

Synthesis of Some Substituted Furans and Endoperoxides Via Singlet Oxygen Reactions

Noor M. Mahdi¹ and Yassir S. M. Al-Jawaheri^{2*}

^{1,2*}Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul, Mosul, Iraq

E mail: ¹nn0071667@gmail.com ^{2*}yassir_chem71@uomosul.edu.iq

(Received August 02, 2021; Accepted October 26, 2021; Available online December 01, 2021)

DOI: [10.33899/edusj.2021.131010.1183](https://doi.org/10.33899/edusj.2021.131010.1183), © 2021, College of Education for Pure Science, University of Mosul.

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Abstract

Cinnamaldehyde was used to condense with substituted acetophenone then with acetone to form substituted 2,4- diene -1- pentanone (1- 4), after two moles of cinnamaldehyde condense with one mole of acetone to form 1, 5- diphenyl nona- 8- tetraene -5 – one (5), for these reactions, sodium hydroxide was used as a catalyst, the resulted compounds reduced by Luche (specific reduction agent use cerium chloride as a catalyst with sodium borohydride to protect double bond) reaction to form 2,4- diene-1- methoxy pentane (6-9) and -5- methoxy nona- 1,3,6,8 – tetraene – 1,9 - diyl dibenzene (10), the resulted dienes compound converted to endoperoxides (11- 15) via singlet oxygen reaction in the present of Rose Bengal as a catalyst with light in chlorinated solvent and finally by applying of Appel reaction condition these compounds converted to furans (16- 20). All mechanisms of the reaction were listed. These compounds were identified by thin layer chromatography TLC, and by their physical properties in addition, the IR spectroscopy and ¹HNMR.

Keywords: Rose Bengal catalyst, singlet oxygen, endoperoxide, furan.

تحضير عدد من معوّضات الفيوران والاندوبيروكسيدات من خلال تفاعل الاوكسجين الأحادي

نور محمد طيب¹ و ياسر شكيب محمد^{2*}

^{1,2*} قسم الكيمياء, كلية التربية للعلوم الصرفة, جامعة الموصل, الموصل, العراق

الخلاصة

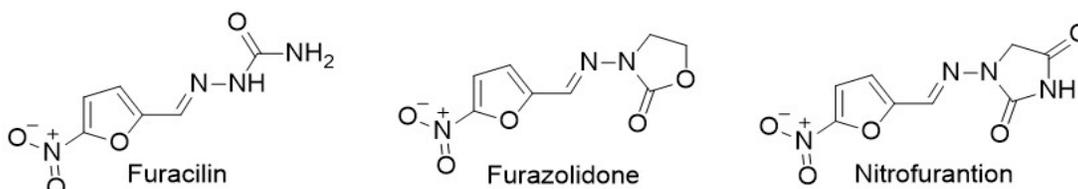
استخدم السينامالديهيد للتكاتف مع مول واحد من الاسيتو فينون ومعوّضاته بالاضافة الى الالستون لتكوين معوّضات 2,4- دايبين 1- بنتانول (1- 4), ثم استعمل مولين من السينامالديهيد مع مول واحد من الالستون لتكوين 1, 5- ثنائي فنيل نونا 8- رباعي اين – 5- اون, وفي هذا التفاعل استخدم هيدروكسيد الصوديوم كقاعدة محفزة. واختزلت مجموعة الكربونيل وتحويلها الى مجموعة ميثوكسي بواسطة اختزال لجة Luche (وهو تفاعل متخصص لاختزال مجموعة الكربونيل باستخدام كلوريد الليريم مع صوديوم رباعي هيدريد البورون) للحصول على عدد من المركبات 2 4 دايبين 1 ميثوكسي بنتان (6- 9) و 5- ميثوكسي نونان – 3, 6, 8- رباعي اين 1,9- ثنائي يل, والتي بدورها حولت الى الاندوبيروكسيدات (11-15) من خلال تفاعل الاوكسجين الاحادي بوجود صبغة الورد البنغالي مع الضوء في مذيبات مكلوره واخيرا حولت هذه المركبات الى الفيورانات المقابلة (16- 20) من خلال تطبيق ظروف تفاعل

Abel Appel. ميكانيكيات التفاعل ادرجت في البحث. شخصت المركبات المحضرة بالطرق الفيزيائية وبأستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC وبأستخدام طيف IR والرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$

الكلمات الافتتاحية: صبغة الورد البنغالي, الاوكسجين الاحادي, الاندوبيروكسايد, الفيوران.

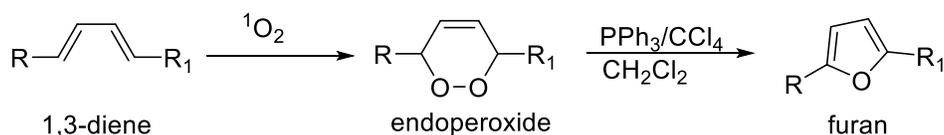
المقدمة Introduction

الفيوران يعتبر جزءاً مهماً في العديد من المكونات الصيدلانية والمركبات النشطة دوائياً ومشتقاته التي تم الحصول عليها من الفيوران المصنع مختبرياً والموجودة في الطبيعية والتي تعتبر شائعة الاستخدام ولها مجموعة واسعة من المواد الصيدلانية بسبب الأنشطة البيولوجية الشكل (1) يوضح بعض الادوية المستعملة لعلاج بعض الامراض [1]. أظهرت مشتقات الفيوران نشاطاً بيولوجياً مثيراً للاهتمام مثل مبيد الحشرات [2] ، مضاد للجراثيم [2] ، مضاد للفطريات ، مضاد للفيروسات ، مضاد للأكسدة ومضاد للالتهاب وكعقار مسكن للألام [3].



شكل رقم (1)

يمكن تحضير معوضات الفيوران بطرق عدة مثل مفاعلة مركبات 1,4- ثنائي الكيتون بوجود خامس اوكسيد الفسفور وحامض الكبريتيك وكذلك عن طريق مفاعلة ايثايل اسيتو اسيتيد بوجود اليود وغيرها [4]. احد احدث طرق تحضير الفيوران ماتم نشره عام 2017 من قبل M. Kimber وجماعته حيث استطاع تطبيق ظروف تفاعل appel reaction على مركبات الاندوبيروكسايد ليحدث سحب جزيه ماء مكونا الفيورانات المقابلة ليحضر عدد من مركبات فيورانات الاحماض الدهنية [5].



الاندوبيروكسايد يعرف ايضا ب 1, 4- epiperoxides او dioxapropellanes وهي مركبات سداسية الحلقة وانها واحدة من اهم نواتج الاضافة [2+4] للأوكسجين الاحادي على الاواصر المتعاقبة للدائين , هذه المركبات تمتلك خواص كيميائية وبيولوجية فريدة ومن اهمها مركب الارتيميزينا Artemisinin والذي يعتبر العلاج الفعال للقضاء على الملاريا [6], وكذلك وجود هذه المركبات في النباتات مثل المشروم Mushroom الذي استخلص منه مجموعة من المركبات الفعالة [7]. يستخدم تفاعل الاوكسجين الاحادي singlet oxygen مع مركبات 1,3 داين للحصول على الاندوبيروكسايد. الاوكسجين الاحادي يتم الحصول عليه من امرار غاز الاوكسجين من خلال محلول يحتوي على صبغة ملونه وبوجود الضوء المرئي ليتفاعل مع الداين ليعطي الاندوبيروكسايد وقد اكتسب هذا النوع من التفاعلات اهمية كبيرة في الآونة الأخيرة لاهميتها في الحصول على مركبات بمعوضات مختلفة لها تطبيقات حياتية واسعة [8].

الجزء العملي

الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة

-جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R)

Fourier Transform Infrared spectrophotometer model shimadzu-FTIR-8400S

Bruker Alpha FTIR, Germany, Tensor_27

- جهاز قياس درجة الانصهار (m.p.)

Electrothermal Melting Point Apparatus (Not Corrected)9300

- جهاز ال(1H-NMR)

قيست بعض العينات في إيران /جامعة طهران بجهاز 1H-NMR Varian (USA), Hz300 وبمذيب DMSO-d6

- المواد الكيميائية جميعها من إنتاج شركة (Aldrich), (Fluka), (BDH)

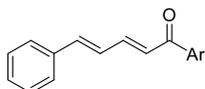
-كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC

1- تحضير معوضات (2E, 4E) 1-(اريل)-5- فينايل بنتا- 2, 4- دايين -1- اون (1- 4).

.[9-10] (2E,4E)-1-(aryl)-5-phenylpenta-2,4-diene-1-one

في دورق دائري اضيف (0.01 mol., 1.23g) من السينامالديهيد مع (0.01 mol.) من الاسيتوفينون (acetophenone) أو معوضاته مرة او مع الاسيتون مره ثانية وفي بيكر آخر يذاب هيدروكسيد الصوديوم (0.5g) مع (7.5ml) من الأيثانول ثم نضيفه الى محيط التفاعل الاول ويترك التفاعل على جهاز التحريك مدة (3) ساعات) يتم متابعة التفاعل باستخدامTLC مع مذيب مناسب) وبعد انتهاء التفاعل عودل المحلول بواسطة (HCl 10%) الى (PH = 7) بأستخدام ورقة عباد الشمس ثم يرشيع للحصول على راسب وتركه ليحف مدة (24) ساعة في درجة حرارة المختبر, تعاد بلورة الناتج باستخدام الأيثانول الساخن والماء والجدول رقم (1) يوضح الخواص الفيزيائية للنواتج.

جدول رقم (1) الخواص الفيزيائية للمركبات (4-1)



Comp.NO.	Ar	Molecular Formula	M.Wt g/mol.	m.p. °C	Yield %	Color	R _f (10% EtOAc:%90 Pet. ether)
1	<i>p</i> -CH ₃	C ₁₈ H ₁₆ O	248	80_75	96%	أصفر	0.3
2	pH	C ₁₇ H ₁₄ O	234	96-99	80%	أصفر	0.37
3	<i>p</i> -Cl	C ₁₇ H ₁₃ O Cl	268	80_75	89%	اصفر	0.34
4	CH ₃	C ₁₂ H ₁₂ O	172	106	60%	بني	0.3

2- تحضير معوضات 1, 9- ثنائي فنيل نونان 1, 3, 6, 8- رباعي اين -5- اون/ (5).

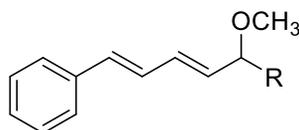
1,9-diphenylnona-1,3,6,8-tetraen-5-one-

استخدمت الطريقة السابقة في تحضير المركب (5) وباستخدام مولين من السيناملايديهايد مع مول واحد من الاسيتون ليعطي راسب اصفر درجة انصهاره 116 م وبنسبة 95% وكانت R_f تساوي 0.32 في 10% من الايثايل استيت في البتروليوم ايثر (40 الى 60 م).

3- تحضير معوضات -5- ميثوكسي بنتان - 1, 3, - دايين - 1, 5- ثنائي بنزين (10-6).[11]
5-methoxy-5-substituted-penta1,3-dienyl]benzene

في دورق دائري سعة (50ml) أضيف أحد مركبات الكيتون بمقدار (1mmol.) مع $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ بمقدار (2.8mmol., 1.06g) مع إضافة (7.5ml) من الميثانول حيث تحصل إذابة تامة عند درجة (0°C) مع التحريك لمدة (10دقائق) بعد ذلك أضيفت تدريجياً صوديوم ريباعي هيدريد البورون بمقدار (45mmol. 1.71g) بشكل دفعات وبيبؤ لمدة ربع ساعة مع التحريك, يحرك المحلول مدة ساعة (نستخدم TLC لمتابعة التفاعل) ثم يحمض التفاعل بواسطة (10% HCl) الى أن تصل ح (pH=1) باستخدام ورق عباد الشمس لضبط pH, المحلول الناتج يستخلص بالايثر ثم تترك الطبقة العضوية الناتجة لمدة 24 ساعة في ظروف درجة حرارة المختبر (25 درجة مئوية) تعاد البلورة بواسطة الأيثانول الساخن والماء جدول رقم (2) يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات الناتجة.

جدول (2) الخواص الفيزيائية للمركبات (6- 10)



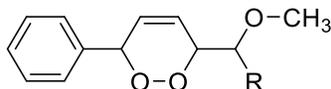
Com p.NO	R	Molecular Formula	M.Wt g/mol.	M.p. (°C)	Color	Yield %	R_f /10%ether: 90%hexane
6	<i>p</i> -PhCH ₃	C ₁₉ H ₂₀ O	264	145	أصفر فاتح	74	0.68
7	Ph	C ₁₈ H ₁₈ O	250	150	أصفر	66	0.68
8	<i>p</i> -PhCl	C ₁₈ H ₁₇ ClO	284	68	أصفر غامق	56	0.63
9	CH ₃	C ₁₃ H ₁₆ O	188	109	أصفر	60	0.6
10		C ₂₂ H ₂₂ O	302	154	أصفر فاتح جدا	70	0.68

4-تحضير معوضات ميثايل (فينايل) (6- فينايل - 3, 6- ثنائي هايدرو -1, 2- دايوكسين) (4-substution) (methoxy) methy]-6-phenyl-3,6-dihydro-1,2-dioxin .[12]

في دورق دائري سعة (250 ml) تم وضع (0.014mol.) من الداين الناتج بعد عملية الأختزال مع (35 mg) من صبغة Rose Bengal كمحفز ضوئي في (80ml) من (CH₂Cl₂) كمذيب ثم وضعها على جهاز التحريك لمدة عشر دقائق بواسطة محرك مغناطيسي. ثم ينقل الى الجهاز المخصص للتفاعل ويعرض لأشعة الضوء المرئي (بروجكتر 300 واط دايوود) مع فتح صنبور الغاز للسماح بالتدفق بانتظام واعتدال (نحرص على ان تكون حجم الفقاعات صغيرة) ومدة لا تقل عن (17) ساعة متواصلة وفي درجة حرارة الغرفة. يراقب سير التفاعل باستخدام كروماتوكرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) بعد انتهاء التفاعل يبخر المذيب باستخدام الضغط

المخلخل Rotary evaporator. تتقى المادة الناتجة في عمود الكروماتوكرافيا من خلال امرارها من طبقة 2 سم من السيلكا جل (silica gel) باستخدام (10% إيثايل إيسيتيت: 90% هكسان) كمذيب لدفع الناتج. جدول رقم (3) يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات الناتجة.

جدول رقم (3) يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات (11 - 15)

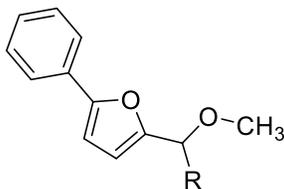


Comp.NO.	R	Molecular Formula	M.Wt g/mol.	M.p	Color	R _f / 10%EtOAc: 90%Hexane
11	<i>p</i> -PhCH ₃	C ₁₉ H ₂₀ O ₃	296	120	وردي فاتح	0.4
12	Ph	C ₁₈ H ₁₈ O ₃	282	155	احمر	0.38
13	<i>p</i> -PhCl	C ₁₈ H ₁₇ ClO ₃	316	170	وردي	0.35
14	CH ₃	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	220	140	وردي	0.46
15		C ₂₁ H ₁₈ O ₅	350	210	وردي	0.32

5- تحضير معوضات الفيوران (فينايل 5 – فينايل فيوران – 2- يل) ميثوكسي ميثايل (16- 20) [5].
-2 (methoxy(sustituted)methyl)-5-phenylfuran

في دورق دائري سعة (25مل) نضع (0.27 mmol . 0.26 ml) من رابع كلوريد الكربون الجاف CCl₄ مع 1مل من ثنائي كلوريد الكربون الجاف CH₂Cl₂ يبرد المحلول الى (0°C) ثم يضاف (0.073g, 0.27mmol) PPh₃ ويحرك المحلول الناتج لمدة ربع ساعة بواسطة المحرك المغناطيسي مع غلق فتحة الدورق. في دورق ثاني يذاب (0.22 mmol) من الأندوبيروكسايد في 1مل من ثنائي كلوريد الكربون ثم يضاف للمزيج الاول بالتدريج . ثم يترك المحلول الناتج لترتفع درجة حرارته الى درجة حرارة المختبر ثم يحرك المحلول الناتج مدة (24ساعة) (يتم متابعة التفاعل باستخدام TLC مع مذيب مناسب) لمراقبة إنتهاء التفاعل. يبخر المذيب الناتج تحت الضغط المخلخل للحصول على مادة زيتية ذات لون أخضر فاتح, ينقى الناتج بواسطة عمود الكروماتوكرافيا بأمرار الناتج بطبقة من السليكا جل باستخدام محلول مكون من 80% من الهكسان مع 20% من الايثر. جدول رقم (4) يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات الناتجة.

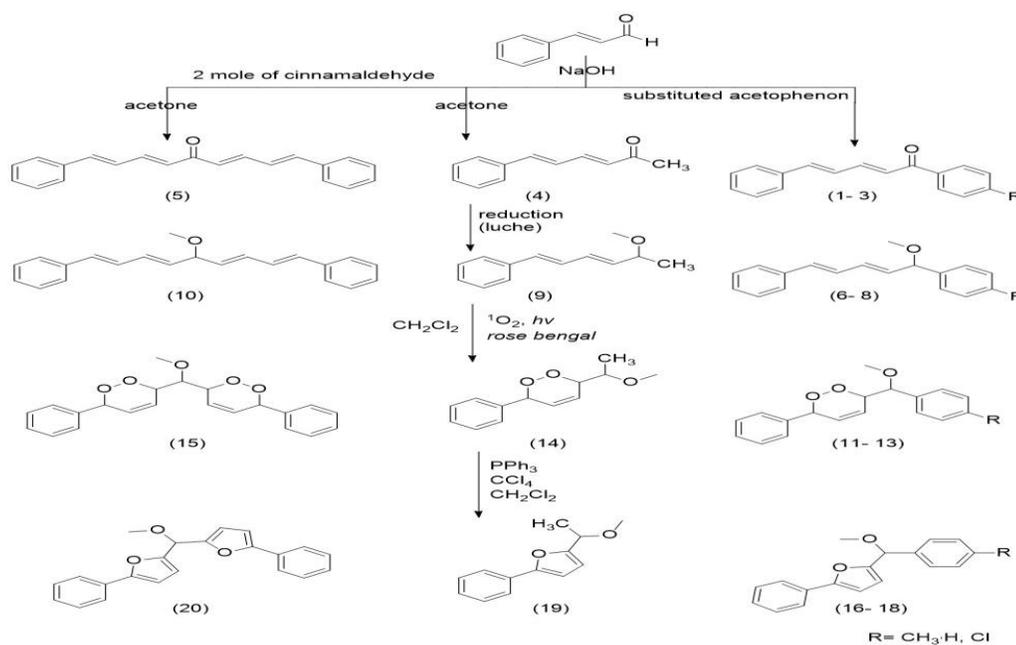
جدول رقم (4) يوضح الخواص الفيزيائية للمركبات (16 - 20)



Comp.NO.	R	Molecular Formula	M.W g/mol.	M.p °C	Color	R _f / Ether20% :Hexane80%
16	<i>p</i> -PhCH ₃	C ₁₉ H ₁₈ O ₂	278	97	أحمر	0.3
17	Ph	C ₁₈ H ₁₆ O ₂	264	45	برتقالي	0.3
18	<i>p</i> -PhCl	C ₁₈ H ₁₅ ClO ₂	299	69	أحمر	0.38
19	CH ₃	C ₁₃ H ₁₄ O ₂	202	88	وردي	0.46
20		C ₂₂ H ₁₈ O ₃	330	74	بني	0.38

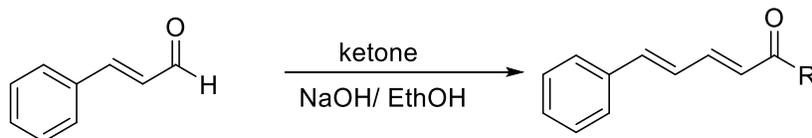
النتائج والمناقشة

في هذا البحث استخدم السينامالديهيد كمنارة لتحضير عدد من الاندوبيروكسيدات بواسطة تفاعل الاوكسجين الاحادي ومن ثم تحويلها الى الفيورانات المقابلة كما في المخطط التالي (1)



مخطط رقم (1)

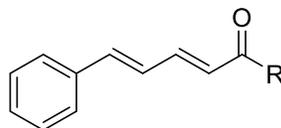
استخدم السينامالديهيد للتكاثر مع مول واحد من الكيتونات الاروماتية مثل الأستيو فينون ومعوذاته وهكذا تم استخدام الاسيتون مرتين, الاولى استخدم مول من الاسيتون مع مول من السيناملديهيد, والثانية مول من الاسيتون مع مولين من السيناملديهيد لتكوين معوضات 2,4-دايين -1- بنتانول وتم مراقبة التفاعل بواسطة TLC وظهر قيم R_f جديدة (حوالي 0.3) تختلف عن المتفاعلات الى حين انتهاء التفاعل باختفاء المواد المتفاعلة كما في المعادلة التالية ومخطط رقم (1):



ميزت المركبات (1- 3) بواسطة قياس درجة الأنصهار كما هو مبين في الجدول رقم (1) وشخصت المركبات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) فقد أظهرت حزم مط تعود لمجموعة الكاربونيل بازاحة تتراوح بين 1650 الى 1677 ويعود سبب انخفاضها عن المعدل الطبيعي الى وجود مجموعتين من الاواصر المتعاقبة. والجدول أدناه يوضح الخواص الطيفية للمركبات المحضرة. بالنسبة للمركبات (4- 5) حضرت باستخدام الطريقة السابقة الذكر في وباستخدام الاسيتون مع مول واحد من السيناملديهيد مره (4) ومره اخرى مع مولين من السيناملديهيد(5).

شخصت المركبات المحضرة بالطرق الفيزيائية السابقة الذكر بالاضافة الى طيف الاشعة تحت الحمراء اعطت ازاحات منخفضة لمجاميع الكاربونيل 1652 و 1649 سم⁻¹ بسبب وجود الاواصر المتعاقبة كذلك حزم العائدة لاواصر المزدوجة حيث تراوحت بين 1571 الى 1602 سم⁻¹. الجدول التالي يوضح الخواص الطيفية [13- 14].

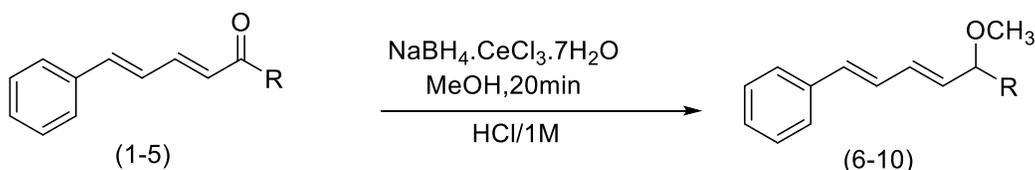
جدول(5) الخواص الطيفية (IR) (1-5).



Comp.No.	R	C-H Ar.	C-H Aliph.	C=O	C=C	other
1	<i>p</i> -PhCH ₃	3024	2910	1650	1604,1575	
2	Ph	3066	-	1652	1597, 1579	
3	<i>p</i> -PhCl	3055	-	1677	1650, 1587	C-Cl 1050
4	-CH ₃	3026	2925	1652	1595, 1571	
5		3022	-	1649	1602, 1568	

يدعى التفاعل اعلاه بتفاعل تكاثف ألدول وهو أحد أهم الطرق الاصطناعية التي تعطي جزيئات كبيرة من خلال تكوين روابط كربون-كربون. تتضمن الخطوة الأولى مهاجمة ايون الهيدروكسيل لبروتون في موقع ألفا لمجموعة الكربونيل. وبسبب استقرار الرنين للقاعدة المترافقة (enolate) يعتبر هيدروجين حامضية عدد ألفا هو المفضل للهجوم النيكلوفيلي ، وفي الخطوة الثانية يهاجم الايون مجموعة كربونيل الالديهيد. عند تصميم تكثيف ألدول المتقاطع ، يكون عدد النواتج الممكنة محدودًا باختيار مركب واحد لا يحتوي على هيدروجين ألفا الحمضي ؛ لذلك ، فإن أحد مركبي الكربونيل لن يشكل enolate (ألديهيد) ولكنه سيتفاعل مع أيونات enolate التي يتم إنشاؤها من مركب الكربونيل (الكيتون) الآخر، يخضع تفاعل ألدول لتفاعل حامض قاعدة مع الهيدروجين ألفا الحمضي المتبقي ، يليه فقدان OH- كمجموعة مغادرة ، والذي يعطي مركب كربونيل غير مشبع .

تم اختزال مجموعة الكربونيل وتحويلها الى ميثوكسي بواسطة أختزال Luche وهو اختزال متخصص يستهدف مجموعة الكربونيل دون غيرها (الاصرة المزوجة) للحصول على عدد من مركبات 4,2-دايين 1-ميثوكسي بنتان تم مراقبة التفاعل بواسطة TLC وظهور قيم R_f جديدة تختلف عن المتفاعلات الى حين انتهاء التفاعل تم تشخيص المركبات بواسطة قياس درجة الأنصهار كما هو مبين في الجدول رقم (6_7) بالإضافة الى استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) فقد أظهرت حزم الطيف خلوها من مجاميع الكربونيل وظهور مجاميع الميثوكسي اما المجاميع الاخرى فقد حصل لها تغيير طفيف في مقدار الإزاحة, الجدول أدناه يوضح الخواص الطيفية للمركبات المحضرة



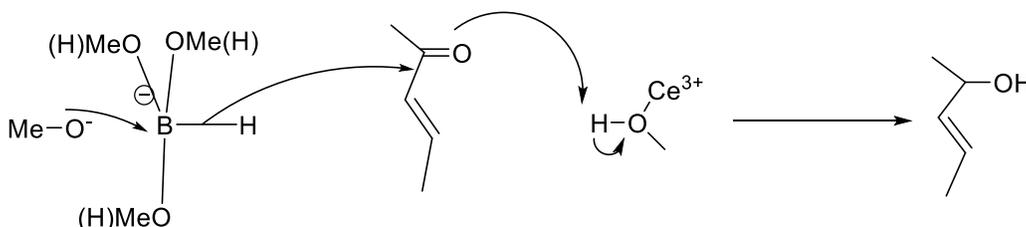
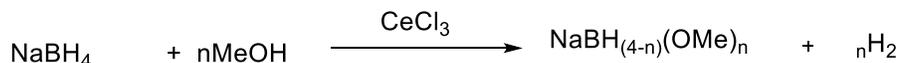
جدول (6) الخواص الفيزيائية للمركبات (6-10)

Comp.No.	R	C-H Ar.	C-H Aliph.	C = C	C = C aromatic	C-O Asy.	other
6	<i>p</i> -PhCH ₃	3074	2931	1620	1480	1175	
7	Ph	3137	2960	1660	1438	1105	
8	<i>p</i> -PhCl	3052	2918	1640	1488	1127	C-Cl/ 793
9	CH ₃	3052	3024	1617,	1491	1191	
10		3195	3010	1638,	1456	1189	

الميكانيكة المقترحة لتفاعل الاختزال (luche Reduction) باستخدام صوديوم ريباعي هيدريد البورون مع العامل المساعد CeCl₃ والذي يعمل على توجيه الاختزال الى مجموعه الكربونيل بدلا من الاصرة المزوجة المتعاقبة. يعتقد ان للعامل المساعد دورين مهمين في هذه الميكانيكية؛ الاول: هو تسهيل تكوين معقد الميثوكسي بروهايدرايد methoxybrohydride والثاني: هو زيادة الكتروليفية

ذرة كربون مجموعة الكاربونيل عن طريق التناقص مع ذرة أوكسجين المذيب الذي يعمل على زيادة حامضية وسط التفاعل الذي بدوره يعمل على تنشيط كاربون الكاربونيل.

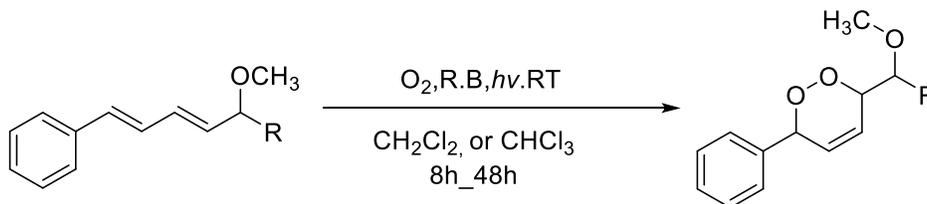
يعتمد نوع مجموعة الايثر على نوع الكحول المستخدم في التفاعل, شكل (2) يوضح تفاصيل هذه الميكانيكية [15].



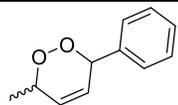
شكل (2) ميكانيكية اختزال مجموعة الكاربونيل غير المشبعة

تم تحويل مركبات (5-methoxypenta-1,3-diene(6-10) الى الأندوبيروكساييد من خلال تفاعل الأوكسجين الأحادي بوجود صبغة الروز البنغالي (rose Bengal(R.B) وأستخدم ثنائي كلورو ميثان مرة و بعض المرات الكلوروفورم كمذيب بالاضافة الى تسليط سيل من فقاعات الاوكسجين خلال المذيب وبوجود الضوء المرئي, ان تفاعل الاوكسجين الاحادي Singlet Oxygen يعتبر من التفاعلات النظيفة كونه يحدث في الطبيعه بشكل واسع في كلوروفيل النبات وكذلك يتميز بقله او انعدام النواتج الثانوية وسهولة تنقية النواتج وان التفاعل يحدث في ظروف متعادلة وبالإضافة الى امكانية استعمال الهواء الجوي كمصدر للاوكسجين [16]. تم مراقبة التفاعل بواسطة TLC وظهور قيم R_f جديدة (0.46 -0.32) تختلف عن المتفاعلات الى حين انتهاء التفاعل, شخضت المركبات بواسطة قياس درجة الأنصهار حيث اعطت درجات تختلف عن مثيلاتها في الخطوة السابقة وكذلك بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كما مبين في الجدول رقم(22) فقد أظهرت حزم تعود لمط C-H اروماتي تراوحت بين 3051 الى 3101 سم⁻¹ وكذلك حزم C-H الليفاتي تراوحت بين 2923 الى 3023 سم⁻¹ وحزم C-O تراوحت بين 1103 و 1166 بالاضافة الى الحزم المميزة العائدة الى O-O والتي تراوحت بين 805 الى 865 سم⁻¹ [13- 14].

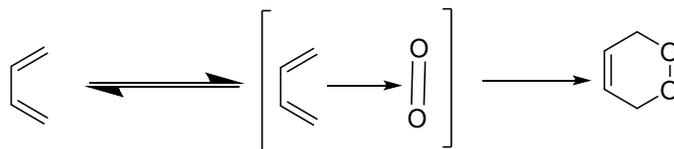
الجدول أدناه يوضح الخواص الطيفية للمركبات المحضرة



جدول (7) الخواص الطيفية للمركبات (11 - 15)

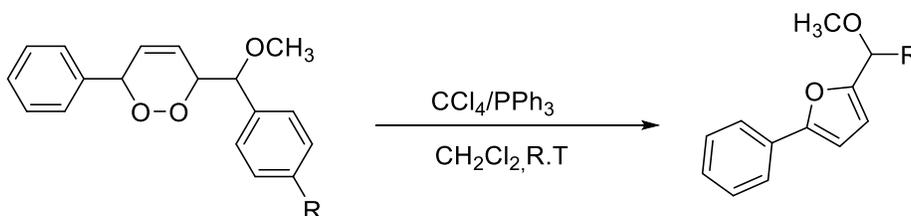
Comp. No.	R	C-H Ar.	C-H Aliph.	C = C	C = C aromatic	C-O Asy.	O-O
11	<i>p</i> -PhCH ₃	3053	2923	1623	1440	1112	811
12	Ph	3105	2925	1625	1438	1118	805
13	<i>p</i> -PhCl	3100	3029	1658	1465	1166	823
14	-CH ₃	3101	2933	1660	1460	1184	808
15		3159	2925	1625	1460	1103	865

ان ميكانيكية تفاعل تكوين الاندوبيروكسايدين تتبع الاضافة [2+ 4] وهي تتبع ميكانيكية ديلزألدر كما في الشكل (4) حيث يكون التفاعل في حالة توازن مع المركب الوسيطى إذ أضيفت جزيئة الأوكسجين من الجهة المقابلة لأواصر باي لتتكون حلقة سداسية كون الاضافة تكون لذرتي الاوكسجين على 3,1_ diene (اربع ذرات كاربون) ليكون الناتج حلقة سداسية . هذه المركبات تمتلك خواص كيميائية جيدة كونها مركبات فعالة يمكنها التفاعل بسهولة لاعطاء عدد كبير من المركبات الطبيعية وغير الطبيعية المهمة بيولوجيا [17].

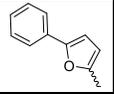


شكل (4) ميكانيكية الاضافة [2+ 4]

تم تحويل الاندوبيروكسيدات الى الفيورانات المقابلة بتطبيق ظروف تفاعل ابل (Appel). تفاعل ابل يستخدم لتحويل الكحولات الى هاليدات الالكيل المقابلة، وفي عام 2017 تمكن الباحث M. Kimber نجح في تطبيق ظروف التفاعل على الاندوبيروكسيدات لتعاني من فقدان جزيئة ماء لتتحول الى الفيوران [5]. شخصت المركبات المحضرة بواسطة ال TLC لاثبات ان التفاعل اعطى ناتج جديد يختلف عن المواد المتفاعلة وظهور قيم Rf جديدة (0.3 - 0.46) بالاضافة الى ان النواتج تمتلك درجات انصهار تختلف عن المركبات السابقة. كما شخصت النواتج بواسطة طيف ال IR حيث اعطت حزم متوسطه تعود لمط C-H اروماتي تتراوح بين (3150 الى 3028 سم⁻¹) و حزم C-H اليفاتي تتراوح بين 2916 الى 3062 سم⁻¹ بالاضافة الى حزم هيكلية تعود لحلقتي الفيوران والبنزين كما في جدول (8).



جدول رقم (8) الخواص الطيفية للمركبات (16 - 20)

Comp.No.	R	C-H Ar.	C-H Aliph.	C = C	C-O	other
16	<i>p</i> -PhCH ₃	3028	2958	1676, 1514	1118	
17	Ph	3105	3062	1625, 1595	1188	
18	<i>p</i> -PhCl	3087	2985	1630, 1593	1182	C- Cl/ 723
19	-CH ₃	3101	2950	1627, 1598	1164	
20		3150	2927	1625, 1598	1118	

كما شخصت النواتج بواسطة طيف ال ¹H NMR للمركبات النهائية وقد اظهرت ألتنتائج ان جميع المركبات اعطت حزميتين ثنائيه كل منهما تعود الى احد بروتوني حلقة الفيوران عند المدى 6.51-7.35 ppm ولكون حلقة الفيوران المعوضة عند الموقع 2 و5 تمتلك بروتونين على ذرتي كاربون متجاورتين وهو ما يثبت وجود الحلقة بالرغم من التداخل مع حلقة البنزين وكما يلي:

Compound 16 : ¹H NMR (ppm DMSO-d₆) δ 7.6- 7.55(m, 9H), 7.26(d ,1H), 6.99(d , 1H), 6.09(s, 1H), 3.35 (s, 3H), 2.32 (s,3H).

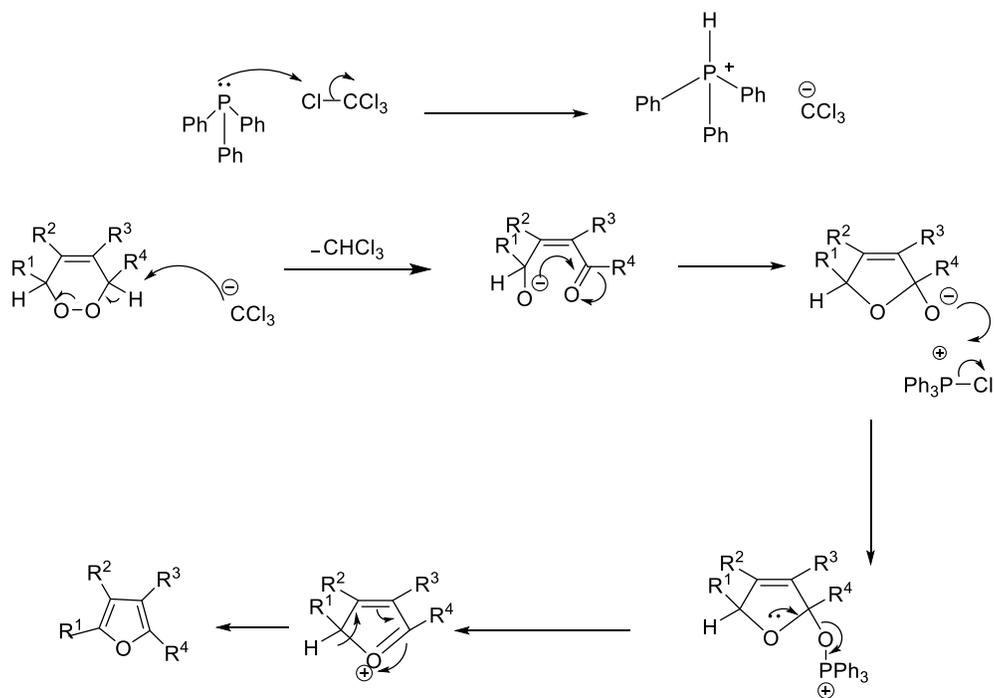
Compound 17: ¹H NMR (ppm DMSO-d₆)δ 7.66- 7.55 (m, 10H), 7.15(d,1H), 7.00(d, 1H), 6.09(S, 1H), 3.43 (s,3H).

Compound 18: ¹H NMR (ppm DMSO-d₆)δ 7.66- 7.55 (m, 9H), 7.13 (d, 1H), 6.98(d, 1H), 6.09(s, 1H), 3.43 (s, 3H).

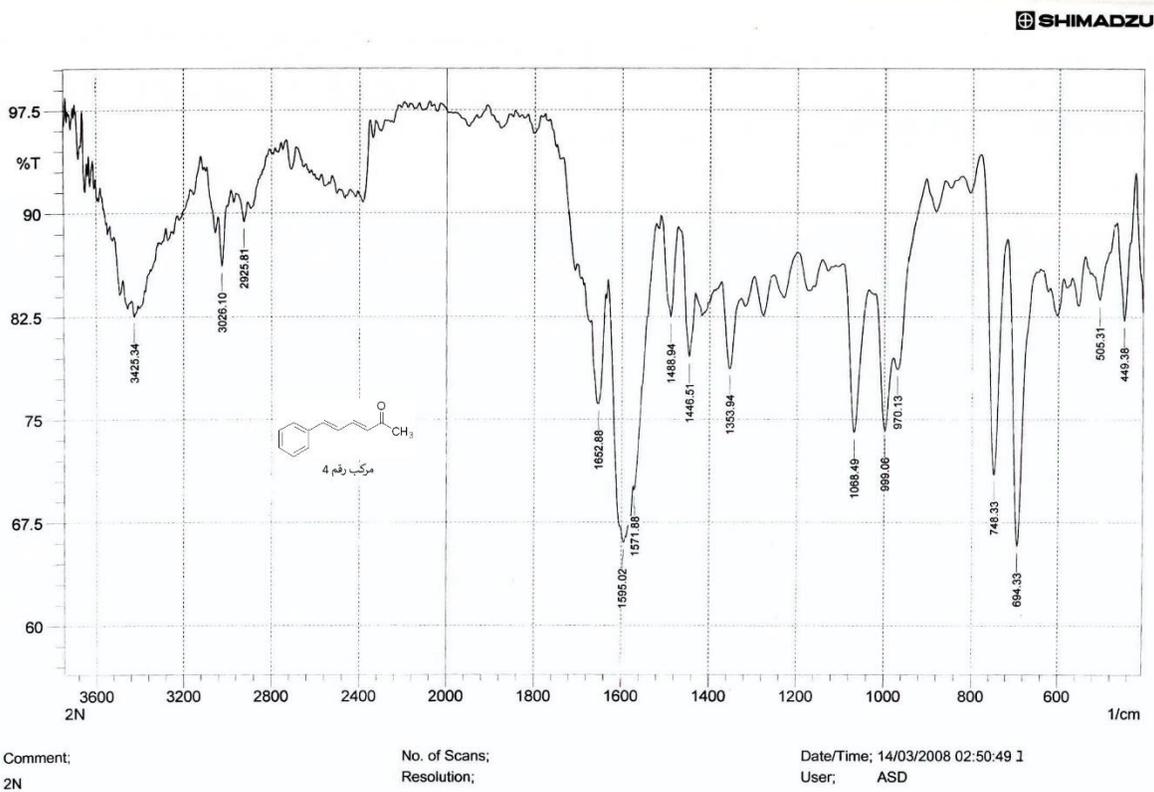
Compound 19: (ppm; DMSO-d₆) δ 7.64- 7.42 (m, 5H), 7.12(d, 1H), 6,63(d, 1H), 4.92 (s, 1H), 1.57(s, 3H).

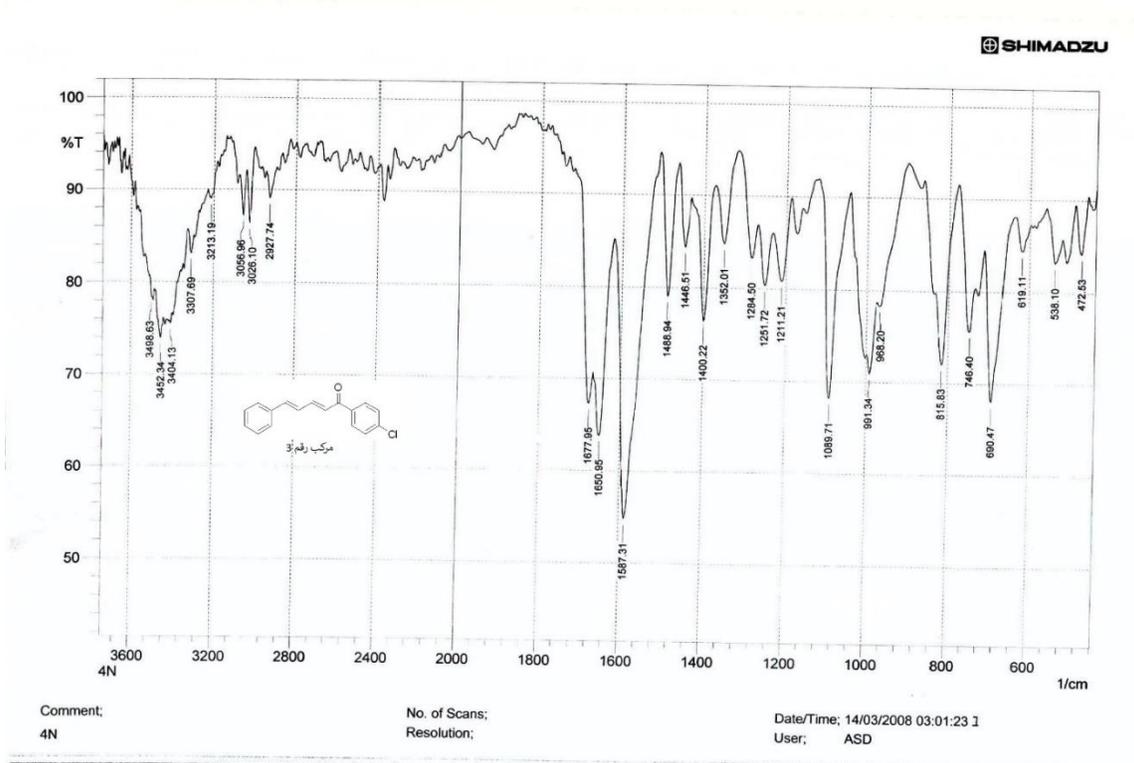
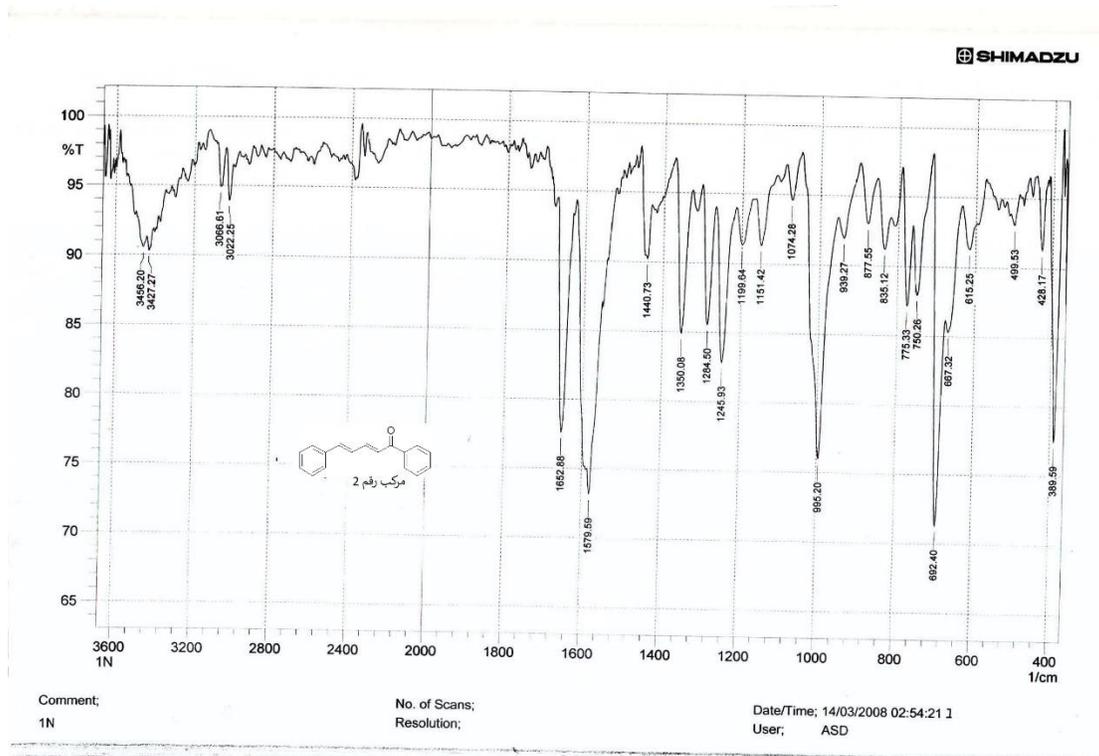
Compound 20: ¹H NMR (ppm; DMSO d₆) δ 7.82- 7.40 (m, 10H), 7.43(d, 1H), 7.35(d, 1H), 7.25 (d ,1H), 6.63 (d , 1H), 6.15 (s , 1H), 3.51(s , 3H).

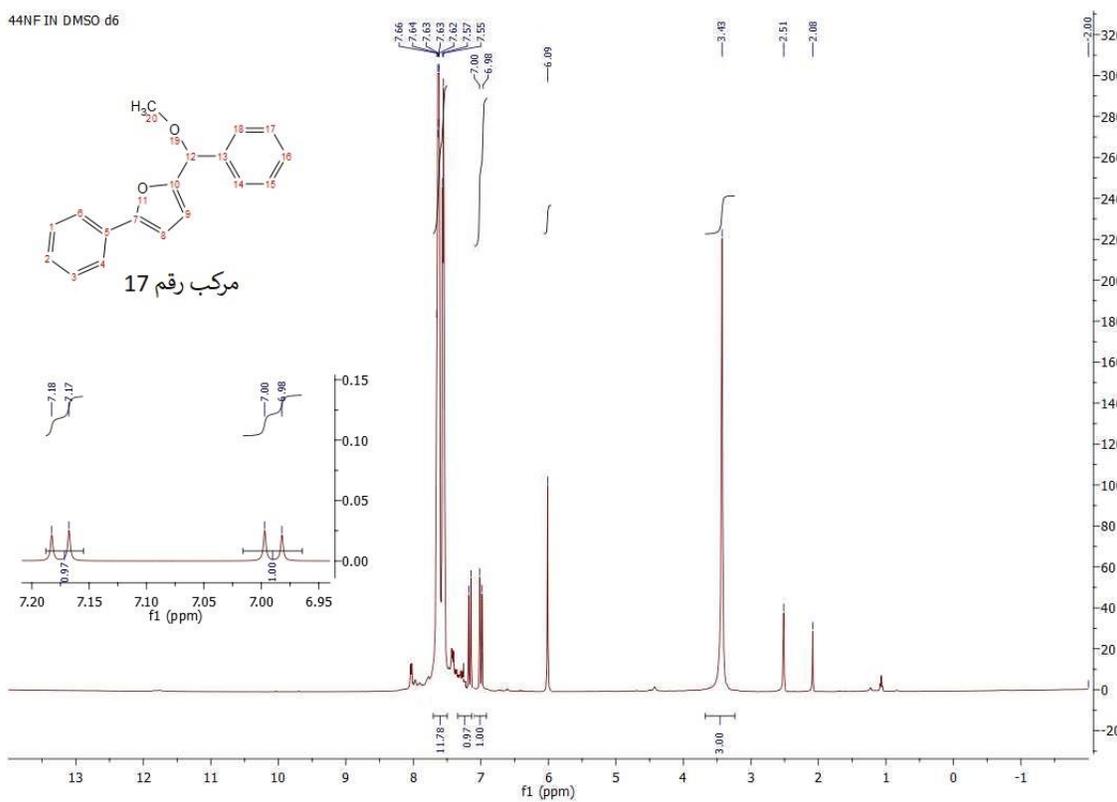
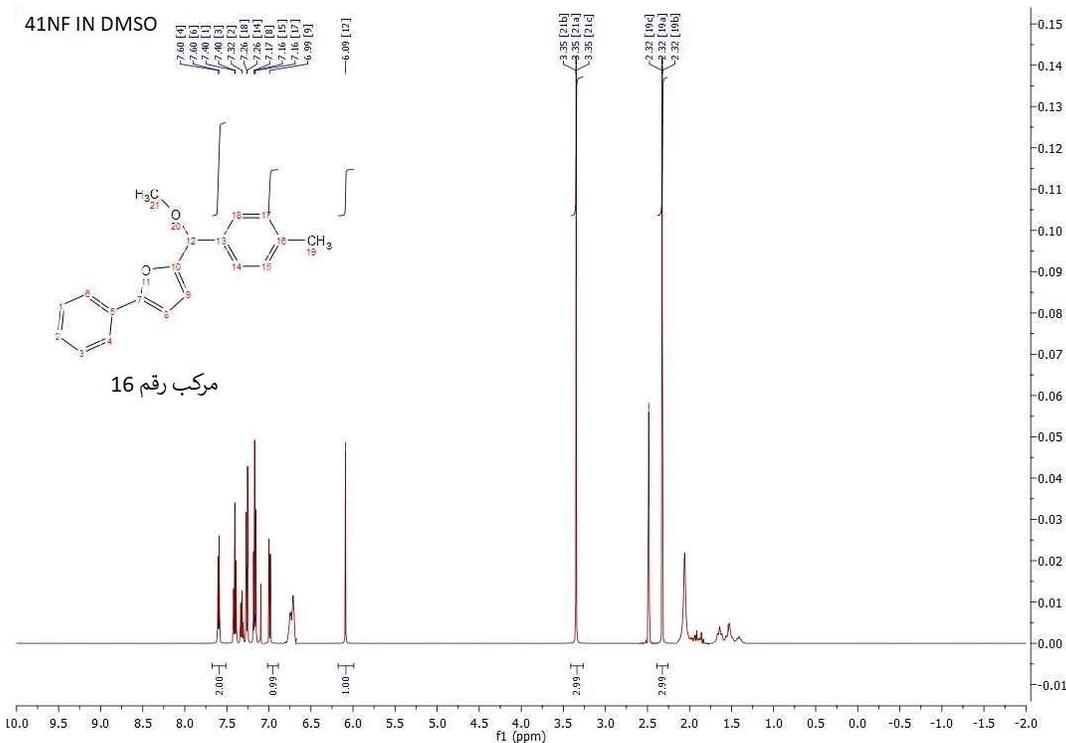
تضمنت الميكانيكية المقترحة من قبل الباحث المقترحة ان يهاجم المزدوج الالكتروني في ثلاثي فنييل فوسفين ذرة كلور في رباعي كلوريد الكاربون لينتج انيون ثلاثي كلوريد الكاربون الذي ينتزع بروتون من الاندوبيروكسايد ليبدأ عملية سحب جزيئة الماء كا موضح المخطط (5) ادناه [5].

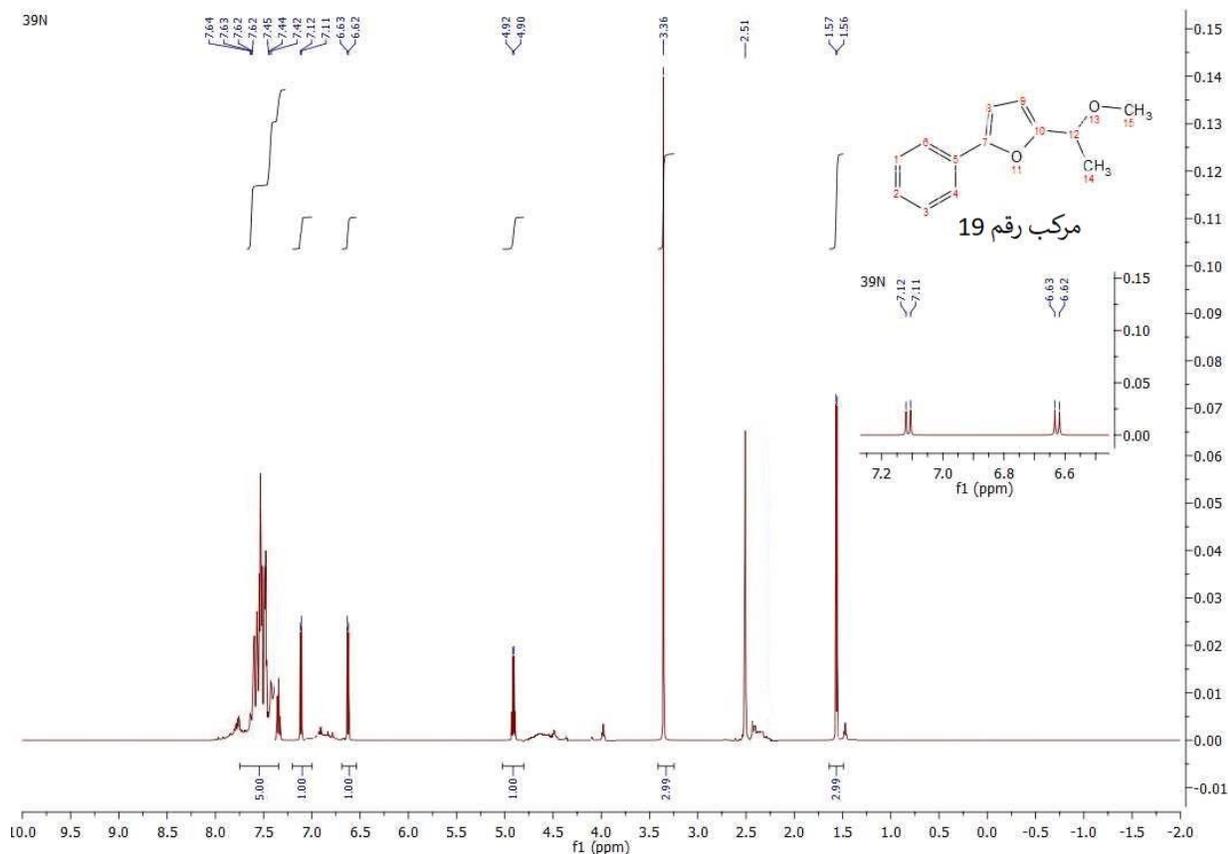


شكل (5) يوضح ميكانيكية تحويل الاندو بيروكساييد الى الفيوران









الشكر والتقدير

نتقدم بالشكر والتقدير الى كلية التربية للعلوم الصرفة /جامعة الموصل لالتاحتها لنا فرصة للعمل في مختبرات بحوث الكيمياء العضوية وتذليل الصعاب التي تواجه البحث

المصادر :

- 1- G. Lipan; Martindale — the Extra Pharmacopoeia' (30th ed), edited by J. E. F. Reynolds, 1993, p 221-226.
- 2- Lopz F, Jett M, Mchowski JM, Nitzn D and Yang C, Synthesis, and biological evaluation of Keterolc analogs. *Heterocycles*, 2002, 56, 91-97.
- 3- Meotti FC, Silv DO, Sntos ARS, Zeni G, Rocha JBT and Nogueira CW, Thiophenes and furans derivatives: a new class of potential pharmacological agents. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2003, 37, 37-44.
- 4- Wsley J. Moran and Armtxa Rodríguez; Metal-catalyzed Furan Synthesis. A Review; *Organic Preparations and Procedures International*, 2012, Volume 44, Issue 2, 103-130.
- 5- Robert J. Lee,^a Martn R. Lndley,^b Gareth J. Pritchard^a and Marc C. Kimber*^a; A biosynthetically inspired route to substituted furans using the Appel reaction: total synthesis of the furan fatty acid F5; *r, Chem. Commun.*, 2017, DOI: 10.1039/C7CC03229C.
- 6- Dong, Z.; Liu, J.; Wang, F. and Liu, J. Two Novel Norssquiterpene Peroxides from Basidiomycete *Stccherinum Ochaceum*. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 3152-3153.
- 7- Rudrpal, M.; Cheta, D. Endoperoxide Antimalarials: Development, Structural Diversity and Pharmacodynamic Aspects with Reference to 1,2,4-Trioxane-Based Structural Scaffold. *Drug Des. Devel. Ther.* 2016, 10, 3575-3590.

- 8- Ghogare, A. A., & Greer, A. Using singlet oxygen to synthesize natural products and drugs. *Chemical Reviews*, (2016), 116(17), 9994-10034.
- 9- Gao-Fei Pan, Xng-Long Zhang, Xue-Qing Zhu, Rui-Li Guo, and Yong-Qiang Wang; Synthesis of (E,E)-Dienones and (E,E)-Dienals via Palladium-Catalyzed g,d-Dehydrogenation of Enones and Enals; *iScience* 20, 2019, 229–236.
- 10- Nicoletta Desderi, Rossella Fioravanti, Luca Proietti Monaco, Mariangela Biava, Matilde Yáñez, Francesco Ortuso, Stefano Alcro; 1,5-Diphenylpenta-2,4-dien-1-ones as potent and selective monoamine oxidase-B inhibitors; *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 59, 91-100.
- 11- Philipp Fruhmann, Christian Hametner, Hannes Mikula, Gerhard Adam, Rudolf Krska and Johannes Fröhlich; Stereoselective Luche Reduction of Deoxynivalenol and Three of Its Acetylated Derivatives at C8; *Toxins* 2014, 6, ISSN 2072-6651.
- 12- Salamci, E. A Concise and Stereospecific Synthesis of Some Cyclitols Containing Eight Membered Rings: Cyclooctane-1,2,3,4-Tetraoles. *Tetrahedron* 2010, 66 (23), 4010–4015.
- 13- Robert M. Silverstein, Francis X. Webster and David J. Kiemle; *Spectrometric Identification Of Organic Compounds*; State University of New York, 2005, p 91, John Wiley & Sons, Inc.
- 14- Erno Prtsch, Philippe Buhlmann and Martin Badertscher; *Structure Determination of Organic Compounds, Fourth, Revised and Enlarged Edition*, 2009, p 291, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 15- Gemal, A. L., Luche, J. L. Lanthanoids in organic synthesis. Reduction of α -enones by sodium borohydride in the presence of lanthanoid chlorides: synthetic and mechanistic aspects. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 5454-5459.
- 16- Alxis J. Eugene and Marcelo I. Guzman; Production of Singlet Oxygen ($^1\text{O}_2$) during the Photochemistry of Aqueous Pyruvic Acid: The Effects of pH and Photon Flux under Steady-State $\text{O}_2(\text{aq})$ Concentration; *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 21, 12425–12432.
- 17- Eske, A.; Goldfus, B.; Griesbek, A. G.; De Kiff, A.; Kleczka, M.; Leven, M.; Neudörfl, J. M.; Vollmer, M. Ene-Diene Transmissive Cycloaddition Reactions with Singlet Oxygen: The Vinylogous Gem Effect and Its Use for Polyoxyfunctionalization of Dienes. *J. Org. Chem.* 2014, 79 (4), 1818–1829.