazine

, methoxyaniline
diaminobenzene

في وعاء حجمه (20ml) ووضع المزيج في جهاز المايكرويف بقدرة 850 Watt وحسب المخطط لآتي:



مخطط (١): تفاعل المركب (M6) مع بعض الأمينات الأروماتية

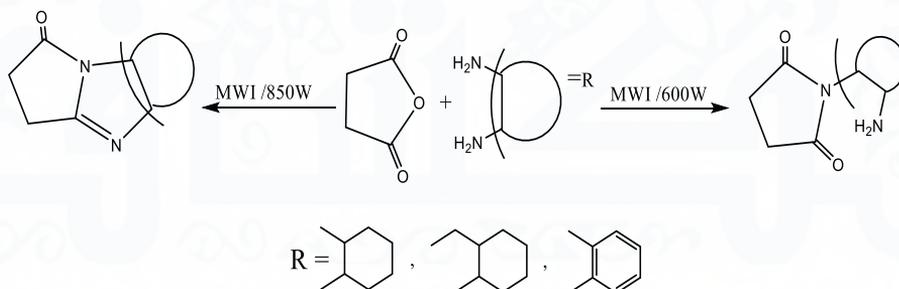
حيث أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب (M6) اختفاء الحزمة عند ٢٧٤ nm وهو امتصاص نموذجي لحلقة الهبتاترايين (في حين ذكر امتصاص الهبتاترايين الحلقي نفسه عند أعلى من ١٤٢٧١ nm) مما يدل على حدوث التفاعل واختفاء المادة الأولية (لاحظ الشكل (٢)).

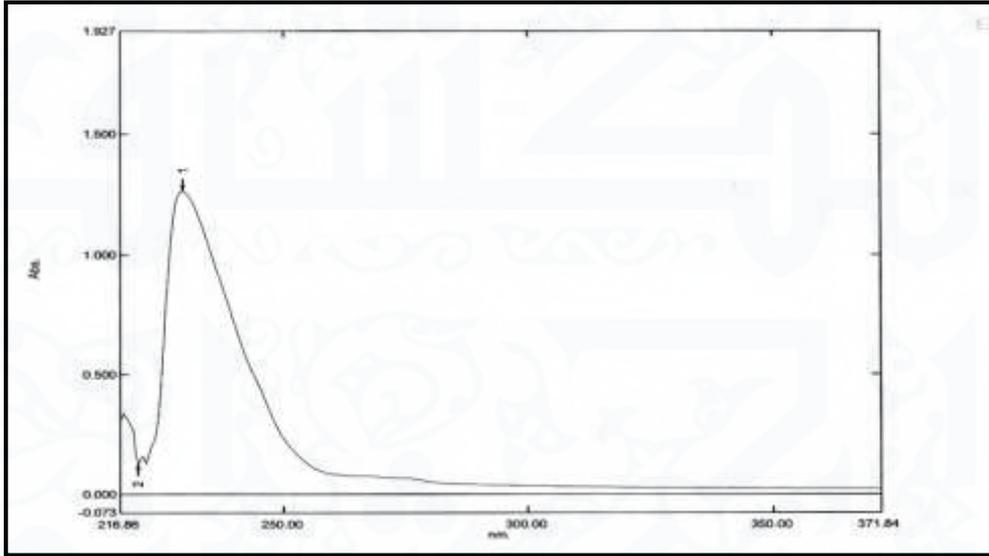
أظهر طيف ال IR(KBr) للمركب (M6) حزم امتصاص عند 3030 cm^{-1} تعود لـ (C-H) الأليفينية، وحزمة مط مجموعة C-H الأليفاتية عند 2920 cm^{-1} ، بالإضافة الى ظهور امتصاصين أحدهما قوي الشدة عند 1776 cm^{-1} والثاني ضعيف الشدة عند 1785 cm^{-1} تعود الى مط مجموعتي الكربونيل، وكذلك ظهور امتصاص عند 1600 cm^{-1} يعود لمجموعة (C=C) الأروماتية، يُعتقد إن

ضعف او غياب أصرة (C=C) الاولييفينية يعود الى التماثل العالي في الجزيئة، وظهور امتصاص عند 1224 cm^{-1} يعود لمجموعة (CO-O) لاحظ الشكل (٣). حضرت المركبات (M26-M30) بمزج مول واحد من المركب (M6) مع مول واحد من الأمينات الأروماتية باستعمال تقنية المايكرويف ، عُزلت المركبات وشُخصت بواسطة IR, UV, TLC أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية UV للمركبات المحضرة حزمة امتصاص بين (254-324 nm) ويمكن ان تعزى هذه الامتصاصات الى الانتقالات الالكترونية من $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ لاحظ الجدول (1)، لاحظ الأشكال (4,6,8,10,12).

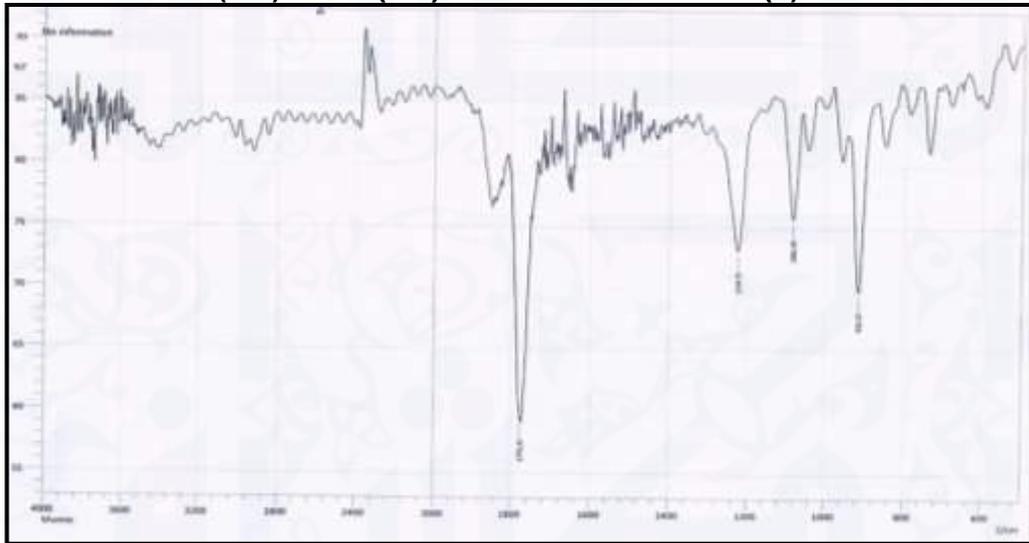
أما طيف IR فقد أظهر لجميع المركبات اختفاء حزمة الإمتصاص الخاصة بمجموعة الأمين وانخفاض في تردد حزمة مجموعة الكربونيل (C=O) مما يدل على حدوث التفاعل وإختفاء المادة الأولية، أظهر الطيف حزم مط مجموعة (CH) الأروماتية بين $3057-3101\text{ cm}^{-1}$ ، وحزم مط مجموعة CH الاولييفينية بين $3012-3020\text{ cm}^{-1}$ ، وحزم مط CH الأليفاتية $2820-2985\text{ cm}^{-1}$ وحزم مط مجموعة الكربونيل بين $1691-1726\text{ cm}^{-1}$ ، وحزم مط الأواصر المزدوجة الهيكلية C=C بين $1597-1602\text{ cm}^{-1}$ وحزمة مط C-N بين $1182-1257\text{ cm}^{-1}$ لاحظ الأشكال (5,7,9,11,13).

قام الباحثان Rani و Sondhi¹⁵ بتحضير عدة مركبات مشابهة للمركب (M29) بطريقة المايكرويف باستعمال طاقة (600 watt)، ومن جانب آخر استعمال طاقة (850 watt) لتحضير مركبات اخرى وبمواد أولية نفسها في كلا الطاقتين المذكورتين، اي ان المركب (M29) و الذي قمنا بتحضيره باستعمال طاقة (850watt) غير مشابه للمركبات التي حضرت باستعمال نفس الطاقة من قبل نفس الباحثين وكما تبين المعادلة الآتية:

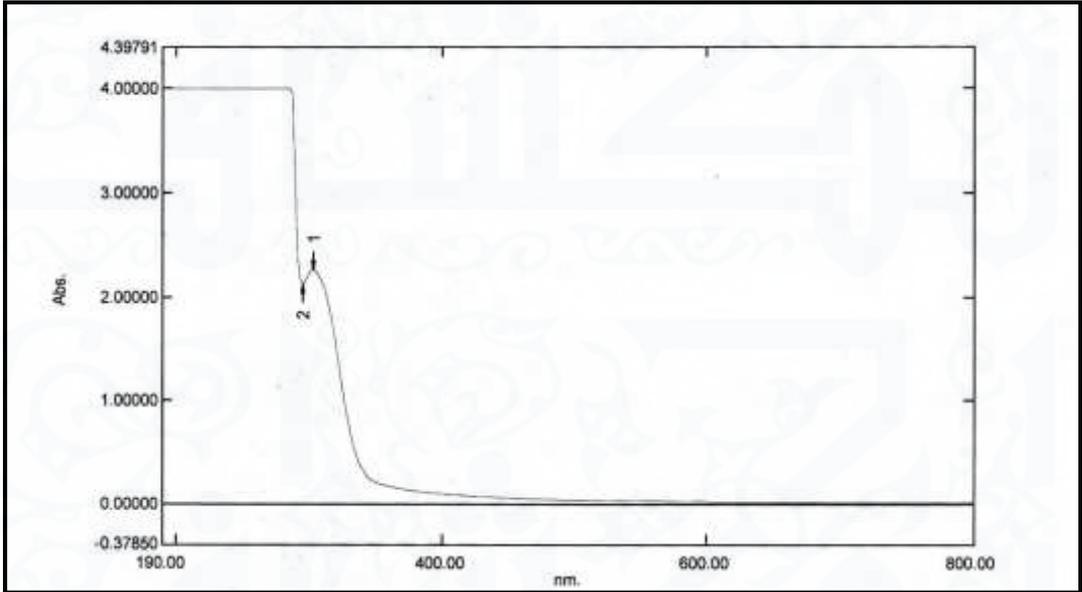




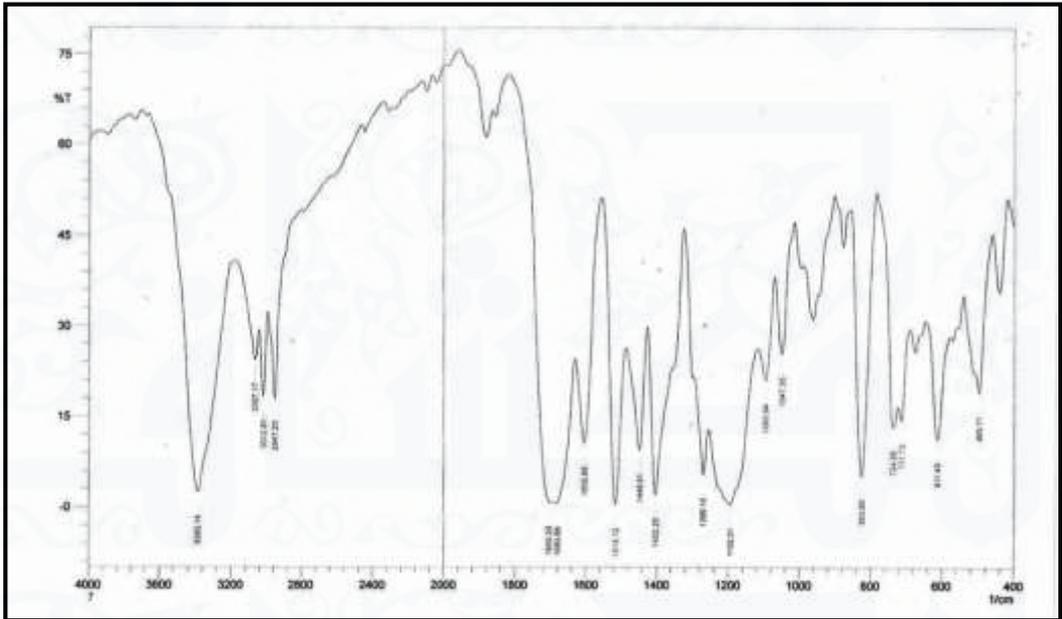
شكل(2): طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب (M6)



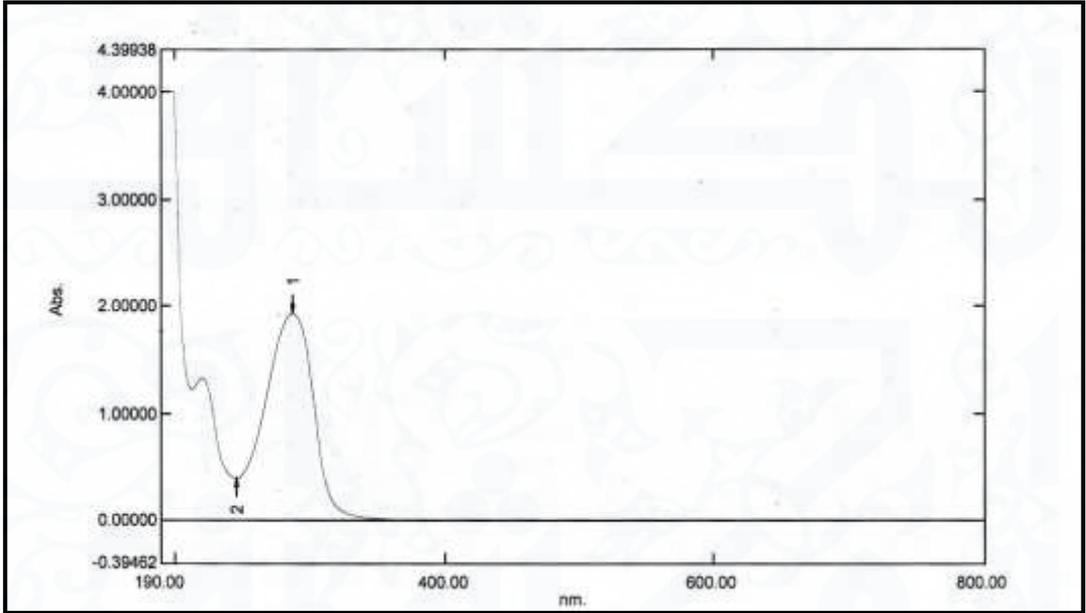
شكل (3): طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب (M6)



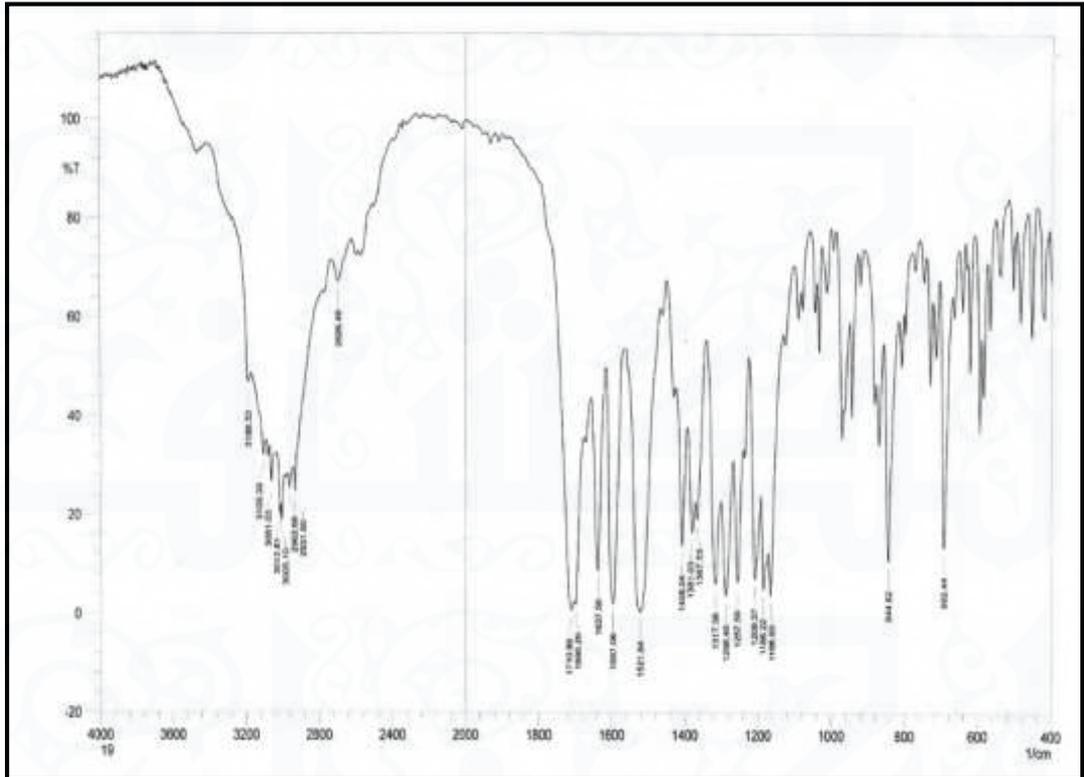
شكل(4): طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب (M26)



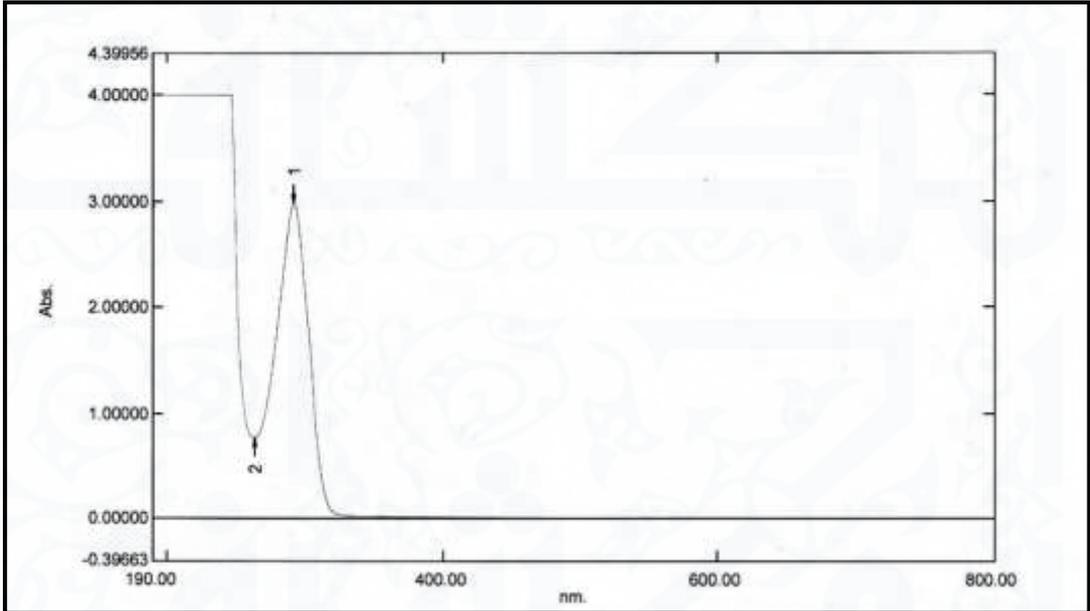
شكل (5) : طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب (M26)



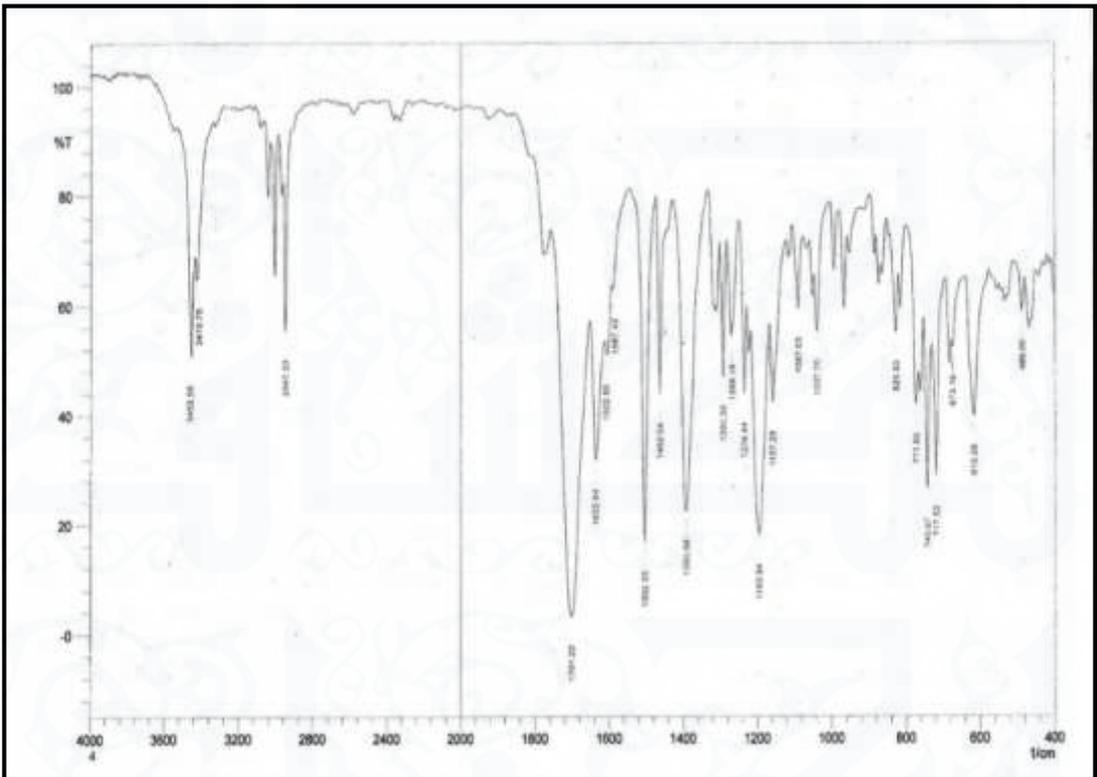
شكل(6): طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب (M27)



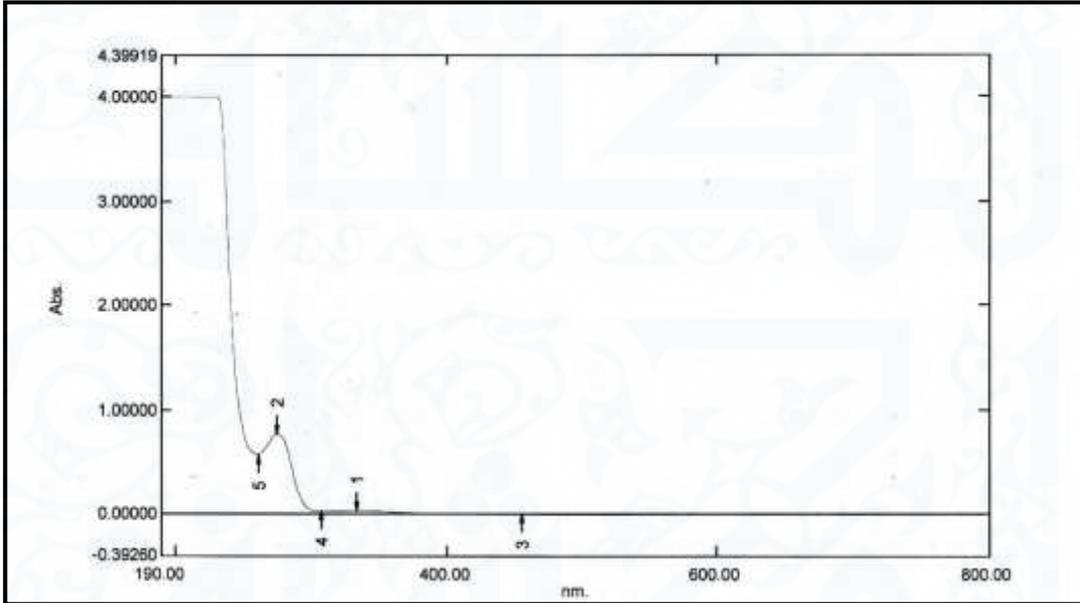
شكل (7) : طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب (M27)



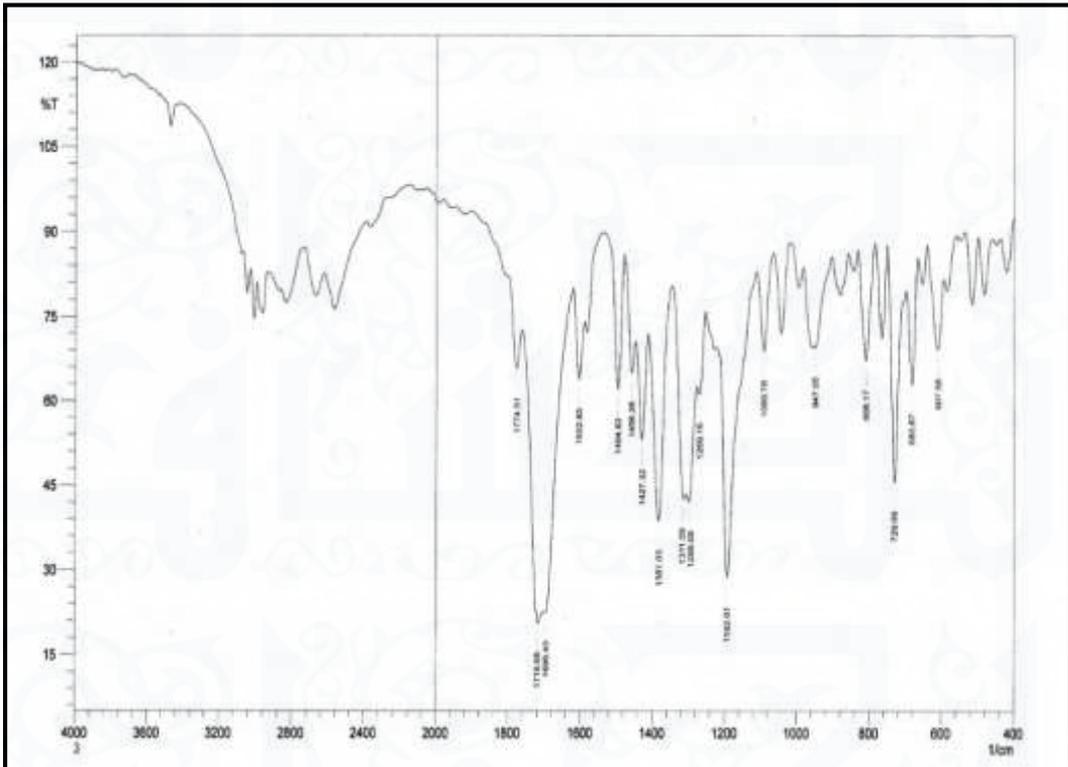
شكل(8): طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب (M28)



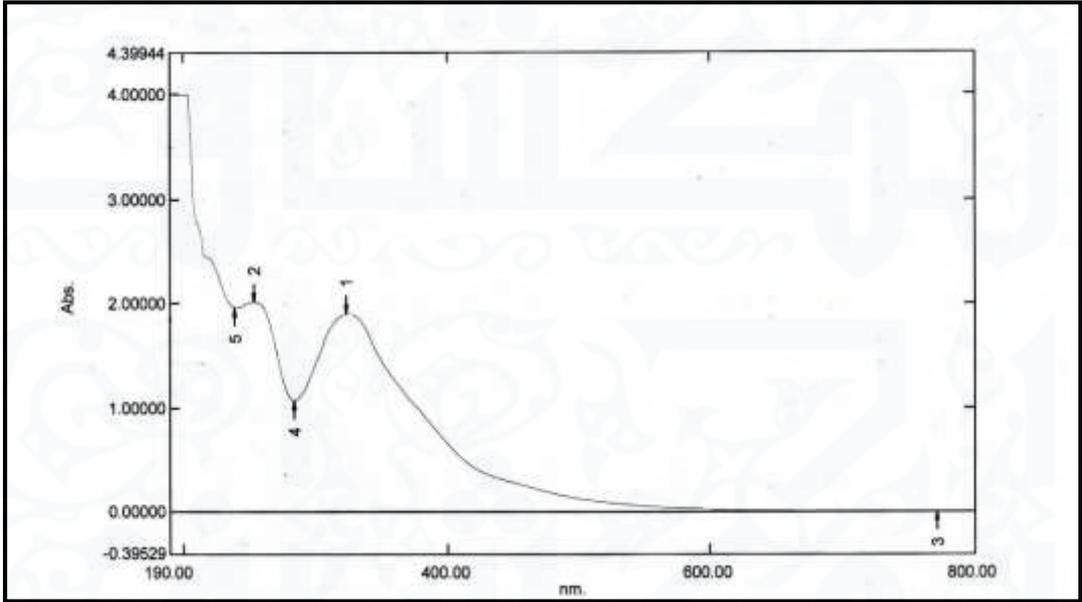
شكل (9) : طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب (M28)



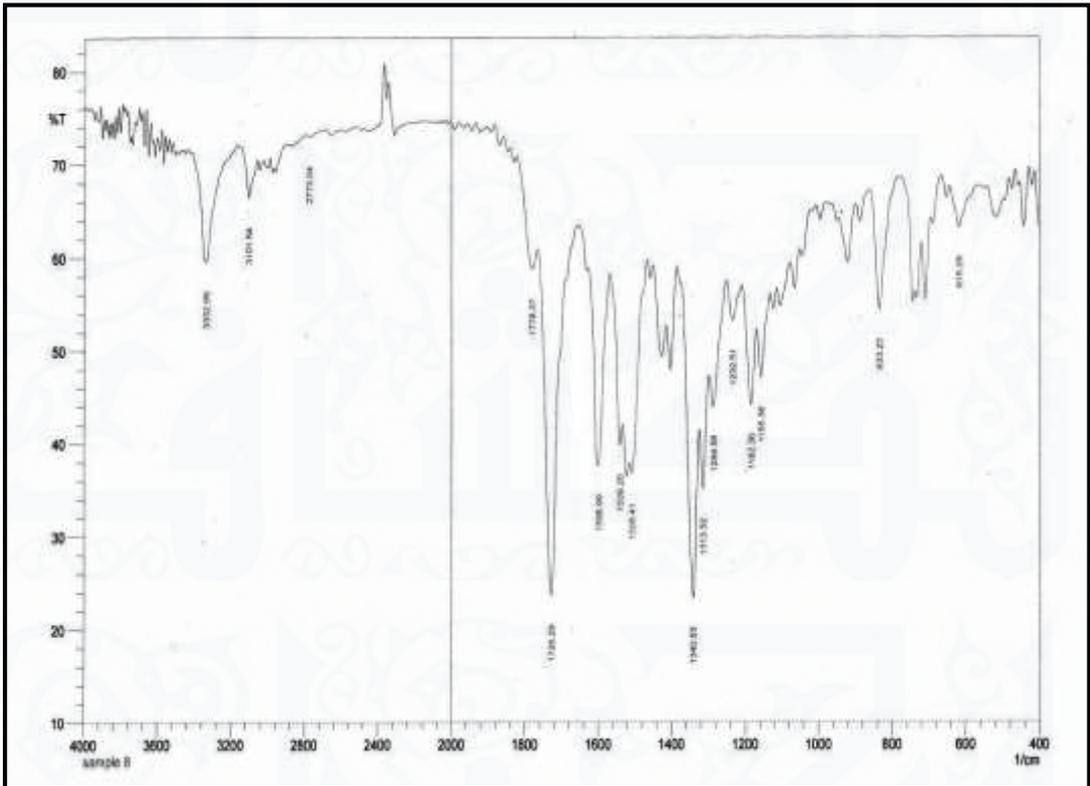
شكل (10): طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب (M29)



شكل (11) : طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب (M29)



شكل(12): طيف الأشعة فوق البنفسجية (UV) للمركب (M30)



شكل (13) : طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب (M30)

جدول(1): نتائج امتصاصات أطيف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء للمركبات (M30 -M26)

Comb. No.	UV, λ_{max} (nm) (CH ₃ CN)	ν N-H, NH ₂ N-H δ	ν CH- aromat.	ν CH- olef.	ν CH- aliph.	OH	ν C=O imide	ν C=C aromat	ν C-N	ν C=O
M26	304	----	3057	3012	2947 2820	3383	1691	1602	1192	---
M27	288	----	3061	3012	2963 2932	----	1706	1597	1257	1637
M28	292	3452, 3419 1635	3090	3020	2968 29400	----	1701	1502	1193	---
M29	276	----	3066	3017	28902 865	2600	1716	1602	1192	1695
M30	324 254	3332 1506	3101	3014	29852 963	----	1706	1598	1182	----

Conclusions الاستنتاجات

١. تحضير ايميدات للحلقة السباعية باستعمال تقنية المايكرويف التي لها أهمية كبيرة في التشبيد العضوي من ناحية توفير الوقت والتخلي عن استعمال المذيبات وسهولة عزل النواتج.

References المصادر

1. de la Hoz A, Diaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. Chem. Soc. Rev. 2005;34(2):164-78.
2. Kidwai M. Dry media reactions. Pure Appl. Chem. 2001;73(1):147-51.
3. Kappe CO, Stadler A, Dallinger D. Microwaves in organic and medicinal chemistry. John Wiley & Sons; 2012; p. 6.
4. de la Hoz A, Diaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. Chem. Soc. Rev. 2005;34(2):164-78.
5. Lancaster M. Green Chemistry: An Introductory Text, The Royal Society of Chemistry: London (2002).
6. Stephen K, Ritter C, Washington EN. Green Chemistry. 2001;79, Pp 27.
7. de la Hoz A, Loupy A, editors. Microwaves in organic synthesis, 2 volume set. John Wiley & Sons; 2013.
8. Kirschning A, Sonnenschein H, Wittenberg R. Angew. Chem. Int. Ed, 73 (2001) 193.
9. Varma RS, Namboodiri VV. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven. Pure Appl. Chem. 2001;73(8):1309-13.
10. Caddick S, Fitzmaurice R. Microwave enhanced synthesis. Tetrahedron. 2009;65(17):3325-55.
11. Madhvi A. Surati, Smita Jauhari , K. R. Desai. Microwave assisted organic reaction. Archives of Applied Science Research. 2012, 4 (1):645-661.
12. Fhid O, Zeglam TH, Saad SE, Elmoug T, Eswayah A, Zitouni M, Sdera W, Edeep AA, Ebzabez A. Synthesis, characterization and pharmacological activity of some new phthalimide derivatives. Der. Pharma. Chemica. 2014;6(2):234-8.
13. Minard R, Carolyn, S. Synthesis of anti-Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en-endo,endo-8,9-dicaboxylic Anhydride A Valence Isomer Trapping Procedure. J. Chem. Ed., 1989, 66, 873-874.

14. Finke HL, Scott DW, Gross ME, Messerly JF, Waddington G. Cycloheptane, cyclooctane and 1, 3, 5-cycloheptatriene. Low temperature thermal properties, vapor pressure and derived chemical thermodynamic properties. J. Am. Chem. Soc.:(United States). 1956;78(21):5469 -5476.
15. Sondhi SM, Rani R. Microwave-mediated one step synthesis of tri- and tetracyclic heterocyclic molecules. Green Chem. Lett and Rev. 2010;3(2):115-20.