

تحضير منتجات جديدة وتوصيفها بتكاتف كنفيناغل لإيزوفتال ألدهيد وترفتال ألدهيد مع بعض المركبات المتيلنية الفعالة

رشا السقا⁽¹⁾ و عدنان شحادة⁽²⁾ و عبدو عبد الوهاب⁽³⁾

تاريخ الإيداع 2012/10/08

قبل للنشر في 2013/03/04

الملخص

حضّرنا ستة منتجات جديدة بتكاتف كنفيناغل لإيزوفتال ألدهيد وترفتال ألدهيد مع المركبات المتيلنية الفعالة الآتية: نتريل المألون وسيانو خلات المتيل وسيانو خلات الإيتيل ومألونات ثنائية المتيل ومألونات ثنائية الإيتيل، وحددنا الشروط المثلى للتفاعل في بعض الحالات بدراسة تأثير طبيعة المحل والوسيط والشروط في التكاتف.

نُقيت المركبات الناتجة بإعادة بلورتها من الإيتانول، وحددت هويتها بمطيافيات ما تحت الأحمر (IR) وما فوق البنفسجي (U.V) والرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) والكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) والتحليل العنصري.

الكلمات المفتاحية: إيزوفتال ألدهيد، ترفتال ألدهيد، المركبات المتيلنية الفعالة، تكاتف كنفيناغل.

(1) طالبة ماجستير، (2) أستاذ مشرف، (3) أستاذ مشرف مشارك، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Preparation and Characterization of new Knoevenagel condensation products of isophthalaldehyde and terephthalaldehyde with some active methylene compounds

R. AlSaqqa⁽¹⁾, A. Chehadeh⁽²⁾ and A. abd Alwahab⁽³⁾

Received 08/10/2012

Accepted 04/03/2013

ABSTRACT

six new products using Knoevenagel condensation of isophthalaldehyde and terephthalaldehyde have been prepared with the following active methylene compounds: malononitrile, methyl cyano acetate, ethyl cyano acetate, dimethyl malonate and diethyl malonate. We determined the optimum conditions of the reaction by studying the effect of solvent and catalyst nature and reaction conditions on the condensation.

The products were purified by recrystallization from ethanol. The structures of the obtained compounds were established by IR, U.V, ¹H- NMR, ¹³C -NMR -spectroscopies and elemental analysis.

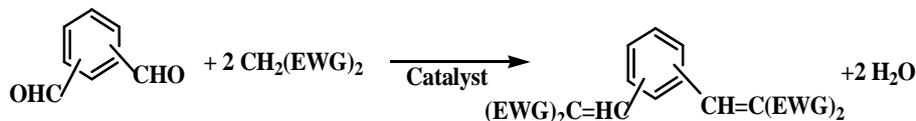
Key words: Isophthalaldehyde, Terephthalaldehyde, Active methylene compounds, Knoevenagel condensation.

⁽¹⁾MSC. Student, ⁽²⁾ Supervisor, ⁽³⁾ Associated supervisor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

مقدمة

يُعد تكاثف كنفيناغل، من وجهة نظر الاصطناع العضوي، واحداً من التفاعلات الأساسية في الكيمياء العضوية لأهميته بوصفه طريقة جيدة لتشكيل الروابط المزدوجة كربون-كربون (C=C) [1-3]. يلقي تكاثف كنفيناغل، منذ إجرائه أول مرة، في العام 1894 م من قبل إميل كنفيناغل (Emil Knoevenagel) بتفاعل البنز ألدريد مع أستون خلات الإثيل بوجود ثنائي إثيل أمين وسيطاً للتفاعل في الإتانول المطلق [4,5]، استخداماً واسعاً في تحضير العديد من المشتقات العضوية- α, β غير المشبعة [6-8]. وتلقى منتجات تكاثف كنفيناغل اهتماماً متزايداً لأهميتها التطبيقية في الصناعة والزراعة والطب وعلم الحياة [9-12]. فهي تستخدم مركبات وسطية في الاصطناع العضوي ومستحضرات دوائية مضادة للبكتيريا والتشنجات والاكئاب ومهدئات ومضادات للالتهاب ومضادات للحمى [13-16]، فضلاً عن استعمالها كحساسات كيميائية صلبة للكشف عن بعض الغازات والمواد العضوية الطيارة (volatile organic compounds, VOCs) المنطلقة من الأغذية كالأمينات، فضلاً عن استخدامها في صناعة البوليمرات والعطور ومستحضرات التجميل والمنتجات الطبيعية [17,18].

يجري تكاثف كنفيناغل عادة بتفاعل الألدهيدات أو الكيتونات التي لا تحوي هيدروجينات- α مع المركبات المتيلنية الفعالة (EWG-CH₂-EWG) إذ: EWG (Electron Withdrawing Group) (مجموعات ساحبة للإلكترونات مثل: NO₂ و COR و COOR و CN و SO₃H، تعرف بـ "المجموعات السالبة") بوجود الأسس الضعيفة أو حموض لويس كوسطاء أو دون وسيط أو باستخدام الأمواج الميكروية وفي الأوساط المائية أو في الطور الصلب مع تشكل مركبات الأريليدن (arylidene compounds) [19-26]. يوافق تكاثف كنفيناغل لمماكبات الفثال ألدريد المخطط العام الآتي:



هَدَفَ العمل الحالي إلى تحضير منتجات جديدة وتوصيفها بتكاثف كنفيناغل لإيزوفثال ألدريد والترفثال ألدريد مع بعض المركبات المتيلنية الفعالة يمكن أن يكون لها أهمية تطبيقية، استناداً إلى المعطيات المرجعية للمركبات المشابهة، وتحديد الشروط المثلى للتفاعل في بعض الحالات.

مواد البحث وطرائقه

1-المواد المستخدمة:

ترفتال أدهيد بدرجة نقاوة (99%) وإيزو فتال أدهيد بدرجة نقاوة (97%) ومالونات ثنائية المتيل بدرجة نقاوة (98%) ونتريل المألون بدرجة نقاوة (99%) وسيانو خلات المتيل بدرجة نقاوة (99%) من شركة (Sigma Aldrich) - وسيانو خلات الإيتيل ومالونات ثنائية الإيتيل من شركة (Riedel) - والبييريدين بدرجة نقاوة (98%) من شركة RECTAPUR - إتانول مطلق بدرجة نقاوة (99.5%) ومتانول مطلق بدرجة نقاوة (99.5%) وثنائي متيل فورم أميد بدرجة نقاوة (99.8%) من شركة Panreac - تولوين بدرجة نقاوة (99%) من شركة Laboratory Rasayan - بنزن بدرجة نقاوة (99.5%) من شركة Scharlau.

2-الأجهزة المستخدمة:

سخانة كهربائية ذات محرك مغناطيسي من نوع AREC.

1. جهاز الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) والكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) من نوع RUKER DPX - 400.

2. جهاز IR من نوع Midac 300 , Midac 1700.

3. جهاز U.V -VIS Spectrometer U.V - λ_{20} Perkin- Elemer.

4. جهاز التحليل العنصري من نوع Carlo - Erba 1106.

5. جهاز قياس درجة الانصهار من نوع Stuart SMP30.

3- تحضير منتجات التكاثف:

حُضِرَت منتجات التكاثف وفق الطريقة الآتية:

أخذ في دورق كروي سعة 250 سم³ مزود بمبرد عكسي (0.005 mole) من المركب المتيلني الفعال مع 5 قطرات من البييريدين وسيطا، وحُرِّك المزيج باستخدام سخان كهربائي مزود بخلاط مغناطيسي، وأضيف إلى المزيج مع استمرار التحريك محلول (0.0025 mole) من الترفتال أدهيد أو إيزوفتال أدهيد في (10 ml) من الإتانول المطلق، باستمرار التحريك في درجة حرارة الغرفة أو بتسخين الخليط إلى الدرجة (50 C⁰) أو بتقطيره تقطيرا مرتدا عدة ساعات. جرت متابعة سير التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC)، وبإنهاء التفاعل ترك خليط التفاعل ليبرد، فترسب راسب أبيض أو أصفر. رُشِح الراسب وغسل بالإتانول المطلق البارد، ونقي بإعادة بلورته من الإتانول.

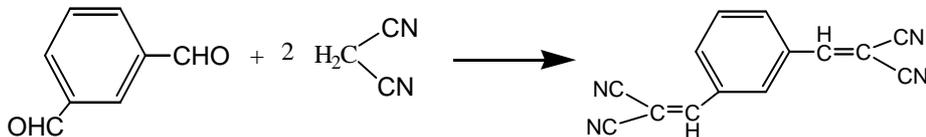
الراسب المتشكل رديء الانحلال في الماء والإتانول والمتانول على البارد، وجيد الانحلال في كل من الكلوروفورم والأستون والبنزن.

النتائج والمناقشة

تحضير منتجات تكاثف إيزوفتال ألدهيد

1- تحضير المركب (I): 1,3-بيس (2,2-ثنائي سيانو فينيل) البنزن
1,3-Bis (2,2-dicyano vinyl) Benzene

يتشكل المركب (I) وفق المعادلة:



الشكل (I) معادلة تفاعل تحضير المركب (I)

وذلك بتفاعل (mole 0.005، gr 0.32) من مالونونتريل مع (mole 0.0025، gr 0.335) من الإيزوفتال ألدهيد وفق طريقة العمل الموصوفة في القسم العملي. وقد درسنا تأثير طبيعة كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل (درجة الحرارة والزمن) في المرود، ويلخص الجدول (1) هذه النتائج.

الجدول (1) نتائج تأثير كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل في مرود المركب (I)

متسلسل	المحل	الوسيط	درجة الحرارة	الزمن (ساعة)	لون الراسب	المرود (%)
1	إيتانول	بيبيردين	50	1/2	بني	91.07
2	ميتانول	بيبيردين	50	1/2	بني	87.50
3	إيتانول + ماء	بيبيردين	50	1/2	بني	69.64
4	تولوين	بيبيردين	50	1/2	بني	66.07
5	DMF	بيبيردين	50	1/2	بني	82.14
6	بنزن	بيبيردين	50	1/2	بني	80.35
7	إيتانول	ثنائي ميثيل أمين	50	1/2	بني	94.64
8	إيتانول	ثلاثي إيثيل أمين	50	1/2	بني	78.57
9	إيتانول	بيبيردين	درجة حرارة المخبر	1/2	بني	73.21
10	إيتانول	بيبيردين	80	1/2	بني	82.14
11	إيتانول	بيبيردين	50	1/2	بني	91.07
12	إيتانول	بيبيردين	50	1	بني	75.00
13	إيتانول	بيبيردين	50	1 1/2	بني	60.71
14	إيتانول	بيبيردين	50	2	بني	55.35

تبين النتائج الواردة في الجدول (1) أن أفضل مرود للمركب (I) يمكن تحقيقه بإجراء التكاثف باستخدام ثنائي ميثيل أمين كوسيط والإيتانول كمحل عند درجة الحرارة (50 C⁰) ومدة نصف ساعة.

المركب (I) مركب صلب بلوري بني اللون رديء الانحلال في الماء والإيثانول والمتانول على البارد، وجيد الانحلال في كل من الكلوروفورم والأسيتون.

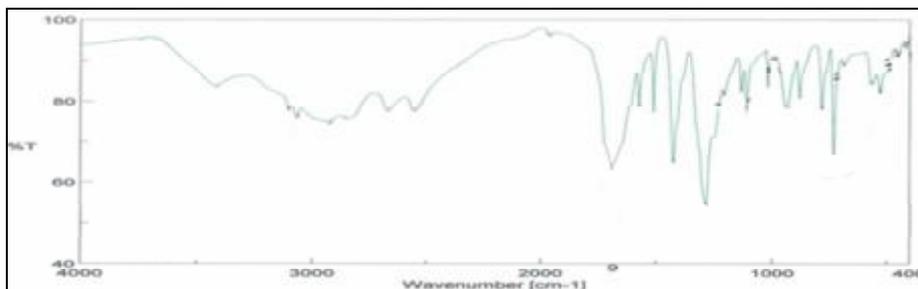
- الصيغة الجزيئية: $C_{14}H_6N_4$

- الوزن الجزيئي: 230 gr/mol

- درجة الانصهار: $147,1^{\circ}C$ مع تفكك.

حُدِّت هوية المركب (I) باستخدام المطيافيات الآتية:

1- طيف ما تحت الأحمر:

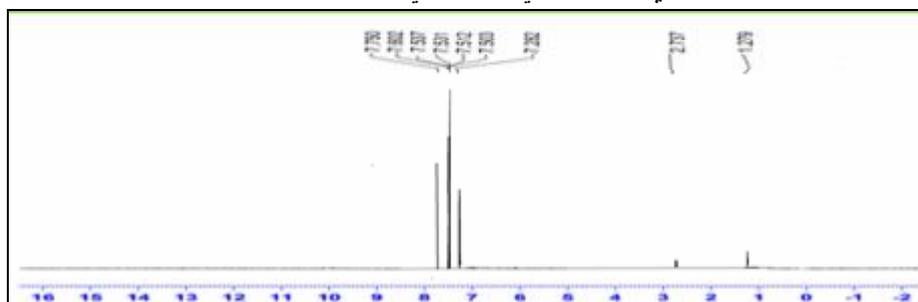


الشكل (2) طيف ما تحت الأحمر للمركب (I)

أظهر طيف ما تحت الأحمر (IR) وجود عصابة امتصاص عند 3100 cm^{-1} تعود للروابط (C-H) في الحلقة العطرية، وعصابة امتصاص عند 1685 cm^{-1} تعود إلى الرابطة المزدوجة (C=C)، وعصابة امتصاص عند 2100 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C≡N)، وثلاث عصابات امتصاص عند (730، 781، 564 cm^{-1}) تدل على أن الحلقة العطرية ثنائية التبادل في الموقع ميتا.

IR (KBr disk): 3100 cm^{-1} (C-H), 1685 cm^{-1} (C=C), 2100 cm^{-1} (C≡N).

2- طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني:

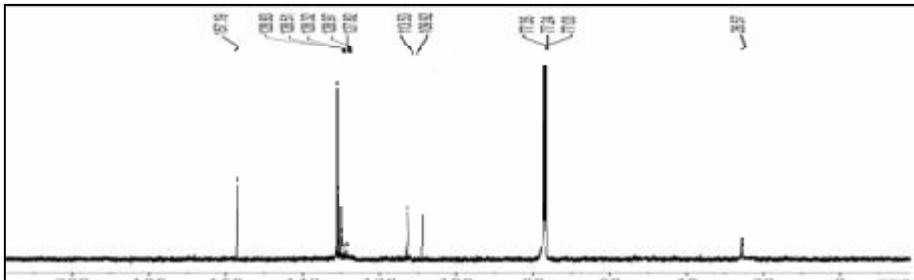


الشكل (3) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (I)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) وجود إشارات في المجال ppm 7.50-7.60 تعود إلى بروتونات الحلقة العطرية، وإشارة مفردة عند ppm 7.75 تعود إلى البروتونين ($\text{C}=\text{CH}$)، وإشارة عند ppm 7.28 تعود للمحل المستخدم (CDCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 -400MHz) δ : 7.50-7.60 (m, 4H, Ar-H), 7.75 (s, 2H, C=CH).

3- طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني:

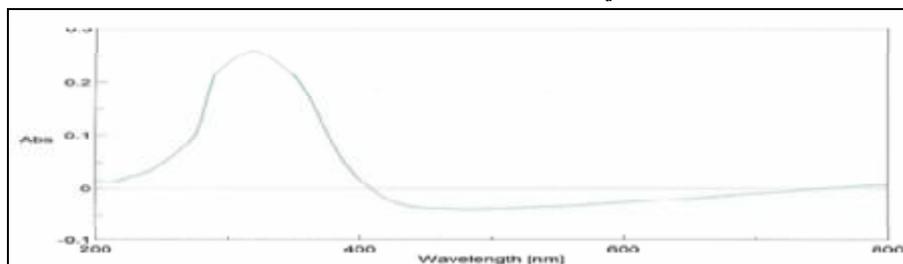


الشكل (4) طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للمركب (I)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) وجود إشارات في المجال ppm 128.8-127.8 تعود إلى ذرات كربون الحلقة العطرية، وإشارة عند ppm 157.3 تعود إلى ($\text{CH}=\text{C}$)، وإشارة عند ppm 109.9 تعود إلى ($\text{C}=\text{C}$)، وإشارة عند ppm 113.5 تعود إلى كربون زمرة السيانيد ($\text{C}\equiv\text{N}$)، وإشارة في المجال ppm 77.3-77.0 تعود للمحل المستخدم (CDCl_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 127.8- 128.8 (m, 6C, Ar-C), 157.3 (d, 2C, CH=), 109.9 (s, 2C, C=), 113.5 (s, 4C, C \equiv N).

4- طيف ما فوق البنفسجي:



الشكل (5) طيف ما فوق البنفسجي للمركب (I)

أظهر طيف ما فوق البنفسجي للمركب (I) نهاية عظمى λ_{max} عند 297 n.m تتنسب إلى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$.

تبين النتائج الواردة في الجدول (3) أن أفضل مردود للمركب (II) يمكن تحقيقه بإجراء التكايف باستخدام البيريدين كوسيط والميتانول كمحل عند درجة الحرارة (50 °C) مدة نصف ساعة.

المركب (II) مركب صلب بلوري أصفر اللون رديء الانحلال في الماء والإيثانول والميتانول على البارد، وجيد الانحلال في كل من الكلوروفورم والأستون.

- الصيغة الجزيئية: $C_{16}H_{12}O_4N_2$

- الوزن الجزيئي: 296 gr/mol

- درجة انصهار المركب الناتج: 190,2 °C مع تفكك.

حُدِّت هوية المركب (II) باستخدام المطيافيات الآتية:

1- طيف ما تحت الأحمر:

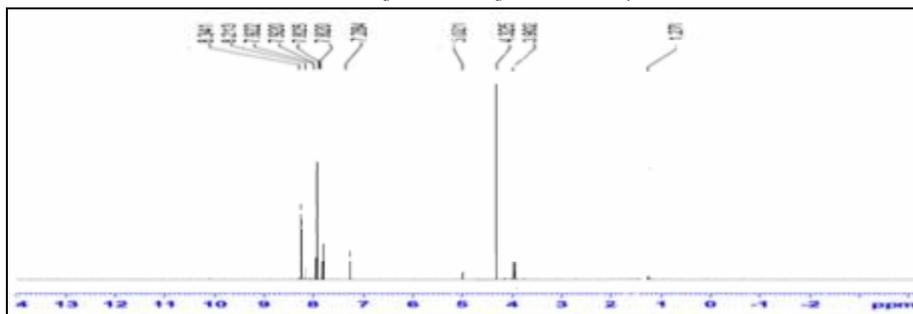


الشكل (7) طيف ما تحت الأحمر للمركب (II)

أظهر طيف ما تحت الأحمر (IR) وجود عصابة امتصاص عند 3100 cm^{-1} تعود للروابط (C-H) في الحلقة العطرية، وعصابة امتصاص عند 1735 cm^{-1} تعود إلى زمرة الكربونيل (C=O)، وعصابة امتصاص عند 1597 cm^{-1} تعود إلى الرابطة المزدوجة (C=C)، وعصابة امتصاص عند 1275 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C-O) الإستيرية، وعصابة امتصاص عند 2217 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C≡N)، وعصابة امتصاص عند 1365 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C-H) في زمرة الميثيل (CH_3)، وثلاث عصابات امتصاص عند (677، 755، 811 cm^{-1}) تدل على أن الحلقة العطرية ثنائية التبادل في الموقع ميثا.

IR (KBr disk): 3100 cm^{-1} (C-H), 1735 cm^{-1} (C=O), 1597 cm^{-1} (C=C), 1275 cm^{-1} (C-O), 2217 cm^{-1} (C≡N), 1365 cm^{-1} (C-H) (CH_3).

2 - طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني:

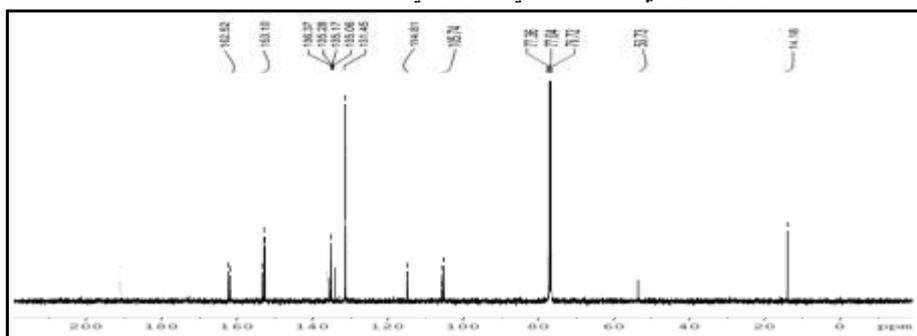


الشكل (8) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (II)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) وجود إشارات في المجال ppm 8.2-7.8 تعود إلى بروتونات الحلقة العطرية، وإشارة مفردة عند 8.34 ppm تعود إلى البروتونين (C=CH)، وإشارة مفردة عند 4.32 ppm تعود إلى بروتونات مجموعة الميثيل (CH_3)، وإشارة عند 7.28 ppm تعود للمحل المستخدم (CDCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 -400MHz) δ : 7.8-8.2 (m, 4H, Ar-H), 8.34 (s, 2H, C=CH) 4.32 (s, 6H, CH_3).

3- طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني:

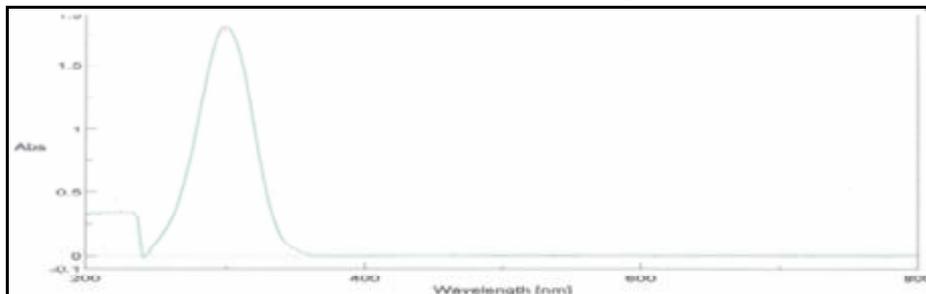


الشكل (9) طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للمركب (II)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) وجود إشارات في المجال ppm 136.3-131.4 تعود إلى ذرات كربون الحلقة العطرية، وإشارة عند 153.1 ppm تعود إلى (CH=)، وإشارة عند 105.7 ppm تعود إلى (C=)، وإشارة

عند ppm 162.5 تعود إلى زمرة الإستر (COO)، وإشارة عند 14.1 ppm تعود إلى زمرة الميثيل (CH₃)، وإشارة عند 114.8 ppm تعود إلى زمرة السيانيد (C≡N)، وإشارة في المجال 77.3-76.7 ppm تعود للمحل المستخدم (CDCl₃).
¹³C-NMR (CDCl₃) δ: 131.4 – 136.3 (m, 6C, Ar-C), 153.1 (d, 2C, CH=), 105.7 (s, 2C, C=), 162.5 (s, 2C, COO), 14.1 (q, 2C, CH₃), 114.8 (s, 2C, C≡N)

4- طيف ما فوق البنفسجي:



الشكل (10) طيف ما فوق البنفسجي للمركب (II)

أظهر طيف ما فوق البنفسجي للمركب (II) نهاية عظمى λ_{max} عند 301 n.m. تنسب إلى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$.

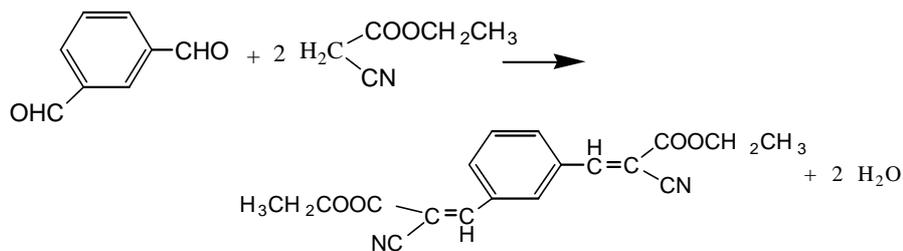
5- التحليل العنصري

يبين الجدول (4) الآتي نتائج التحليل العنصري للمركب (II).

الجدول (4) نتائج التحليل العنصري للمركب (II)

القيم النظرية (%)			القيم التجريبية (%)		
C	H	N	C	H	N
64.86	4.05	9.45	65.17	4.26	9.40

3- تحضير المركب (III): 3،1-بيس (2-سيانو-2-إتوكسي كربونيل فثيل) بنزن
1,3- Bis (2-cyano-2-ethoxy carbonyl vinyl) Benzene
 يتشكل المركب (III) وفق المعادلة:



الشكل (11) معادلة تفاعل تحضير المركب (III)

بتفاعل (0.005 mole، ml 0.52) من سيانو خلات الإيتيل و (0.0025 mole، gr 0.335) من إيزوفتال أدهيد وفقاً للطريقة الموصوفة في القسم العملي. وقد درسنا تأثير طبيعة كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل (درجة الحرارة والزمن) في المردود، ويلخص الجدول (5) هذه النتائج.

الجدول (5) نتائج تأثير كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل في مردود المركب (III)

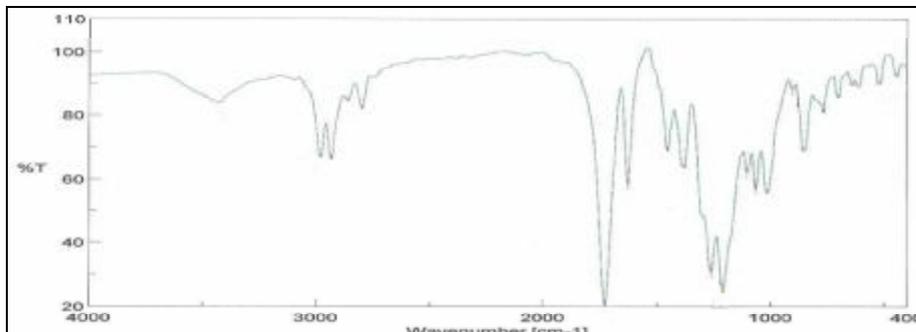
متسلسل	المحل	الوسيط	درجة الحرارة	الزمن (ساعة)	لون الراسب	المردود (%)
1	إيتانول	بيبريدين	50	½	أبيض	92.5
2	ميتانول	بيبريدين	50	½	أبيض	40.7
3	إيتانول + ماء	بيبريدين	50	½	أبيض	77.7
4	تولوين	بيبريدين	50	½	أبيض	98.7
5	DMF	بيبريدين	50	½	أبيض	97.5
6	بنزن	بيبريدين	50	½	أبيض	88.8
7	إيتانول	ثنائي ميثيل أمين	50	½	أبيض	62.9
8	إيتانول	ثنائي إيثيل أمين	50	½	أبيض	69.1
9	إيتانول	ثلاثي إيثيل أمين	50	½	أبيض	76.5
10	إيتانول	بيبريدين	درجة حرارة المخبر	½	أبيض	70.3
11	إيتانول	بيبريدين	80	½	أبيض	81.4
12	إيتانول	بيبريدين	50	¼	أبيض	86.4
13	إيتانول	بيبريدين	50	½	أبيض	92.5
14	إيتانول	بيبريدين	50	1	أبيض	88.8
15	إيتانول	بيبريدين	50	1½	أبيض	76.3
16	إيتانول	بيبريدين	50	2	أبيض	73.5

تبين النتائج الواردة في الجدول (5) أن أفضل مردود للمركب (III) يمكن تحقيقه بإجراء التكاتف باستخدام البيبريدين كوسيط والتولوين كمحل عند درجة الحرارة (50 C⁰) مدة نصف ساعة.

المركب (III) مركب صلب بلوري أبيض رديء الانحلال في الماء والإيتانول والميتانول على البارد، وجيد الانحلال في كل من الكلوروفورم والأستون.

- الصيغة المجملة: $C_{18}H_{16}O_4N_2$
- الوزن الجزيئي: 324 gr/mol
- درجة انصهار المركب الناتج : $128^{\circ}C$
- حُدِّت هوية المركب (III) باستخدام المطيافيات الآتية:

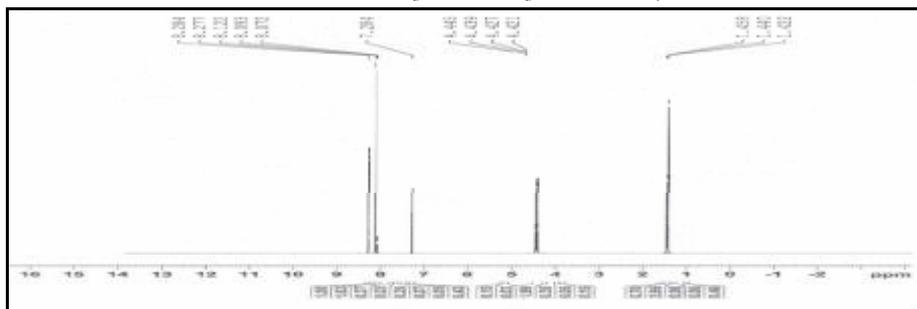
1- مطيافية ما تحت الأحمر:



الشكل (12) طيف ما تحت الأحمر للمركب (III)

أظهر طيف ما تحت الأحمر (IR) وجود عصابة امتصاص عند 3000 cm^{-1} تعود إلى الروابط (C-H) في الحلقة العطرية، وعصابة امتصاص عند 1727 cm^{-1} تعود إلى مجموعة الكربونيل (C=O)، وعصابة امتصاص عند 1627 cm^{-1} تعود إلى الرابطة المزدوجة (C=C)، وعصابة امتصاص عند 1208 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C-O) الإستيرية.

2- طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني:

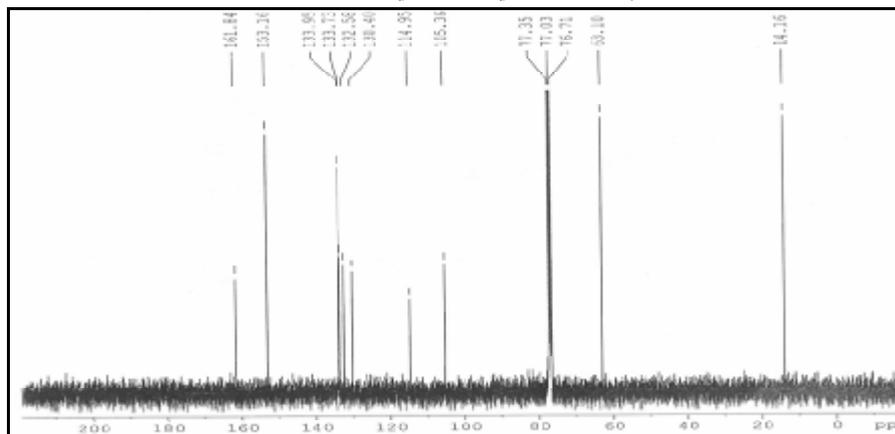


الشكل (13) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (III)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) انزياحاً كيميائياً عند 8 ppm يعود إلى بروتونات الحلقة العطرية، وإشارة مفردة عند 8.2 ppm تعود إلى البروتونين (C=CH)، وإشارة رباعية عند 4.4 ppm تعود إلى بروتونات مجموعة

المنلبن (CH₂)، وإشارة ثلاثبة عئء 1.4 ءعوء إلى بروفوناب مءوءة المبببل (CH₃)، وإشارة عئء 7.2 ppm ءعوء للمل المسءءم (CDCl₃).

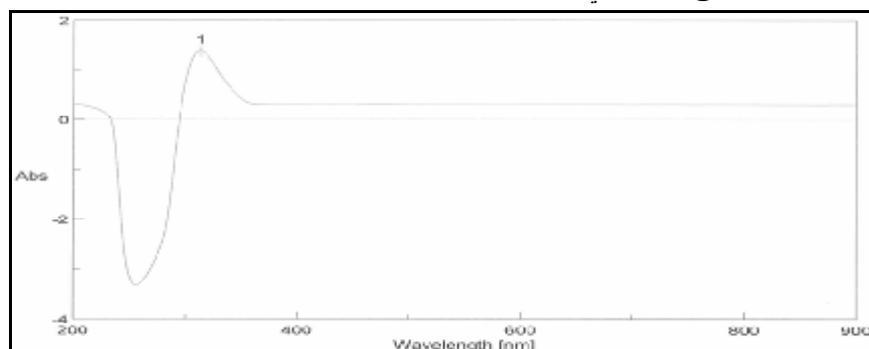
3- طبف الرنبب النوءب المءناطببب الكربوبب:



الشكل (14) طبف الرنبب النوءب المءناطببب الكربوبب للمركب (III)

أظهر طبف الرنبب النوءب المءناطببب الكربوبب (¹³C-NMR) وءوء انزببب كبمبببب عئء 130 ppm و 132 ppm و 133 ppm بءوء إلى ذراب كربون الءلقة العطربب، وإشارة عئء 153.1 ppm ءعوء إلى (CH=)، وإشارة عئء 105.3 ppm ءعوء إلى (C=)، وإشارة عئء 161.8 ppm ءعوء إلى مءوءة الإسءر (COO)، وإشارة عئء 63.1 ppm ءعوء إلى مءوءة المنبلن، وإشارة عئء 14.1 ppm بءوء إلى مءوءة المبببل، وإشارة عئء 114.9 ppm ءعوء إلى مءوءة السبانبب (C≡N)، وإشارة عئء 77.4 ppm ءعوء للمل المسءءم (CDCl₃).

4-طبف ما فوء البئفسببب:



الشكل (15) طبف ما فوء البئفسببب للمركب (III)

أظهر طيف ما فوق البنفسجي للمركب (III) نهاية عظمى λ_{max} عند 312.5 n.m تنسب إلى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$.

5- التحليل العنصري:

يبين الجدول (6) الآتي نتائج التحليل العنصري للمركب (III).

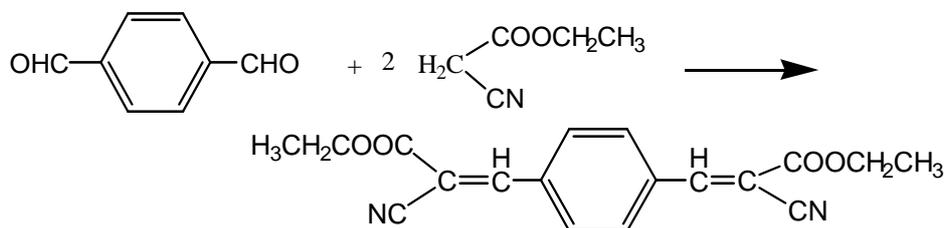
الجدول (6) نتائج التحليل العنصري للمركب (III)

القيم النظرية (%)			القيم التجريبية (%)		
C	H	N	C	H	N
66.66	4.93	8.64	66.65	4.885	8.60

تحضير منتجات تكاثف الترفثال ألدهيد

1- تحضير المركب (IV): 4,1-بيس(2-سيانو-2-إتوكسي كربونيل فنيل) البنزن
1,4-Bis (2-cyano-2-ethoxycarbonyl vinyl) Benzene

يتشكل المركب (IV) وفق المعادلة:



الشكل (16) معادلة تفاعل تحضير المركب (IV)

وذلك بتفاعل (0.005 mole، 0.52 ml) من سيانو خلات الإثيل مع (0.0025 mole، 0.335 gr) من الترفثال ألدهيد وفق طريقة العمل الموصوفة في الجزء العملي. وقد درسنا تأثير طبيعة كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل (درجة الحرارة والزمن) في المردود، ويلخص الجدول (7) هذه النتائج.

تبين النتائج الواردة في الجدول (7) أن أفضل مردود للمركب (IV) يمكن تحقيقه بإجراء التكاثف باستخدام ثنائي ميثيل أمين كوسيط والإتانول كمحل عند درجة الحرارة (50°C) مدة نصف ساعة.

المركب (IV) مركب صلب بلوري أصفر رديء الانحلال في الماء والإتانول والمتانول على البارد، وجيد الانحلال في كل من الكلوروفورم والأستون والبنزن.

- الصيغة المجملة: $C_{18}H_{16}O_4N_2$

- الوزن الجزيئي: 324 gr/mol

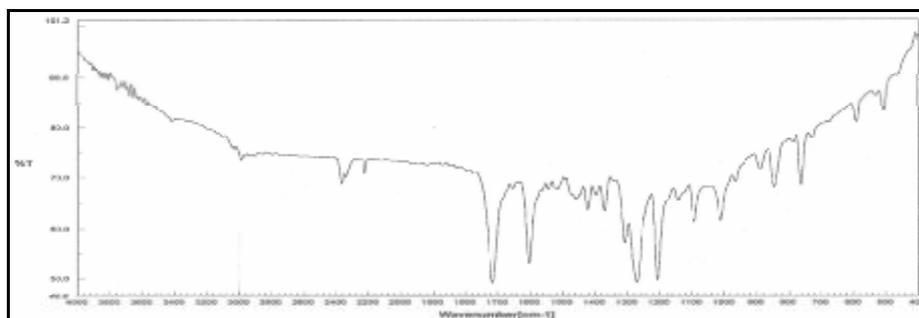
- درجة الانصهار: 192 C⁰

الجدول (7) نتائج تأثير كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل في مردود المركب (IV)

المرودود (%)	لون الراسب	الزمن (ساعة)	درجة الحرارة	الوسيط	المحل	متسلسل
37.0	أصفر	1	100-90	خلات الصوديوم	بلا ماء حمض الخل	1
86.4	أصفر	1/2	50	بيريدين	إيتانول	2
66.0	أصفر	1/2	50	بيريدين	ميتانول	3
59	أصفر	1/2	50	بيريدين	حمض خل ثلجي	4
54.3	أصفر	1/2	50	بيريدين	إيتانول + ماء	5
37.28	أصفر	1/2	50	بيريدين	تولوين	6
62.9	أصفر	1/2	50	بيريدين	DMF	7
12.32	أصفر	1/2	50	بيريدين	بنزن	8
92.5	أصفر	1/2	50	ثنائي ميثيل أمين	إيتانول	9
82.7	أصفر	1/2	50	ثنائي إيثيل أمين	إيتانول	10
81.4	أصفر	1/2	50	ثلاثي إيثيل أمين	إيتانول	11
58	أصفر	1/2	50	هيدروكسيد الليتيوم	إيتانول	12
80.2	أصفر	1/2	درجة حرارة المخبر	بيريدين	إيتانول	13
72.8	أصفر	1/2	80	بيريدين	إيتانول	14
85	أصفر	1/4	50	بيريدين	إيتانول	15
86.4	أصفر	1/2	50	بيريدين	إيتانول	16
86.4	أصفر	1	50	بيريدين	إيتانول	17
82.7	أصفر	1 1/2	50	بيريدين	إيتانول	18
75.3	أصفر	2	50	بيريدين	إيتانول	19

حُدِّت هوية المركب (IV) باستخدام المطيافيات الآتية:

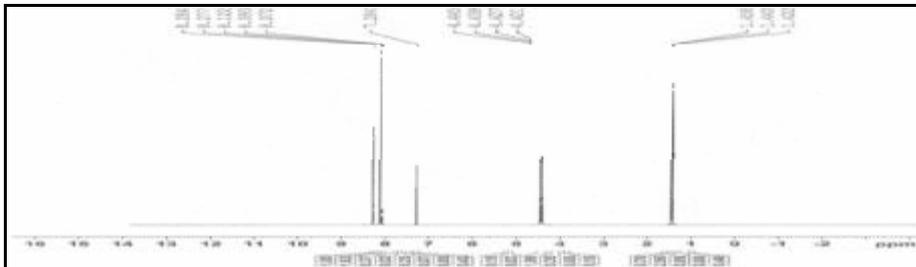
1- مطيافية ما تحت الأحمر:



الشكل (17) طيف ما تحت الأحمر للمركب (IV)

أظهر طيف ما تحت الأحمر (IR) وجود عصابة امتصاص عند 3030 cm^{-1} تعود للروابط (C-H) في الحلقة العطرية، وعصابة امتصاص عند 1715 cm^{-1} يعود إلى مجموعة الكربونيل (C=O)، وعصابة امتصاص عند 1602 cm^{-1} تعود إلى الرابطة المزدوجة (C=C)، وعصابة امتصاص عند 1206 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C-O) الإسترية، وعصابة امتصاص عند 2250 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C≡N).

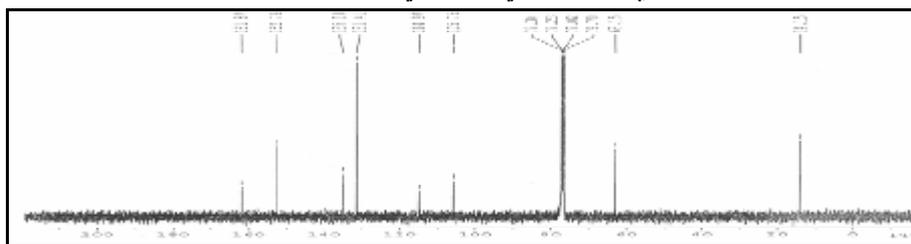
2- طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني:



الشكل (18) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (IV)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ($^1\text{H-NMR}$) انزياحاً كيميائياً عند 8 ppm يعود إلى بروتونات الحلقة العطرية، وإشارة مفردة عند 8.2 ppm تعود إلى البروتونين (C=CH)، وإشارة رباعية عند 4.4 ppm تعود إلى بروتونات مجموعة المثلين (CH_2)، وإشارة ثلاثية عند 1.4 ppm تعود إلى بروتونات مجموعة المثل (CH_3)، وإشارة عند 7.2 ppm تعود للمحل المستخدم (CDCl_3).

3- طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني:

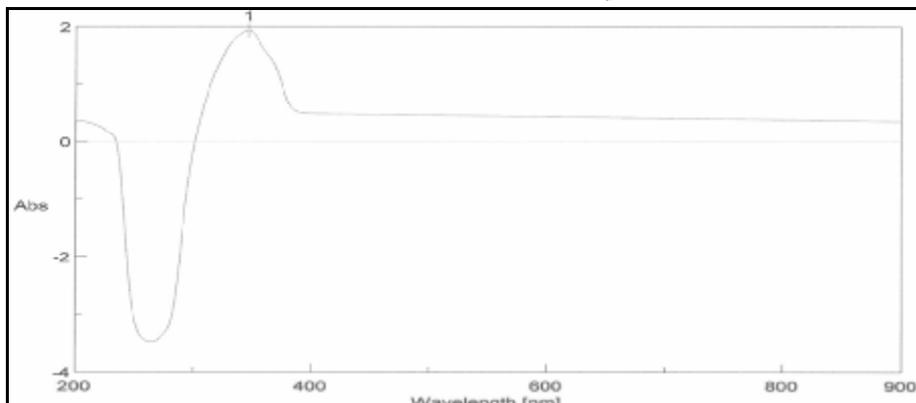


الشكل (19) طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للمركب (IV)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) وجود انزياح كيميائي عند 131 ppm و 135 ppm يعود إلى ذرات كربون الحلقة العطرية، وإشارة عند 152.7 ppm تعود إلى (CH=)، وإشارة عند 105.2 ppm تعود إلى (C=)، وإشارة عند 161.8 ppm تعود إلى مجموعة الإستر (COO)، وإشارة عند 63.15 ppm تعود إلى

مجموعة الميثيلين، وإشارة عند 14,15 ppm تعود إلى مجموعة الميثيل، وإشارة عند ppm 114.9 تعود إلى مجموعة السيانيد (C≡N)، وإشارة عند 77,4 ppm تعود للمحلل المستخدم (CDCl₃).

4- طيف ما فوق البنفسجي:



الشكل (20) طيف ما فوق البنفسجي للمركب (IV)

أظهر طيف ما فوق البنفسجي للمركب (IV) نهاية عظمى λ_{max} عند 347 n.m تتسب إلى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$.

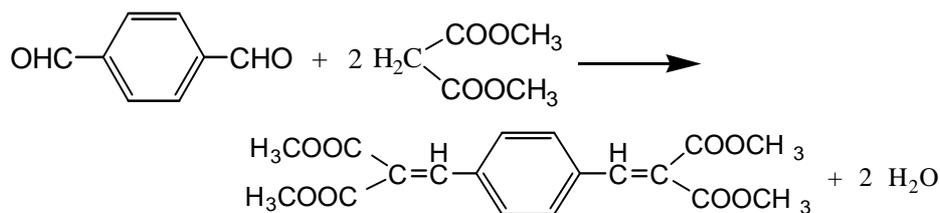
5- التحليل العنصري:

يُبين الجدول (8) الآتي نتائج التحليل العنصري للمركب (IV) التي تبين تطابقاً جيداً مع القيم النظرية.

الجدول (8) نتائج التحليل العنصري للمركب (IV)

القيم النظرية (%)			القيم التجريبية (%)		
C	H	N	C	H	N
66.6	4.9	8.6	66.42	4.914	8.56

2- تحضير المركب (V): 4,1-بيس (2,2-ثنائي متوكسي كربونيل فنيل) البنزن
1,4-Bis (2,2-dimethoxy carbonyl vinyl) Benzene
يتشكل المركب (V) وفق المعادلة:



الشكل (21) معادلة تفاعل تحضير المركب (V)

بتفاعل (0.005 mole، ml 0.57) من مالونات ثنائية الميثيل و (0.0025 mole، gr 0.335) من ترفتال ألدهيد وفقاً للطريقة الموصوفة في القسم العملي بوجود البيبريدين كوسيط والإتانول كمحل؛ وذلك بتقطير الخليط تقطيراً مرتداً مدة 4 ساعات.

المركب (V) مركب صلب بلوري أبيض رديء الانحلال في الماء والإتانول والمتانول على البارد، وجيد الانحلال في كل من الكلوروفورم والأستون والبنزن.

- الصيغة الجزيئية: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$

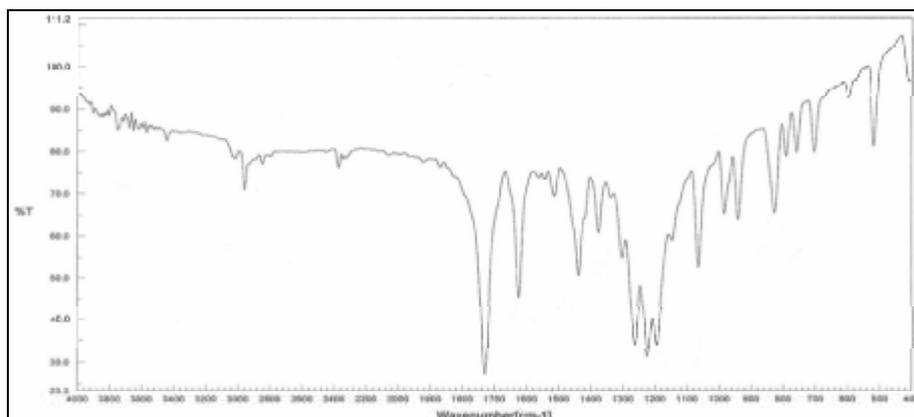
- الوزن الجزيئي: 362 gr/mol

- درجة الانصهار: 158°C

- مردود التفاعل: 49 %

حُدِّت هوية المركب (V) باستخدام المطيافيات الآتية:

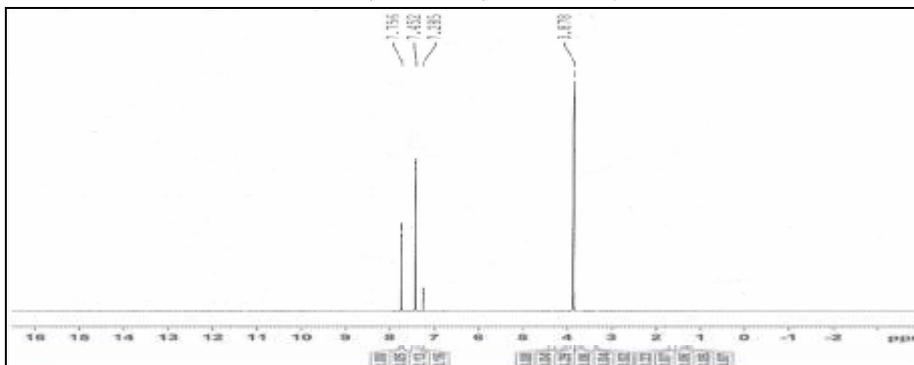
1- مطيافية ما تحت الأحمر



الشكل (22) طيف ما تحت الأحمر للمركب (V)

أظهر طيف ما تحت الأحمر (IR) وجود عصابة امتصاص عند 3040 cm^{-1} تعود إلى الروابط (C-H) في الحلقة العطرية، وعصابة امتصاص عند 1729 cm^{-1} تعود إلى مجموعة الكربونيل (C=O)، وعصابة امتصاص عند 1623 cm^{-1} تعود إلى الرابطة المزدوجة (C=C)، وعصابة امتصاص عند 1223 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C-O) الإستيرية.

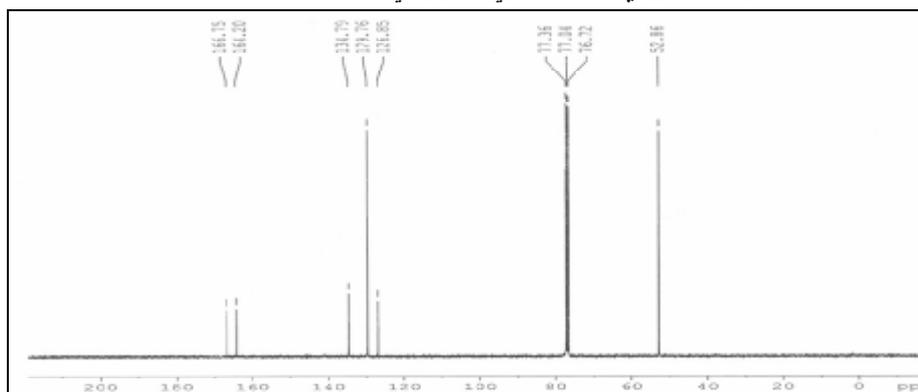
2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني:



الشكل (23) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (V)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني (¹H-NMR) وجود انزياح كيميائي عند 7.4 ppm يعود إلى بروتونات الحلقة العطرية، وإشارة مفردة عند 7.7 ppm تعود إلى البروتونين (C=CH)، وإشارة مفردة عند 3.8 ppm تعود إلى بروتونات مجموعة المثل (CH₃)، وإشارة عند (7.2 ppm) تعود للمحل المستخدم (CDCl₃).

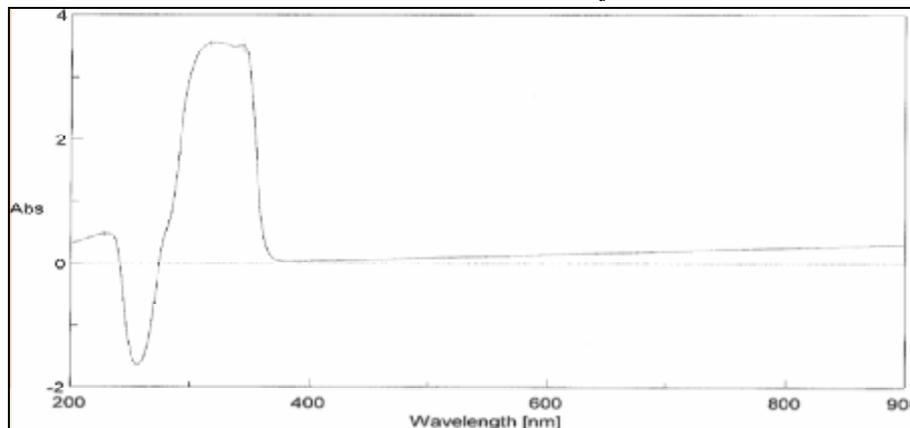
3-مطيافية الرنين النووي المغناطيسي الكربوني:



الشكل (24) مطيافية الرنين النووي المغناطيسي الكربوني للمركب (V)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) وجود انزياح كيميائي عند 129 ppm و 134 ppm يعود إلى ذرات كربون الحلقة العطرية، وإشارة عند 164 ppm تعود إلى أن (CH=)، وإشارة عند 126 ppm تعود إلى (C=)، وإشارة عند 166 ppm تعود إلى مجموعة الإستر (COO)، وإشارة عند 52.8 ppm تعود إلى مجموعة الميثيل، وإشارة عند 7.2 ppm تعود للمحل المستخدم (CDCl_3).

4- طيف ما فوق البنفسجي:



الشكل (25) طيف ما فوق البنفسجي للمركب (V)

أظهر طيف ما فوق البنفسجي للمركب (V) نهاية عظمى λ_{max} عند 343 n.m. تنسب إلى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$.

5- التحليل العنصري:

يبين الجدول (9) الآتي نتائج التحليل العنصري للمركب (V).

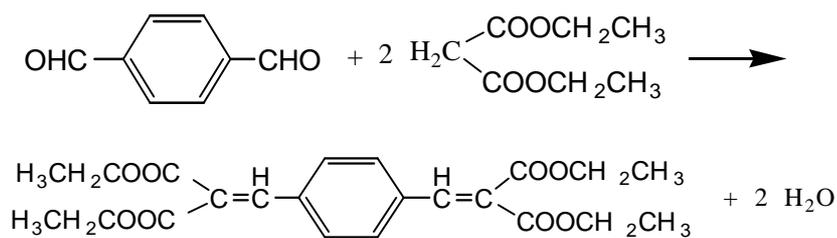
الجدول (9) نتائج التحليل العنصري للمركب (V)

القيم النظرية (%)			القيم التجريبية (%)		
C	H	N	C	H	N
59.6	4.9	0.00	59.71	5.025	0.00

3- تحضير المركب (VI): 4,1-بيس (2,2-ثنائي إيتوكسي كربونيل فنيل) بنزن

1,4- Bis (2,2-diethoxy carbonyl vinyl) Benzene

يتشكل المركب (VI) وفق المعادلة:



الشكل (26) معادلة تفاعل تحضير المركب (VI)

بتفاعل (ml 0.66, mole 0.005) من مالونات ثنائيّة الإيتيل و(0.335 gr, 0.0025mole) من ترقتال ألدهيد وفقا للطريقة الموصوفة في القسم العملي بوجود البيريدين كوسيط والإتانول كمحل وذلك بتقطير الخليط تقطيرا مرتدا مدة 4 ساعات.

المركب (VI) مركب صلب بلوري أبيض رديء الانحلال في الماء والإتانول والمتانول على البارد، وجيد الانحلال في كل من الكلوروفورم والأستون والبنزن.

- الصيغة المجملّة: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$

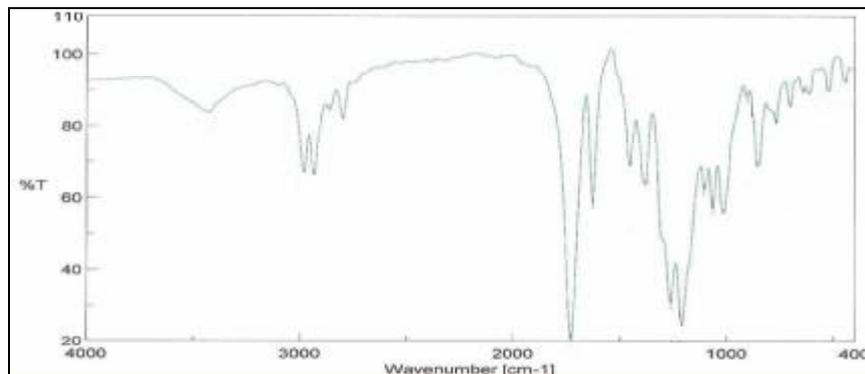
- الوزن الجزيئي: 418 gr/mol

- درجة الانصهار: 120°C

- مردود التفاعل: 82,7%

حُدّت هوية المركب (VI) باستخدام المطيافيات الآتية:

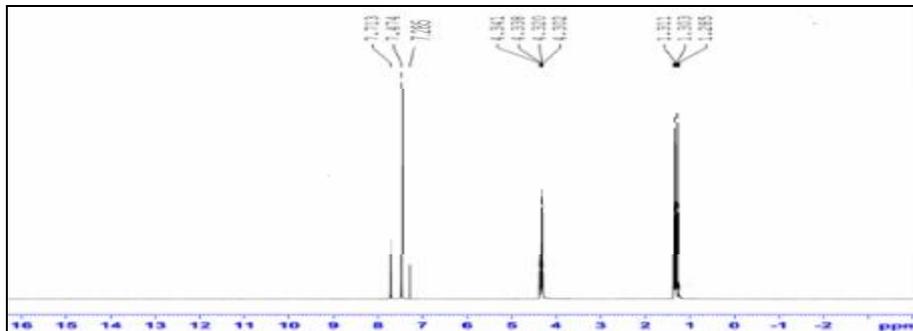
1-مطيافية ما تحت الأحمر:



الشكل (27) طيف ما تحت الأحمر للمركب (VI)

أظهر طيف ما تحت الأحمر (IR) وجود عصابة امتصاص عند 3020 cm^{-1} تعود إلى الروابط (C-H) في الحلقة العطرية، وعصابة امتصاص عند 1727 cm^{-1} تعود إلى مجموعة الكربونيل (C=O)، وعصابة امتصاص عند 1627 cm^{-1} تعود إلى الرابطة المزدوجة (C=C)، وعصابة امتصاص عند 1208 cm^{-1} تعود إلى الرابطة (C-O) الإستيرية.

2- طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني:

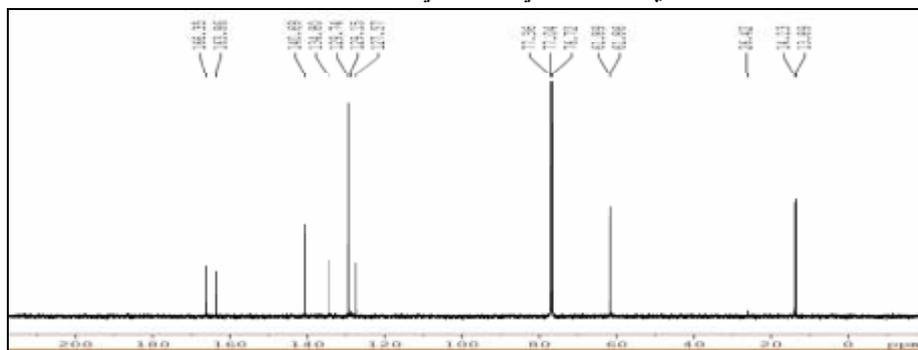


الشكل (28) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (VI)

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني (¹H-NMR) وجود إشارة عند ppm 7.47 تعود إلى بروتونات الحلقة العطرية، وإشارة مفردة عند ppm 7.72 تعود إلى البروتونين (C=CH)، وإشارة رباعية عند ppm 4.32 تعود إلى بروتونات زمرة المتلين (CH₂)، وإشارة ثلاثية عند ppm 1.30 تعود إلى زمرة المتيل (CH₃)، وإشارة عند ppm 7.82 تعود للمحل المستخدم (CDCl₃).

¹H-NMR (CDCl₃-400MHz) δ : 7.47 (d, 4H, Ar-H), 7.72 (s, 2H, CH=C), 4.32 (q, 8H, CH₂), 1.30 (t, 12H, CH₃).

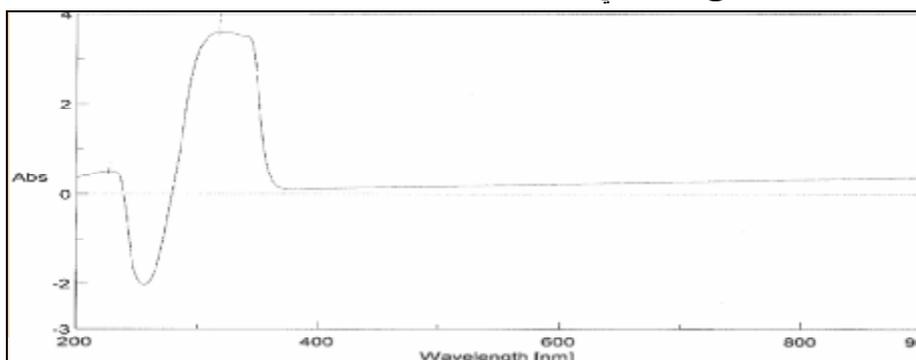
3- طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني:



أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) وجود إشارات في المجال 127-140 ppm تعود إلى ذرات كربون الحلقة العطرية، وإشارة عند 163.8 ppm تعود إلى $(\text{CH}=\text{C})$ ، وإشارة عند 127.5 ppm تعود إلى $(\text{C}=\text{C})$ ، وإشارة عند 166.3 ppm تعود إلى زمرة الإستر (COO) ، وإشارة عند 61.8 ppm تعود إلى زمرة الميثيلين (CH_2) ، وإشارة عند 13.8 ppm يعود إلى زمرة الميثيل (CH_3) ، وإشارة في المجال 76.7-77.3 ppm تعود للمحل المستخدم (CDCl_3) .

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3-400\text{MHz})\delta$: 127-140 ppm (m, 6C, Ar-C), 163.8 (d, 2C, CH=), 127.5 (s, 2C, C=), 166.3 (s, 2C, COO), 61.8 (t, 4C, CH₂), 13.8 (q, 4C, CH₃)

4- طيف ما فوق البنفسجي:



الشكل (30) طيف ما فوق البنفسجي للمركب (VI)

أظهر طيف ما فوق البنفسجي للمركب (VI) نهاية عظمى λ_{max} عند 318 n.m تتسبب إلى الانتقالات الإلكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$.

5- التحليل العنصري:

يبين الجدول (10) الآتي التحليل العنصري للمركب (VI).

الجدول (10) التحليل العنصري للمركب (VI)

القيم النظرية (%)			القيم التجريبية (%)		
C	H	N	C	H	N
63.1	6.2	0.00	63.4	6.703	0.00

الاستنتاجات

1. حُضِّرَت ستة نواتج تكاثف كينوفيناغل جديدة انطلاقاً من الإيزو فتال أدهيد وترفتال أدهيد وبعض المركبات المتيلينية الفعالة.
2. حُدِّدَت الشروط المثلى للتفاعل في بعض الحالات دُرِس تأثير كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل (درجة الحرارة والزمن) في التفاعل الأول دُرِس تأثير كل من المحل والوسيط وشروط التفاعل (درجة الحرارة والزمن) في مردود المركبات المُحضَّرة.
3. المركبات المُحضَّرة جميعها رديئة الانحلال في الماء والإيثانول والميثانول، وجيدة الانحلال في الكلوروفورم والأستون والبنزن، وقد يعود الانحلال المختلف لمنتجات التكاثف (VI-I) في المحلات المختلفة إلى قطبيتها المتوسطة.
4. حُدِّدَت هوية المركبات المُحضَّرة بالطرائق الطيفية المختلفة (مطيافية ما تحت الأحمر، ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني، ومطيافية مافوق البنفسجي فضلاً عن التحليل العنصري).
5. لوحظ أن مجموعة الأدهيد في المجال ($2700-2800\text{ cm}^{-1}$) تختفي في المركبات المُحضَّرة جميعها وتظهر الرابطة المزدوجة (C=C) التي أظهرت عصابات امتصاص في أطيف (IR) في المجال ($1627-1602\text{ cm}^{-1}$)، كما تظهر بروتونات مجموعة الفينيل التي أظهرت إشارات مفردة في أطيف ($^1\text{H-NMR}$) في المجال (ppm 7.7-8.2) لأنها عديمة الحجب إذ تظهر في الحقل الضعيف.

المراجع References

1. Jones. G. 1967. Organic Reactions., J. Wiley (vol.15), New York, 204-599.
2. Tielze. L., Beifuss. U. 1991. Comprehensive Organic Synthesis., pergamon press: Oxford (vol.2), 341-394.
3. Jones. G. 2004. "The Knoevenagel condensation", J. Wiley Inc.
4. Knoevenagel. E. 1894. Chem. Ber.,27,2345.
5. Clayden. J., Greeves. N., and Wothers. S. 1991. Organic Chemistry., Oxford University press (1st edn), 702-703.
6. Maryanoff. B., and Reitz. A. 1989. Chem. Rev (89), 863-927.
7. List. B., Doehring. A., Fonseca. M., and Torres. R. 2006. Apractical efficient, and atom economic alternative to the witting and Horner-wadsworth-Emmons reactions for synthesis of (E)- α - β -unsaturated esters from aldehydes., Tetrahedron (62),476-482.
8. Chatterjee. A., Toste. F., and Grubbs. R. 2002. For comparably efficient atom economic approaches to α - β -unsaturated esters that do not rely on aldehydes., Adv.synth,634-637.
9. Freeman. F. 1981. Chem. Rev., 80, 329-350.
10. (a) Tielze. L. F., Saliug. P. 1992. Synlett., 281-282. (b) Burah. H. N., Deb. M. L., Boruah. R. C., Bhuyan. P. J. 2005. Tetrahedron Lett.,46, 3391-3393.
11. Tielze. L. F. 1996. Chem. Rev., 69, 115-136.
12. Fatiadi. A. J. 1978. Synthesis, 165 and 241, and references cited therein.
13. Gasque. P. and Dean. Y. 2000. Immuno pharmacology, 49, 171.
14. Asiri. A. and Khan. S. 2009. (2E,2E')-3,3-(1,4-phenylene) bis [1-(2,5-dimethyl -3- thienyl) prop-2-en-1-one], Molbank, M636, 1,2.
15. Yusuf. M., Khan. R., and Ahmed. B. 2008. Synthesis and anti-depressant activity of 5-amino-1,3,4-thiazole-2-thiol imines and thiobenzyl derivative., Bioorg. M. Chem (16), 8029-8034.
16. Tewtrakul. S., Subhadhirasakul. S., Karalai. C., and Ponglimanant. C. 2009. Antiinflammatory effect of compounds from kaempferia parviflora and Boesenbergia pandurata., Food Chem, 115, 534-538.
17. Asiri. A., Baghaffer. G., Al-Harby. A., and Zayed. M. 2009. Synthesis of Some Vanillin Derivatives and their Use as an Optical Sensor for the Detection of Volatile Organic Compounds., JKAU:Sci (21),117-128.
18. Inokuchi. T., and Kawafuchi. H. 2005. E or Z-selective Knoevenagel Condensation of Aceto acetic Derivative:effect of Acylayed Substituent, that is, TEMPO and Amines, as an Auxiliary,and New Accesses to Trisubstituted E-and Z-2-Alkenals and Furans., Org. Chem (71), 947-953.
19. Balalaie. S., Nemat. N. 2000. Synth. Commun., 30, 869.
20. Bartoli. G., Bosco. M., Carlone. A., Dalpozze. R., Galzerano. P., Melchiorre. P., and Sambri. L. 2008. Magnesium perchlorate as efficient Lewis acid for the Knoevenagel condensation between β -ketones and aldehydes., Tetrahedron Letters (49), 2555-2557.
21. Raop. S., Venkataratnam. R. 1991. Zinc Chloride as a New Catalyst for Knoevenagel Condensation. Tetrahedron Lett., 32, 5821.
22. Crouch. R., and Holden. M. 2002. An organic puzzle using Meldrum's Acid., Journal of chemical Education (vol.79), 477-478.

23. Deb. M., and Bluyan. P. 2005. Uncatalysed knoevenagel condensation in aques medium at roon tempreture., *Tetrahedron Letters* (46), 6453-6456.
24. Ali. K., Aboulghasem. H. 2001. Microwave Enhanced knoevenagel condensation of barbituric acid with aromatic aldehydes on basic alumina., *Chem & Eng* (vol.20), 9-11.
25. Kamble. S., Rashinkar. G., Kumbhar. A., Mote. K., and Salunkhe. R. 2010. Green chemistry approach for synthesis of 5-arylidine barbituric acid derivatives by hydrotrope induced knoevenagel condensation in aqueous medium., *Seholar Research Library* (2), 217-222.
26. Al-Shihry. S. 2004. Synthesis of substituted stilbenes via the knoevenagel condensation., *molecules* (9), 658-665.