



تحضير عدد من معوضات الكوينولين غير المتجانسة

ناطق غانم احمد¹، نعم حازم سليم المولى²، مؤيد جاسم محمد³

قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة الموصل، الموصل، العراق.^{1,2,3}

¹natiq.ahmad@yahoo.com, ²neam.saleem@yahoo.com, ³moayedjasim@yahoo.com

الملخص

تضمن البحث تحضير عدد من معوضات الكوينولين من مفاعلة مول من الجالكون ثنائي بنزال أسيتون المحضر من مفاعلة مول من الأسيتون مع مولي من البنزاليهيد بإستخدام هيدروكسيد الصوديوم كوسط قاعدي مع الانيلين ومعوضاتها (الانيلين ، اورثو ، ميتا ، بارا) نيتروانيلين ، ميتا ، بارا هيدروكسي انيلين ، بارا كلورو انيلين ، باراتولودين ، وتصعيد المزيج حرارياً. تم تشخيص المركبات المحضرة من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وفوق البنفسجية (UV). وكذلك الطرق الفيزيائية.

الكلمات الدالة: معوضات الكوينولين، الجالكونات، الانلين.



Synthesis of Some Unsaturated Quinoline Derivatives

Natiq G. Ahmad¹, Neam H. Saleem², Moayed J. Mohammed³

^{1,2,3} Department of chemistry, College of education, Mosul University, Mosul, Iraq.

¹natiq.ahmad@yahoo.com, ²neam.saleem@yahoo.com, ³moayedjasim@yahoo.com

Abstract

Dibenzyl acetone was prepared from the reaction of one mole acetone with two moles of benzaldehyde in the presence of sodium hydroxide as a base. A number of quinoline were prepared by refluxing the dibenzyl acetone with aniline and its derivatives (o, m, and p-nitroaniline; m, and p-hydroxyaniline; p-chloroaniline and p-toluidine).

The structures of the prepared compounds were assigned according to elemental analyses results as well as UV-visible and IR spectra.

Keywords: Dibenzyl acetone, aniline.

1. المقدمة

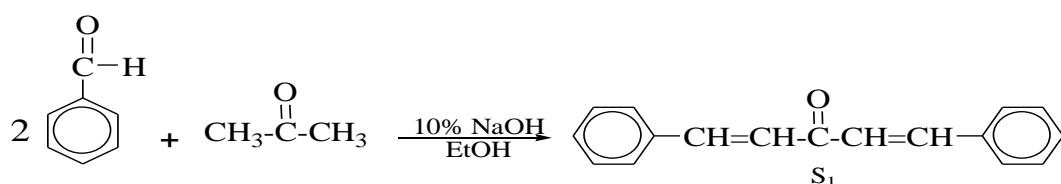
تعتبر الكوينولينات احد المركبات الأساسية التي لها فعالية بایولوجية قوية وتمتلك خواص دوائية إذ تستعمل كمضادات للملاريا والإسهال الأميبي [1] وتعتبر كنواة لتحضير عدد كبير من المركبات من خلال تفاعلاها مع مركبات الكاربونيل الفا-بيتا غير المشبعة (الجالكونات) كما في طريقة سكروب [2] لتحضير الكوينولين. ان الجالكونات تعد من المركبات المهمة التي يمكن تحضيرها من تكافث الاذول [3] بالإضافة لذلك هناك نوع آخر من مركبات الجالكون وهي مركبات الجالكون الثانوية [4] (ثنائي بنزال اسيتون) والتي تحضر من تفاعل جزيئتين من البنزالديهايد مع جزيئة واحدة من الاسيتون بإستخدام هيدروكسيد الصوديوم كوسط قاعدي للتفاعل مع الانيلين ومعوضاته ، العالم (Cho) وجماعته [5] قاما بتحضير عدد من الكوينولينات من خلال مفاعلة الانيلين ومعوضاته مع ثلاثة الكيل أمين ومعوضاته بإستخدام حفاز كلوريد الروثينيوم ($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) في منذب الدايبوكسان ، واستطاع (Zhang) وجماعته [6] من تحضير بعض مشتقات الكوينولين كما في تفاعل Friedlander في الطور السائل الأيوني المحفز حامضياً.

وتمكنـت (El-Baih) وجماعتها [7] من تحضير بيريميد (4،5- ب) كويـنولـين باستـخدام 2- كلورـيد 3- كويـنـولـين كـاريـونـتـرـيل و 2- اـمـينـو-3- كـويـنـولـين كـاريـونـيل وـحامـض 2- اوـكـسو-3- كـويـنـولـين وذلك بالـتحـولـقـ معـ كلـ منـ اليـوريـاـ والـثـاـيوـيـوريـاـ والـكـوـانـيدـينـ والـفـورـماـمـيدـ وـحامـضـ الـخـلـيكـ الـلامـائـيـ .

2. المواد وطرق العمل

2.1 تحضير جالكون ثاني بنزال أسيتون

يوضع 10 مل من محلول (10%) هيدروكسيد الصوديوم و 70 مل إيثanol في دورق زجاجي مجهز بمحرك مغناطيسي وبدرجة حرارة الغرفة يمزج (0.16 مول ، 9.28 غم) أسيتون نقي مع (0.32 مول ، 26.5 غم) بنزالديهايد ، يضاف المزيج إلى محتويات الدورق مع التحريك المستمر لمدة 20 دقيقة ، يرشح الراسب المتكون ويغسل بالماء البارد إلى أن يصبح ماء الغسيل متعادلاً تقريباً ثم يجفف الراسب وتعاد بلورته بوساطة الإيثانول للحصول على ناتج بنسبة عطاء (85%) ودرجة انصهار (109-110) °C.



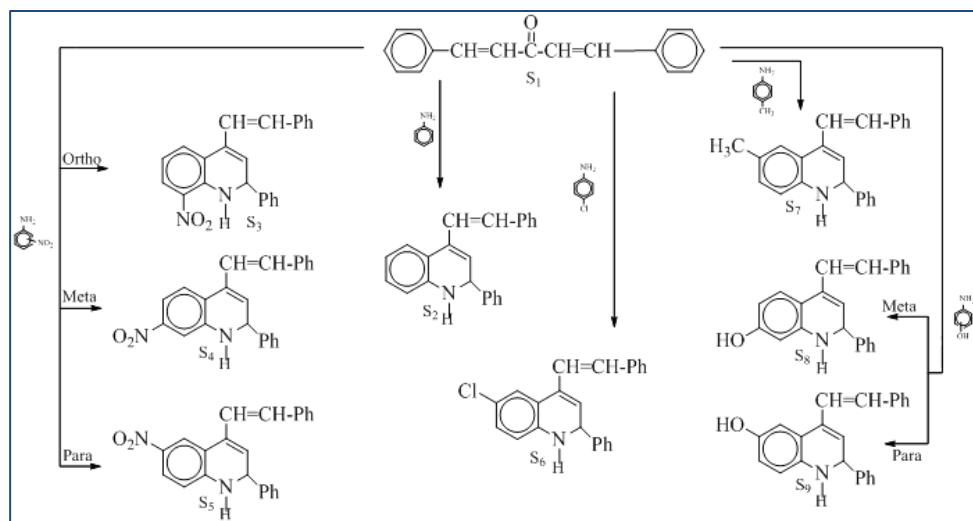
2.2 تحضير الكوينولين Preparation of quinoline

مزج كميات متكافئة مولية (0.01 مول) من كل من الجالكون والأمينات الأولية المختلفة المذابة في أقل كمية من الإيثانول في دورق زجاجي دائري، يصعد المزيج ساعة ونصف ثم يرشح المزيج وهو ساخن ، ثم يبرد ويرشح الراسب المتكون وتعاد بلورته بالإيثانول [11 ، 12]. وتم قياس درجات انصهارها وكما موضح في الجدول 1.

3. النتائج والمناقشة

يتضمن البحث تحضير عدد من معوضات الكوينولين من مفاعلة الجالكون (S_1) مع الأنيلين ومعوضاته وكما

موضح في المخطط 1.



المخطط 1: يوضح تحضير الكوينولينات من مفاعله ثاني بنزال أسيتون مع الأنيلين ومعوضاته

تعد هذه المركبات من المركبات الحلقية غير المتتجانسة لاحتواها على ذرة نتروجين بدلاً من الكاربون ، وان الكوينولينات لها أهمية بايولوجية ودوائية. وتم التأكيد من النتائج من خلال الخواص الفيزيائية المتمثلة في درجة الانصهار واللون وكما موضح في الجدول 1.

جدول 1: اسماء المركبات و خواصها الفيزيائية

Comp. No.	Name	m.p. °C	Yield	Color
S ₁	Dibenzal acetone	109-110	85	Pale yellow
S ₂	2-Phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	105-108	72	Dark yellow
S ₃	8-Nitro-2-phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	81-82	83	Orange
S ₄	7-Nitro-2-phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	102-103	80	Yellow
S ₅	6-Nitro-2-phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	108-110	78	Bright yellow
S ₆	6-Chloro-2-phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	67-69	85	Light Brown
S ₇	6-Methyl-2-phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	95-97	45	Pale yellow
S ₈	7-Hydroxy-2-phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	116-117	85	Light orange
S ₉	6- Hydroxy-2-phenyl-4-benzyleden quinoline (1) H	149-151	60	Brown

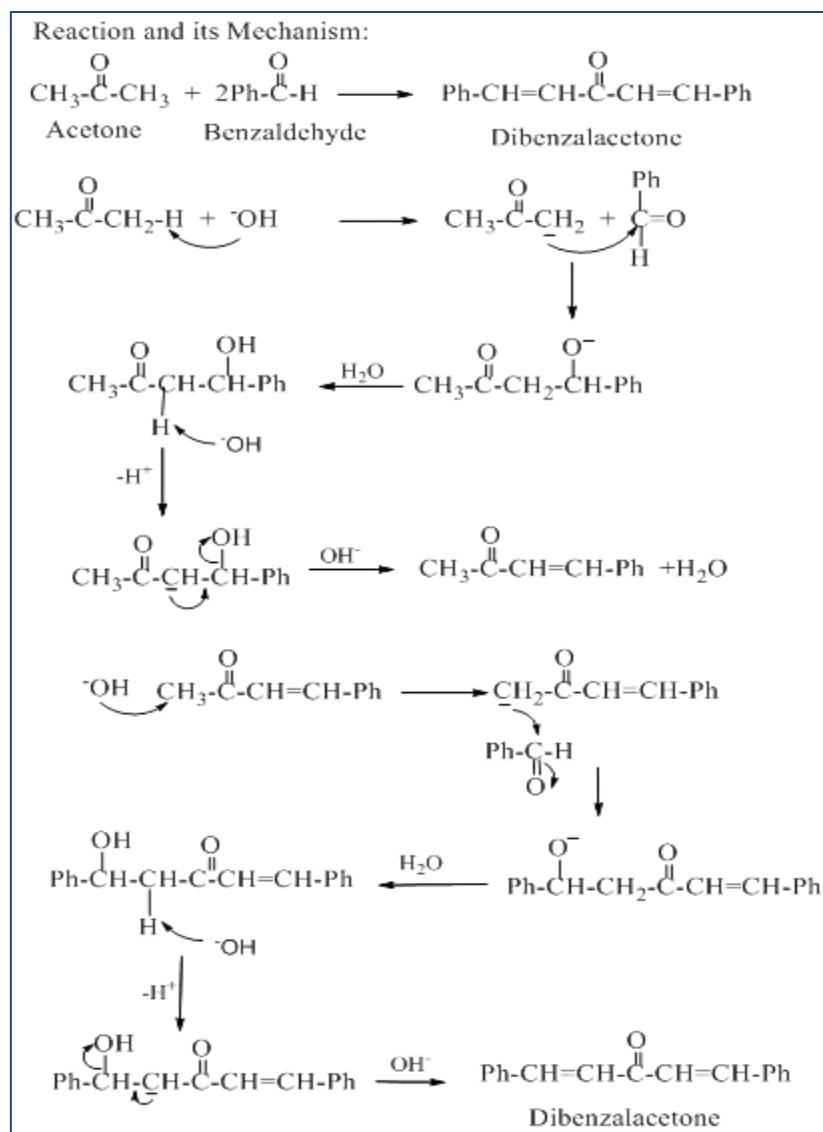
تم تشخيص المركبات المحضرة من خلال قياسات طيف الأشعة تحت الحمراء الا (I.R) وال فوق البنفسجية الا (U.V) وكما موضح في الجدول 2.

جدول 2: قيم تردد طيف الأشعة تحت الحمراء وال فوق البنفسجية

Comp. No.	I.R (KBr) ν cm ⁻¹					U.V/ethanol (λ_{max}) nm	
	C-N	C=C	C=O	C-H			
				alph	arom		
S ₁	-	1591	1651	2924	3027		405
S ₂	1189	1590	-	2927	3054	3446	328
S ₃	1215	1600	-	2941	3055	3448	326
S ₄	1261	1622	-	2926	3088	3428	327
S ₅	1106	1634	-	2924	3050	3478	326
S ₆	1178	1611	-	2932	3035	3464	361
S ₇	1195	1626	-	2928	3025	3447	299
S ₈	1129	1595	-	2930	3035	3457	327
S ₉	1145	1615	-	2920	3030	3437	327

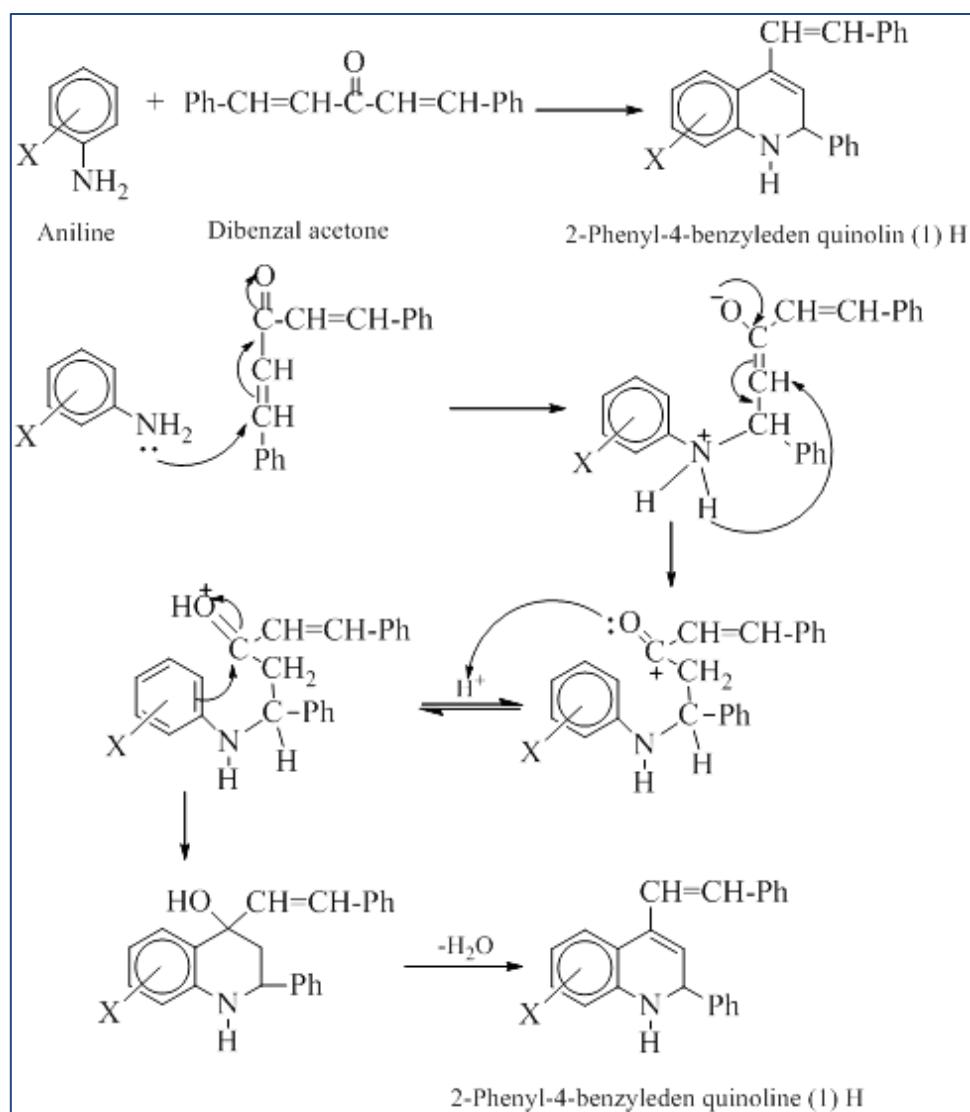
تم التأكيد من صحة المركب (S_1) من خلال قياس درجة الانصهار فكانت $(109-110)^\circ\text{C}$ كما موضح في الجدول 1 ومن طيف الأشعة تحت الحمراء فأعطت حزمة عند 1651 cm^{-1} تعود لمط (C=O) وحزمة عند 1591 cm^{-1} تعود لمط (C=C) وحزمتين عند $(3027, 2924)\text{ cm}^{-1}$ تعود لمط (C-H) اليفاتي وأروماتي على التوالي. يلاحظ مجموعة الكاريونيل في الجالكون لها تردد أقل من الترددات الطبيعية ويعزى ذلك إلى وجود التعاقب مع الآصرة المزدوجة⁽¹³⁾. أما طيف الأشعة فوق البنفسجية (U.V) فقد أعطى حزم لأعظم إمتصاص (λ_{max}) عند طول موجي (405 nm) بسبب التعاقب بين مجموعة الكاريونيل والآصرة المزدوجة الذي يؤدي إلى إزاحة باثوكروميه نحو الأحمر. وتتضمن ميكانيكية التفاعل تكوين الكاريأيون نتاج لسحب ذرة هيدروجين الحامضية من مجموعة المثيل من الكيتون اليفاتي (الاسيتون) بوساطة القاعدة ثم حدوث هجوم نيوكليروفيلي للكاريأيون على مجموعة الكاريونيل في البنزالديهايد وكما موضح في المخطط 2.

:2



المخطط 2: يوضح ميكانيكية تحضير ثانوي بنزال أسيتون

أما الكوينولين ومعوضاتها (S_9-S_2) فقد تم تشخيصها باستخدام الطرق الفيزيائية والطرق الطيفية وكما موضح في الجدولين 1 و 2. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات المحضرة إختفاء الحزمة العائدة لمجموعة الكاربونيل ($C=O$) وظهور حزم إمتصاص عند مدى التردد (1261-1106) سـ⁻¹ تعود لمط (C-N) وآخر عند مدى (1634-1590) سـ⁻¹ تعود لمط (C=C) وعند مدى (2941-2920) سـ⁻¹ و (3088-3025) سـ⁻¹ تعود لمط (C-H) (اليفاتي) وأوروماتي على التوالي وظهور حزمة عند المدى (3478-3428) سـ⁻¹ تعود لمط (N-H) ، إذ يلاحظ أن تردد مط الآصرة المزدوجة أقل من الترددات الطبيعية، ويعزى ذلك إلى تعاقب هذه المجموعة مع الآصرة المزدوجة، مما يؤدي إلى خفض ثابت القوة وبالتالي إنخفاض التردد. أما طيف الأشعة فوق البنفسجية (U.V) فقد أعطى حزم لأعظم إمتصاص (λ_{max}) عند مدى الاطوال الموجية (361-299 nm) وتتضمن ميكانيكية التفاعل مهاجمة المزدوج الإلكتروني على ذرة النتروجين لكاربون بيتا للأصرة المزدوجة ومن ثم غلق الحلقة وفقدان جزيئه ماء كما موضح في المخطط 3:



المخطط 3 يوضح ميكانيكية تحضير معوضات الكوينولين

المصادر

- [1] الحمداني، رعد إسماعيل ، أيوب ، مقداد توفيق. *الكيمياء العضوية*. دار الكتاب للطباعة و النشر ، جامعة الموصل ، الطبعة الأولى، (1987).
- [2] Saeed A. A., Abood N. A., Al-Masoud N. A. and Matti G. Y., "*Infrared study of some dimedone schiff bases*", Canada. J. Spectroscopy, 30, 142, (1995).
- [3] Azzouz A. S. and Saleh S. M., "*Physical study on association reaction of 2,3-dihydroxy benzylidene-4-hydroxy aniline and related compounds*", J. Edu. Sci. 45, 51 (2000).
- [4] Cho C. S., B. H. Oh, Kim J. S., Kim T. J. and Shim S. C., "*Synthesis of quinoline via ruthenium-catalyzed amine exchange reaction between aniline and trialkylamines*", J. Chem. Commun., 9, 1885 (2000).
- [5] W. Dsvey and D. H. Maass "*Chalcones and related compounds. Part VIII. The preparation of some phenylenedi (arylpropenones) ("Dichalcones") and quinquephenyls*", J. Chem. Soc., 9, 4386 (1963).
- [6] El-Baih F. E. M., Al-Aqeel S. I. and El-Sayed O. A., "*Synthesis and spectroscopic properties of some pyrimido [4,5-*b*]quinoline derivatives*", J. King sand Univ., 18, science (1), 1 (2005).
- [7] Durst H. D. and Gokel G. W., "*Experimental Organic Chemistry*", McGraw-Hill, Inc., 371 (1980).
- [8] Finar I. L., "*Organic Chemistry*", the fundamental principles, Limited London, 1, 812 (1967).
- [9] Dalpozzo R., Denino A. and Intorno, "*A new protocol for the synthesis of α, β-unsaturated 1,3-diketones*", Tetrahedron, 53, 7, 2585 (1997).



-
- [10] Morrison R. T. and Boyd R. N., “*Organic Chemistry*”, 3rd ed. Allyn and Bacon, Inc., New York, 867, 869 (1973).
- [11] Parikh V. M., “*Absorption Spectroscopy of Organic Molecular*”, Addison-Wesley Pub. Co. (1974).
- [12] Zhang X. Y., Fan X. S., Wang J. J. and Li Y. Z., "A novel green synthesis of quinolines through acid catalyzed friendlander reaction in ionic liquids", Chinese chemical Letters, 15(10), 1170 (2004).