مجلة المثنى للعلوم الصرفة
AL-Muthanna Journal of Pure Sciences (MJPS)
VOL.(3), NO.(2), 2016

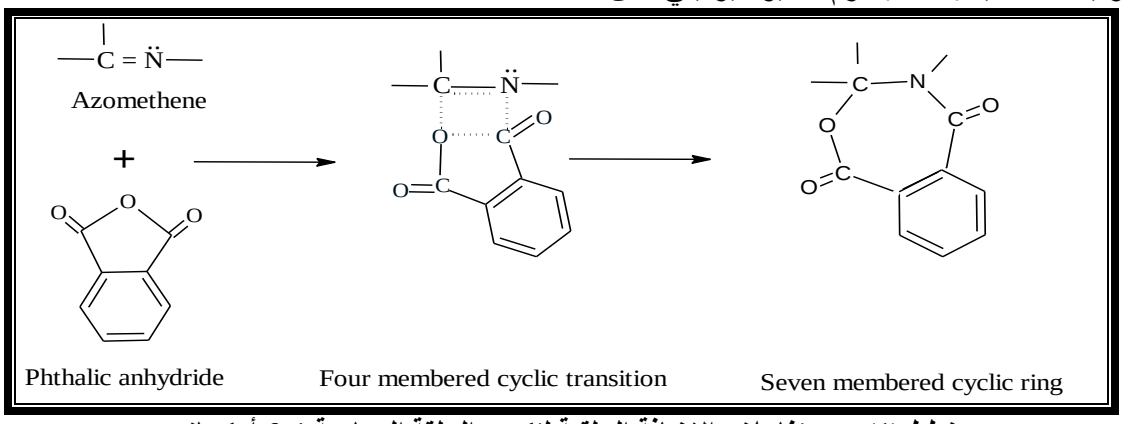
تحضير مشتق حلقي غير متجانس جديد 3,1-أوكسازبين من قاعدة شف بنزلدين هيدرازين

م.م. إستبرق محسن ياسر
جامعة المثنى- كلية العلوم- قسم الكيمياء
Email: Asstabraq@yahoo.com
تاريخ الاستلام/ 13-4-2016 تاريخ القبول/19-6-2016 تاريخ النشر/6-10-2016

الخلاصة:
تضمن هذا البحث تحضير مركب سباعي الحلقة غير متجانس-3-Amino-2-phenyl-2,3-dihydrobenzo-1,3-oxazepine-4,7-dione بعملية الغلق الحلقي. من خلال تفاعل قاعدة شف بنزلدين هيدرازين مع انهيدريد الفثاليك. تم تشخيص المركب المحضر بواسطة درجة الانصهار والطرائق الطيفية المتمثلة بطيف الأشعة تحت الحمراء.
الكلمات المفتاحية :- قاعدة شف، انهيدريد الفثاليك، أوكسازبين.

المقدمة:
قواعد شف Schiff bases تعد من المركبات المهمة في الكيمياء العضوية والكيمياء التناسقية وذلك لقابلية على منح مزدوجها الالكتروني الموجود على ذرة النتروجين في الازوميثين (C=N) وتكوين مركبات حلقية غير متجانسة[1]. التي حضَرة عام 1864 لأول مرة من قبل العالم Schiff من خلال تفاعل الالدهيدات والكيتونات مع الأمينات الأولية[2]. تكوين الايمين عبر ميكانيكية إضافة نيوكليوفيلية للأمين الأولي الاروماتي أو الأليفاتي إلى كاربون مجموعة الكاربونيل في الالدهيد أو الكيتون ليتكون (hemiaminal)، والذي يتحلل إلى الايمين[3]. وقد اقترح Hammett[4] تحفيز التفاعل بإضافة قطرات من حامض لبرتنة أوكسجين مجموعة الكاربونيل مما يسهل الهجوم النيوكليوفيلي من المزدوج الالكتروني الموجود على ذرة نيتروجين الأمين الأولي.

الأوكسازبين Oxazepine هو مركب سباعي الحلقة غير متجانس يحتوي في تركيبة الحلقي على ذرتين غير متجانستين وهما الاوكسجين والنتروجين[5]. وتحضر مركبات 1,3-Oxazepine بوساطة تفاعلات الاضافة الحلقية والذي يصنف ضمن نوع الاضافة 7←(2+5), تتضمن اضافة آصرة سكما(σ-bond) الحلقة الخماسية في انهيدريد الفثاليك أو ألماليك الى آصرة باي (π-bond) في الازوميثين (C=N) لتعطي في الحالة الانتقالية حلقة رباعية سرعان ما تنفتح وتكون الحلقة السباعية غير المتجانسة [6-11] وكما مبين في المخطط (1).



مخطط (1) يبين تفاعلات الاضافة الحلقية لتكوين الحلقة السباعية 3,1-أوكسازبين

الجزء العملي:

1 -المواد الكيمياوية المستعملة:

جدول رقم(1) يبين أسماء المواد المستخدمة في هذه البحث ودرجة النقاوة والشركات المنتجة.

No.	Chemicals	Purity %	Company
1	Phthalic anhydride	99	B.D.H
2	Benzylidenehydrazine	98	Shanghai
3	Benzene	99	G.C.C
4	Ethanol	99.9 Absolute	Scharlau

2- الأجهزة المستعملة:

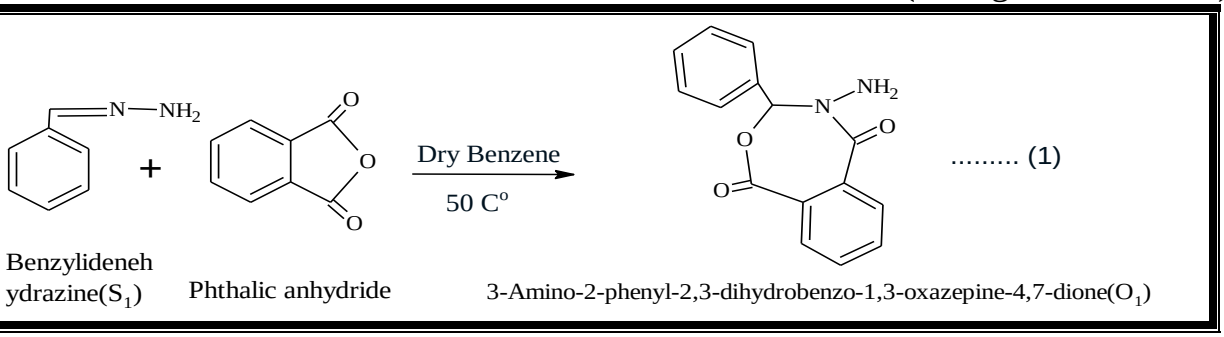
جدول رقم (2) يبين أسماء الأجهزة المستخدمة في هذه البحث والشركات المجهزة لها .

No.	Name of apparatus	Type of apparatus
1	FT-IR	Shimadzu-8400S, KBr disc العائد الى كلية الصيدلة/ جامعة الكوفة
2	Balance	MXX-612-Canada
3	Hot plate Stirrer	SHP-10-Koera Stuart
4	Oven	UNB200-Germany
5	Melting point	SMP30 Stuart

3- طريقة تحضير المركب:

Synthesis derivative 3-Amino-2-phenyl-2,3-dihydrobenzo-1,3-oxazepine-4,7-dione (O_1).

وضع في دورق دائري سعته 100mL من قاعدة شف (S_1) benzylidenehydrazine 0.1 gm, 0.9 mmole) واضيف عليها (25 mL) من البنزين الجاف مع التحريك المستمر اضيف (0.13 gm, 0.9 mmole) من انهيدريد الفثاليك، صعد مزيج التفاعل على حمام مائي بدرجة حرارة 50 C^o لمدة (11 h), وتم متابعة سير التفاعل باستخدام تقنية (T.L.C) بمذيب (بنزين:ميثانول) (1:3) mL وقيمة R_f =0.71، بعدها تم تبخير المذيب وجمع الراسب بالترشيح وتجفيفه ثم أعيد بلورتها بالإيثانول المطلق، وزن الراسب ذو اللون الاصفر الفاتح (حليبي) فكان (0.14 gm, 64 %) ، m.p (188-190) C^o والمعادلة رقم (1) تبين هذا التفاعل.



النتائج والمناقشة:

Identification 3-Amino-2-phenyl--2,3-dihydrobenzo-1,3-oxazepine-4,7-dione (O_1).

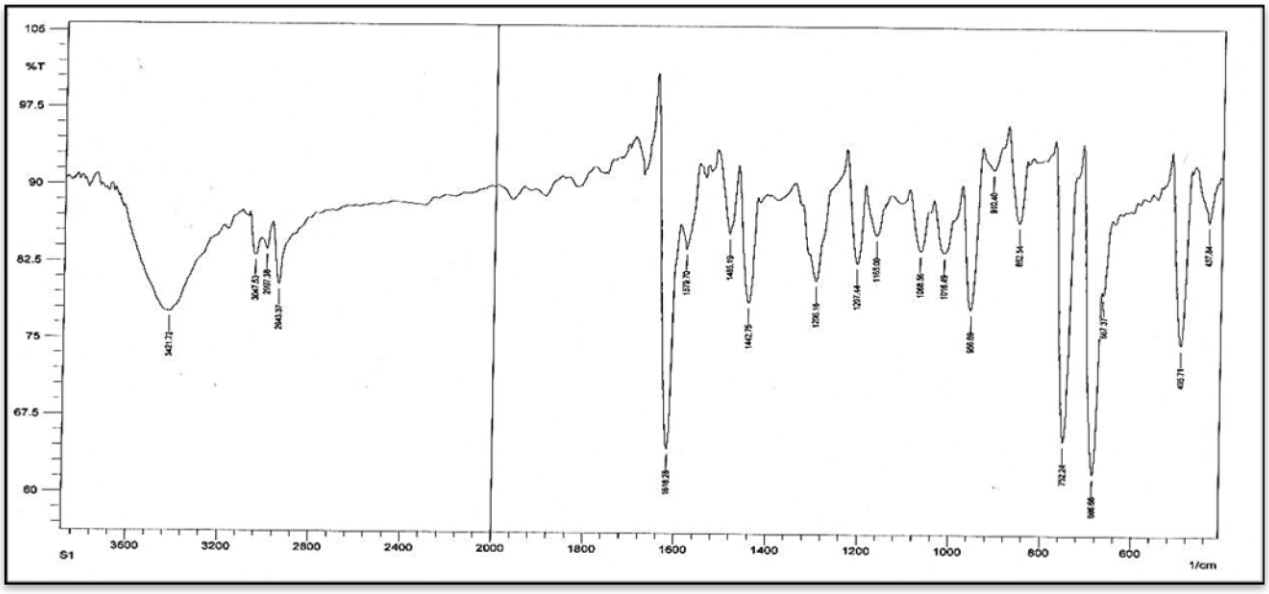
تم التأكد من تحضير مركب 3,1-أوكسازبين(O_1) من خلال مقارنة طيف الشكل (2) مع طيف قاعدة شف (S_1) حيث لوحظ اختفاء حزمة مط الازوميثين والتي ظهرت في الموقع 1618 cm^{-1} وظهور حزمة

امتصاص تعود لمط مجموعة اللاكتون $-C(=O)-O-$ في مركب الأوكسازبين وتحديدا في الموقع [1] $1689\ cm^{-1}$وكذلك ظهور حزمة مط مجموعة اللاكتام -N-CO– في الموقع$1643\ cm^{-1}$.

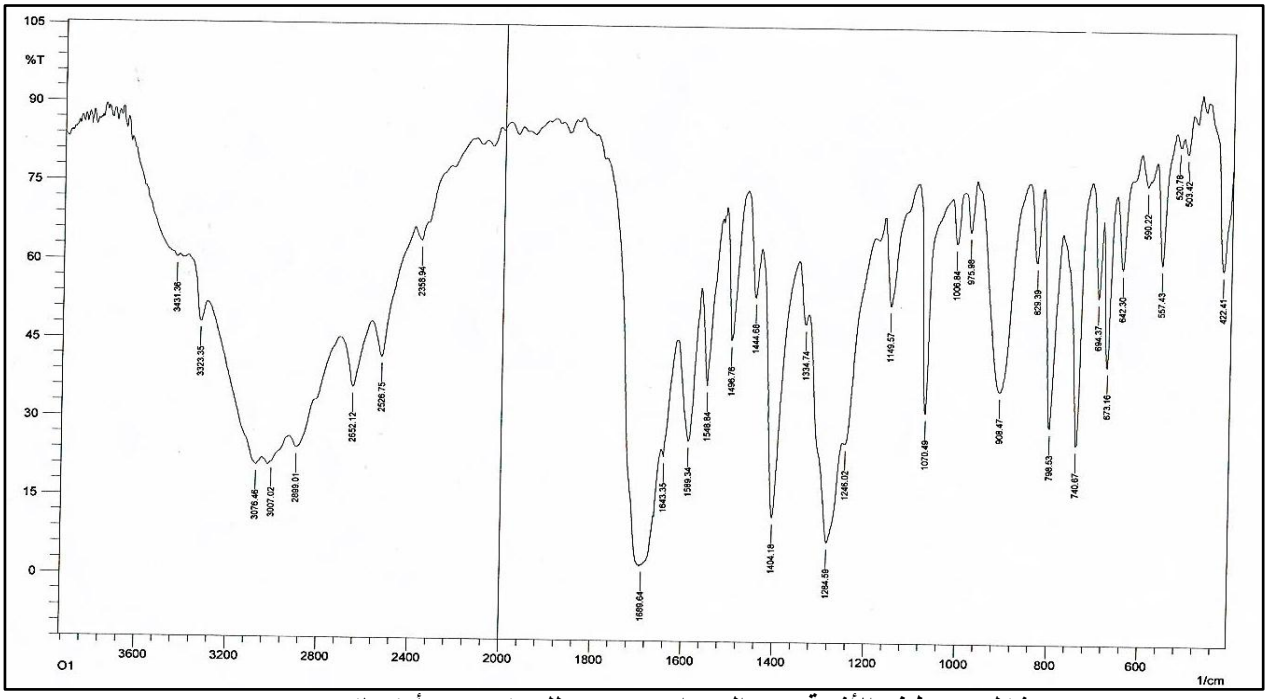
أما حزمة امتصاص مجموعة الأمين الأولي الأليفاتي NH_2 فقد ظهرت في المركب المحضر(O_1) في الموقع $3431\ cm^{-1}$ أي في تردد أعلى من ترددها في قاعدة شف (S_1) cm^{-1} 3421فضلا عن الامتصاصات المدرجة في جدول رقم (3).

جدول رقم(3) يبين قيم حزم الامتصاص في طيف FT-IR لقاعدة شف(S_1) والمركب المحضر3,1-أوكسازبين(O_1).

COMP. NO.	Azomethene ν(C=N) cm^{-1}	Lactone ν(C=O) cm^{-1}	Lactam ν(N-C=O) cm^{-1}	Amine ν(N-H) cm^{-1}	Aromatic ν(C=C) cm^{-1}	Aromatic ν(C-H) cm^{-1}	Bend ν(N-H) cm^{-1}	Others cm^{-1}
S_1	1618	—	—	3421	1442-1485	3047	1579	Str.(C-N) 1296
O_1	—	1689	1643	3431	1548-1496	3007-3076	1589	Str. (C-O-C) 1284



شكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لـقاعدة شف(S_1).



شكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمركب 3,1-أوكسازبين(O_1).

الاستنتاجات:

1-عدم تأثر المركب المحضر بالضوء والرطوبة، وتمتاز باستقراريه الجيدة .

2- سهولة تحضير مشتقات 1,3-أوكسازبين متنوعة.

التوصيات:

1- يمكن الحصول على قواعد شف جديدة من المركب المحضر باستخدام الالدهيدات مختلفة وقدرة

قواعد شف هذه تكوين مشتقات 1,3-أوكسازبين من خلال تفاعلها مع انهيدريد الفثاليك أو ألماليك.

2- دراسة الفعالية البايولوجية للمركب المحضر.

References:

Z. H, Abd-Elwahab., *J. of the Chin. Chem. Soc.*, 51, 901-915, (2004).

S. Kalaivani., N. P, Priya., S. Arunachalam., *Int. J. of Appl. Biol. and Pharm. Technol*., 3, 219-223, (2012)

A. A. F, Al-Rammahy., *ph. D. Thesis*, Baghdad University., (2005).

L. P, Hammett., Mc Graw-Hill Book Co. New York., 333, (1940).

K. Alanr., and F. P, Alexander., " *Handbook of Heterocyclic Chemistry* " 2nd ed, Elsevier Science Ltd., 57, (2000).

Z. H, AL-arajy., *Ph. D. Thesis*, Babylon University., (2007).

K. F, Ali., *Ph. D. Thesis*, Baghdad University., (2005).

N. M, Al-Jamali., *Ph. D. Thesis*, Baghdad University., (2008).

R. T, Haiwal., *J. Kerbala University.*, 6, 4, 216, (2008).

Z. H, Abood., *J. Kerbala University.*, 7, 1, 297, (2009).

R. Huisgen., *Chem. Inter net. Edit*., 7, 321, (1968).

Synthesis of New Heterocyclic Derivative 1,3-Oxazepine From Schiff Base Benzylidenehydrazine

Asstabraq Mohsin Yasir
University of AL-Muthanna, Faculty of Science, Department of Chemistry.
Email:- Asstabraq@yahoo.com

Abstract:

In this research include preparation of the new compound which is a seven-member ring 3-amino-2-phenyl-2,3-dihydrobenzo-1,3-oxazepine-4,7-dione through cyclization reaction. Preparation during the reaction of the schiff base benzylidenehydrazine with phathalic anhydride. This compound were characterized by melting points and FT.IR spectroscopy.

Key words:- Schiff Base, Phathalic anhydride, Oxazepine.