الاصطناع والبنية الفراغية لمركبات 5- (5-R-2- فورفوريليدن) – حمض الباربيتوريك

عبدو عبد الوهاب

قسم الكيمياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق ـ سورية

تاريخ الإيداع 2011/02/14

قبل للنشر في 2011/07/05

الملخّص

حضر صنف جديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة 5- (5-R- 2- فورفوريليدن) – حمض الباربيتوريك، ودرستِ الخواص الفيزيائية والكيماوية لهذه المركبات. عينت هويات المركبات المحضرة بالطرائق الطيفية، وأثبتت بنيتها الفراغية (s-cis) بمطيافية ^{1}H-NMR.

الكلمات المفتاحية: حمض الباربيتوريك، الفورفورال، فورفورليدن.

Synthesis and Steriostructure of 5-(5-R-2- Furfurlidene) – barbituric acid

A. Abdel–Wahab
Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 14/02/2011
Accepted 05/07/2011

ABSTRACT

Hetrocyclic compounds 5-(5-R-2-Furfurlidene)– barbituric acid were obtained and their physical and chemical properties were studied. Their structures were identified by spectoroscopic methods. This study proved by ^{1}H-NMR Spectroscopy data that these compounds exist in S-cis form

Key words: Barbituric acid, Furfural, Furfurlidene.

المقدمة

واحدة من أهم المسائل الموضوعة أمام الكيمياء والصناعة هي اصطناع مستحضرات دوائية جديدة عالية الفعالية وكيماويات قليلة السمية لوقاية النباتات وبناء مواد جديدة فعالة لاستخدامها في الطب والزراعة.

بغض النظر عن توفر حمض الباربيتوريك فإن دراسة مشتقاته ما زالت قليلة في الوقت الحاضر [1]، علماً أن بعض أفراد هذه المجموعة تمتاز بفعالية بيولوجية عالية وتتمتع بصفات قيمة ككيماويات مضادة للبكتريا والفطريات [2، 3]، كما أنها تستخدم في التطبيقات العملية الطبية [4].

انطلاقاً من ذلك درست تفاعلات تكاثف حمض الباربيتوريك مع N،N-4 ـ ثنائي الكيل أمينو البنز الدهيد بفضل الحركية العالية لذرتي هيدروجين الزمرة الميتلينية الموجودة في الموقع α بالنسبة إلى الزمرة الكربونيلية التي تتجلى في قدرة مركباتها على الدخول في تفاعلات التكاثف مع الألدهيدات والكيتونات ومركبات النتروزو. درس تفاعل تكاثف 2- تيوأوكسو تيازوليدنيون -4 وحمض 2- تيوباربيتوريك مع الألدهيدات الفورانية [5، 6]، وفي هذا البحث درس تكاثف حمض الباربيتوريك مع الألدهيدات الفورانية نفسها.

هدف هذا البحث الى إيجاد طرائق بسيطة وفعالة لتحضير المشتقات النشطة حيوياً لـ حمض الباربيتوريك من تكاثفه مع الدهيدات فورانية متاحة، وتحديد هوياتها بالطرائق الطيفية، ودراسة بناها الفراغية وخواصها الفيزيائية.

مواد البحث وطرائقه

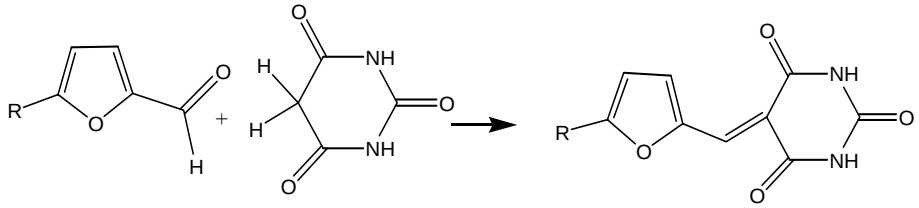
الأجهزة والمواد المستخدمة:

سجلت الأطياف الإلكترونية على جهاز سبكتروفوتومتر T70UV/VIS باستخدام الديوكسان كمحل، وسجلت أطياف تحت الأحمر على جهاز سبكترومتر JASCO FT-IR-300، أما أطياف ^{1}H–NMR فقد سجلت بجهاز(BRUKER DPX 400 MHZ) في محل ثنائي ميتل السلفوكسيد، كما جرتْ متابعة التفاعل باستخدام طريقة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستعمال أوراق Silufol 254 في مزيج من التلوين: غول ايتلي (20:3).

والمواد المستخدمة: ايتانول، حمض الباربيتورك، الفورفورال، ديوكسان هي من إنتاج شركة Aldrech.

حمض الباربيتوريك قليل الانحلال في الماء، ولكنه ينحل بشكل جيد في الايتانول، ويؤدي تفاعله مع الألدهيدات الفورانية إلى تشكل5-(5-R-2- فورفوريليدن) – حمض

الباربيتوريك في الايتانول وفي درجة حرارة 80 درجة مئوية وفق المعادلة الآتية:



R=H,CH_3,Br,I,NO_2 **V-I**

تحضير المركب I ومشتقاته:

يسخن مزيج من حمض الباربيتوريك 0.01 مول والفورفورال، أو من مشتقاته 0.01 مول في دورق يحوي 40 مل من الايتانول مدة 20 دقيقة على حمام مائي فيترسب منتج ملون، يرشح ثم يغسل بالإيتانول البارد، وتعاد بلورته في حمض الخل.

النتائج والمنافشة

المركبات المصنعة V-I- (جدول 1) مواد بلورية ذات ألوان زاهية مختلفة (صفراء أو برتقالية)، تنفصل من الخليط التفاعلي بالتبريد وتتفكك دون انصهار عند التسخين، وهي محلولة في حمض الخل وثنائي ميتل الفورم اميد، وتجري هذه التفاعلات نسبياً بسهولة وبمردود عالٍ في محلول غولي ودون استخدام أي وسيط.

أظهرت مطيافية UV لمحاليل المركبات V-I في الايتانول (جدول1) وجود عصابتي امتصاص 270- 220 نانومتراً و440 – 360 نانومتراً، تصف العصابة الأولى الانتقالات $\pi\rightarrow\pi^*$ للجملة المترافقة في المركبات المدروسة، في حين أن العصابة الثانية تعود لجميع الانتقالات $n\rightarrow\pi^*$ في المركبات نفسها.

كما أظهرت مطيافية IR للمركبات V-I- (الجدول1) وجود عصابة امتصاص في المجال 1740-1670 $سم^{-1}$، وعصابة امتصاص أخرى مميزة للزمرتين الكربونيليتين الأقرب للرابطة الثنائية في المجال 1670 – 1640 $سم^{-1}$، أما العصابة التي تظهر في المجال 1600-1640 فهي مميزة للرابطة الثنائية. كما ظهرت عصابة الاهتزاز الامتطاطي المميزة للرابطةN-H في المجال3150 -3250$سم^{-1}$ المميزة، (الجدول1).

الجدول (1) يوضح الخواص الفيزيائية والمعطيات الطيفيه للمركبات I-V

المركب	الصيغة الجزيئية	المتبادل R	اللون	المردود %	درجة الانصهار °C	λmax,n.m $lg\varepsilon$	IR cm^{-1} C=C, C=O,	IR cm^{-1} N-H
I	$C_9H_6N_2O_4$	H	أصفر غامق	85	280 يتفكك	218(4.37) 375(4.48)	**1635,1705,1745**	**3171,3210**
II	$C_{10}H_8N_2O_4$	CH_3	أصفر	87	287 يتفكك	228(4.25) 426(4.45)	**1640, 1690,1730**	**3180,3230**
III	$C_9H_5BrN_2O_4$	Br	برتقالي	90	276 يتفكك	218(4.30) 420(4.75)	**1615,1695,1737**	**3175.3230**
IV	$C_9H_5IN_2O_4$	I	برتقالي	89	293 يتفكك	220(4.38) 425(4.76)	**1630,1720,1740**	**3190,3250**
V	$C_9H_5N_3O_6$	NO2	برتقالي	88	291 يتفكك	262(4.10) 395(4.27)	**1620,1735,1750**	**3195,3230**

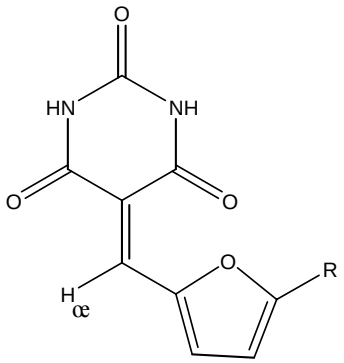
ويلاحظ أن الاستبدال البسيط لذرة أكسجين في الزمرة الألدهيدية بحلقة حمض الباربيتوريك يؤدي إلى انزياح باتوكرومي كبير لطول الموجة الأعظمي λmax مقداره (85-140) نانوميتراً وإلى تغير شدتها ($lg\varepsilon$) في طيوف UV للألدهيدات الابتدائية ومنتجات التكاثف الموافقة، كما وردت في (الجدول 2).

الجدول (2)

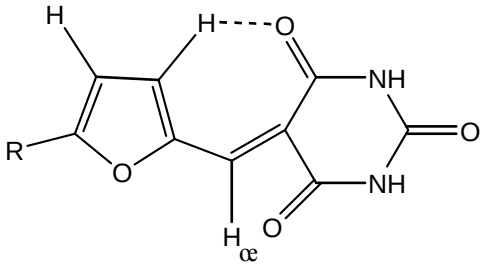
R-5 ألدهيد الفوران	UV (المادة الأولية) λmax,n.m	$lg\varepsilon$	المركب	UV(المنتج) λmax,n.m	UV(المنتج) $lg\varepsilon$	Δλmax,n.m	$\Delta lg\varepsilon$
H	270	4.17	I	375	4.48	105	0.31
CH_3	285	4.29	II	426	4.75	141	0.16
Br	284	4.16	III	420	4.38	136	0.59
I	290	4.10	IV	425	4.20	135	0.66
O_2N	310	4.05	V	395	4.27	85	0.22

يعزى الانزياح الباتكرومي في طيوف UV لمنتجات التكاثف من I-V بسبب الترافق الناتج عن تكاثف مشتقات الفورفورال مع حلقة حمض الباربيتوريك فضلاً عن تأثير الزمر المرتبطة بالحلقة الفورانية [7].

إن المعلومات الأكثر أهمية من وجهة نظر دراسة البنية الفراغية للمركبات I-V يمكن الحصول عليها من طيوف الطنين البروتوني المغناطيسي (^1H - NMR)، فهذه المركبات يمكن أن توجد في شكلين متماكبين (مقرون ومفروق).

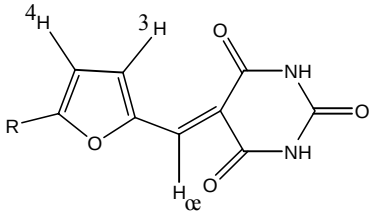


S- مفروق



S -مفرون

يدل غياب التغير في الانزياحات الكيميائية في طيوف (^1H - NMR)، (الجدول3) على وجود شكل واحد من الشكلين المتماكبين الممكنين للمركبات المحضرة. تعـود الانزياحـات الكيميائية في المجال (5.5-7.5ppm) إلى بروتونات الحلقة الفورانية العطرية، كمـا يعـود الانزياح الكيميائي (6.5-7ppm) إلى البروتون الميتيني H_α أما القمة عنـد (10-11ppm) فتعود إلى البروتون NH في حلقة الباربيتوريك، وهي تتوافق مع الدراسة المرجعيـة [8]. يبين (الجدول3) أطياف الطنين البروتوني المغناطيسي للمركبات I-V.



الجدول (3)

المركب	الانزياح الكيماوي ppm					ثابت التزاوج	
	α-H	3-H	4-H	R	N-H	J_{H3-H4}	J_{H4-H5}
I	6.93	7.40	5.75	7.10	10.90	3.66	2.10
II	6.90	7.36	5.54	1.25	10.95	3.75	-
III	6.57	7.28	5.77	-	10.80	3.90	-
IV	6.82	7.23	6.05	-	10.85	3.92	-
V	6.75	7.25	6.48	-	11.0	-	-

يؤدي تحليل طيوف (^1H - NMR)، للمركبات V-I إلى الاستنتاجات الآتية:

يلاحظ في (الجدول 3) أن قمة البروتون 3-H التي تقع في المجال (ppm7-7.5) تنزاح باتجاه الحقل الضعيف التي تعزى إلى التأثير الكهرسلبي النازع للحجب الذي تقوم به الحلقة العطرية (التأثير الانيزوتروبي) في الشكل (S – مفرون) الأمر الذي لا يتحقق في الشكل (S-المفروق) [9].

الاستنتاجات

1- حضرت خمسة مركبات جديدة، وحددت بناها بطيوف IR وUV و(^1H - NMR).

2- تم التأكد من البنية الفراغية لهذه المركبات وإثبات أن المماكب المتشكل هو S – المقرون باستخدام المعطيات المطيافية (^1H – NMR).

REFERENCES المراجع

1-Barrettg, G. C. (1980). The chemistry of 1.3 thiazolinone liydroxy 1.3 thiazole systems, Tetra hedron Report, P. 2023 - 2054

2-Shkrop, A. M.; Rodionov, A. V.; Ovchennikov, U. A. (1981). Aromaticheskie analogy bokterio soedynenia, V.7, No.8, P.1169 1194.

3-Ramsh, S. M.; Soloveova, S. U.; Gynak, A. E. (1983). Stroenia 2-tiookco-5-arylyden–4 thiazolidinon, chimia heterocyclic Soedynenia, No.6, P. 764-768.

4-Katritzky, A. R.; Tala, S. R.; lu, H. Vakolinko, A. V.; Chen, Q. Y.; Sivabakiam.; J. Pandya, K.; Jiang, S.; Debanath, A. K. (2009). Design synthesis and structure – activity relationship of novel siries aryl5-(4-oxo- 3-phenethyl-2-tio oxothiazolidene methyl) furans, J. med. chem., No. 52, P. 7631-7639.

5-Lu, y.; Shi, T.; wang, Y.; Yan, x.; jiang, H.; Zhu, W. (2009). Halogen bonding a novel interaction for rotional drug . J.chem. P. 2854-2862.

6-Krapevin, G. D.; Kulenvich, V. G. (1992). Syntez i sterostroenia 5-(5-R-furfuryleden) tiazolidinon-4, chima I technologia furanovich soedyneni krasnodar polytech institiute T. p44-51.

7-Krapevin, G. D.; Kulnevich V. G.; Walter, M. E. (1986). 2. 2-dimethy;-5- (5-R- furfuryleden-2) 1.3-dioksan-4.6 diones, chimia heterocycl. Soedynenia, No.10, P.1325-1330.

8-Varma, R. S.; Chatte, A. K. and Varma, M. (1993). Tetrahedron lett., No.34, P.4608.

9-Kim, J. K.; kwon, P. S.; Kwon, T. W.; chung, S. K. and lee, J. W. (1996). syn. commun., No. 26,P. 535.