

Synthesis of Some New Chalcone Compounds Derived From (Phenyl Quinoxaline Methyl Benzotriazol) of an Expected Biological Activity

Natiq Ghanim Ahmed

Hussein Yousif Ridha

Chemistry Department, College of Education For Pure Science,
Mosul University, Mosul, Iraq

Received
30/12/2013

Accepted
5/3/2014

ABSTRACT

This study include the synthesis of the compound 2,3-Diphenyl quinoxaline from (the reaction of ortho Phenylenediamine with Benzil) and then connect this molecule with benzotriazole molecule, using the Methylene bridge through using formaldehyde in acidic medium to obtain the compound 6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenylquinoxaline which having acidic hydrogen at the nitrogen atom which could be reacted with chloroacetone to form ketonic compound (2), that can be react with different aromatic aldehydes (4-nitrobenzaldehyde and 4-methoxy benzaldehyde) or 4-nitro acetophenone through aldol condensation to obtain an α,β -unsaturated carbonyl compounds (single chalcones) (3-6), from which we could prepare a double chalcones (7-11), these compounds are used to prepare many heterocyclic compounds as derivatives, when reacted with hydrogen peroxide gave oxirane compounds (a ring with three atoms) (12-16), with bromine in the presence of a base, gives mono substituted bromine (17-21), with hydrazine hydrate and phenyl hydrazine gave the pyrazoline compounds and their substituted compounds (a ring with five atoms) (22-31) and finally with hydroxyl amine hydrochloride to give the isooxazoline compounds (32-36).

The synthesized compounds were identified using physical and spectral methods (melting points, colour change, infrared spectra, ultraviolet spectra, nuclear magnetic resonance spectra), also bromine test were used to the detection of the double bond which present on the single and double chalcones.

Keywords: Single chalcones, Double chalcones, Oxirane, Mono substituted bromine, Pyrazoline, Isooxazoline.

تحضير عدد من مركبات الجالكون الجديدة المشتقة من الفنيل كوينوكزالين مثيل بنزوترايازول ذات الفعالية الحيوية المتوقعة

ناطق غانم احمد حسين يوسف رضا

قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة الموصل

موصل - العراق

1234@uomosul.edu.iq

تاريخ الاستلام تاريخ القبول

2013/12/30 2014/3/5

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير المركب 3,2- ثنائي فنيل كوينوكزالين من (مفاعلة اورثو فنيلين ثنائي امين مع مادة البنزل) ومن ثم ربطها بجزئية بنزوترايازول بواسطة الجسر المثيليني من خلال استعمال الفورمالديهد في الوسط الحامضي للحصول على المركب 6-[H1- بنزوترايازول-5-ايل]مثيل-3,2- ثنائي فنيل كوينوكزالين الذي يحتوي على ذرة الهيدروجين الحامضية على ذرة النيتروجين التي يمكن مفاعلها مع كلورو اسيتون لتكوين مركب كيتوني (2) والذي بدوره يتفاعل مع الدهيدات اروماتية مختلفة (4- نيترو بنزالديهد، 4- ميثوكسي بنزالديهد) او 4- نيترو اسيتو فينون من خلال تكاثف الدول للحصول على مركبات الكاربونيل الفا ، بيتا- غير المشبعة (الجالكونات الاحادية) (3-6) والتي امكن تحضير مركبات ثنائية الجالكون منها (7-11) والتي تم استعمالها في تحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة كمشتقات، والتي عند تفاعلها مع بيروكسيد الهيدروجين تعطي مركبات الاوكسيران ذات حلقة ثلاثية ثلاثية (12-16) ومع البروم بوجود القاعدة تعطي مشتقات احادية البروم (17-21) ومع الهيدرازين المائي او الفنيل هيدرازين تعطي مركبات البايرازولين ومعوذاتها ذات الحلقة الخماسية (22-31) واخيرا مع هيدروكلوريد الهيدروكسيل امين لتعطي مركبات الايزواوكسازولين (32-36).

شخصت المركبات المحضرة بالطرائق الفيزيائية والطيفية المتوفرة (درجة الانصهار، التغيرات اللونية، طيف الاشعة تحت الحمراء، طيف الاشعة فوق البنفسجية، طيف الرنين النووي المغناطيسي)، وكما استخدم البروم للكشف عن الاصرة المزدوجة الموجودة في الجالكونات الاحادية والثنائية.

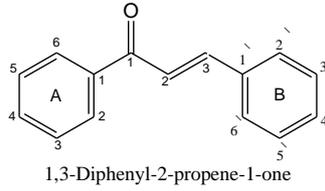
الكلمات المفتاحية: الجالكونات الاحادية، الجالكونات الثنائية، الاوكسيران، مشتقات احادية البروم، البايرازولين، الايزواوكسازولين.

المقدمة

تعد مشتقات الكوينوكزالين صنفاً مهماً من أصناف المركبات الحلقية غير المتجانسة الحاوية على ذرة النيتروجين والمستعملة في الكيمياء الدوائية [1-3].

وهذه الجزيئة تدخل في تركيب طيف واسع من المضادات الحيوية [4-6] مثل Actinoleutine و Levomycine و Echinomycine والتي تعرف بقابليتها على وقف نمو جراثيم كرام الموجبة [2] وهي فعالة ضد مختلف الالتهابات الناتجة عن استئصال الأورام الخبيثة [3]، كما أن مشتقات البنزوترايازول لها استخدامات صيدلانية واسعة، كمضادات حيوية ضد الجراثيم والالتهابات المختلفة وكمضادات للحساسية ومضادات سرطانية مختلفة، ولهذا تم في هذا العمل ربط هاتين الجزيئتين مع بعض من خلال الجسر المثيليني لإنتاج جزيئات عضوية تحتوي على حلقات غير متجانسة مختلفة في عدد ذرات النيتروجين والتي يتوقع أن تمتلك فعالية حيوية واسعة.

تعد الجالكونات إحدى مركبات الكاربونيل - الفا ، بيتا - غير المشبعة الكيتونية وتسمى (Benzylideneacetophenones) أو (Phenylstyrylketones) [7]، وقد أكتشفها لأول مرة العالم Kastaneck عام (1899) [8]، حيث قام بتجارب أولية في تحضير مركبات طبيعية ملونة، وتعد هذه المركبات إحدى أصناف الصبغات الموجودة بصورة طبيعية، وتتكون من حلقتين اروماتية ترتبطان بواسطة ثلاث ذرات كاربون بنظام مركبات الكاربونيل - ألفا ، بيتا - غير المشبعة [9].



وتتملك الجالكونات طيف واسع من الفعالية الحيوية كونها مضادة للجراثيم والفطريات والفيروسات والحشرات والسرطان ومضادة للالتهابات [7]، وأيضاً تأتي أهمية الجالكونات لتشابه تركيبها للمواد المهمة مثل الفلافونوات والفلافونولات [10]، والجالكونات تتواجد بشكلين ايزومرين (ايزومر E أو ايزومر Z) وبما أن ايزومر E هو الشكل الأكثر استقراراً فإن غالبية الجالكونات تتواجد بشكله [7]، ويمكن تحضير الجالكون بتكاثف الالديهيدات الاروماتية المختلفة مع كيتونات اروماتية أو اليفاتية مختلفة في الأوساط القاعدية أو الحامضية.

تحتوي مركبات الجالكون الثنائية على اثنتين من الأواصر المزدوجة والتي تكون في حالة تعاقب مع مجموعة الكاربونيل [11]، كما أن الأدوية الحاوية على حلقة البايرازولين [12-14] لها تأثير واضح ومعروف كونها مواداً مضادة للالتهابات والاكسدة والحساسية ومضادة لأنواع مختلفة من الجراثيم ومخفضة للضغط ومضادات جيدة لأنواع من الأمراض السرطانية [4-6, 12, 15-17].

وفي ضوء الحقائق أعلاه فقد تم التخطيط ورسم المسار المؤدي لتحضير عدد من مشتقات الفينيل بايرازولوبنزوترايازولوكوينوكزالين من خلال تكاثف مركبات البنزوترايازولوكوينوكزالين جالكون مع الهيدرازين والفينيل هيدرازين وتحضير عدد من المشتقات الاخرى.

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة :-

جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

Bruker Ft IR Tensor (27) Infrared Spectrophotometer, Germany (2004)

تم القياس على شكل أقراص بروميد البوتاسيوم (KBr disk).

جهاز قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية (u.v)

Shimadzu Spectrophotometer uv-1800

المذيب المستخدم كحول الايثيل المطلق

جهاز قياس الرنين النووي المغناطيسي (N.M.R)

Bruker: ultra shield 300 MHz : Switzerland (Jordan)

المذيب المستخدم ثنائي مثيل سلفوكسايد d^6 (DMSO) واستخدم رباعي مثيل السليكون (TMS) كمحلول

قياسي داخلي.

جهاز قياس درجة الانصهار (M.P)

Stuart melting point / SMP 30/ ST 15, uk, melting points used (uncorrected)

تمت جميع القياسات في مختبرات كلية التربية، جامعة الموصل ما عدا قياس الرنين النووي المغناطيسي

تمت في جامعة أهل البيت /الأردن.

جميع المواد الكيماوية المستخدمة كانت من شركة فلوكا (Fluka) وتم تقطير المواد السائلة قبل

استخدامها وإعادة بلورة المواد الصلبة.

تحضير المركب 3,2- ثنائي فنيل كوينوكزالين الطريقة العامة [18]:-

يوضع (1.37g., 0.0127mol) من اورثو فنيلين ثنائي امين و (3mL) من الماء و (3mL) من حامض الخليك الثلجي في بيكر ثم يسخن المحلول الى درجة (70°C)، ويؤخذ بيكر آخر ويوضع فيه (2.10g., 0.01 mol) من البنزل و (27mL) من حامض الخليك الثلجي ثم يسخن المحلول إلى درجة الحرارة (70-80°C)، وبعد ذلك تنتقل محتويات البيكر الأول الى دورق دائري وتضاف إليه محتويات البيكر الثاني ثم يسخن مزيج التفاعل مع التحريك لمدة (30) دقيقة، وبعد الانتهاء يبرد محلول الناتج بواسطة الثلج لتكوين الراسب ثم يرشح ويغسل الراسب بقطرات من حامض الخليك المخفف ثم بمزيج من (3mL) من الماء و (3mL) من حامض الخليك وأخيراً بـ (10mL) من الماء وتعاد بلورة الناتج بواسطة الايثانول ليعطي مادة بيضاء مصفر اللون ذات درجة انصهار (125-127°C) وبنسبة عطاء (93%).

تحضير المركب (1)

6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3- diphenyl- quinoxaline

الطريقة العامة [12] :-

يوضع (1.41g., 0.005mol) من 3,2 ثنائي فنيل كوينوكزالين و (0.595g., 0.005 mol) من بنزوتريازول في دورق زجاجي ويضاف إليه (6mL) من الفورمالديهد و (20mL) من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم يضاف إلى المزيج (100mL) من الايثانول، يسخن مزيج التفاعل في حمام مائي لمدة 4 ساعات مع التحريك

وفي درجة حرارة (70°C) وبعد انتهاء التفاعل يترك المزيج حتى يبرد ويعادل المحلول الناتج وذلك بإضافة محلول الامونيا (هيدروكسيد الامونيوم) بشكل تدريجي وتتم المتابعة بواسطة ورقة عباد الشمس، ثم يبرد المحلول الناتج ويرشح ويؤخذ الراسب ويجفف ويعاد بلورته بالايثانول.

تحضير المركب الكيتوني (2)

1-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl] propan-2- one

الطريقة العامة [13] :-

يوضع (4.13g., 0.01mol) من المركب (1) و(0.01mol) من كلورو اسيتون في دورق زجاجي جاف ويضاف إليه (150mL) من الاسيتون الجاف و(30g.) من كاربونات البوتاسيوم اللامائية ويصعد مزيج التفاعل في حمام مائي لمدة (6 ساعات) مع التحريك وعند درجة حرارة (75°C), وبعد انتهاء التفاعل يترك المحلول حتى يبرد ثم يرشح ويؤخذ الراشح ويتم تبخيره للحصول على الراسب الذي تعاد بلورته بالايثانول.

تحضير مركبات أحادية الجالكون (6-3) الطريقة العامة [19]:-

يذاب (0.01mol) من مركب رقم (2) أو 4- نيترو اسيتو فينون في (30mL) من الايثانول في دورق زجاجي ثم يضاف إليه (20mL) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم المائي مع التحريك لمدة (2) دقيقة، ثم يضاف إلى مزيج التفاعل (0.01mol) من 4- نيترو بنزالديهييد أو 4- نيترو اسيتو فينون أو 4- ميثوكسي بنزالديهييد أو مركب رقم (2) المذاب في (20mL) من الايثانول على شكل قطرات مع التحريك وبعد ذلك يصعد مزيج التفاعل لفترة من الزمن وعند انتهاء التفاعل يترك المحلول في درجة حرارة الغرفة لمدة (24) ساعة حتى تتكون مواد صلبة بلورية ترشح وتعاد بلورتها بالايثانول.

تحضير مركبات ثنائية الجالكون (11-7) الطريقة العامة [21,20]:-

يوضع (0.01mol) من احدى الجالكونات الاحادية (3-5) المذابة في (30mL) من الايثانول في دورق زجاجي ثم يضاف إليه (20mL) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم المائي مع التحريك لمدة (2) دقيقة، ثم يضاف إلى مزيج التفاعل (0.01mol) من 4- نيترو بنزالديهييد أو 4- نيترو اسيتو فينون المذابة في (20mL) من الايثانول على شكل قطرات مع التحريك وبعد ذلك يصعد مزيج التفاعل لفترة من الزمن وعند انتهاء التفاعل يترك المحلول في درجة حرارة الغرفة لمدة (24) ساعة حتى تتكون مواد صلبة بلورية ملونة ترشح وتعاد بلورتها بالايثانول.

تحضير مركبات الأوكسيران (16-12) الطريقة العامة [23,22]:-

يوضع (1mL) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم المائي و(10mL) من محلول 30% بيروكسيد الهيدروجين في دورق زجاجي مجهز بمحرك مغناطيسي ويوضع (0.0004mol) من أحد الجالكونات الثنائية (11-7) المذابة في (10mL) من الايثانول في بيكر، وتضاف محتويات البيكر وهو ساخن إلى محتويات الدورق ويصعد مزيج التفاعل لمدة (3-4) ساعة، وبعد انتهاء التفاعل يترك المحلول الناتج في درجة حرارة الغرفة

بعد معادلته بـ (HCl) لمدة (24) ساعة، حيث تظهر بلورات ملونة، ترشح وتجفف وتعاد بلورتها بالإيثانول المائي.

تحضير مشتقات أحادي البروم (17-21) الطريقة العامة [24]:-

يوضع (0.00025mol) من أحد الجالكونات الثنائية (7-11) المذابة في (10mL) من الإيثانول المطلق في دورق زجاجي مناسب، ويضاف إليها زيادة من البروم ويرج المحلول باستمرار، وبعد ذلك يضاف إلى المزيج (20mL) من محلول 10% هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولية، ثم يصعد مزيج التفاعل لمدة (3) ساعات عند درجة الحرارة (78°C) بعد الانتهاء من التفاعل يرشح المحلول وهو ساخن، ثم يؤخذ الراشح ويتم تبخيره للحصول على الراسب الناتج وتعاد بلورته بالإيثانول المطلق، ملاحظة :- ظروف التفاعل جافة.

تحضير مركبات البايرازولين (22-26) الطريقة العامة [25,26,27]:-

في دورق زجاجي مناسب مجهز بمحرك مغناطيسي يذاب (0.00025mol) من أحد الجالكونات الثنائية (7-11) في (10mL) من حامض الخليك الثلجي، ثم تضاف إلى محتويات الدورق زيادة من الهيدرازين المائي ويصعد مزيج التفاعل لمدة (3) ساعات، وبعد انتهاء التفاعل يبرد المحلول الناتج ويرشح الراسب ويجفف وتعاد بلورته بالإيثانول.

تحضير مركبات الفينيل بايرازولين (27-31) الطريقة العامة [28,29,30]:-

يوضع (0.0002mol) من أحد الجالكونات الثنائية (7-11) المذابة في (15mL) من حامض الخليك الثلجي في دورق زجاجي، ويضاف إليها زيادة من الفينيل هيدرازين، ويصعد مزيج التفاعل لمدة (2) ساعة، ويبرد المحلول ويخفف بالماء البارد لترسيب الناتج، وبعد ذلك يرشح الراسب ويجفف وتعاد بلورته بالإيثانول.

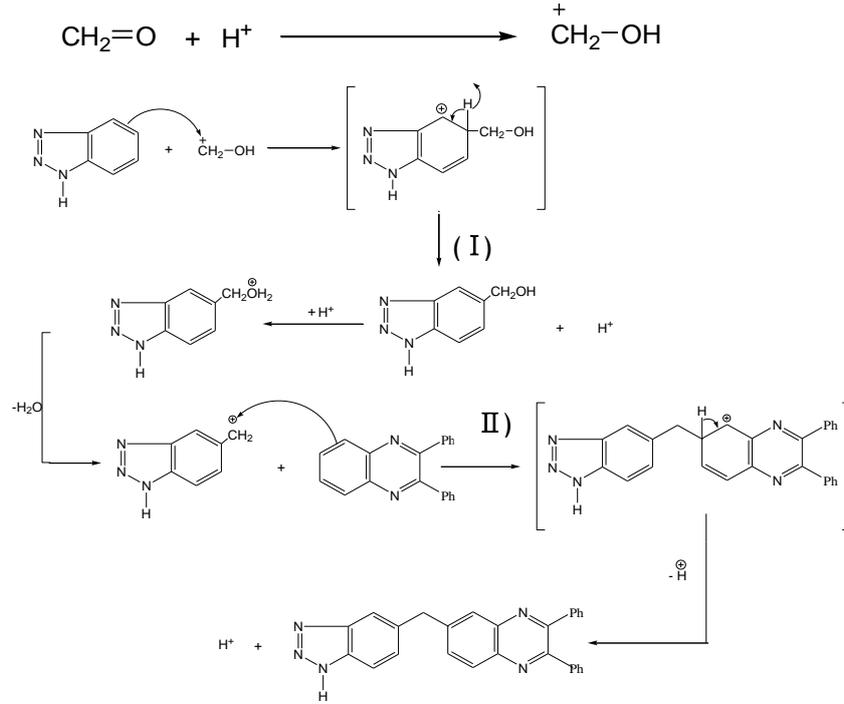
تحضير مركبات الأيزوأوكسازولين (32-36) الطريقة العامة [31,32]:-

يوضع (0.014 mol, 0.462 g) من هيدروكلوريد هيدروكسيل الأمين المذاب في (6 mL) من الماء في دورق زجاجي ويضاف إليه (4mL) من محلول 10% هيدروكسيد الصوديوم المائي، يضاف إلى المزيج (0.00052mol) من أحد الجالكونات الثنائية (7-11) المذابة في (10mL) من الإيثانول، يسخن مزيج التفاعل على حمام مائي مغلي لمدة (30-60 min) ثم يبرد المحلول الناتج بالثلج ويرشح الراسب المتكون ويجفف وتعاد بلورته بالإيثانول.

النتائج والمناقشة

مركب (1) (النواة)

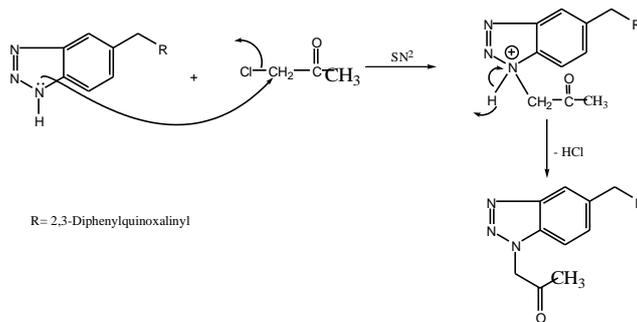
6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline تم تشخيص المركب المحضر من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء بظهور حزمة امتصاص عند تردد (3146 ν cm⁻¹) والتي تعود إلى تردد مط مجموعة (N-H) وظهور حزمة امتصاص عند تردد (1633 ν cm⁻¹) والتي تعود إلى تردد مط مجموعة (C=N) وظهور حزمة امتصاص جديدة عند تردد (2922 ν cm⁻¹) والتي تعود إلى تردد مط أصرة (C-H) الليفاتية، وأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية عند استخدام الإيثانول المطلق حزمة امتصاص عند (245 nm) والتي تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (π - π^*) وحزمة أخرى عند (344 nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية (n - π^*) وكما هو موضح في جدول رقم (1)، أما طيف الرنين النووي المغناطيس [33] فقد أعطى حزمة عند (7.34-8.14 δ ,m,Ar-H) مكافئة لـ (16H) وحزمة أخرى عند (3.48-3.61 δ ,S,N-H) مكافئة لـ (1H) وكما أعطى حزمة منفردة عند (2.48 δ ,S,CH2) مكافئة لـ (2H)، وكما هو موضح في الشكل (1).



مخطط رقم (1):- ميكانيكية تحضير المركب (1)

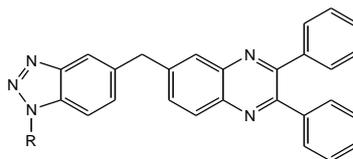
المركب (2) (الكيتون)

1-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl] propan-2- one فقد أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء اختفاء الحزمة العائدة لتردد مط الأصرة (N-H) وظهور حزم امتصاص جديدة عند تردد (1690 ν cm^{-1}) تعود إلى تردد مط مجموعة (C=O). وأظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية عند استخدام الايثانول المطلق حزم امتصاص عند (244 nm) والتي تعود إلى الانتقالات الالكترونية ($\pi-\pi^*$) وحزم أخرى عند (344nm) تعود الى الانتقالات الالكترونية ($n-\pi^*$) وكما هو موضح في جدول (1)، أما طيف الرنين النووي المغناطيسي [33] فقد أعطى حزمة عند (7.27-8.11 δ , m, Ar-H) مكافئة لـ (16H) وحزمة أخرى عند (Ar-CH₂-Ar, الجسر المثليني, δ , S, 3.45-3.51) مكافئة لـ (2H) وحزمة عند (4.74 δ , S, R-CH₂-R) مكافئة لـ (2H) وأخيراً حزمة عند (2.49-2.50 δ , S, CH₃) مكافئة لـ (3H) وكما هو موضح في الشكل (2).



مخطط رقم (2) :- ميكانيكية تحضير المركب (2)

جدول رقم (1) :- الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (2,1)

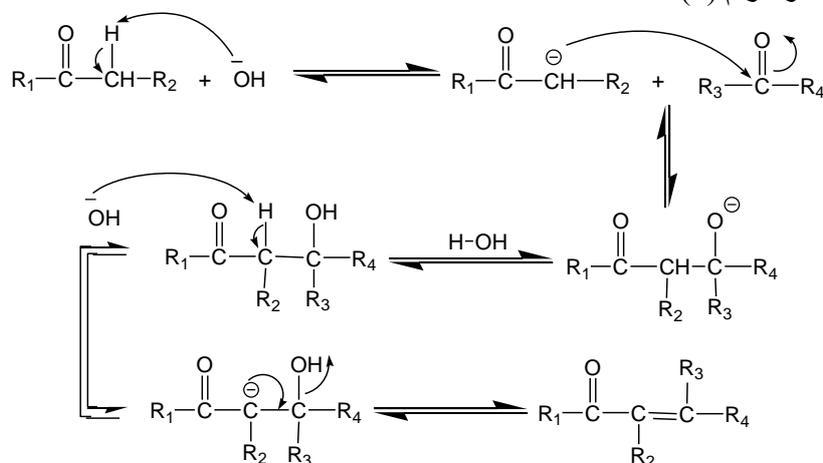


Com. No	R	Reaction Time (hr)	m.p. °C	Formula Molecular	M.wt	Colour	Yield %
1	H	4	120-122	C ₂₇ H ₁₉ N ₅	413	ابيض	89
2	CH ₂ COCH ₃	6	111-113	C ₃₀ H ₂₃ N ₅ O	469	ابيض مصفر	99

Comp. No.	IR (KBr), ν (cm ⁻¹)								u.v λ_{max} , nm
	Ar C-H	R-C-H	N=N	N-N	C=N	C-N	C=O	N-H	
1	3054	2922	2282	1057	1633	1291 1315'	-	3146	344 245
2	3056	2924	2282	1022	1620	1227	1690	-	344 244

مركبات الجالكون (6-3)

إذ أوضحت أطيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات ظهور حزم امتصاص في مدى الترددات (1688-1718 ν cm⁻¹) تعود إلى تردد مط مجموعة الكربونيل (C=O) [34]، وأعطت أيضاً حزم امتصاص في مدى الترددات (1625-1640 ν cm⁻¹) تعود إلى تردد مط الأصرة المزدوجة (C=C) [35]، وكما أعطت حزم امتصاص في مدى الترددات (2339-2363 ν cm⁻¹) تعود إلى تردد مط مجموعة (N=N) [36]، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه المركبات بوجود الايثانول المطلق بوصفه مذيباً فقد أعطت حزم لأعظم امتصاص (λ max) في مدى الأطوال الموجية (244-288nm) والتي تعود للانتقال الإلكتروني (π - π^*) وكما أعطت حزم امتصاص في مدى الأطوال الموجية (342-348 nm) التي تعود للانتقال الإلكتروني (n - π^*) وكما هو موضح في جدول رقم (2).

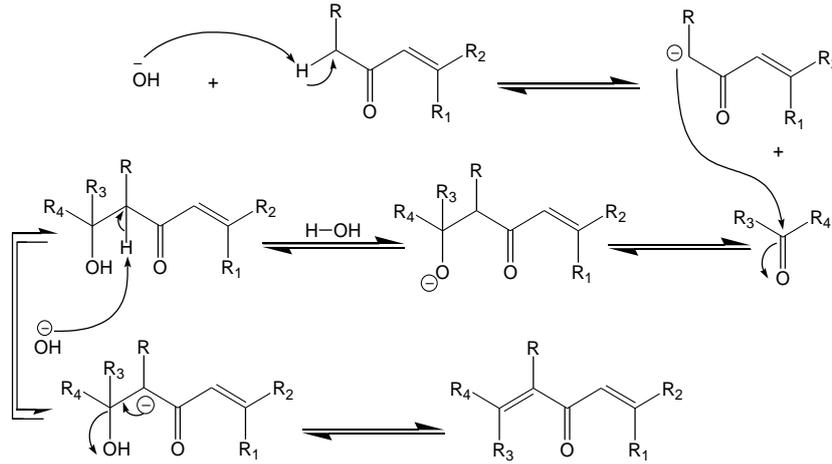


R₁= 6-[(1-Methyl-1H-benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline , 4-Nitro phenyl
 R₂= Hydrogen
 R₃= 4-Nitrophenyl , 4-Methoxyphenyl , 6-[(1-Methyl-1H-benzotriazol-5-yl)methyl]-
 2,3-diphenyl-quinoxaline
 R₄= Hydrogen , Methyl

مخطط رقم (3) :- ميكانيكية تحضير المركبات (6-3)

مركبات الجالكونات الثنائية (11-7)

ومن دراسة الخصائص الطيفية للمركبات إذ أوضحت أطيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المركبات ظهور حزم امتصاص في مدى الترددات ($1688-1701 \text{ v cm}^{-1}$) تعود إلى تردد مط مجموعة الكربونيل (C=O)، وأعطت أيضاً حزم امتصاص في مدى الترددات ($1640-1660 \text{ v cm}^{-1}$) وتعود إلى تردد مط الأصرة المزدوجة (C=C) وكما هو موضح في الشكل (3) للمركب (7)، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه المركبات باستعمال الايثانول المطلق بوصفه مذيباً فقد أعطت حزم لأعلى امتصاص ($\lambda \text{ max}$) في مدى الأطوال الموجية ($242-246 \text{ nm}$) والتي تعود للانتقال الإلكتروني ($\pi-\pi^*$) وكما أعطت حزم امتصاص في مدى الأطوال الموجية ($340-345 \text{ nm}$) والتي تعود للانتقال الإلكتروني ($n-\pi^*$)، وكما هو موضح في الجدول رقم (2).



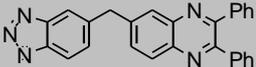
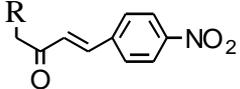
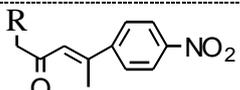
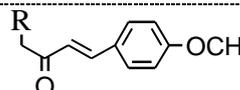
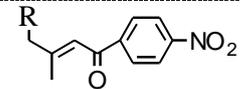
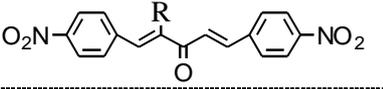
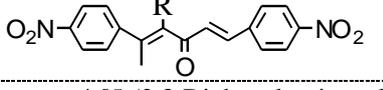
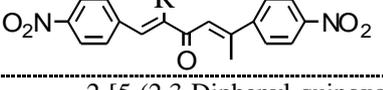
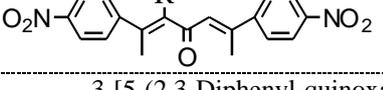
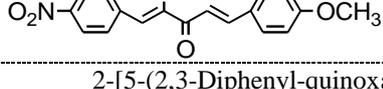
R = 6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline
R1=R3= Hydrogen , Methyl
R2= 4-Nitrophenyl , 4-Methoxyphenyl
R4= 4-Nitrophenyl

مخطط رقم (4) :- ميكانيكية تحضير المركبات (11-7)

جدول رقم (2) :- الخواص الطيفية للمركبات (11-3)

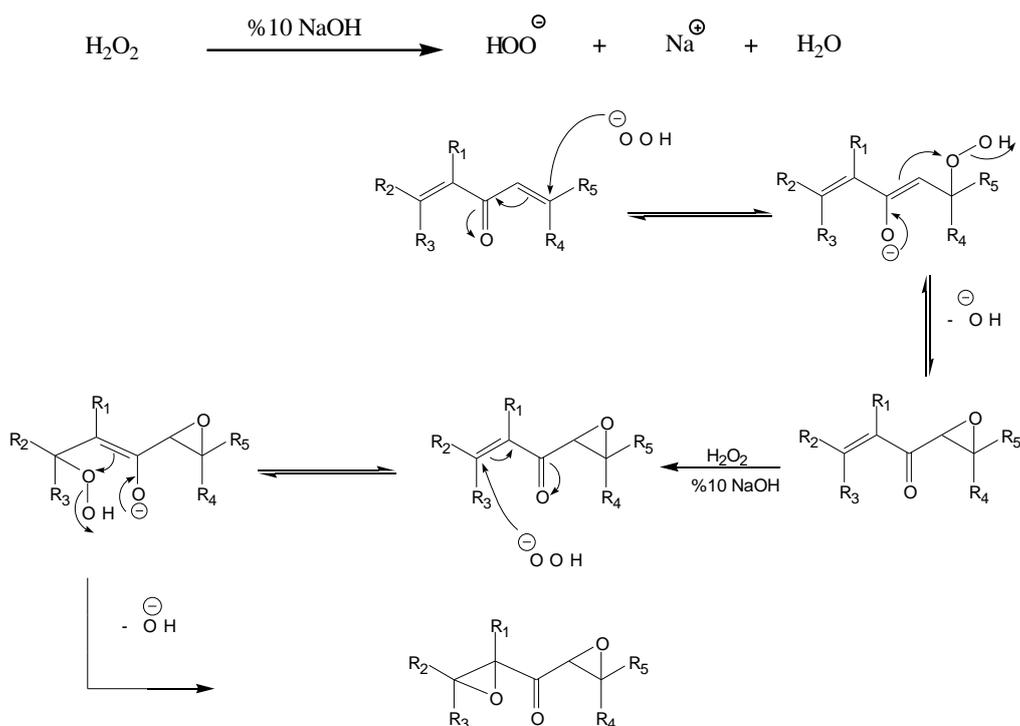
Comp. No.	IR (KBr), ν (cm ⁻¹)							u.v λ max, nm
	Ar C-H	R C-H	N=N	C=O	C=C Conj.	-NO ₂	-OCH ₃	
3	3056	2922	2339	1688	1625	1347	-	245 , 345
4	3056	2922	2347	1691	1640	1347	-	258 , 348
5	3056	2929	2360	1692	1636	-	1058	244 , 344
6	3055	2925	2363	1718	1637	1345	-	288 , 342
7	3056	2922	2361	1700	1660	1347	-	246 , 345
8	3056	2920	2371	1700	1656	1347	-	245 , 345
9	3056	2922	2360	1688	1640	1347	-	244 , 345
10	3056	2923	2360	1701	1656	1346	-	244 , 344
11	3056	2922	2285	1700	1647	1347	1058	242 , 340

جدول رقم (3) :- الخواص الفيزيائية للمركبات (11-3)

Comp. No.	R = 	Reaction Time (hr)	Molecular Formula & M.wt	m.p.°c & colour	Yield %
3		2	C ₃₇ H ₂₆ N ₆ O ₃ 602	118-120 ابيض	48
	1-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-4-(4-nitrophenyl)-but-3-en-2-one				
4		2	C ₃₈ H ₂₈ N ₆ O ₃ 616	122-124 ابيض مصفر فاتح	46
	1-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-4-(4-nitrophenyl)-pent-3-en-2-one				
5		3	C ₃₈ H ₂₉ N ₅ O ₂ 587	119-121 بني فاتح	54
	1-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-4-(4-methoxyphenyl)-but-3-en-2-one				
6		2	C ₃₈ H ₂₈ N ₆ O ₃ 616	126-128 اصفر فاتح	70
	4-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-methyl-1-(4-nitrophenyl)-but-2-en-1-one				
7		2	C ₄₄ H ₂₉ N ₇ O ₅ 735	123-125 بني فاتح	59
	2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-penta-1,4-dien-3-one				
8		2	C ₄₅ H ₃₁ N ₇ O ₅ 749	120-122 بني محمر	55
	4-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-hexa-1,4-dien-3-one				
9		2	C ₄₅ H ₃₁ N ₇ O ₅ 749	124-126 برتقالي	53
	2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-hexa-1,4-dien-3-one				
10		2	C ₄₆ H ₃₃ N ₇ O ₅ 763	117-119 ترابي	96
	3-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-2,6-bis-(4-nitrophenyl)-hepta-2,5-dien-4-one				
11		2	C ₄₅ H ₃₂ N ₆ O ₄ 720	122-123 بني	81
	2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-5-(4-methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-penta-1,4-dien-3-one				

مركبات الاوكسييران (12-16)

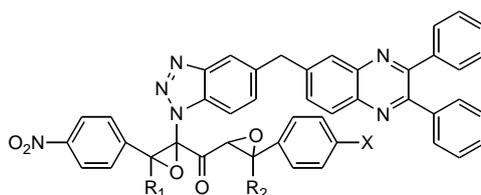
عند قياس طيف الاشعة تحت الحمراء لهذه المركبات أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات $(1043-1111 \text{ v cm}^{-1})$ [34]، التي تعود إلى تردد مط مجموعة (C-O-C) كما أعطت حزم متغيرة الشدة عند مدى الترددات $(922-944 \text{ v cm}^{-1})$ [34] تعود إلى تردد مط أصرة (C-O) ترانس، وكما أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات $(1703-1729 \text{ v cm}^{-1})$ تعود إلى تردد مط مجموعة الكاربونيل وكما هو موضح في الشكل (4) للمركب (15)، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية باستخدام مذيب الايثانول المطلق فقد أعطى حزم لأعلى امتصاص عند الأطوال الموجية (273-290nm) تعود هذه للانتقالات الإلكترونية $(\pi-\pi^*)$ وأعطت حزم لأعلى امتصاص عند الأطوال الموجية (335-350nm) والتي تعود إلى الانتقالات الإلكترونية $(n-\pi^*)$ ، وكما هو موضح في الجدول رقم (4).



<p>R1= 6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline R2= 4-Nitrophenyl R3=R4= Hydrogen , Methyl R5= 4-Nitrophenyl , 4-Methoxyphenyl</p>
--

مخطط رقم (5) :- ميكانيكية تحضير المركبات (12-16)

جدول رقم (4) :- الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (12-16)



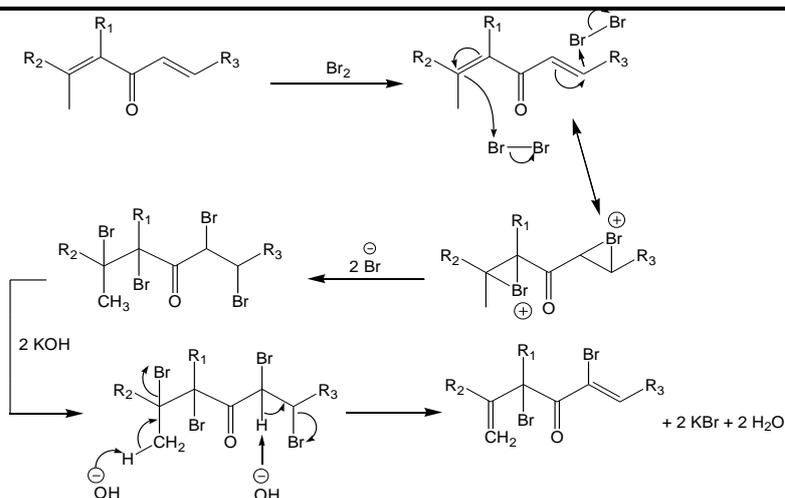
Comp. No.	R1	R2	X	m.p.°c & M.wt	Yield % & colour	IR (KBr), ν (cm ⁻¹)		u.v λ max,nm in ethanol abs
						C=O	C=C	
12	H	H	NO ₂	226-227 d. (767)	84 برتقالي	1715	1045,1111	273,335,340
	[2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-(4-nitro-phenyl)-oxiranyl]-[3-(4-nitrophenyl)-oxiranyl]-methanone							
13	CH ₃	H	NO ₂	233-235 d. (781)	75 قهوائي فاتح	1729	1043,1109	285,289,346
	[2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-methyl-3-(4-nitrophenyl)-oxiranyl]-[3-(4-nitrophenyl)-oxiranyl]-methanone							
14	H	CH ₃	NO ₂	242-244 d. (781)	95 برتقالي	1704	1058,1075	286,288,348
	[2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-(4-nitro-phenyl)-oxiranyl]-[3-methyl-3-(4-nitrophenyl)-oxiranyl]-methanone							
15	CH ₃	CH ₃	NO ₂	118-120 (795)	79 ابيض مصفر	1703	1058,1076	287,290,348
	[2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-methyl-3-(4-nitrophenyl)-oxiranyl]-[3-methyl-3-(4-nitrophenyl)-oxiranyl]-methanone							
16	H	H	OCH ₃	121-122 (752)	77 اصفر فاتح	1703	1058,1075	283,350
	[2-[5-(2,3-Diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-3-(4-nitro-phenyl)-oxiranyl]-[3-(4-methoxyphenyl)-oxiranyl]-methanone							

مركبات أحادي البروم (21-17)

وشخصت هذه المركبات من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء التي أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات ($539-598 \nu \text{ cm}^{-1}$) تعود إلى تردد مط الأصرة [34](C-Br)، كما أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات ($1632-1641 \nu \text{ cm}^{-1}$) والتي تعود إلى تردد مط الأصرة المزدوجة (C=C)، وأيضاً أعطت حزم امتصاص عند مدى الترددات ($1688-1703 \nu \text{ cm}^{-1}$) والتي تعود إلى تردد مط مجموعة الكاربونيل (C=O) المتعاقبة مع الأصرة المزدوجة (C=C).

أما طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه المركبات المذابة في الايثانول المطلق فقد أعطى حزم امتصاص عند مدى الأطوال الموجية (341-351nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية ($n-\pi^*$) وأيضاً أعطت حزم امتصاص عند مدى الأطوال الموجية (258-287 nm) تعود إلى الانتقالات الالكترونية ($\pi-\pi^*$) وذلك بسبب وجود تعاقب الأصرة المزدوجة (C=C) مع مجموعة الكاربونيل (C=O)، وكما هو موضح في الجدول رقم (5).

تحضير عدد من مركبات الجالكون الجديدة المشتقة من الفيل كوينوكزالين مثيل بنزوتريازول



R1= 6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline ; R2=R3= 4-Nitrophenyl

مخطط رقم (6) :- ميكانيكية تحضير المركب (18)

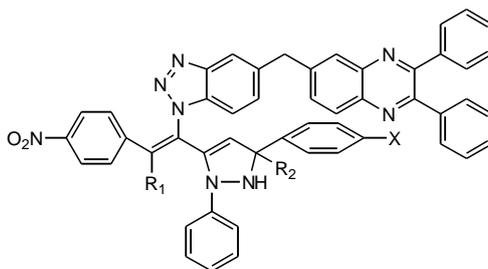
جدول رقم (5) :- الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (17-21)

Comp. No.	R=	m.p.°c & M.wt	Yield % & colour	IR (KBr), ν (cm ⁻¹)		u.v λ max,nm in ethanol abs
				C=C	C-Br	
17		118-120 893	66 قهواني	1633	540 , 598	287 , 346
	1,4-Dibromo-2-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-penta-1,4-dien-3-one					
18		117-119 907	79 برتقالي	1641	539 , 598	286 , 347
	2,4-Dibromo-4-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-hexa-1,5-dien-3-one					
19		119-120 907	82 اصفر غامق	1633	539 , 598	281 , 345
	1,4-Dibromo-2-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-1,5-bis-(4-nitrophenyl)-hexa-1,4-dien-3-one					
20		108-110 921	50 ابيض مصفر	1637	547 , 596	285 , 341
	3,5-Dibromo-3-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-2,6-bis-(4-nitrophenyl)-hepta-1,5-dien-4-one					
21		118-120 878	55 قهواني محمر	1632	540 , 598	258 , 351
	1,4-Dibromo-2-[5-(2,3-diphenyl-quinoxalin-6-yl)methyl-benzotriazol-1-yl]-5-(4-methoxyphenyl)-1-(4-nitrophenyl)-penta-1,4-dien-3-one					

تحضير مشتقات البايزازولين (27-31)

شخصت المركبات المحضرة من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء حيث أوضح الطيف اختفاء الحزم العائدة لترددات مط مجموعة الكربونيل وظهور حزم امتصاص جديدة عند مدى الترددات ($1643-1666 \text{ v cm}^{-1}$) تعود إلى تردد مط مجموعة (C=C) في حلقة البايزازولين وأعطت حزم امتصاص عن مدى الترددات ($3236-3286 \text{ v cm}^{-1}$) تعود لترددات مط الأصرة (N-H)، كما اظهر ان طيف الأشعة فوق البنفسجية حزم امتصاص عند (254-274 nm) والتي تعود إلى الانتقالات الإلكترونية ($\pi-\pi^*$) وحزم أخرى عند (283-294 nm) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية ($n-\pi^*$)، وكما هو موضح في الجدول رقم (7).

جدول رقم (7) :- الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (27-31)

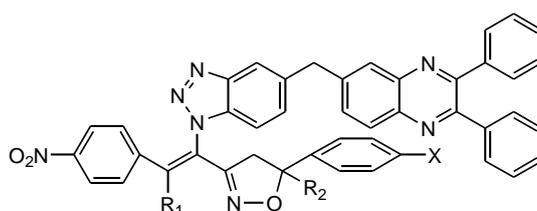


Comp. No.	R1	R2	X	m.p.°c & M.wt	Yield % & colour	IR (KBr), ν (cm^{-1})		u.v λ max, nm in ethanol abs
						C=C	N-H	
27	H	H	NO ₂	127-129 (825)	72 ابيض	1643 - 1665	3237-3286	267,288,345
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-vinyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
28	CH ₃	H	NO ₂	126-128 (839)	81 ابيض مصفر	1643 - 1665	3236-3286	261,287,345
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-propenyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
29	H	CH ₃	NO ₂	89-91 (839)	76 بني فاتح	1665	3262	254,283,350
	6-{1-[1-[5-Methyl-5-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)-vinyl]-1H-benzotriazol-5-yl}methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
30	CH ₃	CH ₃	NO ₂	113-115 (853)	60 برتقالي فاتح	1665	3286	268,284
	6-{1-[1-[5-Methyl-5-(4-nitrophenyl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)-propenyl]-1H-benzotriazol-5-yl}methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
31	H	H	OCH ₃	96-98 (810)	91 قهوائي	1666	3286	274,294
	6-{1-[1-[5-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-2,5-dihydro-1H-pyrazol-3-yl]-2-(4-nitro-phenyl)-vinyl]-1H-benzotriazol-5-yl}methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							

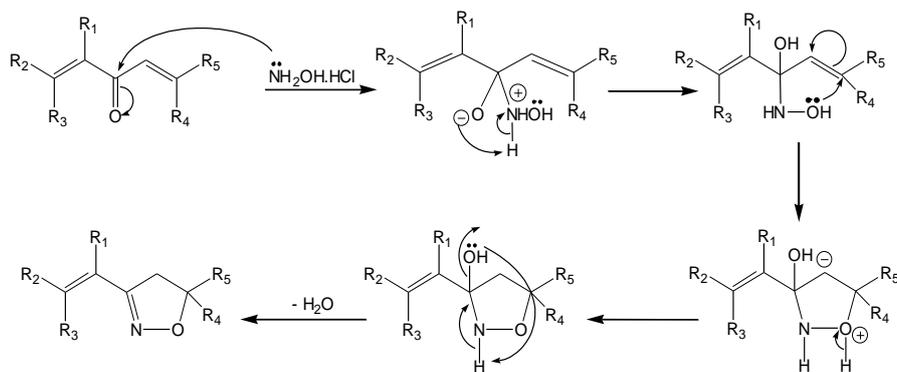
مركبات الازواوكسازولين (32-36)

أعطى طيف الأشعة تحت الحمراء حزم امتصاص جديدة في مدى الترددات ($1632-1637 \text{ v cm}^{-1}$) والتي تعود إلى تردد مط الأصرة $[34](C=N)$ واختفاء حزم امتصاص مجموعة الكربونيل وكذلك ظهور حزم عند مدى الترددات ($761-771 \text{ v cm}^{-1}$) وتعود إلى تردد مط الأصرة $[34](N-O)$ مما يؤكد تكون الحلقة الخماسية للازواوكسازولين، وكما هو موضح في الشكل (6) للمركب (35)، وقد أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات المذابة في الايثانول المطلق حزم امتصاص عند ($337-346\text{nm}$) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية ($n-\pi^*$)، وحزم امتصاص عند ($264-275 \text{ nm}$) تعود إلى الانتقالات الإلكترونية ($\pi-\pi^*$)، وكما هو موضح في الجدول رقم (8).

جدول رقم (8) :- الخواص الفيزيائية والطيفية للمركبات (32-36)



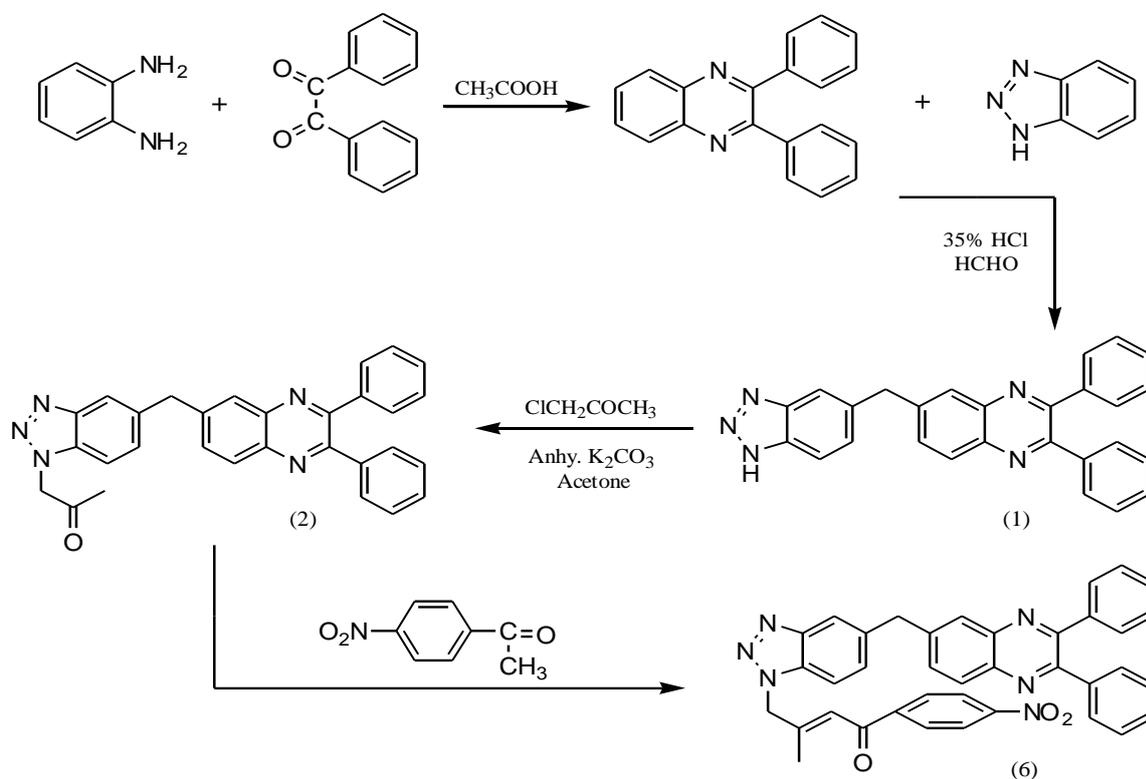
Comp. No.	R1	R2	X	m.p.°c & M.wt	Yield % & colour	IR (KBr), ν (cm^{-1})		u.v λ max,nm in ethanol abs
						C=N	N-O	
32	H	H	NO ₂	120-122 (750)	79 برتقالي فاتح	1633	762-771	264,346
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-4,5-dihydro-isoxazol-3-yl]-vinyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
33	CH ₃	H	NO ₂	119-121 (764)	90 برتقالي فاتح	1635	763-771	264,343
	6-(1-{2-(4-Nitrophenyl)-1-[5-(4-nitrophenyl)-4,5-dihydro-isoxazol-3-yl]-propenyl}-1H-benzotriazol-5-yl)methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
34	H	CH ₃	NO ₂	118-120 (764)	93 اصفر	1632	770	267,337
	6-{1-[1-[5-Methyl-5-(4-nitrophenyl)-4,5-dihydro-isoxazol-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)-vinyl]-1H-benzotriazol-5-yl}methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
35	CH ₃	CH ₃	NO ₂	115-117 (778)	82 ابيض مصفر	1637	761-770	275,343
	6-{1-[1-[5-Methyl-5-(4-nitrophenyl)-4,5-dihydro-isoxazol-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)-propenyl]-1H-benzotriazol-5-yl}methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							
36	H	H	OCH ₃	119-120 (735)	62 اصفر	1636	770	270,340
	6-{1-[1-[5-(4-Methoxyphenyl)-4,5-dihydro-isoxazol-3-yl]-2-(4-nitrophenyl)-vinyl]-1H-benzotriazol-5-yl}methyl-2,3-diphenyl-quinoxaline							



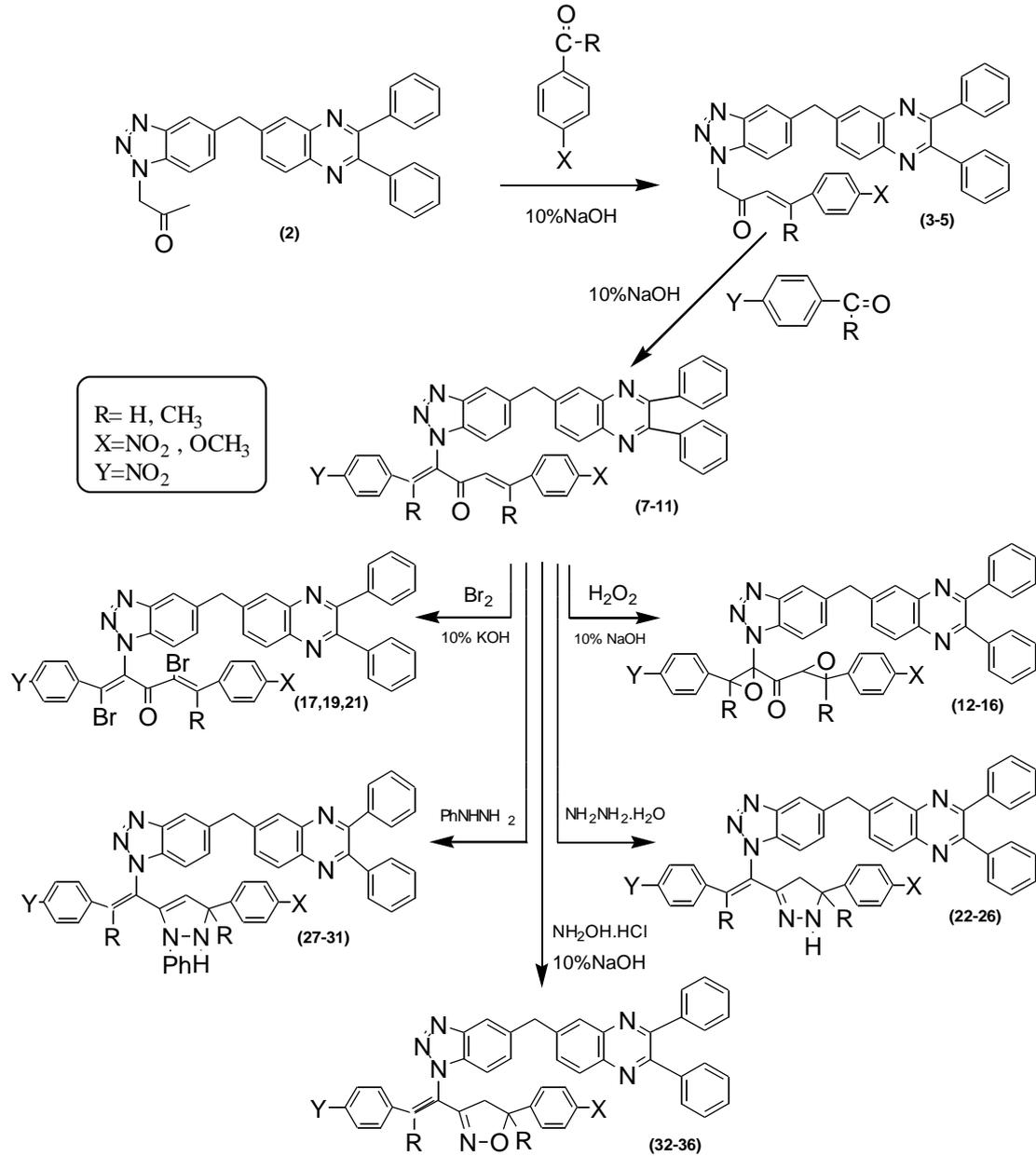
R1= 6-[(1H-Benzotriazol-5-yl)methyl]-2,3-diphenyl-quinoxaline ; R2= 4-Nitrophenyl
R3=R4= Hydrogen , Methyl ; R5= 4-Nitrophenyl , 4-Methoxyphenyl

مخطط رقم (7) :- ميكانيكية تحضير المركبات (36-32)

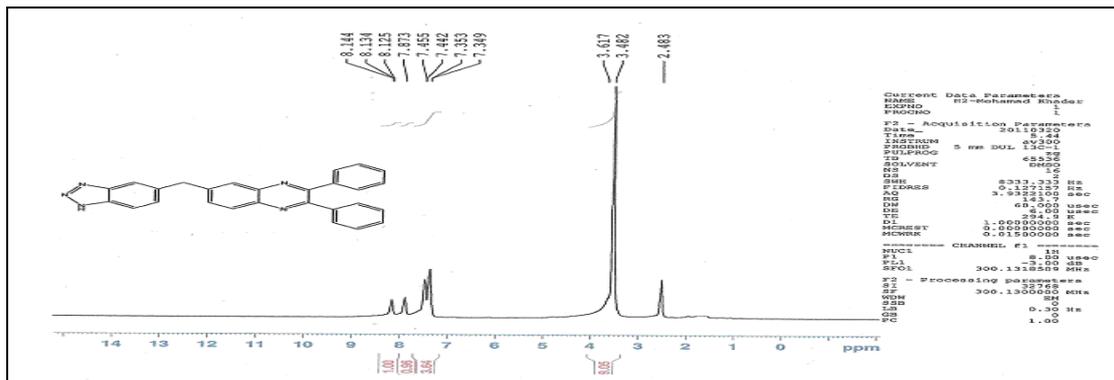
المخططات :-



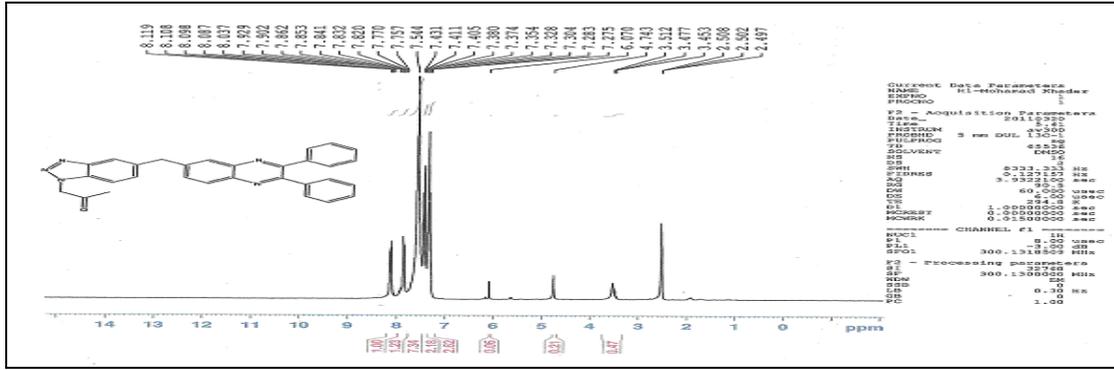
مخطط رقم (8) :- تحضير المركبات (6, 2, 1)



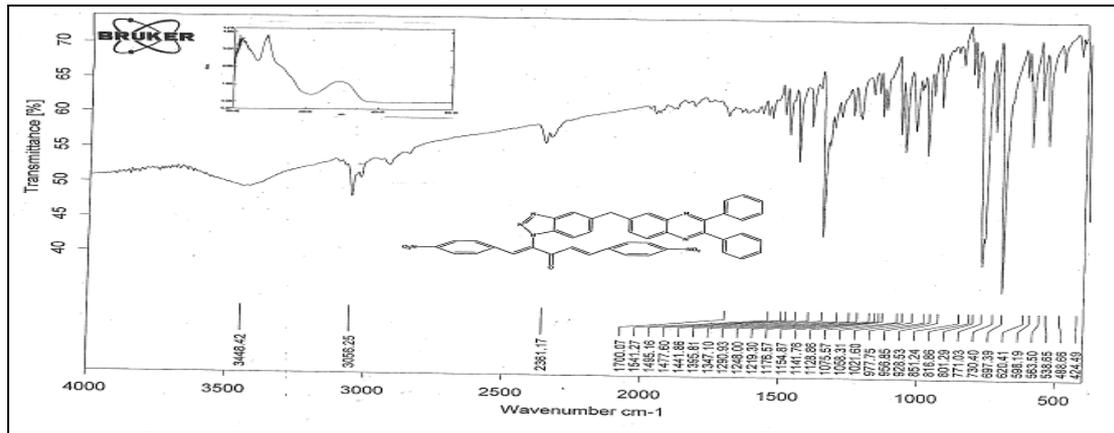
مخطط رقم (9) :- تحضير عدد من مركبات احادية الجالكون والجالكونات الثنائية ومشتقاتها



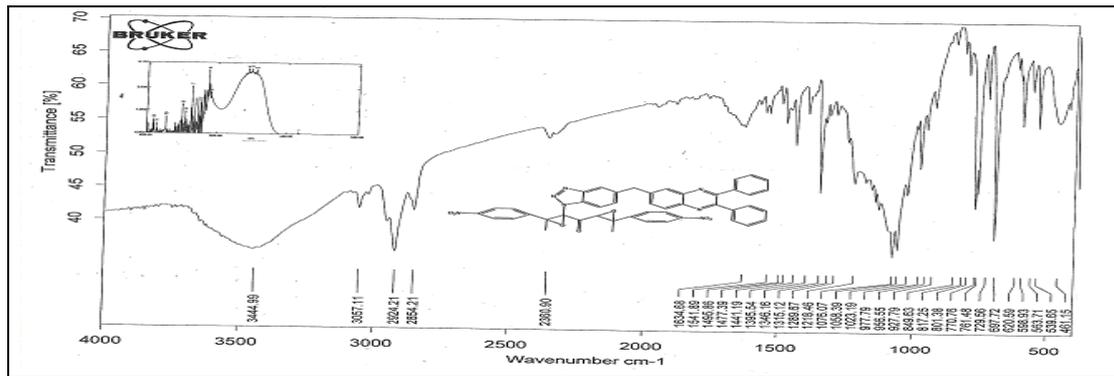
الشكل (1) :- طيف رنين النووي المغناطيسي للمركب (1)



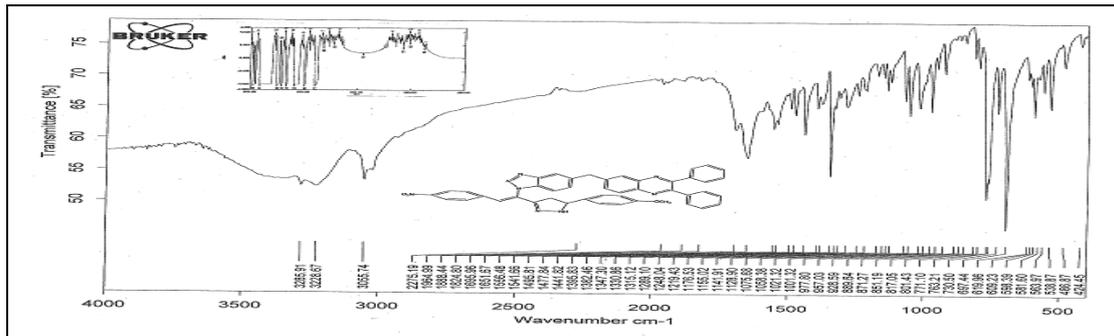
الشكل (2) :- طيف رنين النووي المغناطيسي للمركب (2)



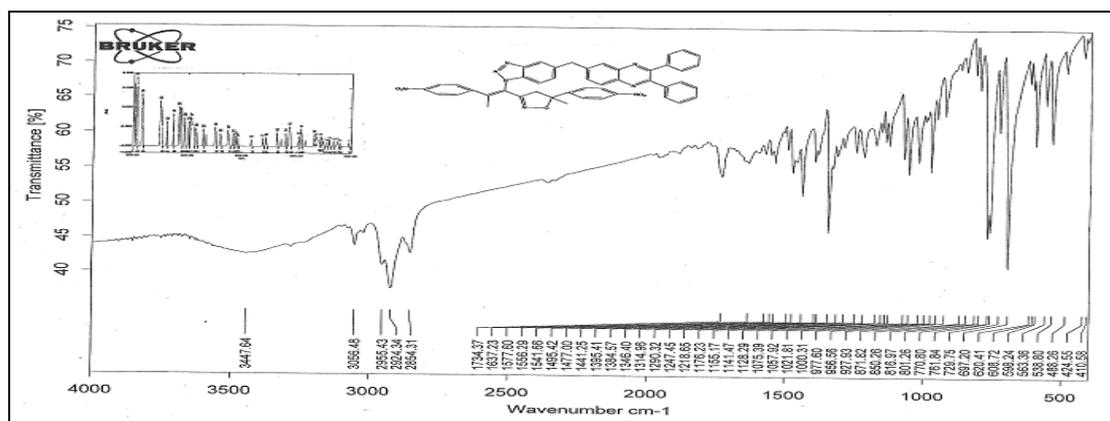
الشكل (3) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (7)



الشكل (4) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (15)



الشكل (5) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (26)



الشكل (6) :- طيف الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية للمركب (35)

الجهة الممولة للبحث ومكان عمل البحث:- قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة الموصل

المصادر

1. (a) Jaso A., Zarranz B., Aldana I. and Monge A., J. Med. Chem., 48: 2019 (2005).
(b) Carta A., Paglietti G., Nikookar M. E. R., Sanna P., Sechi L. and Zanetti S., Eur. J. Med. Chem., 37: 355 (2002).
2. Dell A., William D. H., Morris H. R., Smith G. A., Feeney J. and Roberts G. C. K., J. Am. Chem. Soc., 97: 2497(1975).
3. Bailly C., Echepare S., Gago F. and Waring M. J., Anti-cancer Drug Des., 15: 291(1999).
4. Sandeep K. and Devender S. B., Bioorg Med. Chem. Lett., 16: 6181(2006).
5. Dubey P. K., Naidu A., Vijaya S. and George V. B., Indian J. Chem., 44B: 573(2005).
6. Ganapathy S., Ramalingam P. and Babu Rao C. H., Indian J. Heterocycl Chem., 16: 283(2007).
7. Kumar N., Jain J. S., Sinha R., Garg V. K. and Bansal S. K., Scholars Research Library Journal, 1(1): 169-176(2009).
8. Dhar D. N., "The chemistry of chalcone and related compounds", John Wiley and Sons, Inc., (1981).
9. Mahajan S. K., Patil C. B. and Katti S. A., J. Pharm. Sci. and Res., 1(3): 11-22(2009).
10. Hamdani R. A. and Ayoup M. T., "Advanced Organic Chemistry". 1nd Ed. Dar Al Kuttab For Printing and Publishing. University of Mosul (1990).
11. Monroe L., Org. Chem., 2: 5(2003).
12. Kumar A., Sharma S. and Bajaj K., Indian J. Chem., 42B (8): 1979(2003).
13. Ragabasawaraj B. and Sangapure S. S., Indian J. Heterocycl Chem., 11: 31(2001).
14. Heas V., Roelof G. and Cornelis A., Europ Pat. Appl., 21: 506(1981).
15. Paget C. J. and Patent U. S., Chem. Abstract., 86: 5468(1977).
16. Pandey, Anil V. and Lokhande S. R., Indian drugs, 19: 9(1982).
17. Mehre S. C. and Zaman S. J., Indian Chem. Soc., 57: 829(1980).
18. Bendale A. R., Pelagia Research Library, 2(2): 20-24(2011).
19. Ziauddin H., Zameer M., Dhole J. A., Khan T. and Baseer M. A., Scholars Research Library, 3(1): 180-184(2011).

20. Durst H. D. and Gokel G. W., "Experimental Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, Inc., (1980).
21. Dalpozzo R., Denino A. and Intorno E., Tetrahedron, 53, 7: 2585-2590(1997).
22. Ayoup M. T., Zakaria M. and Saeed S. K., "Journal of Science Rafidain, 11(4): 36-43 (2000).
23. Cromwell N. H., Bamlurg R. E. and Bakly R. P., J. Am. Chem. Soc., 81: 4294(1959).
24. Morrison R. T. and Boyd R. N., "Organic Chemistry", 3rd ed. Allyn and Bacon, Inc. New York. (1974).
25. Azarifard D. and Ghasemnejad H., molecules, 8: 642-648(2003).
26. El-Rayyes N. R. and Bahtiti N. H., J. Heterocyclic Chem., 26: 209(1989).
27. Levai A., J. Heterocyclic Chem., 39: 1(2002).
28. Ayoup M. T., Zakaria M. and Saeed S. K., "Journal of Science Rafidain, 12(1): 53-59 (2001).
29. levai L., Arkat USA, Arkivoc, Inc., (i): 134-145(2007).
30. Joshi K. C. and Jauhar A. K., J. Indian Chem. Soc., 42: 734(1965).
31. Ahmed N. G., Saleem N. H. and Mohammed M. J., College of Education, University of Mosul, 4(2010).
32. Hamada N. M. M. and Sharshira E. M., Molecules, 16: 2304-2312(2011).
33. Sridevi C. H., Balaji K., Naidu A. and Sudhakaran R., E- Journal of Chemistry, 7(1): 234-238(2010).
34. Park V. M., "Spectrometry Absorption of Organic Particles". Directorate of the University Press of Mosul. Translation (1985).
35. Bellamy L. J., "The infrared spectra of complex molecules". Chapman and Hall Ltd. London, (1978).
36. Saini R., Chaturvedi S., Kesari A. N. and Kushwaha S., Scholars Research Library, 2(2): 297-302(2010).