



مجلة بحوث

جامعة حلب في المناطق المحررة

المجلد الثالث - العدد الأول

الجزء الأول

1445 / 09 / 07 هـ - 2024 / 03 / 17 م

علمية - ربيعية - محكمة

تصدر عن

جامعة حلب في المناطق المحررة



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الهيئة الاستشارية لمجلة جامعة حلب في المناطق المحررة

د. جلال الدين خانجي أ.د. زكريا ظلام أ.د. عبد الكريم بكار
أ.د. إبراهيم أحمد الديبو أ.د. أسامة اختيار د. أسامة القاضي
د. يحيى عبد الرحيم

هيئة تحرير مجلة جامعة حلب في المناطق المحررة

رئيس هيئة التحرير: أ.د. أحمد بكار

نائب رئيس هيئة التحرير: أ.د. عماد برق

| أعضاء هيئة تحرير البحوث التطبيقية | أعضاء هيئة تحرير البحوث الإنسانية والاجتماعية |
|--------------------------------------|--|
| أ.د. عبد العزيز الدغيم | أ.د. عبد القادر الشيخ |
| أ.د. ياسين خليفة | د. جهاد حجازي |
| أ.د. جواد أبو حطب | د. ضياء الدين القاش |
| أ.د. عبد الله حمادة | د. سهام عبد العزيز |
| أ.د. محمد نهاد كردية | د. ماجد عليوي |
| د. ياسر اليوسف | د. أحمد العمر |
| د. كمال بكور | د. محمد الحمادي |
| د. مازن السعود | د. عدنان مامو |
| د. عمر طوقاج | د. عامر المصطفى |
| د. محمد المجبل | د. أحمد أسامة نجار |
| د. مالك السلیمان | |
| د. عبد القادر غزال | |
| د. مرهف العبد الله | |

أمين المجلة: هاني الحافظ

مجلة جامعة حلب في المناطق المحررة

مجلة علمية محكمة فصلية، تصدر باللغة العربية، تختص بنشر البحوث العلمية والدراسات الأكاديمية في مختلف التخصصات، تتوفر فيها شروط البحث العلمي في الإحاطة والاستقصاء ومنهج البحث العلمي وخطواته، وذلك على صعيدي العلوم الإنسانية والاجتماعية والعلوم الأساسية والتطبيقية.

رؤية المجلة:

تتطلع المجلة إلى الريادة والتميز في نشر الأبحاث العلمية.

رسالة المجلة:

الإسهام الفعّال في خدمة المجتمع من خلال نشر البحوث العلمية المحكمة وفق المعايير العلمية العالمية.

أهداف المجلة:

- نشر العلم والمعرفة في مختلف التخصصات العلمية.
- توطيد الشراكات العلمية والفكرية بين جامعة حلب في المناطق المحررة ومؤسسات المجتمع المحلي والدولي.
- أن تكون المجلة مرجعاً علمياً للباحثين في مختلف العلوم.

الرقم المعياري الدولي للمجلة ISSN: **2957-8108**

البريد الإلكتروني: journal@uoaleppo.net

الموقع الإلكتروني للمجلة: www.journal.uoaleppo.net

معايير النشر في المجلة:

- ١- تنشر المجلة الأبحاث والدراسات الأكاديمية في مختلف التخصصات العلمية باللغة العربية.
- ٢- تنشر المجلة البحوث التي تتوفر فيها الأصالة والابتكار، واتباع المنهجية السليمة، والتوثيق العلمي مع سلامة الفكر واللغة والأسلوب.
- ٣- تشترط المجلة أن يكون البحث أصيلاً وغير منشور أو مقدم لأي مجلة أخرى أو موقع آخر.
- ٤- يترجم عنوان البحث واسم الباحث والمشاركين أو المشرفين إن وجدوا إلى اللغتين التركية والإنكليزية.
- ٥- يرفق بالبحث ملخص عنه باللغات الثلاث العربية والإنكليزية والتركية على ألا يتجاوز ٢٠٠-٢٥٠ كلمة، وبخمس كلمات مفتاحية مترجمة.
- ٦- يلتزم الباحث بتوثيق المراجع والمصادر وفقاً لنظام جمعية علم النفس الأمريكية (APA7).
- ٧- يلتزم الباحث بألا يزيد البحث على ٢٠ صفحة.
- ٨- ترسل البحوث المقدمة لمحكمين متخصصين، ممن يشهد لهم بالنزاهة والكفاءة العلمية في تقييم الأبحاث، ويتم هذا بطريقة سرية، ويعرض البحث على محكم ثالث في حال رفضه أحد المحكمين.
- ٩- يلتزم الباحث بإجراء التعديلات المطلوبة خلال ١٥ يوماً.
- ١٠- يبلغ الباحث بقبول النشر أو الاعتذار عنه، ولا يعاد البحث إلى صاحبه إذا لم يقبل، ولا تقدم أسباب رفضه إلى الباحث.
- ١١- يحصل الباحث على وثيقة نشر تؤكد قبول بحثه للنشر بعد موافقة المحكمين عليه.
- ١٢- تعتبر الأبحاث المنشورة في المجلة عن آراء أصحابها، لا عن رأي المجلة، ولا تكون هيئة تحرير المجلة مسؤولة عنها.

جدول المحتوى

- الأثر الاقتصادي للري التكميلي على إنتاجية القمح وعناصر الغلة ٩
. محمد فيصل الناجي أ. د. عماد خطاب
- اصطناع جمل حلقيه غير متجانسة بفتح الحلقة الإيبوكسيدية ٣٥
أ. محمد الخليف د. فاطمة العبدان
- تأثير أمواج التسونامي والتذبذبات المناخية على التضاريس الساحلية لدولة قطر ٦٥
د. بدر الدين منلا الدخيل
- تصورات الطلبة السوريين متعلمي اللغة الإنكليزية كلغة أجنبية حول تعلم أسماء الجموع ١٠١
. محمد الياسين د. عبد الحميد المعيكل
- مظاهر الترفيه عند الجنود الرومان في ولاية سورية ١٢٧
أ. بديع محمد ماهر العمر د. عدنان محمد خير رشيد مامو
- درجة ممارسة معلمي الصف الأول من مرحلة التعليم الأساسي للكفايات التدريسية من وجهة نظرهم
..... ١٥١
أ. خالد عبد الحميد الجراد د. سهام عبد العزيز
- الاتجاهات نحو القراءة وعلاقتها بالتجول العقلي لدى عينة من طلبة كلية التربية في جامعة حلب في
الشمال السوري ١٨٣
أ. عماد الددو د. عبد الحي محمود
- النسق الاجتماعي في رواية أرض البطولات ٢١٥
أ. حسن عمر د. محمد رامز كورج
- تجليات اللون الأبيض في شعر أحمد شوقي ٢٣٥
أ. راقى السليمان د. محمد رامز كورج
- أثر المجاعة على العبادات (الصلاة - الزكاة) ٢٥٧
أ. مصطفى أحمد عبد القادر د. عبد الرحمن عزيزي
- ولاية الإيجار في عقد النكاح وعلتها ٢٩٣
. أحمد عبيد العبيد د. عبد الرحمن عزيزي



اصطناع جمل حلقيه غير متجانسة بفتح الحلقة الإيبوكسيدية

إعداد:

أ. محمد الخليف د. فاطمة العبدان

ملخص البحث:

تم في هذا البحث تطبيق تفاعل كلايزن - شميدت على 2-إندانون والحصول على المركبات الكربونيلية β,α - غير المشبعة. وتم تحضير إيبوكسيدات سيبرو الموافقة للمركبات الكربونيلية β,α - غير المشبعة المصطنعة سابقاً وفق تفاعل باين حيث تشكل الإيبوكسيد كنتاج وحيد. تم إجراء جميع الاصطناعات في الميثانول كونه المحل الأنسب. وتم الحصول على أفضل مردود للإيبوكسيد بوجود الكيتونات غير المشبعة β,α - أسيتونيتريل: ماء أوكسجيني) بنسبة (4:4:1) على الترتيب وعند درجة حرارة الغرفة. وتم اصطناع أسيتونيدات سيبرو الموافقة للإيبوكسيدات سيبرو المحضرة سابقاً والتي تملك فوائد حيوية كبيرة، حيث تكمن أهمية هذا البحث في أن المركبات الجديدة المصطنعة مركبات سيبرو. وتم التأكد من بنية المركبات المصطنعة جميعها بالطرائق الطيفية IR و NMR

كلمات مفتاحية: مركبات الإيبوكسيدات - الأسيتونيدات - الأندانون - نكليوفيلات أوكسجينية .



Creating heterogeneous rings by opening the epoxide ring

prepared by:

Mr. Muhammad Al-Khalif Dr. Fatima Al-Abdan

Abstract

- In this reseach, the Claisen-Schmidth reaction was applied to 2-indanone and the α,β -unsaturated carbonyl compounds were obtained
- The spiro epoxides corresponding to the previously synthetic β, α -unsaturated carbonyl compounds were prepared according to the Pine reaction, where the epoxide was formed as the sole product. All the synthesis reactions were performed in methanol as it was the most suitable reaction medium
- The best yield of epoxide was obtained in the presence of (β, α -unsaturated ketones: acetonitrile: oxygen water (1:4:4), respectively, and at room temperature.
- Spiro acetones have been synthesized, corresponding to the previously prepared spiro epoxides, which have great biological benefits. The importance of this research lies in the fact that the new synthetic compounds are spiro compounds.
- The structure of all the synthetic compounds was confirmed by IR and NMR. spectroscopic methods

Keywords: epoxides - acetonides - indenone - oxygen nucleophiles



Epoksit halkasının açılmasıyla heterosiklik yapıların sentezi

Hazırlayanlar:

Mr. Muhammed El Halife Dr. Fatima El-Abdan

Araştırma Özeti:

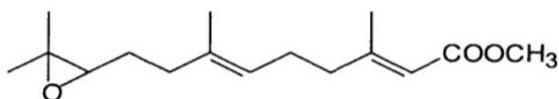
Bu araştırmada 2-indanona Claisen-Schmidth reaksiyonu uygulanarak β,α -doymamış karbonil bileşikleri elde edildi. Daha önce sentezlenen β,α -doymamış karbonil bileşiklerine karşılık gelen spiro epoksitler, epoksidin tek ürün olarak oluştuğu Payne reaksiyonuna göre hazırlandı. Tüm sentezler en uygun çözelti olduğu için metanol içerisinde gerçekleştirildi .

En iyi epoksit verimi, doymamış ketonlar - β,α : asetonitril: hidrojen peroksit varlığında (oda sıcaklığında sırasıyla 1:4:4 oranında) elde edildi. Daha önce hazırlanan spiro ile aynı olan spiro asetonitler sentezlendi. Büyük biyolojik faydalara sahip olan epoksitler Bu araştırmanın önemi, yeni sentetik bileşiklerin spiro bileşikleri olması ve tüm sentetik bileşiklerin yapısının IR ve NMR spektroskopik yöntemlerle doğrulanmış olmasıdır.

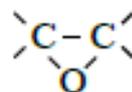
Anahtar Kelimeler: epoksitler - asetonitler - indenon - oksijen nükleofilleri

1- المقدمة:

تُعد الإيبوكسيدات لبينات أساسية في الاصطناع العضوي وهي من أكثر الأصناف استعمالاً وتطبيقاً، حيث تدخل في مجال واسع من التطبيقات كالعطور والأصبغة والدهانات والمركبات الدوائية والبطاقات الإلكترونية المطبوعة، كذلك تدخل في صناعة المركبات الفضائية ذات الصلابة والقدرة الميكانيكية، وتوجد الإيبوكسيدات على نحو نادر في الطبيعة على شكل هرمون Juvenile [1]:



والإيبوكسيدات هي إيترات حلقة تتألف من حلقة ثلاثية الذرات تحوي ذرتي كربون وذرة أوكسجين.



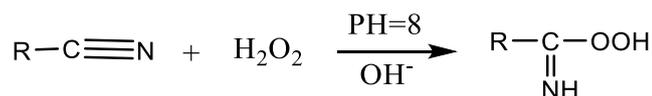
وتأتي أهميتها في الاصطناع العضوي كوحدات بناء وسطية بسبب التوتر الكبير لحلقها يجعلها تتفاعل مع عدد كبير من الإلكتروليفيلات، أو النكليوفيلات، أو الحموض، أو الأسس، أو العوامل المرجعة وبعض العوامل المؤكسدة.

تعد آلية فتح الحلقة الإيبوكسيدية وانتقائيتها الفراغية والموضعية من المجالات الأكثر أهمية في كيمياء الإيبوكسيدات، حيث يستفاد من هذه الميزة في تشكيل الديولات إضافة للأستونيدات [2]:

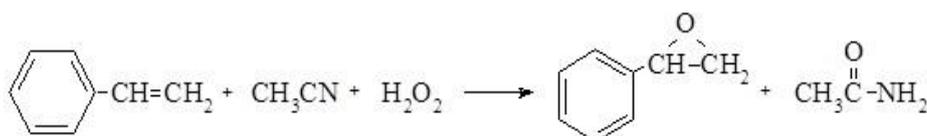
وجه الاهتمام حديثاً إلى اصطناع حلقات غير متجانسة من الشكل سبيرو نظراً لندرة وجودها مرجعياً ولأهميتها الحيوية، ومواصلةً لهذا العمل تم في هذا البحث اصطناع بعض إيبوكسيدات وأستونيدات سبيرو وتطوير الطرائق المعروفة لاصطناعها.

تأتي أهمية هذا البحث من التطبيقات الواسعة للإيبوكسيدات والأستونيدات وذلك لكونهما وحدات بناء وسطية متعددة الاستخدامات في الاصطناع العضوي. إن الهدف الأساس من هذا البحث هو اصطناع مركبات الأستونيدات والتي هي جمل حلقة غير متجانسة ذات فوائد بيولوجية كبيرة، فقد أظهر بعضها فعالية عالية بينما أظهر بعضها الآخر فعالية متوسطة نحو الخمائر والفطريات والبكتريا سلبية وإيجابية الغرام [3,4]، وهذا الاصطناع تم عن طريق فتح حلقة الإيبوكسيد في المركبات الإيبوكسيدية.

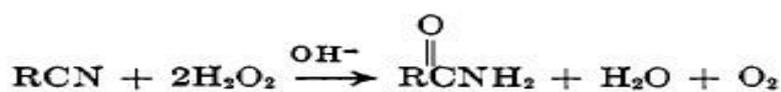
توجد عدة طرق لاصطناع الإيبوكسيدات مثل استخدام H_2O_2 في وسط قلوي أو فوق الحموض أو طريقة باين تعد هذه الطريقة إحدى طرق اصطناع الإيبوكسيدات باستخدام الماء الأوكسجيني المخفف 30-50% تحت شروط تفاعل خاصة، وتتضمن تفاعلاً للنيتريل العضوي مع الماء الأوكسجيني في وسط ضعيف القلوية عند قيمة $pH=8$ باستخدام $KHCO_3$ لإنتاج حمض بيروكسي كربوكسي إيميديك، وذلك وفق المعادلة:



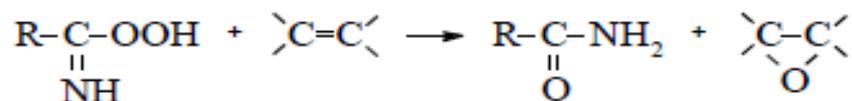
تلعب قيمة pH الوسط دوراً مهماً في زيادة مردود التفاعل فعند تحضير إيبوكسي الستايرن عند $pH = 7.5$ ودرجة حرارة $50^\circ C$ كان مردود التفاعل 74% وعند تحضير نفس المركب عند $pH = 8.5$ ودرجة حرارة $50^\circ C$ وُجد أن مردود التفاعل 42%، وذلك وفق المعادلة:



إن القيمة المثلى لـ pH الوسط لتفاعل باين يجب أن تتراوح بين 7.5 – 8 لأنه عند قيم pH أعلى يحصل تفاعل ريدزيسزويوسكي Redziszewski reaction [10,11] وينطلق الأوكسجين وهذا يؤدي إلى انخفاض المردود. يُوجد عامل آخر يؤثر على تفاعل باين وهو سرعة إضافة الماء الأوكسجيني، حيث يجب إضافته ببطء إلى الأوليفين والفائض من النيتريل، وذلك لأن الإضافة السريعة للماء الأوكسجيني إلى وسط التفاعل وزيادة النسب المولية له تؤدي إلى انطلاق الأوكسجين وتشكل الأמיד الموافق والماء بدلاً من تشكل الإيبوكسيد المطلوب:



إذاً بعد ضبط pH الوسط ومراقبة إضافة الماء الأوكسجيني ونسب المتفاعلات يتفاعل حمض بيروكسي كربوكسي إيميديك مع المركب الأوليفيني لتشكل الإيبوكسيد الموافق وفق المعادلة:



ويبقى التفاعل آمناً عند درجة الحرارة $35-60^\circ\text{C}$. [10,11]

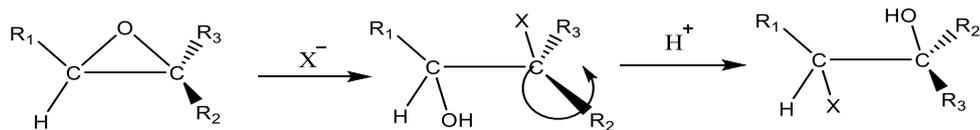
1-1- فتح الحلقة الإيبوكسيدية:

Epoxide Ring Opening:

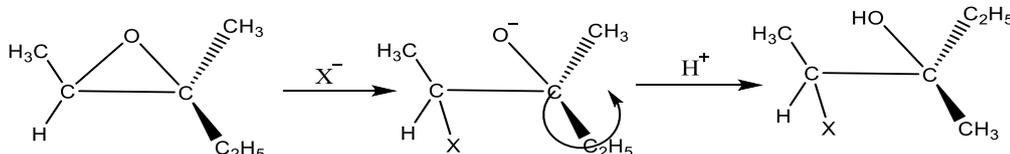
درست تفاعلات فتح الحلقة الإيبوكسيدية بالنكليوفيلات لتشكل نواتج ثنائية الاستبدال على نحو واسع في الاصطناع العضوي. يمكن فتح الحلقة الإيبوكسيدية باستخدام نكليوفيلات مختلفة تشمل بعض مركبات الأوكسجين (الماء - الأغوال - الفينولات)، بعض مركبات النتروجين (الأمينات ومشتقاتها - الأزيدت - الأيزوسيانات)، بعض الحموض (هاليد الهيدروجين، سيانيد الهيدروجين، الحموض الكربوكسيلية والسلفونية)، بعض مركبات الكبريت (كبريتيد الهيدروجين، الثيولات، الثيوفينولات، الكبريتيدات، ثيو الحموض وأنيونات الكبريت المتعددة)، ونكليوفيلات كربونية مختلفة [1].

يمكن فتح الحلقة الإيبوكسيدية إما في شروط معتدلة، أو قلوية أو حمضية، ولكن معروف أن وجود الحمض يعزز عملية فتح الحلقة الإيبوكسيدية.

يتم فتح الحلقة الإيبوكسيدية في الوسط القلوي وفق آلية تشبه آلية S_N2 ، ففي الإيبوكسيدات اللامتاطرة يحصل الهجوم النيوكليوفيلي بوجه عام على ذرة الكربون الأقل استبدالاً مع انقلاب في التكوين على ذرة الكربون هذه [12].

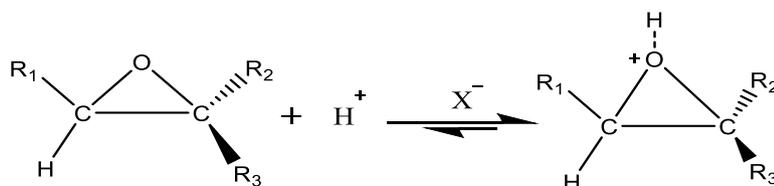


Example

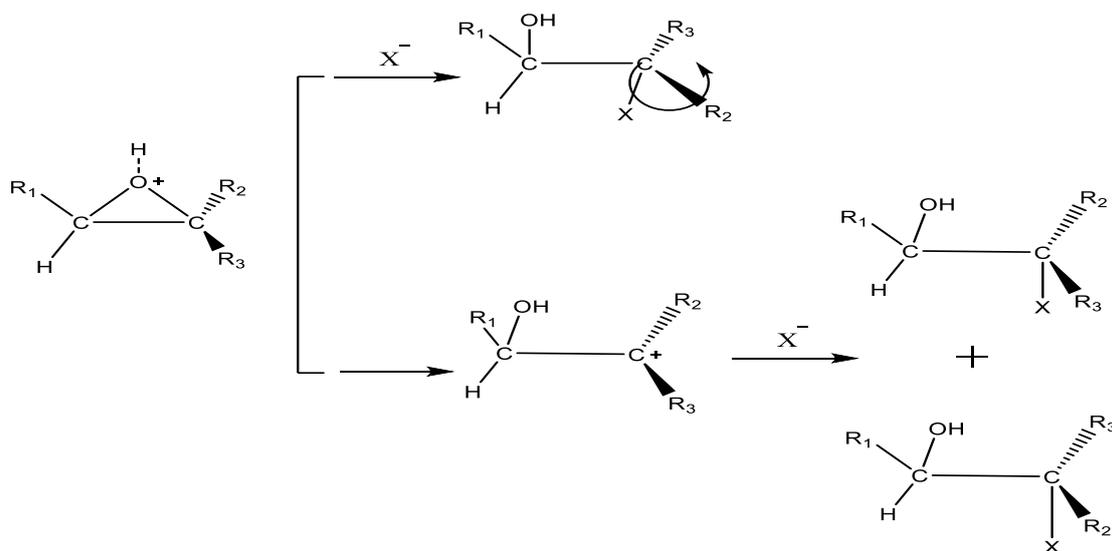


أما تفاعل فتح الحلقة الإيبوكسيدية في الوسط الحمضي فإنه يتأثر على نحو كبير ببنية الإيبوكسيد، وبالتأثيرات الإلكترونية والفراغية للمتبادلات، ويلعب المحل دوراً مهماً أيضاً.

إن الخطوة الأولى لآلية التفاعل في الوسط الحمضي هي عملية برتنة الإيبوكسيد وتشكل شاردة الأوكسونيوم



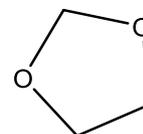
التي تتفاعل وفق طريقين اثنين [12].



ففي التفاعلات بوساطة حمضية يرتبط النكليوفيل مع ذرة الكربون الأكثر استبدالاً ويحصل انقلاب في تكوين الجزيئة وفق الطريق الأول، وإذا تم تحطيم الرابطة C-O على نحو كامل وكانت شاردة الكربونيوم المتشكلة ثابتة يتشكل مزيج راسيمي وفق الطريق الثاني.

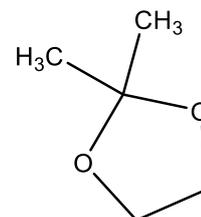
1-2- تعريف الأسيتونيدات وأهميتها:

في بداية الأمر نتعرف على مركبات 3,1-دي أوكسولان ((1,3-Dioxolan Compounds) الذي يمثل الهيكل الأساس للأسيتونيد وهو مركب حلقي غير متجانس، يتألف من حلقة خماسية تحتوي على ذرتي أوكسجين لها الصيغة العامة التالية:



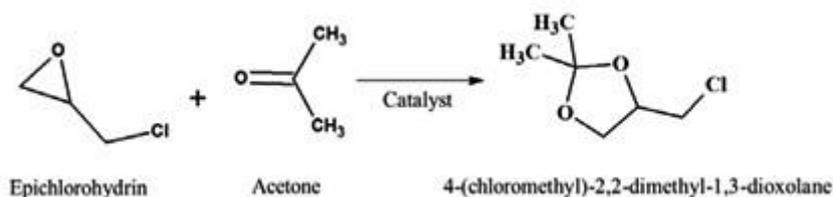
وهو سائل عديم اللون، درجة غليانه 78°C وينحل في الماء. يشاهد المركب 3,1-دي أوكسولان كأسيثال حلقي أو كيتال حلقي، وتكون الحلقة غير مستوية ومتحركة بسهولة لأنها غير مجهدة، وهو مركب ثابت تجاه الأسس، ويتحلل بالحموض الضعيفة حتى عند درجة حرارة الغرفة وفق تفاعل عكوس إلى المواد الأولية [6].

أما الأسيتونيدات (2,2-دي متيل -3,1-دي أوكسولان) فتعرف بأنها مركبات حلقية خماسية غير متجانسة، تحتوي على ذرتي أوكسجين وعلى زمري متيل في الموقع (2) ولها الصيغة العامة التالية:



تأتي أهمية هذه المركبات من كونها تملك فوائد بيولوجية كبيرة حيث أظهرت استعمالات دوائية متعددة، ففي عام 1975 حضر المركب Chloromethyl-1,3-dioxolane ومشتقاته مثل

4-(chloromethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane وهي مركبات دوائية مهمة يتم الحصول عليها بتفاعل الإضافة الحلقية إبيكلوروهيدرين مع الكيتونات، وفق المعادلة [5]:



تستخدم مشتقات Chloromethyl-1,3-dioxolane كمسكنات وملينات ومن الممكن أن تكون مونوميرات للبلمرة والتكاثف المتعدد [5].

حضر الستيروئيد القشري (corticosteroid) triamcinolon acetonide في عام 1977 والذي أظهر فعالية عالية في معالجة التهاب الجلد، الحساسية، الطفح، الأكزيما، تخفيف الورم والاحمرار والحكة، ويستخدم كدواء مضاد للفطريات (antifungal)، كذلك حضر الستيروئيد القشري (corticosteroid) fluocinolone acetonide والذي يملك نفس الفعالية الدوائية [4,3].

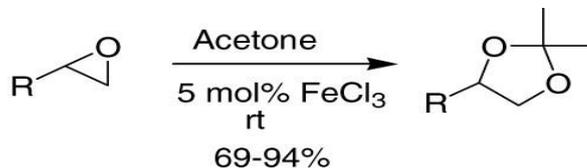
تعد الأستونيدات وحدات بناء وسطية مهمة في الاصطناع العضوي ولها تطبيقات واسعة في مجال كيمياء الكربوهيدرات والستيروئيدات.

تستخدم الأستونيدات على نحو واسع كزمر حماية للألدهيدات والكيتونات والديولات حيث إن تحول الألدهيدات والكيتونات إلى أستونيدات هو من أهم الطرق لحماية الزمرة الوظيفية الكربونيلية في اصطناع متعددة الخطوات.

كما أن حماية الزمرة الوظيفية الكربونيلية من الهجوم النيكليوفيلي بطرق تقليدية لاتزال مستخدمة، وتتضمن الأستلة acetalization والأستلة الكبريتية thioacetalization وتفاعل تشكل الكيتال ketalization

1-2-1- تشكيل الأستونيدات من الإيبوكسيدات:

يعد تشكيل الأستونيدات عن طريق فتح الحلقة الإيبوكسيدية بوساطة حموض لويس وبوجود المركب الكربونيلي الأستون من أكثر الطرق شيوعاً وفق التفاعل العام [8]:



حيث تم تطوير طريقة فعالة ومعتدلة من أجل تحضير الأستونيدات من الإيبوكسيدات باستخدام وسيط $FeCl_3$.

وثمة وسطاء كثيرة استخدمت للحصول على مثل هذه المركبات [7,9]: البنونايت والهيكتوريت والتاينوليت المدعمة بأكسيد الحديد FeO_x

كما يقوم الريزين الحمضي Amberlyst 15 بتحويل الإيبوكسيدات مباشرة إلى الأستونيدات الموافقة ويعد وسيطاً مهماً جداً من أجل هذا الاصطناع، وذلك لأن تحويل الإيبوكسيدات إلى الأستونيدات الموافقة بواسطة بعض الكواشف المذكورة أعلاه عادةً يحدث وفق الآلية S_N2 ، ويرافق ذلك انقلاب في التكوين عند معالجة كربون الأوكسيرانيل بالأستون. يتغلب التحويل المباشر للإيبوكسيدات إلى 2,2-دي مثيل -3,1-دي أوكسولان (أستونيدات) بالأستون

وقد استخدمت وسائط عديدة لتحويل الإيبوكسيدات إلى أستونيدات بمراديد جيدة في زمن تفاعل قصير تحت شروط معتدلة وتعمل هذه الوسائط لإعادة تنشيط لخمس مرات دون فقد ملحوظ بالفعالية، من هذه الوسطاء نذكر: البنونايت والهيكتوريت والتاينوليت المدعمة بأكاسيد الحديد (FeO_x)

2- طريقة العمل:

حيث تم إجراء اصطناعات متتالية على النحو:

1- اصطناع الكيتونات غير المشبعة- $\beta. \alpha$ بتفاعل التكاثر الألدولي لمركبين كربونيليين.

2- اصطناع الإيبوكسيدات الموافقة للكيتونات غير المشبعة- $\beta. \alpha$ المحضرة سابقاً باستخدام طريقة باين.

3-اصطناع الأستونيدات من الإيبوكسيدات المحضرة بالخطوة السابقة.

3- الأجهزة والأدوات والمواد المستخدمة:

Instruments and Materials:

١) جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) Infrared Spectrophotometer من شركة

Jasco نموذج 4100. باستخدام أقراص KBr

٢) ميزان إلكتروني إنتاج شركة Sartorius نموذج BL 210S.

٣) صفائح كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة من الزجاج مطلية بالسيليكا جل 60 GF₂₅₄ بأبعاد .
(20×20cm)

٤) جهاز طيف الطنين المغناطيسي النووي (500MHz) ¹H-NMR و ¹³C-NMR من شركة (hitachi)

٥) محرك ميكانيكي من إنتاج شركة WiseStir نموذج HS-50A.

٦) سخانة أميائية ELECTROTHERMAL نموذج EM 0250

٧) أدوات زجاجية من شركة Pyrex-Isolab.

٨) جهاز قياس درجة الانصهار من شركة Electrothermal.

٩) مواد كيميائية عالية النقاوة من شركات Alfa-Aesar، Sigma-Aldrich، Merck

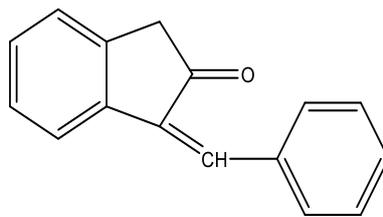
تم إجراء التحليل الطيفي:

Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma

Merkezi Müdürlüğü-DAYTAM Üniversite Mahallesi

4- القسم العملي:

- اصطناع المركب (I): (1-بنزليدين-3,1-ديهيدرو-2H-إندان-2-أون)-1-Benzylidene-
(2,3-dihydro-2H-indan-2-one)

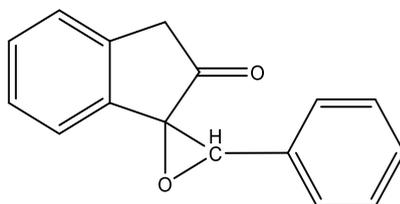


1-Benzylidene-1,3-dihydro-2H-indan-2-one

المركب (I)

يوضع في حوجلة ثنائية الفتحة (0.05mol) من 2-إندنون ويضاف إليه (15ml) من إيتوكسيد الصوديوم بتركيز 10%. تحرك محتويات الحوجلة لمدة 5 دقائق. تزود الحوجلة بقمع تنقيط يحتوي على (0.05mol) من البنزالدهيد، يضاف البنزالدهيد ببطء ويستمر التحريك لمدة ساعتين عند درجة حرارة الغرفة. يرشح الراسب المتشكل وتعاد بلورته من الإيتانول، فنحصل على بلورات بنية اللون على شكل صفائح، درجة انصهارها 56-59°C وهي تتوافق مع درجة انصهار المرجعية المركب المطلوب وبمردود 58% مع العلم درجة انصهار 2-إندنون هي 51-53°C

- اصطناع المركب (II): (3,1-ديهيدرو-3'-فينيل-2'-سبيرو إيبوكسي-2H-إندان-2-أون)
(1,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-spiroepoxy-2H- indan-2-one



1,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-spiroepoxy-2H- indan-2-one

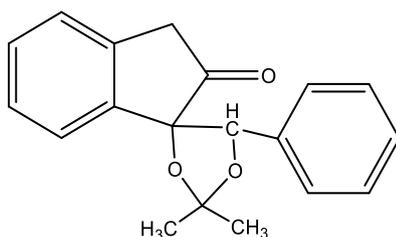
المركب (II)

يوضع في حوجلة ثنائية الفتحة (10^{-3} mol) من المركب (I) المصنع في المرحلة السابقة و($4 \cdot 10^{-3}$ mol) من الأسيتونيتريل و(0.2g) من بيكربونات البوتاسيوم و(10ml) من الميثانول، يحرك المزيج لمدة عشر دقائق ثم يضاف إليه ببطء ($4 \cdot 10^{-3}$ mol) من الماء الأوكسجيني 30%. يترك المزيج عند درجة حرارة الغرفة لمدة يومين ثم يضاف إليه (15ml) ماء مقطر، فيظهر راسب

أصفر يرشح وتعاد بلورته من الإيتانول، فنحصل على بلورات صفراء لماعة، درجة انصهارها -90°C -87 وهي تتوافق مع درجة انصهار المرجعية المركب المطلوب وبمردود 78%.

- اصطناع المركب (III): (2,2-دي ميثيل -5-فينيل سبيرو [4,1]-دي أوكسولان-1,4-إندن] -2'(3'H) - أون).

2,2-Dimethyl-5-phenyl-spiro[1,4-dioxolane-2',4-inden]-2'(3'H)-one

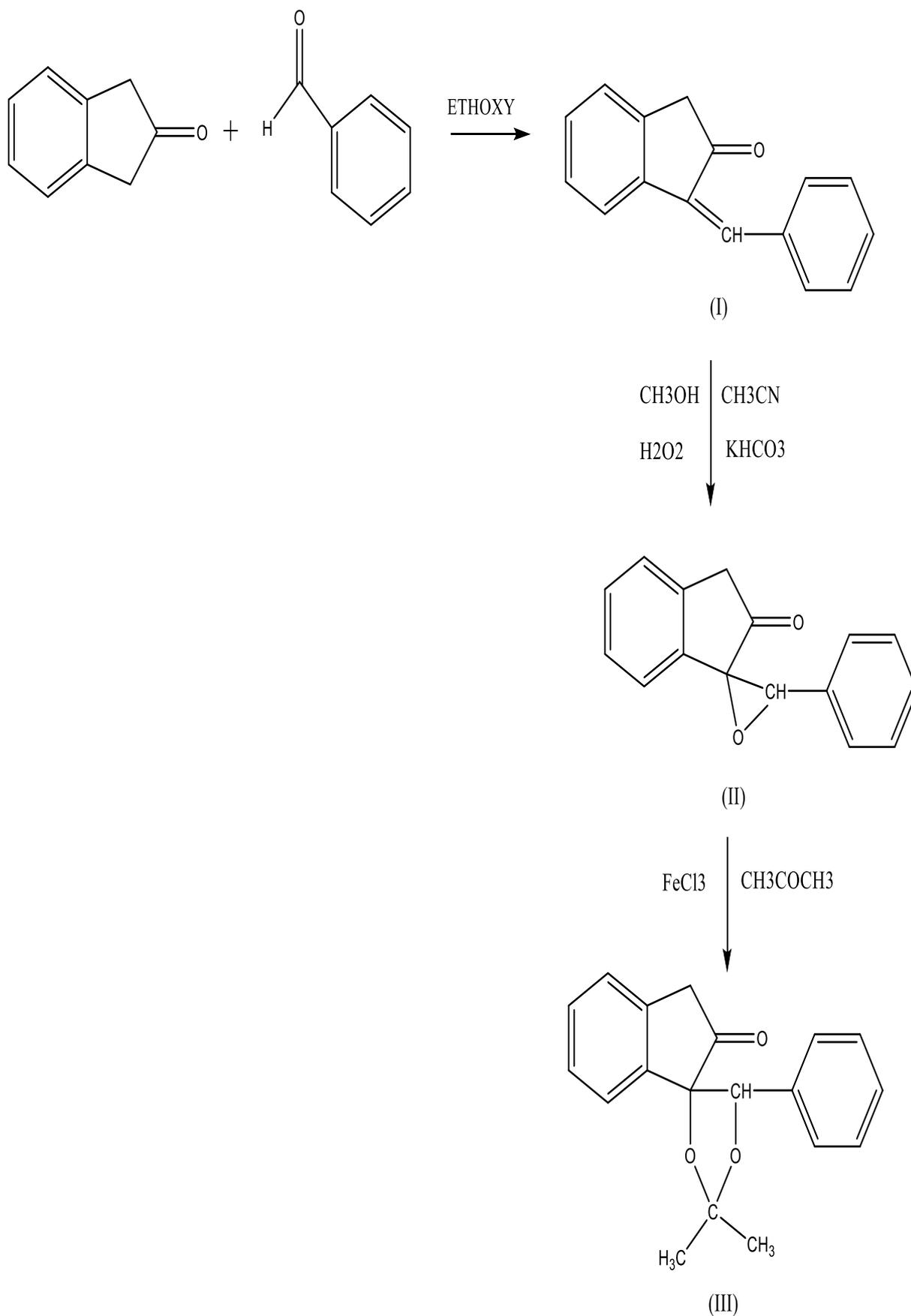


2,2-Dimethyl-5-phenyl-spiro[1,4-dioxolane-2',4-inden]-2'(3'H)-one

المركب (III)

يُوضع ($2 \cdot 10^{-2}$) من كلوريد الحديد اللامائي في حوجلة أحادية الفتحة مزودة بأنبوبة كلوريد الكالسيوم تحوي (25ml) من الأسيتون، ثم يضاف (6.2×10^{-3} mol) من المركب (II) المصنع في المرحلة السابقة ويحرك هذا المزيج لمدة 5 ساعات عند درجة حرارة الغرفة. يضاف بعد ذلك إلى مزيج التفاعل (15ml) ماء ويستخلص الناتج باستخدام خلاص الإيثيل، تجفف الطبقة العضوية باستخدام كبريتات الصوديوم اللامائية، ويبخر المحل بالمبخر الدوار. يعزل الناتج وينقى بوساطة كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة باستخدام الطور المتحرك (خلاص الإيثيل: هكسان) بنسبة (8:2)، يبخر الطور المتحرك فيبقى راسب أبيض، درجة انصهاره $126-128^{\circ}\text{C}$ وبمردود 30%.

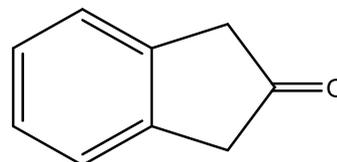
والمخطط العام لاصطناع المركبات I و II و III السابقة هو:



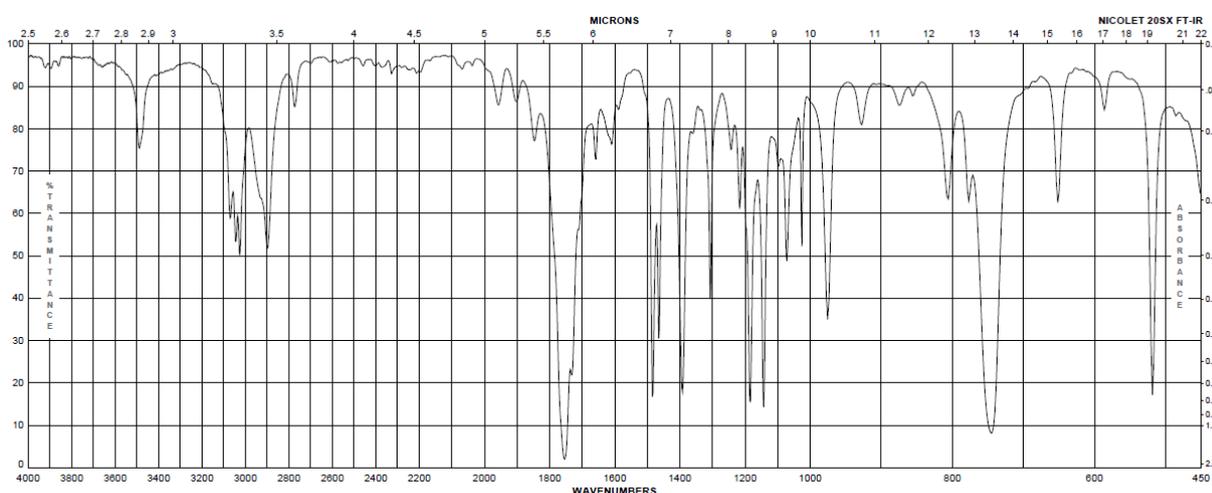
5- النتائج والمناقشة:

5-1- دراسة طيوف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المصطنعة:

يظهر في الشكل (2) طيف مرجعي ل 2-إندانون:



2-indanone



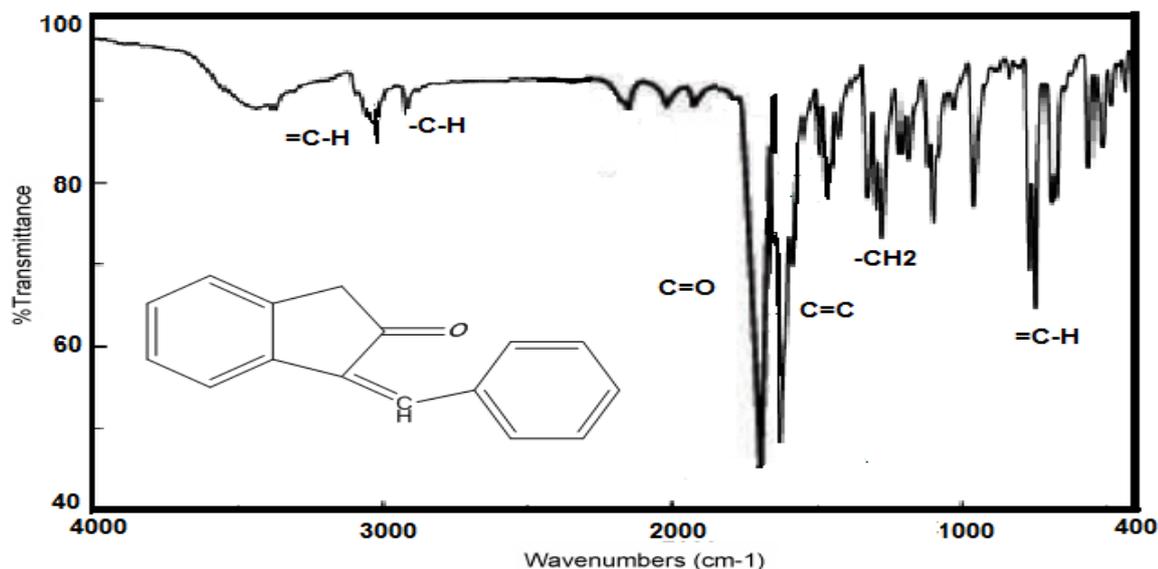
الشكل (1) طيف IR للمركب: 2-indanone

5-1-1- المركب (I) 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one

يظهر في الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (I) قمة امتطاط بين العددين الموجيين:

$3020 - 3046\text{cm}^{-1}$ تعبر عن C-H كما تظهر قمة امتطاطية عند العدد 2912cm^{-1} تعبر عن C-H أليفاتي وتظهر قمة عند العدد الموجي 1693cm^{-1} تعبر عن زمرة كربونيل C=O ، حيث نجد انزياح هذه القمة عن المعتاد 1715cm^{-1} بسبب ترافقها مع الرابطة الضاعفة، كما يوجد مجموعة من القمم في المجال $(1464 - 1624)\text{cm}^{-1}$ تدل على امتطاطية الرابطة C=C الواقعة في الحلقتين العطريتين وامتطاطية الرابطة C=C الفاتية وتدل القمة عند العدد الموجي 1448cm^{-1} على المجموعة -CH₂، كما تظهر ثلاث قمم امتصاص ل C-H انحنائية

خارج المستوي عند cm^{-1} (691 – 739 – 762)، كما تظهر مجموعة من الحزم التوافقية بين العددين الموجيين cm^{-1} (2100 – 1900) خاصة ومميزة لوجود حلقات عطرية في المركب.



الشكل (2) طيف IR للمركب (I): 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one

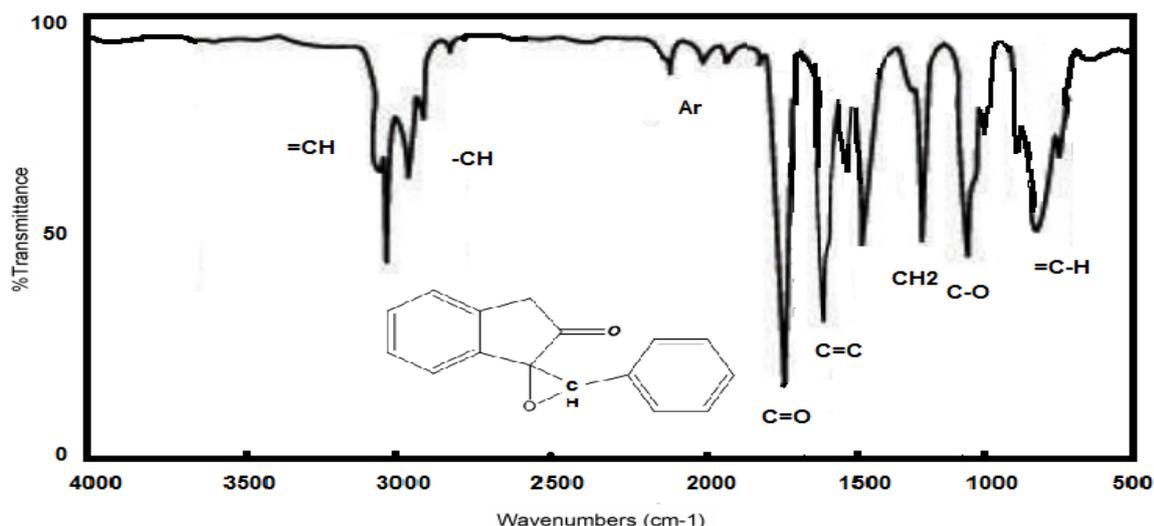
بالمقارنة بين مخطط المركب المحضر 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one

مع المخطط المرجعي 2-للايندانون نجد ظهور مجموعة من القمم في المجال 1464 – cm^{-1} (1624) تدل على امتطاطية الرابطة C=C ألكن الواقعة بين الحلقتين العطريتين، ونجد انزياح قمة زمرة الكرونييل C=O نحو اليمين لترافقها مع رابطة مضاعفة C=C.

المركب 2-1-5 -2,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-spiroepoxy-2H-indan-2-one (II)

يظهر الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (II) ويلاحظ فيه امتطاط =C-H بين العددين الموجيين cm^{-1} 3032 – 3063 كما يظهر امتطاط -C-H بين العددين الموجيين 2856 – cm^{-1} 2923، كما توجد قمة مميزة لزمرة كربونيل عند العدد الموجي cm^{-1} 1698، وتوجد قمة امتصاص عند العدد الموجي cm^{-1} 1622 تدل على امتطاطية الرابطة C=C في الحلقتين العطريتين، وتظهر قمة امتصاص ل-CH2 انحنائية عند العدد الموجي cm^{-1} 1458، كذلك تظهر

ثلاث قمم مميزة للزمرة C-O عند الأعداد الموجية $1264 - 1090 - 1028\text{cm}^{-1}$ ، كما تظهر قمم امتصاص =C-H انحنائية خارج المستوي عند العددين الموجيين $745 - 688\text{cm}^{-1}$ ، كما تظهر مجموعة من الحزم التوافقية بين العددين الموجيين $(2100 - 1900)\text{cm}^{-1}$ خاصة ومميزة لوجود حلقات عطرية في المركب.



الشكل (3) طيف IR للمركب (II): 2,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-spiroepoxy-2H-indan-2-one

بالمقارنة بين مخطط المركب المحضر 2,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-spiroepoxy-2H-indan-2-one

مع المخطط للمركب: 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one تظهر ثلاث قمم مميزة للزمرة C-O عند الأعداد الموجية $1264 - 1090 - 1028\text{cm}^{-1}$ ونجد عودة قمة زمرة الكرونيل C=O لمكانها الطبيعي لعدم ترافقها مع رابطة مضاعفة C=C، ونجد اختفاء القمم المميزة للرابطة C=C ألكن.

المركب 2,2-Dimethyl-5-phenyl-spiro[1,3-dioxolane-2',4-inden]-2'(3'H)-one (III)

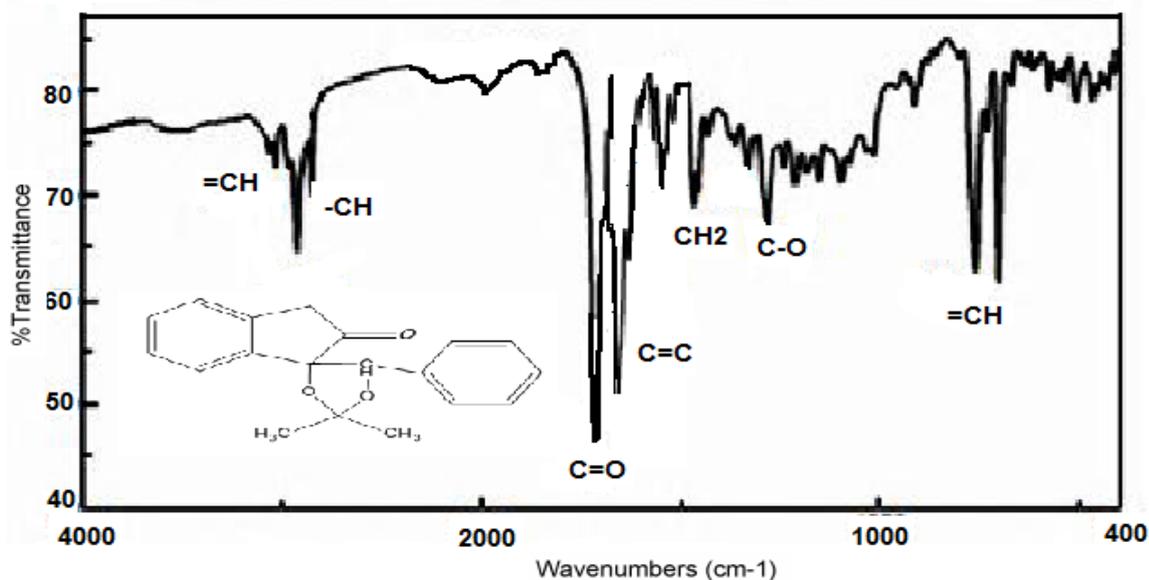
يظهر الشكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (III) ويلاحظ فيه امتطاط =C-H بين

العديدين الموجيين ($3029 - 3060\text{cm}^{-1}$) كما يظهر امتطاط C-H بين العديدين الموجيين:

($2848 - 2916\text{cm}^{-1}$) كما تظهر قمة مميزة لزمرة الكربونيل عند العدد الموجي 1702cm^{-1} ويوجد مجموعة قمم امتصاص في المجال ($1464 - 1604\text{cm}^{-1}$) تدل على امتطاطية الأربطة C=C في الحلقتين العطريتين كما يظهر امتصاصان عند العديدين الموجيين:

($1329 - 1361\text{cm}^{-1}$) ميزان لزمري CH_3 - كذلك تظهر قمتان مميزتان للزمرة C-O عند:

($1212 - 1283\text{cm}^{-1}$) أيضاً تظهر قمتا امتصاص C-H = انحنائية خارج المستوي عند ($759\text{cm}^{-1} - 701$)، كما تظهر مجموعة من الحزم التوافقية بين العديدين الموجيين ($2100 - 1900\text{cm}^{-1}$) خاصة ومميزة لوجود حلقات عطرية في المركب.



الشكل (4) طيف IR للمركب (III):

2,2-Dimethyl-5-phenyl-spiro[1,4-dioxolane-2',4'-inden-2'(3'H)-one

2,2-Dimethyl-5-phenyl-spiro[1,4-dioxolane-: بالمقارنة بين مخطط المركب المحضر -
2',4'-inden-2'(3'H) -one

مع المخطط للمركب: 2,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-spiroepoxy-2H-indan-2-one

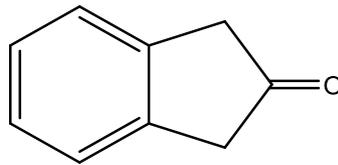
يظهر امتصاصان عند العددين الموجين: ($1329 - 1361\text{cm}^{-1}$) مميزان لزمرة -CH_3

5-2- التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي (NMR):

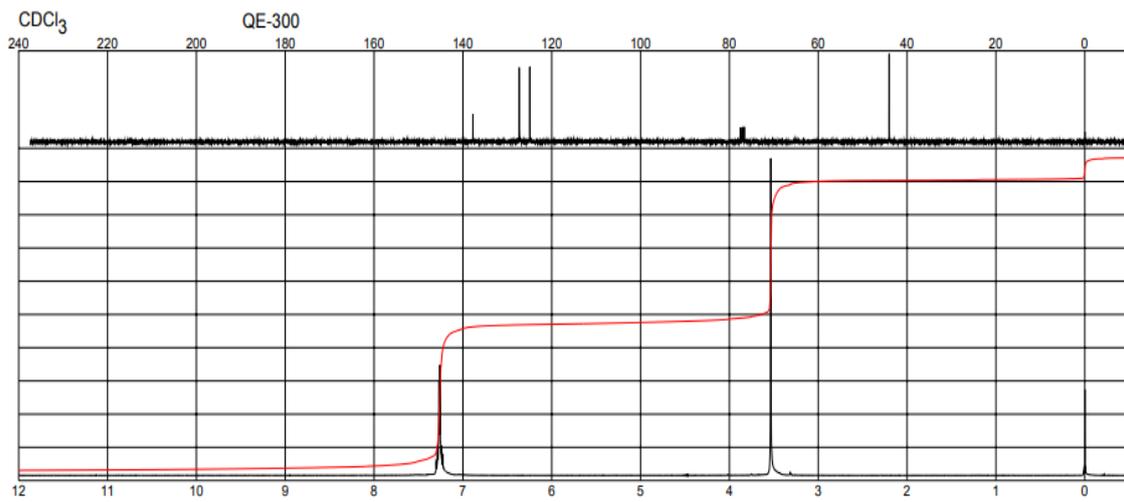
NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

SPECTROSCOPY (NMR):

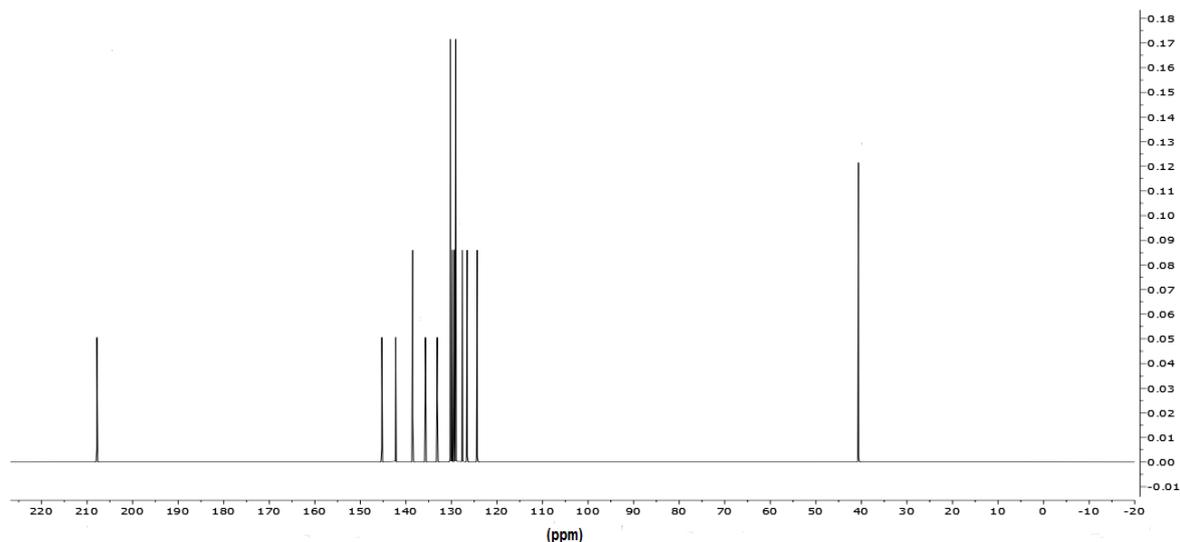
يظهر في الشكل (5) طيف $^1\text{H-NMR}$ مرجعي ل 2-إندانون:



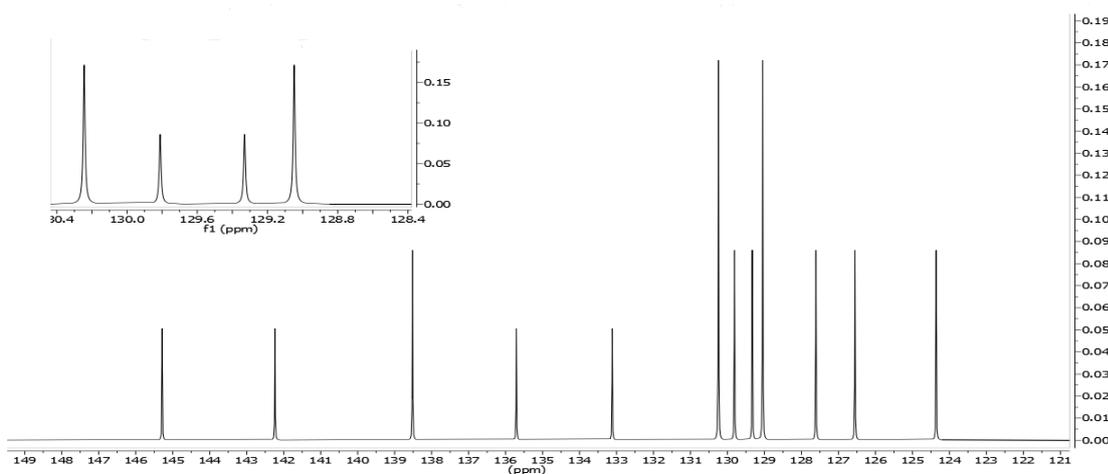
2-indanone



الشكل (5) طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب: 2-indanone



الشكل (6) : طيف ^{13}C -NMR للمركب 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one في (DMSO)



الشكل (6) : طيف ^{13}C -NMR لتوضيح بعض قمم لطيف للمركب 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one في (DMSO)

يظهر الشكل (6) طيف الأشعة ^{13}C -NMR للمركب 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one ويعبر عن عدد من القمم في مجال $\delta = (128.6-125.9)$ ppm يعبر عن ذرات

الكربون ضمن الحلقتين العطريتين، وهناك توافق بين عدد القمم وانزياحاتها الكيميائية مع عدد ذرات الكربون للحلقتين:

| | | | |
|-------------|---------|-------------|---------|
| CH 126.9ppm | benzene | CH 128.4ppm | benzene |
| CH 125.9ppm | benzene | CH 128.5ppm | benzene |
| CH 128.5ppm | benzene | CH 128.6ppm | benzene |
| CH 127.5ppm | benzene | CH 128.6ppm | benzene |
| | | CH 127.9ppm | benzene |

كما تعبر القمم عند الانزياحات الكيميائية 136.2ppm 135.2ppm 141.2ppm عن ذرات

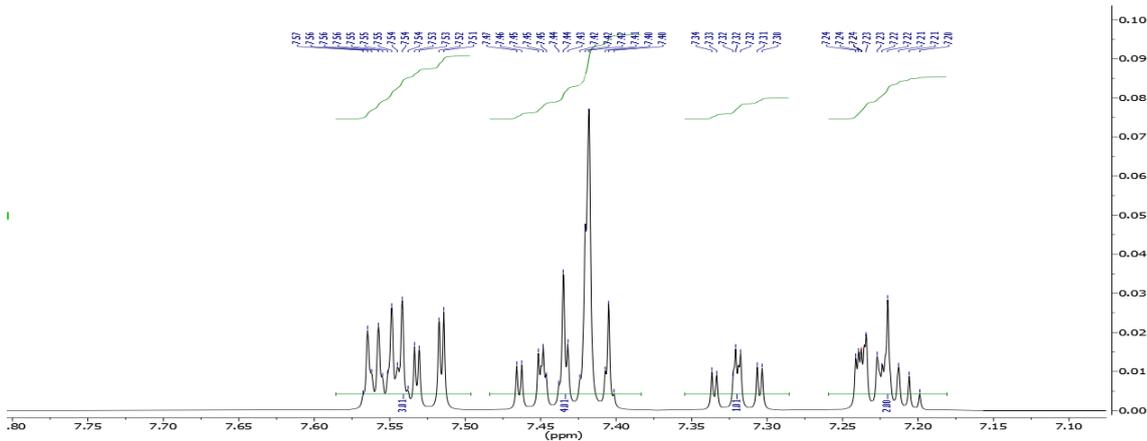
كربون ضمن الحلقة العطرية المرتبطة مع ذرات كربون خارج الحلقة

والقمة عند الانزياح الكيميائي 138.6ppm عن زمرة $\text{C}=\text{H}$

والقمة عند الانزياح الكيميائي 196.5ppm عن زمرة الكربونيل المرتبطة بالحلقة غير المتجانسة

والقمة عند الانزياح الكيميائي 139.1ppm عن زمرة $\text{C}=\text{C}$

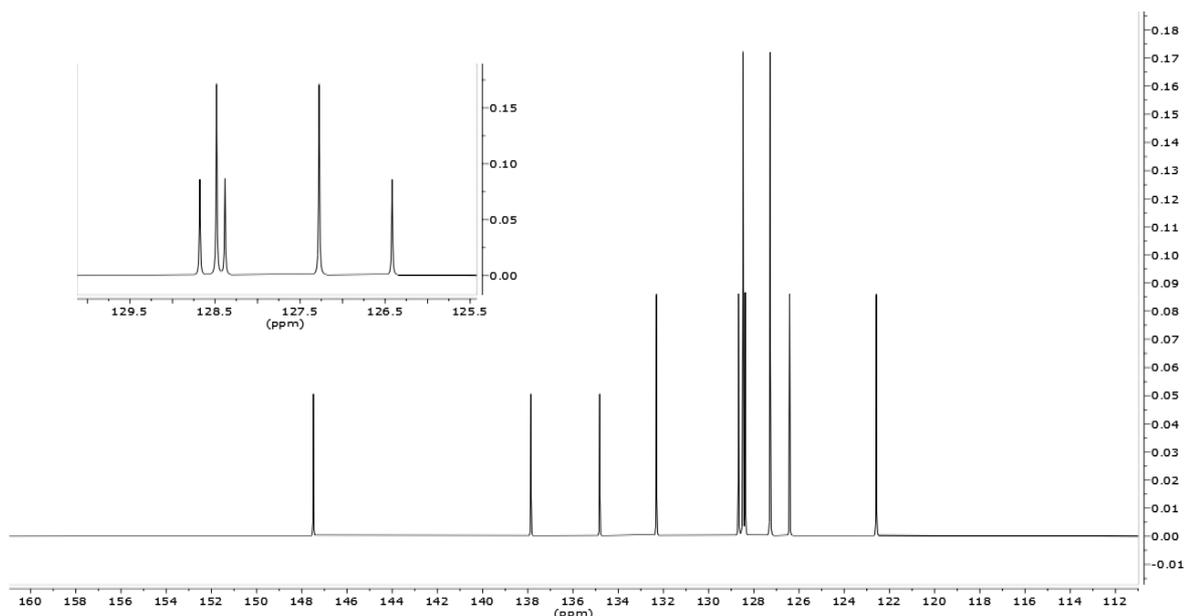
والقمة عند الانزياح الكيميائي 40.4ppm عن زمرة CH_2



الشكل (7) طيف ^1H -NMR للمركب (I): 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-1-one

300 MHz (DMSO) في 2-one

يظهر الشكل (7) طيف الأشعة $^1\text{H-NMR}$ للمركب 1-Benzylidene-2,3-dihydro-2H-indan-2-one (I) : تظهر قمم متعددة عند المجال ppm (7.80-7.18) $\bar{\delta}$ يعبر عن ذرات الهيدروجين ضمن الحلقتين العطريتين، وتظهر قمة أحادية عند $\bar{\delta}=4.2$ ppm تعبر عن البروتون الذي يقع بين الحلقتين العطريتين، كما تظهر قمة عند $\bar{\delta}=7.84$ ppm تعبر عن البروتون المرتبط بالحلقة العطرية ضمن الحلقة الغير متجانسة:



الشكل (8): طيف $^{13}\text{C-NMR}$ الموضّح للمركب (II) : 2,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-one spiroepoxy-2H-indan-2-one في (DMSO)

يظهر الشكل (8) طيف الأشعة NMR للمركب (II) : 2,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-one spiroepoxy-2H-indan-2-one ويعبر عن مجموعة من القمم في مجال ppm (128.6-125.2) $\bar{\delta}$ تمثل ذرات الكربون ضمن الحلقة العطرية، ونلاحظ توافق عدد القمم وانزياحاتها الكيميائية مع عدد ذرات الكربون للمركب:

| | | | |
|-------------|---------|-------------|---------|
| CH 128.6ppm | benzene | CH 119.8ppm | benzene |
| CH 128.6ppm | benzene | CH 129.0ppm | benzene |
| CH 128.2ppm | benzene | CH 125.2ppm | benzene |
| CH 128.3ppm | benzene | CH 125.2ppm | benzene |
| | | CH 127.0ppm | benzene |

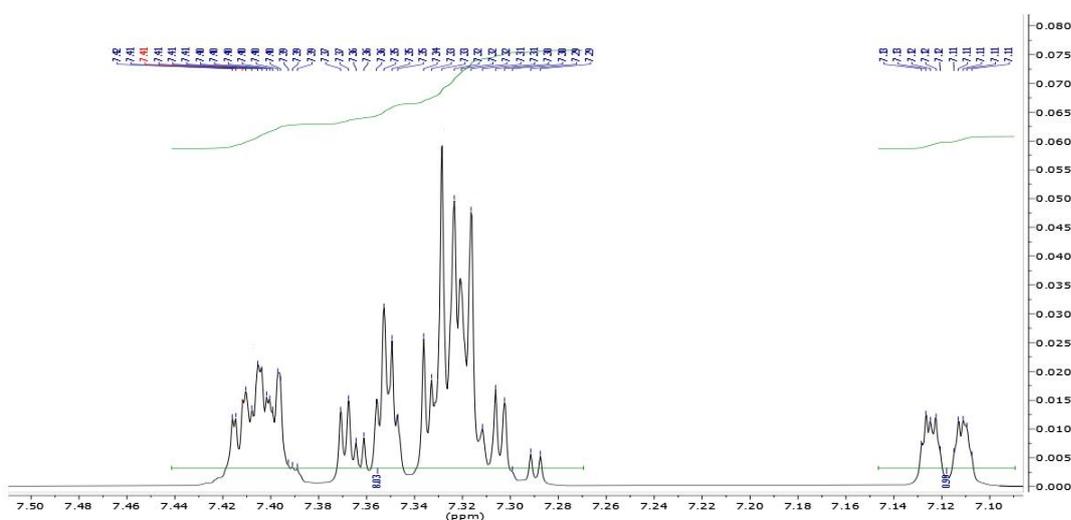
كما تعبر القيم عند الانزياحات الكيميائية: 152.7ppm 134.0ppm 137.4ppm عن ذرات كربون ضمن الحلقة العطرية المرتبطة مع ذرات كربون خارج الحلقة.

والقيمة عند الانزياح الكيميائي 207.1ppm عن زمرة الكربونيل المرتبطة بالحلقة غير المتجانسة

والقيمة عند الانزياح الكيميائي 90.4ppm عن زمرة oxiran

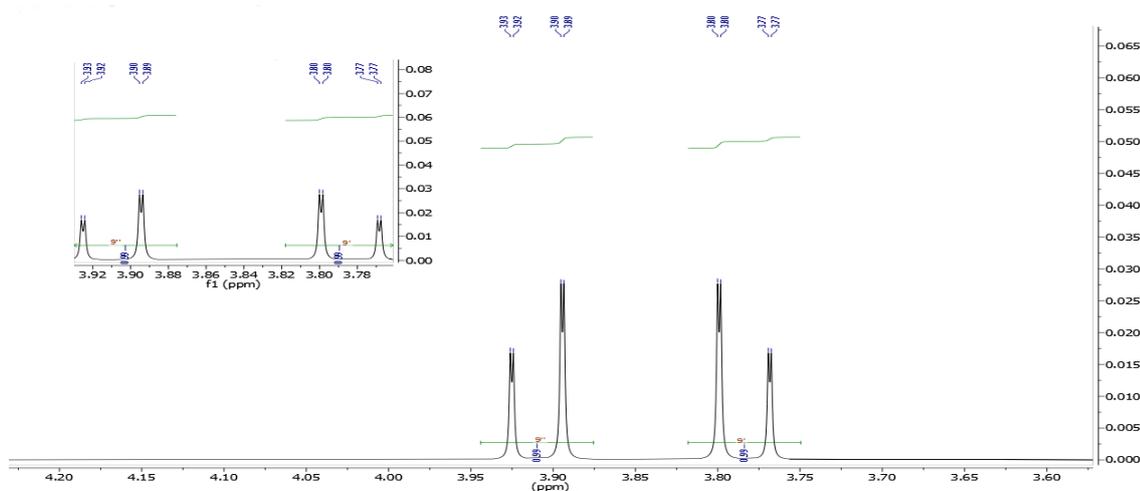
والقيمة عند الانزياح الكيميائي 66.1ppm عن زمرة oxiran ومرتبطة بالحلقة العطرية

والقيمة عند الانزياح الكيميائي 35.9ppm عن زمرة CH₂

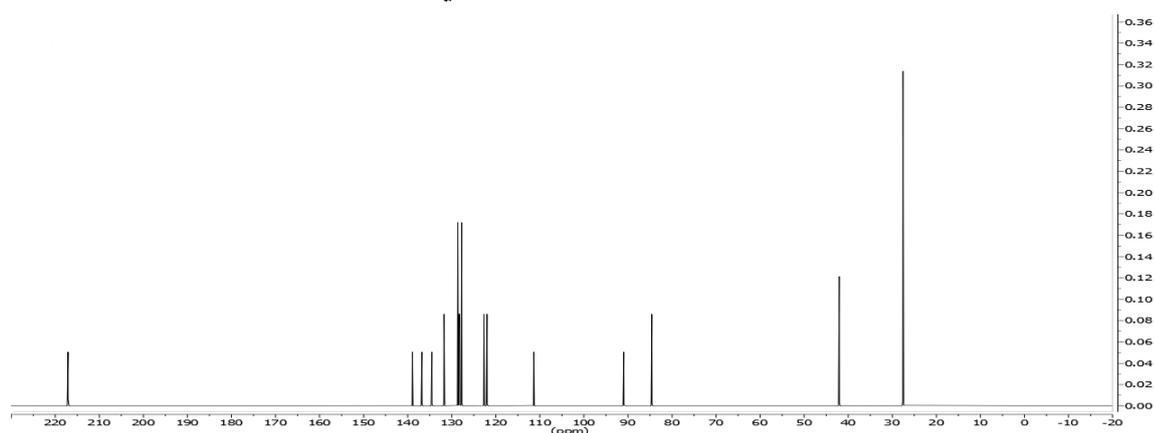


الشكل (9): طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (II) : 2,3-Dihydro-3'-phenyl-2'-
spiroepoxy-2H-indan-2-one في 300 MHz (DMSO)

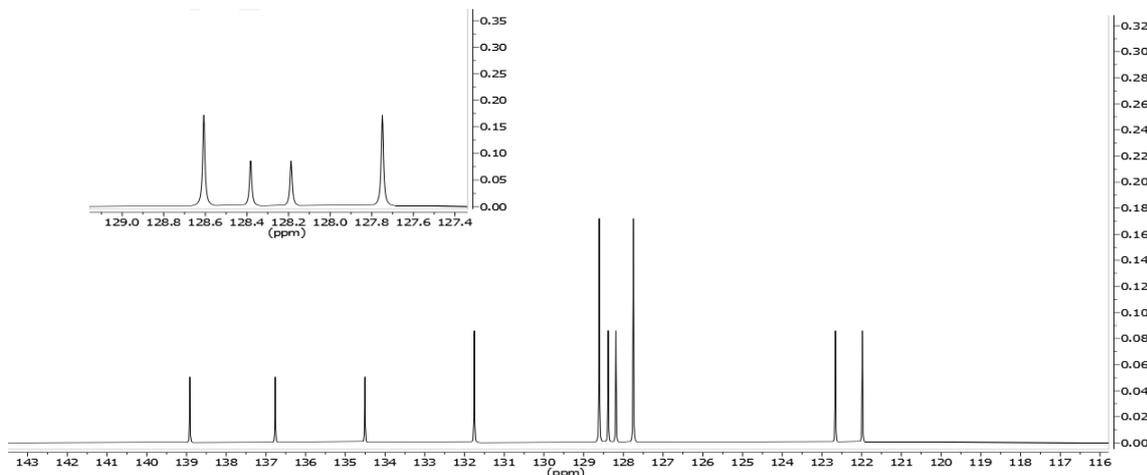
وفي الشكل (9) تظهر الرباعية التي تعبر عن بروتونات الحلقة العطرية لحقمة الإيبوكسيد التي تميز المركب 2 3-Dihydro-3'-phenyl-2'-spiroepoxy-2H-indan-2-one حيث تنتمي لحقمة السبين ABX في حين بقية القمم تعبر عن حقمة السبين (n+1).



الشكل (10): طيف $^1\text{H-NMR}$ لتوضيح بعض قمم للمركب (II) : 2,3-Dihydro-3'-
phenyl-2'-spiroepoxy-2H-indan-2-one في 300 MHz (DMSO)



الشكل (11) : طيف ^{13}C -NMR الموضَّح للمركب (III) :: 2,2-Dimethyl-5-phenyl- spiro[1,4-dioxolane-2',4-inden-2'(3'H) one في (DMSO)



الشكل (12): طيف ^{13}C -NMR الموضَّح لبعض قمم للمركب (III) :: 2,2-Dimethyl-5-phenyl- spiro[1,4-dioxolane-2',4-inden-2'(3'H) one في (DMSO)

يظهر الشكل (13) طيف الأشعة ^1H -NMR للمركب: 2,2-Dimethyl-5-phenyl- spiro[1,4-dioxolane-2',4-inden-2'(3'H)one ، ويعبر عن مجموعة من القمم في مجال $\bar{\delta} = (129.2-123.7)\text{ppm}$ تمثل ذرات الكربون ضمن الحلقة العطرية، ونلاحظ توافق عدد القمم وانزياحاتها الكيميائية مع عدد ذرات الكربون للمركب:

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| CH 123.7ppm | benzene .٥ | CH 129.2ppm | benzene .١ |
| CH 127.4ppm | benzene .٦ | CH 127.4ppm | benzene .٢ |
| CH 128.6ppm | benzene .٧ | CH 127.2ppm | benzene .٣ |
| CH 128.6ppm | benzene .٨ | CH 127.2ppm | benzene .٤ |
| CH 127.8ppm | benzene .٩ | | |

كما تعبر القمم عند الانزياح الكيميائي في مجال ppm (149.3–136.9) δ عن ذرات كربون ضمن الحلقة العطرية المرتبطة مع ذرات كربون خارج الحلقة :

C 136.9ppm C 149.3ppm C 137.9ppm

والقمة عند الانزياح الكيميائي 207.1ppm عن زمرة الكربونيل المرتبطة بالحلقة غير المتجانسة

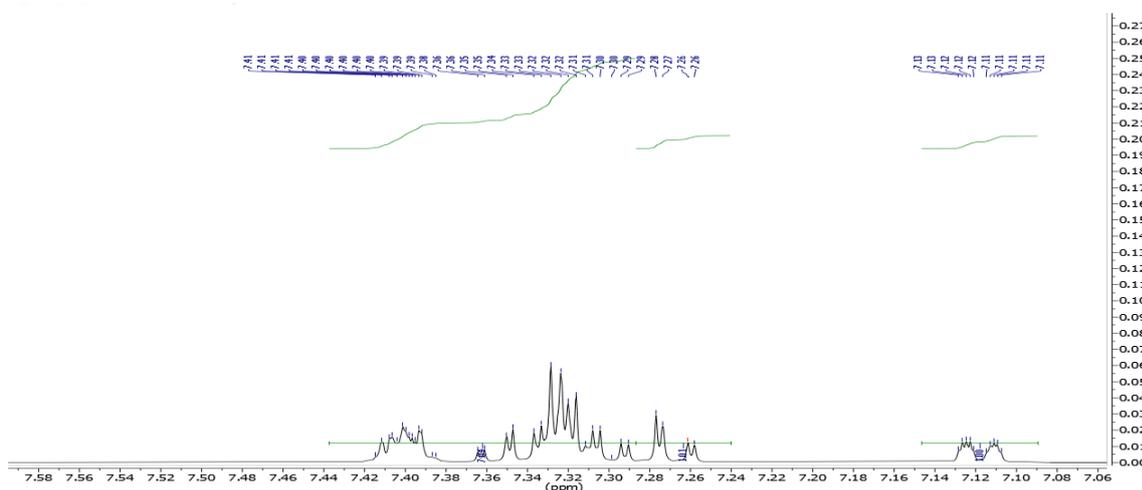
والقمة عند الانزياح الكيميائي 36.9ppm عن زمرة CH₂

والقمة عند الانزياح الكيميائي 117.5ppm عن زمرة oxiran مرتبطة بزمري متيل

والقمة عند الانزياح الكيميائي 88.9ppm عن زمرة oxiran ومرتبطة بالحلقة العطرية

والقمة عند الانزياح الكيميائي 26.5ppm والانزياح 26.5ppm تعبران عن زمرة المتيل

والقمة عند الانزياح الكيميائي 117.2ppm عن ذرة كربون مرتبطة بالأوكسجين ومرتبطة بالحلقة العطرية ومرتبطة بزمرة الكربونيل. وبمقارنة هذا الطيف بطيف المركب الثاني نجد اختلافاً واضحاً، ما يدل على وظهور قم جديدة واصطناع مركب جديد.



الشكل (13): طيف ¹H-NMR للمركب (III) : 2,2-Dimethyl-5-phenyl-spiro[1,4-]dioxolane-2',4-inden-2'(3'H) one

300 MHz (DMSO) في

6-الاستنتاجات Discussion:

- ١) تم في هذا البحث تطبيق تفاعل كلايزن - شميدث على 2-إندانون والحصول على المركبات الكربونيلية غير المشبعة β, α .
- ٢) تم تحضير إيبوكسيدات سيبرو الموافقة للمركبات الكربونيلية غير المشبعة β, α المصطنعة سابقاً وفق تفاعل باين حيث تشكل الإيبوكسيد كنتاج وحيد، وتم إجراء جميع الاصطناعات في الميثانول كونه المحل الأنسب .
- ٣) تم الحصول على أفضل مردود للإيبوكسيد بوجود (الكيتونات غير المشبعة β, α : أسيتونيتريل: ماء أوكسجيني) بنسبة (4:4:1) على الترتيب وعند درجة حرارة الغرفة.
- ٤) تم اصطناع أسيتونيدات سيبرو الموافقة للإيبوكسيدات سيبرو المحضرة سابقاً والتي تملك فوائد حيوية كبيرة، حيث تكمن أهمية هذا البحث في أن المركب الجديد المصطنع (III) مركب سيبرو.



المراجع:

1. Zeynizadeh B., 1998- New Applications of Ti(IV) in Organic Synthesis. Ph. D. Thesis, Organic Chemistry, Shiraz University, p. 1.
2. Krubsack A. J., Sehgal R., Loong W. A. and Slack W. B., 1975- *J.Org. Chem*, 40, 3179.
3. Triamcinolone Acetonide Topical, © 2005-2015 Web MD, LLC.
4. Fluocinolone Acetonide, Copyright © 2000-2015 Druge.com.
5. Abdel-Rahman et al., 2008; Brasili et al., 2003; Okaoda and Mita, 1975; Povedai et al., 2011- Synthesis of Chloromethyl-1,3-dioxolanes from epichlorohydrin using supported heteropolyacids. Part 8.1. p 165.
6. Eicher Th. and Hauptmann S., The Chemistry of Heterocycles. WILEY-VCH, 2nd ed, p 118.
7. Trikittiwong P., Sukpirom N., Shimazu Sh. And Chavasiri W., 2014- Iron Oxide-pillared Clay Catalyzed the Synthesis of Acetonide from Epoxide. *Catalysis Communications*, 54, p. 104-107.
8. Saha S., Mandal S. K. and Roy S. Ch., 2008-Fe(III) Chloride Catalyzed Conversion of Epoxides to Acetonides. *Tetrahedron Letters*, 49,5928-5930.
9. Rao A. S., Paknikar S. K. and Kirtane J. G., 1983-*Tetrahedron*, 39, 2323.
10. Wiberg K. B., (2014): - *J. Am. Chem. Soc*, 75, 3961.
11. Radziszewski B., (2017): - *Ber*, 17,1389.
12. Hassner A., Small Ring Heterocycles. BINGHAMTON, Part 3, New York, p. 115, 116 (2018):.
13. Sabri, Mohamad Syahir Mohd, Oo Chuan Wei, and Yam Mun Fei. "Synthesis, characterisation and vasolidation properties of indanone-based chalcones." *Journal of Physical Science* 29 (2018): 99-106
14. Shelton, Patrick, et al. "Synthesis of cananodine by intramolecular epoxide opening." *Tetrahedron letters* 58.35 (2017): 3478-3481
15. Trikittiwong, Piyarat, et al. "Iron oxide-pillared clay catalyzed the synthesis of acetonides from epoxides." *Catalysis Communications* 54 (2014): 104-107

