Iraqi Journal of Science

تكاثف كنوفيناغل ترانس 3-(2-فوريل) الأكرولئين مع الحلقات غير المتجانسة الحاوية على مجموعة مثيلين فعالة

عبدو عبد الوهاب

قسم الكيمياء, كلية العلوم , جامعة دمشق , دمشق, سوريا

abdoabdulwahab60@yahoo.com

الخلاصة

استخدمت طريقة جديدة لتكاثف كنوفيناغل لمركب ترانس-3-(2-فوريل) أكرولين باستخدام ستيل ثلاثي مثيل بروميد الأمونيوم (CTMAB) كعامل مساعد وذلك بمفاعلة ترانس-3-(2-فوريل) أكرولئين مع الرودانين و 4,2-ثيازولدينون و 2 – ثيوهيدانتيون وحمض الباربيتوريك في وسط مائي وبدرجة حرارة الغرفة.

Knoevenaqgel Condensation of Trans-3-(2-furyl) Acroline with Heterocyclic Active Methylene Compounds

Abdel- Wahab Abdo

Department of Chemistry,College of sciences, University of Damascus, Damascus, Syria

Abstract

A new route of knoevenagel condensation for trans-3-(2-furyl)acroline with Rhodanine, Barbituric acid ,Thiazolidine-2,4-dione and 2-Thiohydantoin,in the presence of cetyltrimethylammoniumbromide(CTMAB) at room temperature in water .

Keywords: Rhodanine ,Thazolidine 2,4- dione , Thiohydantoin, Barbituric acid Knoevenagel condensation , Furyl acroline.

المقدمة

في السنوات الأخيرة ازداد اهتمام الباحثين بشكل كبير بالمركبات البوليينيه خاصة بعد أن تم بيان أن هذه المركبات ذات الجمل المترافقة المتطورة تمتاز بجملة من الخصائص المميزة المرتبطة بعدم تمركز الالكترونات π ، كما تملك خواص أنصاف النواقل والمغناطيسية الطردية كما أن لبعضها ميل لتشكيل معقدات انتقال الشحنة. ومعلوم أيضاً أن الأجزاء الأريلية البوليينية تعد العنصر البنيوي للأصبغة الأسترينية التي تستخدم كمثبتات للمواد المستخدمة في التصوير السينمائي [1-3]. على الرغم من تحقيق نجاحات كبيرة في دراسة مشتقات الفوريل بوليينيه [4،5] وبغض النظر عن توفر حمض الباربيتوريك والرودانين التيأزوليدين4،2- ديون و الثيوهيدانتوئين فإن مشتقاتها لا تزال تحتاج الى دراسة واسعة حيث ان هناك مجموعة من المركبات ذات فعالية بيولوجية عالية كما يستعمل بعضها كملمعات للأطلية الغلفانية بالكروم والنيكل [7,6] وهناك مركبات أخرى يمكن أن تستعمل في تحضير مستحلبات الفضة التي تستخدم في التصوير [8].ويهدف البحث إلى إيجاد طرائق بسيطة وفعالة لتحضير البولييينات الفورانية من تكاثف مشتقات الفوريل أكرولئين مع كل من حمض الباربيتوريك والرودانين و4,2-ثيازوليدينون و ثيوهيدانتوئين وتشخيصها بالطرائق الطيفية ودراسة بناها الفراغية وخواصها. الفيزيائية .

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة

تم تسجيل أطياف تحت الحمراء على جهاز سبكتروفوتومتر JASCOFT-IR-300 أما الأطياف ^{1}H-NMR فقد سجلت بجهاز BRUKER DPX 400 MHZ باستخدام $CDCl_3$ كمذيب.كما تمت متابعة التفاعل باستخدام طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستعمال أوراق Silufol-254 في مزيج من التلوين: الإيثانول (20:3).

المواد المستخدمة

الايثانول، الرودانين، 4,2-ثيازوليدينون ، 2- ثيوهيدانتوئين، حمض الباربيتوريك، الفوريل أكرولئين، ديوكسان، سيتيل ثلاثي مثيل بروميد الأمونيوم (CTMAB) من إنتاج شركة Aldrich

الطريقة العامة لتحضير المركبات

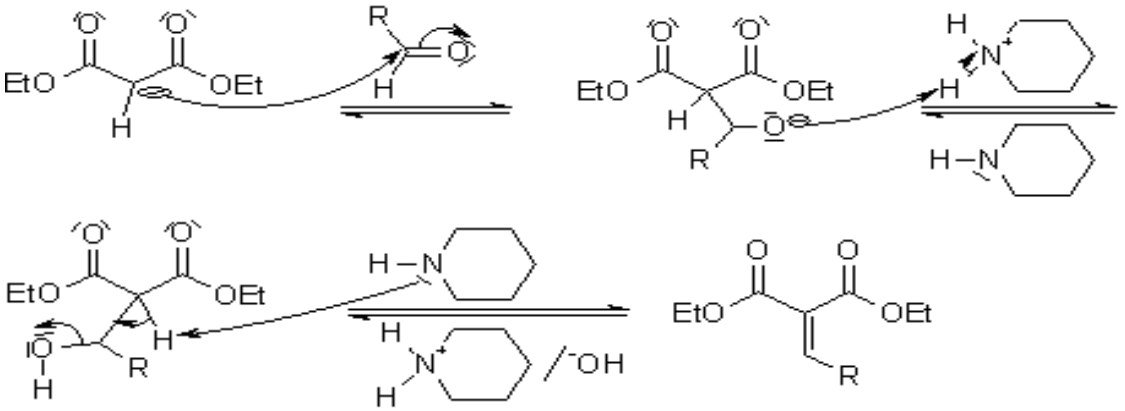
5-(3-furan2-ylallyllidene)rhodanine**:I**
5 (3-furan -2- yl-allyllidene)2Thiohydantoin**:II**
5-(3-furan-2-yl-allyllidene)-2,4thazolidinone**:III**
5-(3-Furan-2-yl-allyllidene)barbituricacid**:IV**

في دورق مخروطي يذاب (5.0mmol) من المركب الحاوي على زمرة مثيلين فعالة في(50ml) من الماء المقطر ثم يضاف إلى المحلول (5.0mmol)من الفوريل أكرولئين ويضاف إلى المزيج التفاعلي (0.5mmol) من سيتيل ثلاثي مثيل بروميد الأمونيوم (CTMAB) كحفاز للتفاعل ثم يحرك المزيج في درجة حرارة الغرفة(زمن التفاعل والخواص الفيزيائية جدول 1.

[9,8] يرشح الراسب الناتج ويغسل بالإيثر البترولي ثم بالماء والمركبات الناتجة I و II و III تعاد بلورتها باستخدام الكحول الإثيلي (95%) أما المركب IV فتعاد بلورته باستخدام حامض الخليك الثلجي ويتضمن الجدول 1 شروط التفاعل والخواص الفيزيائية ومعطيات مطيافية IR للمركبات المحضرة

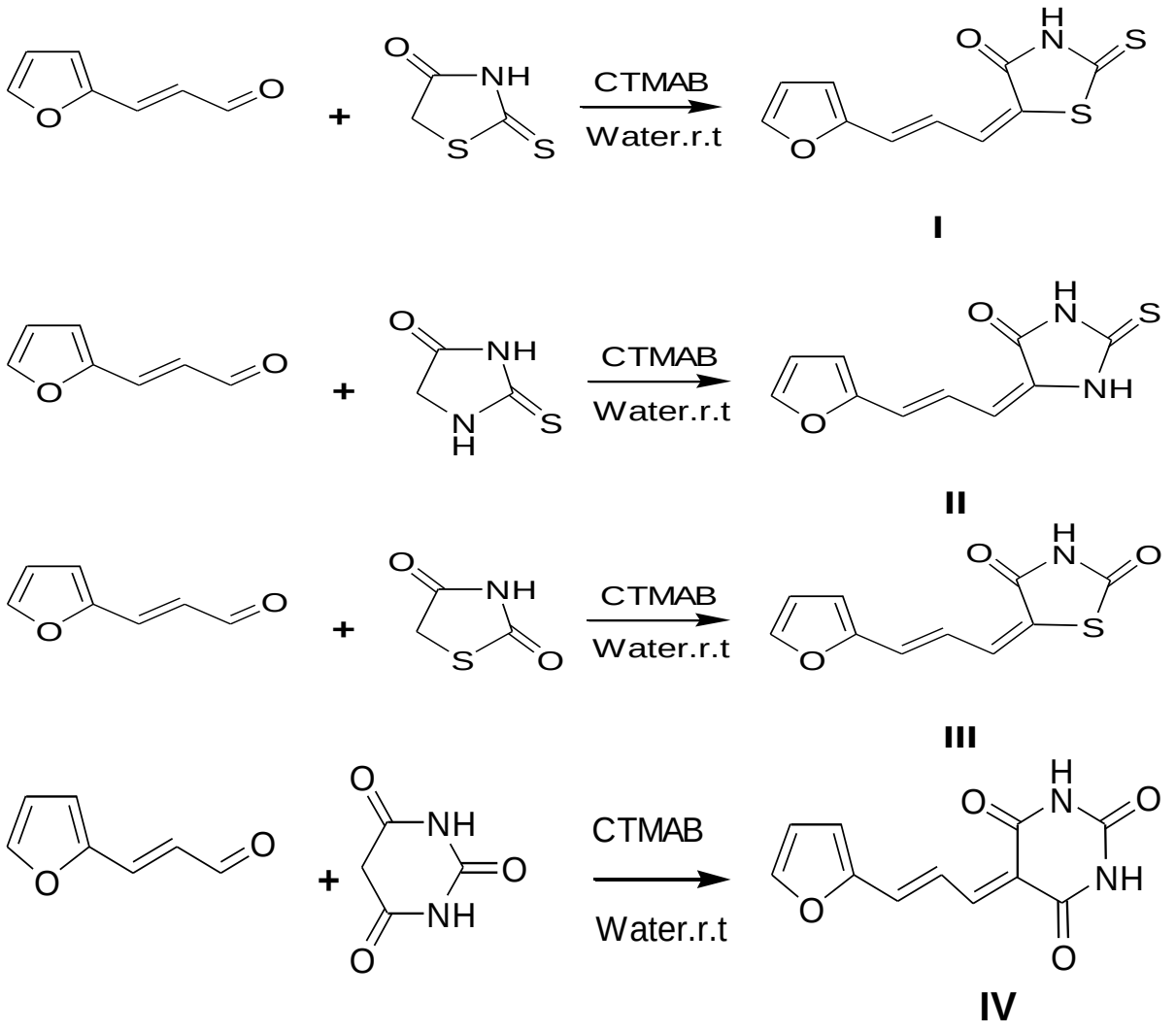
النتائج والمناقشة

يخضع تحضير هذه المشتقات (I,II,III,IV)الى ميكانيكية هان –لابورث لتكاثف نوفيناغل وحسب المقترح في المثال الاتي[10]:



مخطط 1 – يوضح آلية هان–لابورث لتفاعل تكاثف كنوفيناجيل

وبنفس الطريقة يتم تفاعل ترانس-فوريل اكرولين مع المركبات المثيلينية الرودانين، تيأزوليدينون، ثيوهيدانتيون ، حمض الباربيتوريك وكما موضح ادناه:



ملاحظة: r.t. في معادلات التحضير اختصار لدرجة حرارة الغرفة room temp.

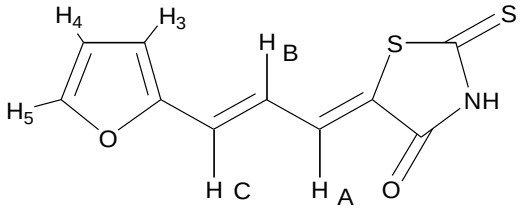
ان المركبات المحضرة I و II و III و IV مواد بلورية ذات ألوان زاهية تفصل من الخليط التفاعلي بالتبريد وتتفكك بدون انصهار عند التسخين حسب الجدول 1 وهي ذائبة في حامض الخليك وثنائي مثيل فورم أميد وثنائي مثيل سلفوكسيد وتجرى هذه التفاعلات بسهولة وبمنتوج جيد وذلك باستخدام العامل المساعد (CTMAB) الذي لعب دورا مهما في التقليل من زمن التفاعل وزيادة المنتوج وذلك كونه من عوامل التوتر السطحي التي تعمل دورا مهما في تفاعل تكاثف كنوفيناغل في الماء فقد درست العلاقة بين تركيب عوامل التوتر السطحي وبين كفاءة تكاثف كنوفيناغل [12,11],حيث تعمل هذه العوامل على تشكيل مسيلات في الوسط المائي يستقطب الجزء العضوي منها المادة الاولية ويسرع التفاعل بواسطة المحيط الكاره للماء وقد تبين ان (CTMAB) هو العامل الاكفأ من بين العوامل الاخرى المستخدمة كونه من العوامل الكاتايونية ($R_4N^+X^-$)[13] وعلى هذا الاساس تم اختياره لهذا البحث.

في طيف IR للمركبات I و II و III و IV تظهر عدا" من الحزم ν_{co} و ν_{NH} كذلك حزم امتصاص الاهتزازات التكافؤية للمجاميع الأوليفينية في المجال 1580-1630سم$^{-1}$الجدول1

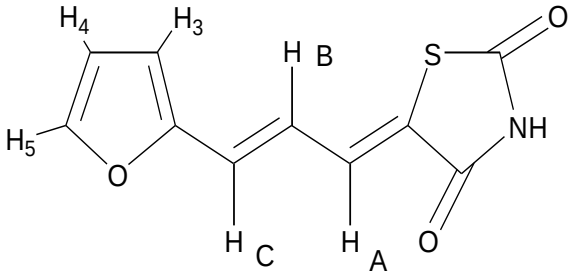
الجدول1 - أزمنة التفاعل والخواص الفيزيائية والمعطيات الطيفية للمركبات I-IV

المركب	الصيغةالمفصلة	نسبة المنتوج %	اللون	درجة الانصهار C^0	زمن التفاعل ساعة	اطياف تحت الاحمر(IR)			أخرى
						Cm^{-1} vC=C	Cm^{-1} vC=o	Cm^{-1} vNH	v C=S v C-S-C
I	$C_{10}H_7NO_2S_2$	64	برتقالي غامق	249	1.5	1628	1717	3370	1233 680
II	$C_{10}H_8N_2S$	42	اصفر غامق	224	1.5	1600	1710	3390	1245 –
III	$C_{10}H_7NO_3S$	60	بني	253	1.5	1588	1689	3400	– 700
IV	$C_{11}H_8N_2O_4$	92	اصفرباهت	تتفكك292	0.5	1620	1714	3500	– –

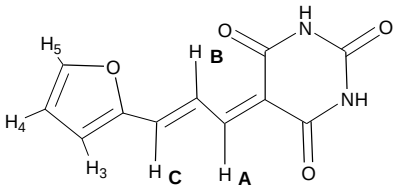
في أطياف ^{1}H-NMR للمركبات I – III الجدول 2 يلاحظ وجود نظام AB توافقان التأثير المتبادل بين البروتونات H_A مع H_B من جهة و H_B مع H_C من جهة أخرى. بينما يغيب التأثير المتبادل بين البروتونات H_A مع H_C.من ناحية أخرى يدل تحليل أطياف ^{1}H-NMR للمركبات I-III على وجود تأثير متبادل بين البروتونات H_4 و H_C مما يدل على تموضع الروابط بين هاتين النواتين على شكل W وهذا يدل على تواجد هذه المركبات في حالة تشكيل S-cis-'S-trans كما هو موضح في الصيغ التركيبية التالية:



5-(3-furan-2-yl-allylliden)-2-Thioydantoin

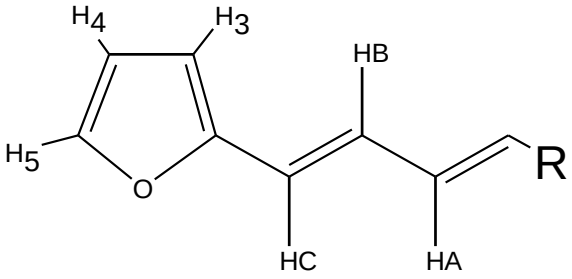


5-(3-furan-2-yl-allyllidene)thiazolidene-2,4-dione



IV

5-(3-furan-2-yl-allyllidene) barbituricacid



حيث تمثل R المركب المثليني

الجدول2- اطياف الرنين البروتوني المغناطيسي للمركبات I-IV

المركب	الانزياح الكيميائي (ppm)							HZ افعال التبادل سبن-سبن				
	البروتونات الاوليفينية			البروتونات الفورانية				البروتونات الاوليفينية		البروتونات الفورانية		
	HA	HB	HC	H3	H4	H5	JAB	JAC	JBC	J H_3-H4	J H 4-H5	J H c-H4
I	7.5	6.84	7.87	6.87	6.4	7.2	11.5	0	14.5	3.2	0	0.6
II	7.6	6.5	6.8	6.8	6.4	7.5	12.5	0	13.5	3.0	0	0.5
III	8	6.8	6.75	6.75	6.6	7.7	13.0	0	12.0	3.0	0	0.6
IV	8.2	8.5	7.0	7.0	6.7	7.8	14	0	12.5	3.5	2.0	0

الاستنتاجات

- حضرت أربعة مركبات جديدة وتم تحديد بناها باطياف IR و ^{1}H-NMR .
- تم التأكد من البنية الفراغية لهذه المركبات وإثبات أن المركبات I-III تملك تشكيل S-cis-'S-trans- والمركب IV يملك تشكيل S-trans-'S-trans

References

1. Dobretsova, E.K.,**1986**, Synthesis and research of arylpoline of aldehydes,acides and their derivatives, Desertation of Candidate of Chemistry Science P. 23.
2. Krasnaya,J.A.;StitinkoG.S.,prokovive,E.P. and others**,1976**,Synthesis,stereochemistry and protonation of δ-aminoketone, News of Sciences Academy USSR, Seriese Chem. N2.-P.595.
3. Kransaya,J.A.;Stitinko G.S., Prokovive E . P. and others**, 1983,** Synthesis and spectral propertiese of polyene bis-1diaminoketones, News of Sciences Academy USSR,seriese Chem..- N 4-P.855.
4. Krapevin, G.D. ;Kulenvich, V.G. Syntez I **, 1992,**Sterostronenia 5 – (5-R- Furfuryleden) Tiazolidin – 4 – onov,SB. (Chimia I Technologia Furanovih Soedyneni) Krasnodar polytech Instituite. T. -p.44-51.
5. Emsty, G.; Finee, G.; Staklef, Li**. 1969**, Spectroscopy NMR Visokova Razreshynia M, VI, P.262-387.
6. Yazyo,Chiko**. 1987**,Synthesis and characters functional polymethine dye ,Sikidzai ketosisi.SOO Colour Mater.Jap..vol,**60**-N4.-p.212-224.
7. Casadevall A, Scharff M.D**. 1995**, Return to the past: The case for antibody- based therapies in infectious diseases, Clin Infect Dis. **21**:150–61.
8. Patent N15635 Japan,mki S 07D , **1996**,Preparation method of 5-nitro furyl-polyine aldehydes by direct nitration / p.ueon(japan);. Chemistry 12H 175P .
9. Wang, S.H; Ren, Z.J. ;Cao, W.G.;Tong, W. Q. , **2001**,Synth. Commun.32(4) 40.
10. Shin, D.G.; Wang, Y.C.; LuzsDai, G.Y**., 2000**, Synth. Commun.**31**(5)29.
11. Krapevin, G.D.; Kulnevich; V.G.; Walter, M.E, **1986**, 2,2 Dimethyl -5- (5-R-Furfurylden-2) 1,3 Dioxane – 4,6 Diones Chimia Hetrocycl Soedynenia . No. **10** p.1325 – 1330.
12. Zhongjiao R.,Weiguo C.,,Weiqi T.,and Xiuping J.,**2002**,Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes with active methylene compounds, Synthetic communications ,32 (13),P 1947-1952 .
13. Hann , C . O ., Lapworth **, 1904**, A.J. Chem Soc ., **46** , **85**.