

تحضير وتشخيص جالكونات وحلقات البيرازولين الجديدة المشتقة من حلقة 3،1-بنزودايوكسول

حامد جاسم محمد^{1*}، مها صالح حسين²

1- قسم الكيمياء التطبيقية، كلية العلوم التطبيقية، جامعة سامراء، العراق.

2- قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة سامراء، العراق.

البحث ممثل من أطروحة دكتوراه الباحث الأول

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)<https://doi.org/10.54153/sjpas.2023.v5i2.560>

الخلاصة:

تضمن هذا البحث تحضير حلقات بيرازولين جديدة من تفاعل جالكونات حلقة 3،1-بنزودايوكسول مع الهيدرازين وبعض مشتقاته، إذ تم في الخطوة الأولى: تحضير الجالكونات الجديدة (H1-H3) من تفاعل 4،3-مثيلين داي اوكسي اسيتوفينون مع (4-فينوكسي بنزالدهيد، 4-داي ايتوكسي مثيل بنزالدهيد، فورفورال) بوجود القاعدة كعامل مساعد، وفي خطوة ثانية: اجري الغلق الحلقي من تفاعل الجالكونات الجديدة H1-H3 مع كل من (هيدرازين هايدريت، فنيل هيدرازين، 2-هيدرازينو بيريدين و 2-هيدرازينو بنزو ثايازول)، بوجود الايثانول كمذيب بدون استخدام عامل مساعد للحصول علي عدد من حلقات البيرازولين الجديد (H4-H15)، شخست المركبات المحضرة من بعض الطرائق التشخيص الطيفي مثل ¹H-NMR، ¹³C-NMR، IR، DEPT-135.

معلومات البحث:

تأريخ الاستلام: 2023/05/19

تاريخ التعديل: 2023/06/15

تأريخ القبول: 2023/07/24

تاريخ النشر: 2023/12/30

الكلمات المفتاحية:

4،3-مثيلين داي اوكسي اسيتوفينون،

4-فينوكسي بنزالدهيد،

2-هايدرازينو بيريدين.

معلومات المؤلف

ايميل: hamid.j@uosamarra.edu.iq

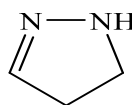
الموبايل: 07705138640

المقدمة:

يعد الجالكون كيتون اروماتي يمثل اللبنة الأساسية لتشبيد العديد من المركبات المهمة من الناحية البيولوجية مثل الفلافونويدات والانثوسيانيدات الموجودة في النبات، ان وجود حلقتين اروماتية مرتبطتين مع بعضهما عبر نظام ألفا، بيتا كاربونيل غير مشبع يمثل الصيغة العامة للجالكون، الذي حضر من قبل العالم Kastanecki عام 1988 إذ اجري تجارب أولية في تحضير مركبات ملونة طبيعية ليصل الى تركيبه [1]، تدخل الجالكونات نوعين من التفاعلات الأساسية هي الإضافة الالكتروفيلية والنيوكليوفيلية بسبب وجود مجموعتين وظيفيتين وهما الكاربونيل والاصرة المزدوجة بشكل متجاور [2،3].

الطريقة المعتمدة الكلاسيكية لتحضير الجالكونات هي طريقة تكاثف كليزن- شميدت التي تتم بين الكيتونات والالديهيدات في وسط قاعدي كحولي او مائي او بوجود الحامض [4]، وحضر الجالكونات من تفاعل كميات متساوية من الاسيتوفينون مع الالديهيدات المعوضة في وجود القلوبات الكحولية المائية وكذلك بطريقة المايكروويف [5-8]، وبصورة عامة يمكن استخدام محلول مائي للقاعدة بتركيز (40) % [9].

ومن اهم الحلقات غير المتجانسة التي يمكن تحضيرها من الجالكون هي حلقة البيرازولين وهي حلقة خماسية تحتوي ذرتي نتروجين متجاورتين وثلاث ذرات كاربون بشكل متجاورة [10]، كما في الشكل 1.

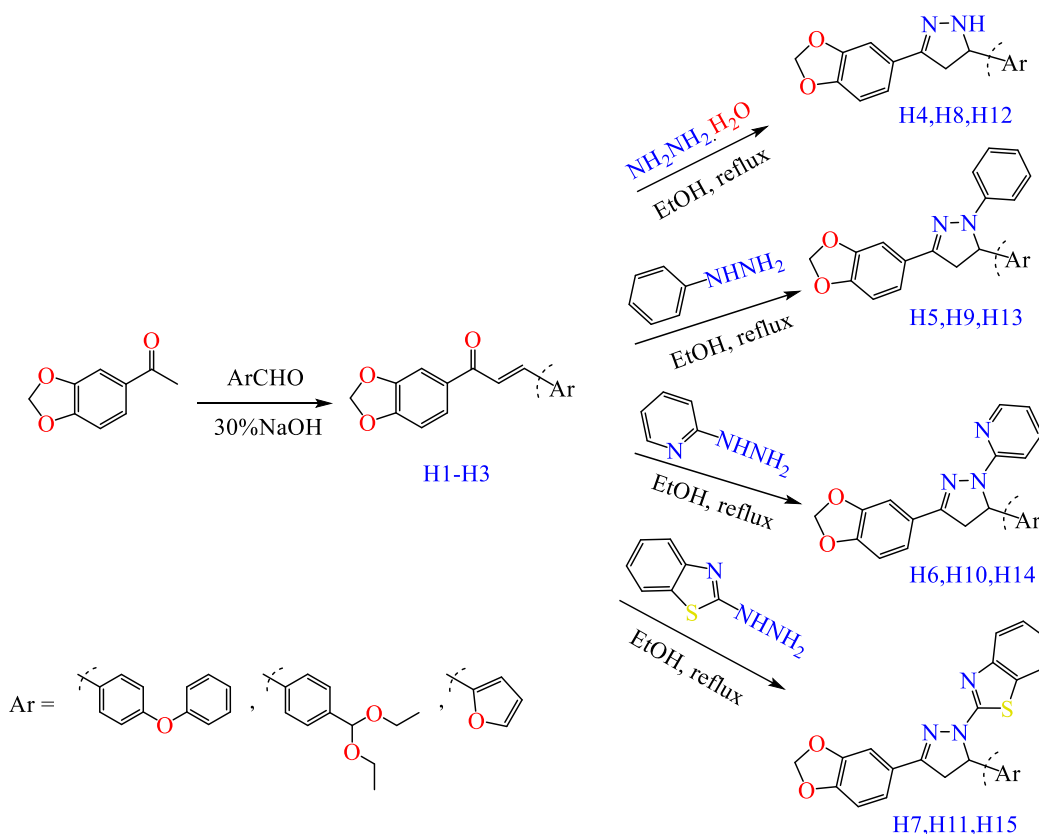


الشكل 1: حلقة البيرازولين.

حضرت حلقة البايرازولين من تفاعل الجالكونات مع الهيدرازين في وسط قاعدي قوي كمذيب [11]، وفي دراسة اخرى حُضر البايرازولين من مفاعلة الجالكون مع الهيدرازين وحمض الفورميك [12]، وحُضر حلقات بايرازولين من الغلق الحلقي للجالكونات المشتقة من حلقة 1،3-بنزودايوكسول مع بايردين-4-كاربوكسيلك اسيد هايدرازين [13]، كذلك حضرت حلقات بايرازولين من الغلق الحلقي للجالكونات الحاوية على حلقة 1،3-بنزودايوكسول مع ثايوسيمي كاربازايد بوجود القاعدة كعامل مساعد والايثانول كمذيب وتنعيد [14].

ان الدافع الذي يشجع الباحثين على تحضير حلقات البايرازولين جديدة هو ما تتميز به من تطبيقات متنوعة خصوصاً في المجال الطبي إذ اثبتت الدراسات ان لمشتقات البايرازولين القدرة على منع تكاثر الخلايا السرطانية [15]، كذلك لها نشاط بايولوجي مضاد للجراثيم ومضاد للفطريات [16].

على ضوء ما جاء اعلاه هدف البحث لتحضير عدد من الجالكونات الجديدة من نواة 4,3-مثيلين داي اوكسي اسيتوفينون بإتباع طريقة تكاتف كليزن- شميدت وتحضير حلقات البايرازولينات بالغلق الحلقي للجالكونات مع الهيدرازينات وكما بالمخطط الآتي:



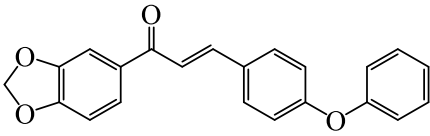
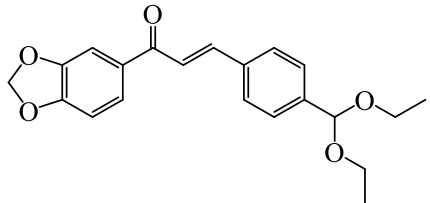
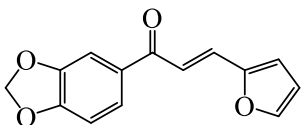
مخطط 1: المخطط العام لسير تفاعلات تحضير الجالكونات و البايرازولينات (H1-H15)

طريقة العمل:

تحضير مركبات الجالكونات (H1-H3):

اذيب (0.4 مول ، 0.292 غرام) من هيدروكسيد الصوديوم في (15 مل) ماء ومزج مع (10 مل) ايثانول، اضيف هذا المحلول الى (1 مول ، 3 غرام) (3 gm, 1 mol) من 4,3-مثيلين داي اوكسي اسيتوفينون مذاب في (40 مل) ايثانول مع التحريك لمدة 15 دقيقة بدرجة حرارة 30 C°، ثم اضيف (1 مول) من كل من 4-فينوكسي بنزالدهيد، 4-داي ايتوكسي مثيل بنزالدهيد، فورفورال مذابة في (10 مل) من الايثانول بالتدرج، استمر التفاعل بالتحريك لمدة 2 ساعة، ثم نقل التفاعل الى الثلجة ليلة واحد، رشح الناتج في قمع بخنر وغسل بالماء البارد ثم بالايثانول البارد، أعيدت البلورة من الايثانول، والجدول 1 يبين نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية لمركبات الجالكونات (H1-H3).

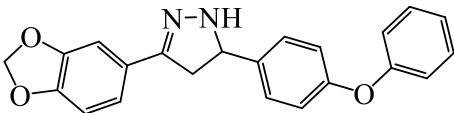
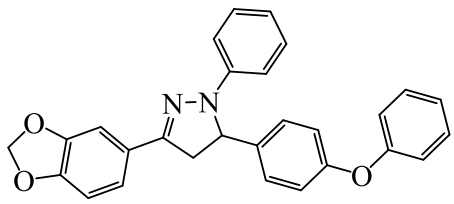
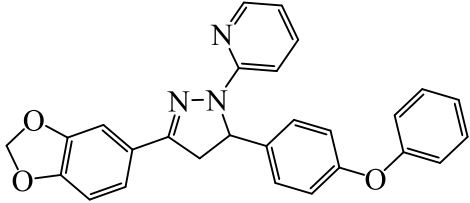
الجدول 1: نسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية لمركبات الجالكونات (H1-H3)

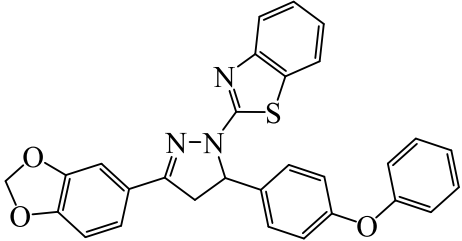
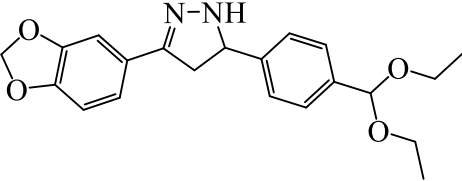
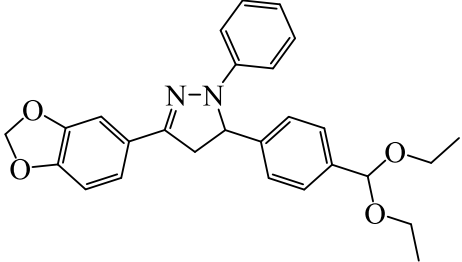
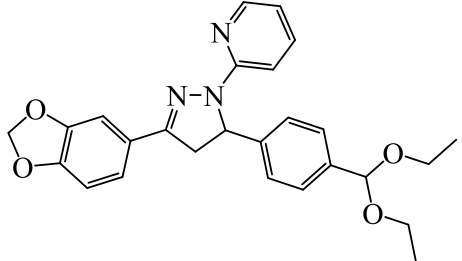
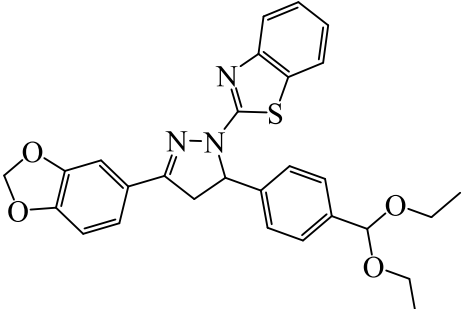
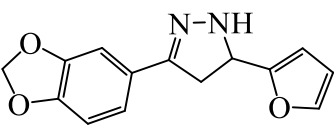
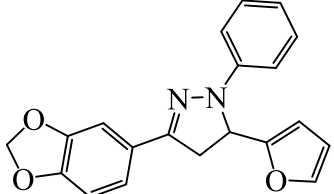
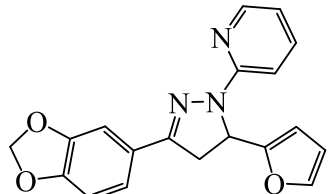
| رقم المركب. | التركيب | اللون | درجة الانصهار | النسبة % |
|-------------|---|-----------|---------------|----------|
| H1 |  | ابيض | 133-136 | 82 |
| H2 |  | اصفر فاتح | 70-72 | 74 |
| H3 |  | اصفر | 108-111 | 45 |

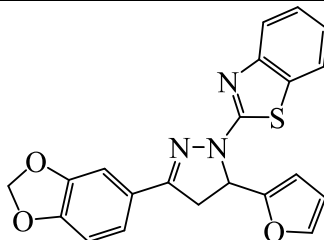
تحضير مركبات البايرازولين (H4-H15):

اذيب (1 مول ، 0.5 غرام) من الجالكونات (H1-H3) في (10 مل) من الايثانول المطلق في ورق دائري سعة (50 مل) واضيف اليه (1 مول) من كل من (هيدرازين مائي 80%، فنيل هيدرازين، 2-هايدرازينو بيريدين، 2-هايدرازينو بنزو ثيازول) مذابة في (5 مل) من الايثانول المطلق، ثم صعد التفاعل لفترات زمنية مختلفة، تم متابعة التفاعل باستخدام فحص TLC الذي اظهر اختفاء معظم المواد الأولية وتكون الناتج، بخر معظم المذيب بواسطة المبخر الدوار، نقل المتبقي الى الثلاجة ليلة واحدة، رشح الناتج واعيدت بلورته باستخدام الايثانول، والجدول 2 يبين وقت التفاعل ونسبة الناتج وبعض الخصائص الفيزيائية لمركبات البايرازولين (H4-H15) والمخطط 1 يوضح المركبات المحضرة.

الجدول 2: وقت التفاعل وبعض الخصائص الفيزيائية ونسبة الناتج لمركبات البايرازولين (H4-H15)

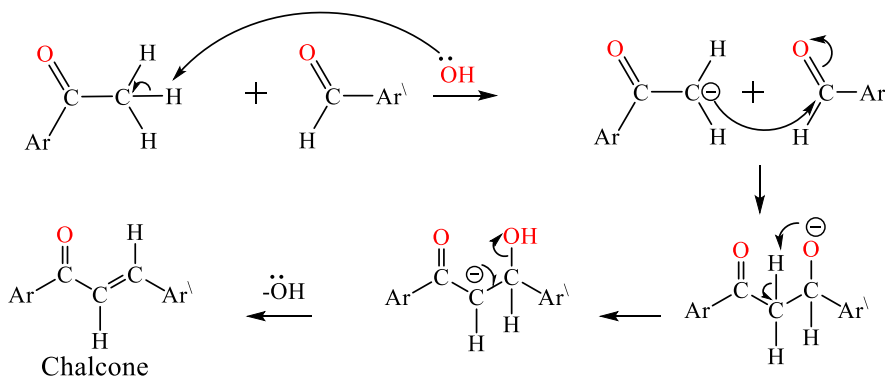
| رقم المركب | وقت التفاعل | التركيب | اللون | درجة الانصهار | النسبة % |
|------------|-------------|---|----------|---------------|----------|
| H4 | 1 ساعة |  | بني فاتح | 59-62 | 86 |
| H5 | 2 ساعة |  | ابيض | 257-129 | 65 |
| H6 | 2 ساعة |  | بني | 158-161 | 40 |

| | | | | | |
|-----|--------|---|--------------|---------|----|
| H7 | 4 ساعة |  | اصفر فاتح | 129-130 | 72 |
| H8 | 1 ساعة |  | بني | 93-95 | 45 |
| H9 | 2 ساعة |  | ابيض | 294-296 | 76 |
| H10 | 2 ساعة |  | بني | 100-102 | 75 |
| H11 | 3 ساعة |  | ابيض | 167-170 | 90 |
| H12 | 1 ساعة |  | اصفر فاتح | 95-97 | 33 |
| H13 | 2 ساعة |  | ابيض طافئ | 85-87 | 68 |
| H14 | 3 ساعة |  | بني غامق | 139-140 | 77 |



النتائج والمناقشة

خُصِر جالكونات جديدة (H1-H3) من تفاعل 1 مول من 4,3-مثنيلين داي اوكسي اسيتوفينون مع مول من كل من 4-فينوكسي بنزالديهيد، 4-داي ايثوكسي مثيل بنزالديهيد، فورفورال بوجود الايثانول كذيب والقاعدة كعامل مساعد، تبدأ ميكانيكية تحضير الجالكون بهجوم ايون الهيدروكسيل الذي توفره القاعدة المستخدمة في التفاعل على أحد بروتونات مجموعة CH_3 في الكيتون المستخدم ليخرج بشكل جزيئة ماء، ويتكون ايون الكربونيون السالب في الكيتون والذي يهاجم ذرة كربون مجموعة كاربونيول الالديهيد، مما يؤدي الى تواجد الشحنة السالبة على اوكسجين مجموعة كاربونيول الالديهيد والتي تأخذ احد بروتونات مجموعة المثيل المجاورة، ثم تخرج ذرة الاوكسجين مع البروتون بشكل ايون الالهيدروكسيل الذي يعود الى تركيزه الأصلي في وسط التفاعل، لينتج مركب الجالكون [17]، وكما في المخطط 6:



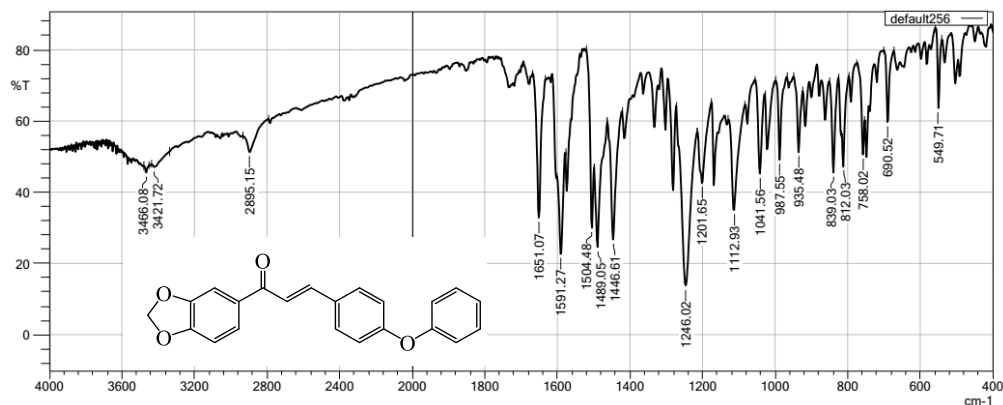
مخطط 6: ميكانيكية تحضير الجالكونات H1-H3

بينت اطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للجالكونات المحضرة (H1-H3) فرقاً واضحاً بين اطياف المركبات الناتجة والمواد الأولية، وذلك أثناء اختفاء حزمة المط لمجموعة C-H في مركبات الالديهيدات المستخدمة والتي تظهر بين 2700- 2775 cm^{-1} [18] وظهور حزمة عند التردد $1587-1614\text{ cm}^{-1}$ تعود لأصرة C=C الاولييفينية مع انخفاض ملحوظ في قيمة مط حزمة مجموعة الكربونيول الكيتونية C=O اذ ظهرت بين مدى تردد $1651-1656\text{ cm}^{-1}$ وسبب انخفاضها مقارنة مع قيمة مط مجموعة الكربونيول في مركبات الكيتون الأخرى هو الانخفاض في ثابت القوة للأصرة المزدوجة نتيجة تعاقب مجموعة الكربونيول مع الاصرة المزدوجة [18]، وكذلك ظهور حزم عند التردد $1481-1508\text{ cm}^{-1}$ وتعود لمجموعة C=C في الحلقة الأروماتية.

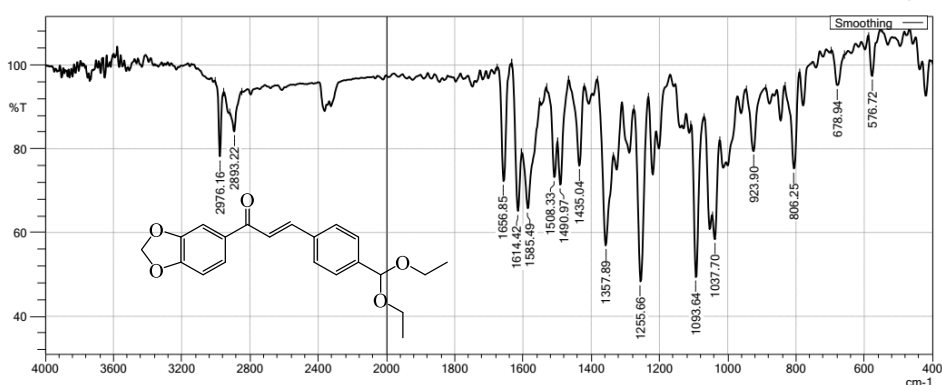
والجدول 3 يبين قيم حزم امتصاص ترددات الأشعة تحت الحمراء من قبل المجاميع الوظيفية لمركبات الجالكون المحضرة (H1-H3)، والأشكال 1-3 توضح الأطياف للجالكونات (H1-H3) على التوالي.

جدول 3: قيم ترددات طيف الأشعة تحت حمراء والخاصة بالمركبات (H1-H3)

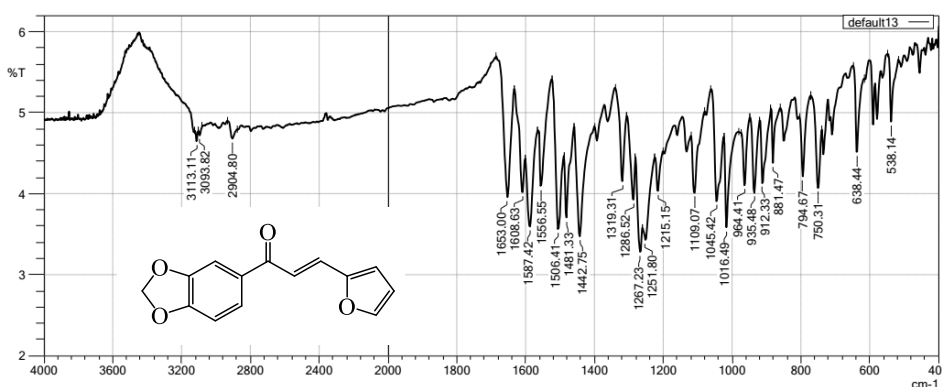
| Compu . Num . | C=O ν chalcone | C=C ν olefinic | C=C ν aromatic | C-O ν |
|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| H1 | 1651 | 1591 | 1504 1489 | 1246 |
| H2 | 1656 | 1614 | 1508 1490 | 1255 |
| H3 | 1653 | 1608 | 1506 1481 | 1267 |



شكل 1: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب H1



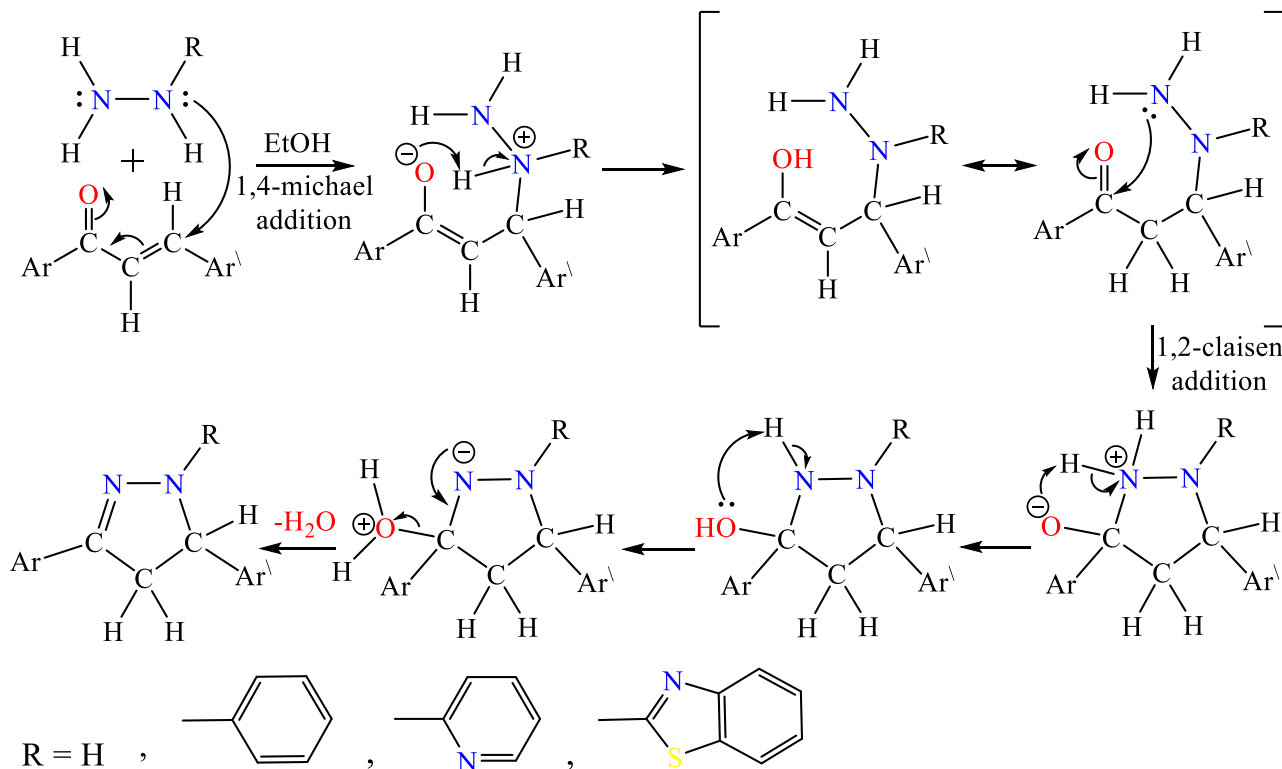
شكل 2: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب H2



شكل 3: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب H3

كذلك شخصت المركبات المحضرة بالاعتماد على تقنية الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون، إذ أظهرت أطياف ¹H-NMR للجالكونات المحضرة (H1-H3) إشارات تعود الى بروتونات نوع الفا – بيتا غير المشبعة عند 7.9 ppm والتي توجد في الجالكونات المحضرة، كذلك أظهرت أطياف ¹³C-NMR للجالكونات المحضرة إشارات تعود الى ذرة كربون نوع الفا عند 125 ppm بينما أظهرت إشارات ذرة كربون نوع بيتا عند 143 ppm، كذلك أظهرت إشارات تعود الى مجموعة الكربونيل المجاورة للأصرة المزدوجة عند 187 ppm والخاصة بمركبات الجالكون، وكما موضح بالجدول 5، والأشكال 9-14.

حضرت حلقات البايرازولين الجديدة (H4-H15) بالغلق الحلقي للجالكونات (H1-H3) مع الهيدرازينات (هيدرازين مائي 80%، فنيل هيدرازين، 2-هايدرازينو بريدين، 2-هايدرازينو بنزو ثايازول) بوجود الايثانول كمذيب والتصعيد لفترات زمنية مختلفة، وقد اتبعت ميكانيكية الاضافة النيوكوفيلية للزوج الإلكتروني لذرة النتروجين في جزيئة الهيدرازين على ذرة كربون نوع بيتا في جزيئة الجالكون اي ناتج الإضافة نوع مايكل (1,4)، ثم يتم هجوم الزوج الإلكتروني الحر لذرة النيتروجين الأخرى على ذرة الكربون لمجموعة الكربونيل اي ناتج الإضافة نوع كليزن (1,2) وبحذف جزيئة ماء ينتج مركب البايرازولين [19، 20] وكما في المخطط 8 :

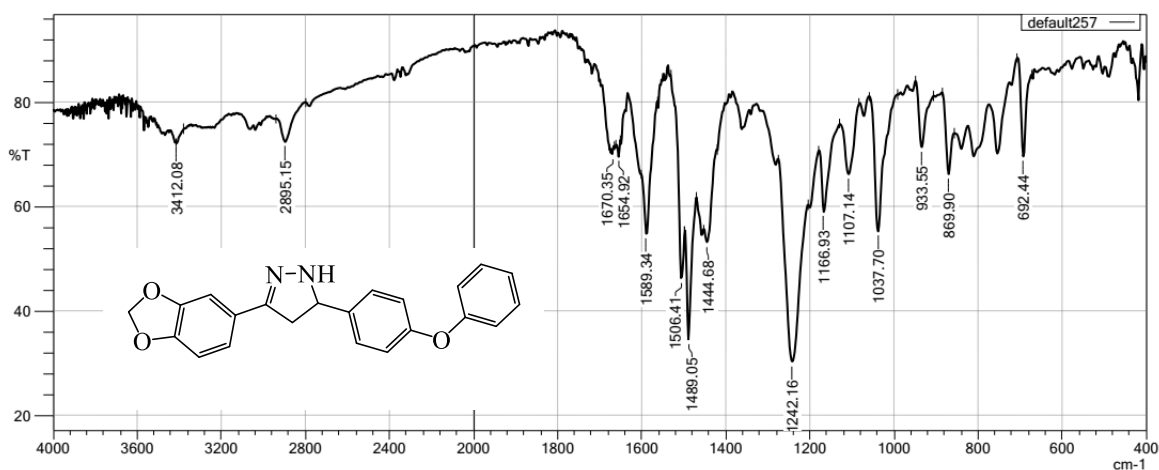


شخصت مركبات البايرازولين المحضرة (H4-H15) من الاطياف تحت حمراء الذي بين لنا عدد من حزم*الامتصاص بين(المدى $3230-3412\text{ cm}^{-1}$ والعائدة لمط تردد الاصرة N-H في حلقة البايرازولين للمركبات (H4, H8, H12), مع اختفاء تردد المط الخاص بمجموعة الكربونيل، كما بين لنا عدد من حزم الامتصاص بين المدى $1597-1697\text{ cm}^{-1}$ ، والعائدة لمط تردد الاصرة C=N ، وبين ايضا عدد من حزم الامتصاص بين المدى $1016-1037\text{ cm}^{-1}$ والعائدة لمط الاصرة C-N في المركبات (H4, H8, H12) وهذا الانخفاض في قيمة التردد لكون ان ذرة النتروجين في هذه المركبات مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة (امين ثانوي اليقاتي)، بينما ظهرت حزم الامتصاص لبقية المركبات للأصرة C-N عند المدى $1261-1382\text{ cm}^{-1}$ لكون ذرة النتروجين في هذه المركبات نوع (امين ثالثي اروماتي) [20]، واطهر حزم امتصاص عند المدى $1539-1629\text{ cm}^{-1}$ والعائدة لمط تردد الاصرة C=C الخاصة بحلقة الفينيل فضلاً عن ظهور حزمة امتصاص عند $1107-1213\text{ cm}^{-1}$ بسبب وجود اصرة N-N وكما موضح بالجدول 4، والاشكال 4-8.

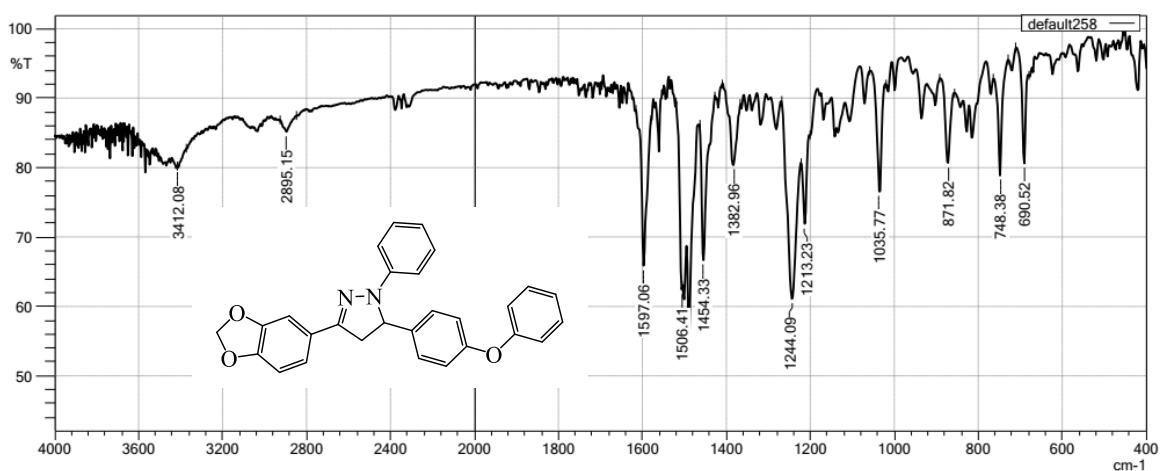
جدول 4: قيم ترددات طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات (H4-H15)

| Comp. No. | N-H ν | C=N ν | C=C ν aromatic | C-N ν | C-O ν | N-N ν |
|-----------|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|
| H4 | 3412 | 1654 | 1589 | 1037 | 1242 | 1166 |
| H5 | ---- | 1610 | 1597 | 1382 | 1244 | 1213 |

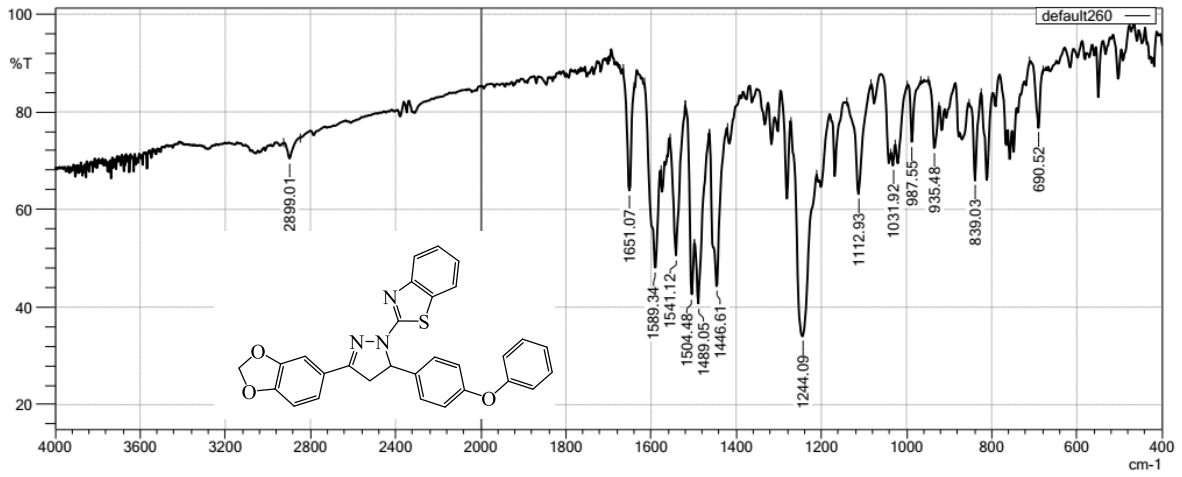
| | | | | | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|
| H6 | ---- | 1672 | 1602 | 1288 | 1240 | 1203 |
| H7 | ---- | 1651 | 1589 | 1280 | 1244 | 1112 |
| H8 | 3230 | 1697 | 1608 | 1037 | 1247 | 1107 |
| H9 | ---- | 1650 | 1596 | 1380 | 1247 | 1130 |
| H10 | ---- | 1653 | 1598 | 1350 | 1247 | 1136 |
| H11 | ---- | 1670 | 1539 | 1280 | 1249 | 1111 |
| H12 | 3400 | 1653 | 1587 | 1016 | 1267 | 1111 |
| H13 | ---- | 1654 | 1589 | 1319 | 1251 | 1109 |
| H14 | ---- | 1650 | 1589 | 1261 | 1261 | 1126 |
| H15 | ---- | 1668 | 1629 | 1280 | 1253 | 1115 |



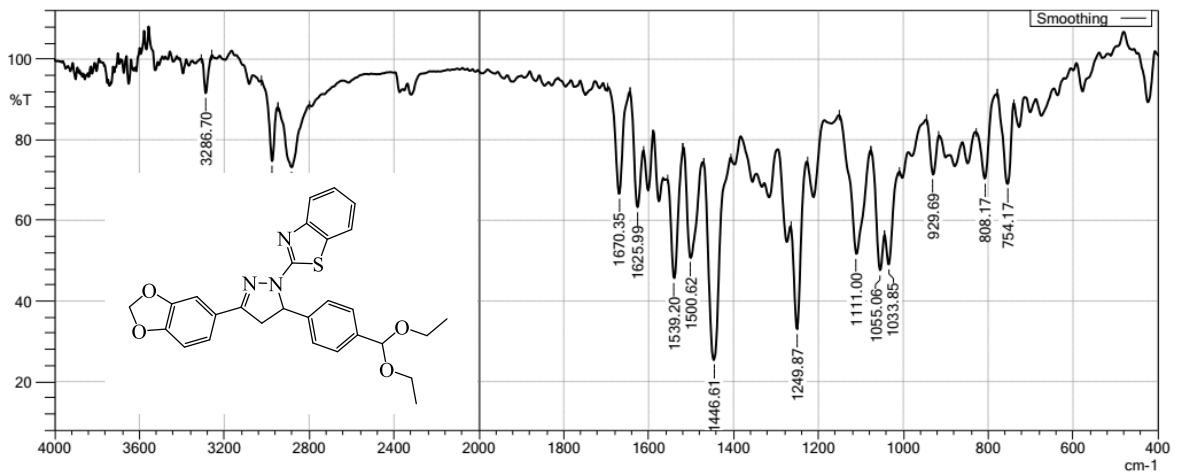
شكل 4: طيف مركب H4 بتقنية اشعاع تحت الحمراء



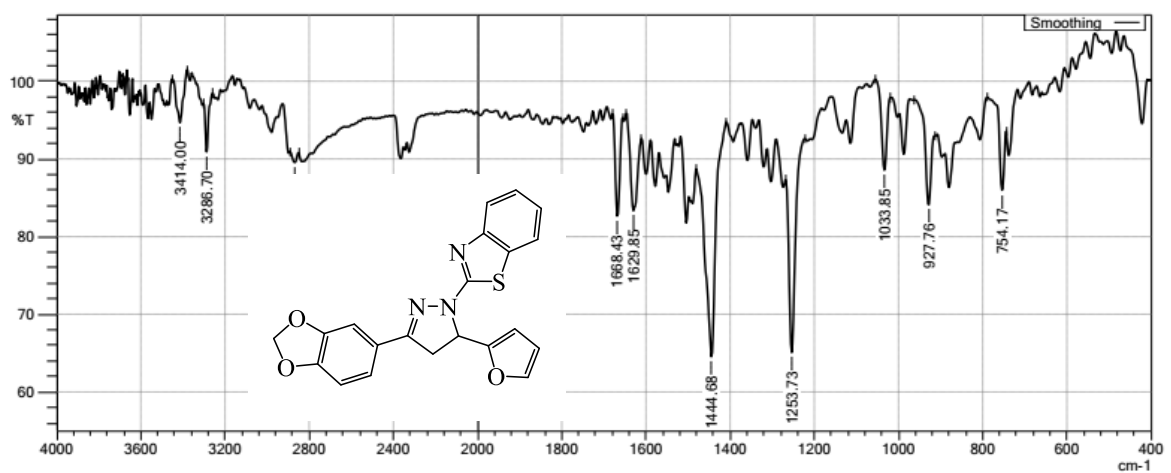
شكل 5: طيف مركب H5 بتقنية اشعاع تحت الحمراء



شكل 6: طيف مركب H7 بتقنية اشعاع تحت الحمراء



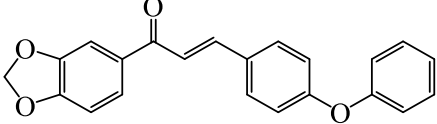
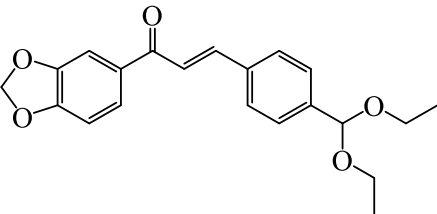
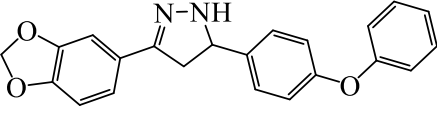
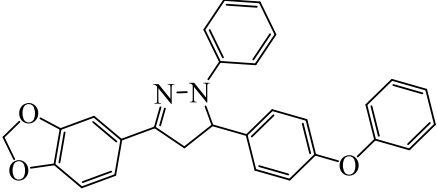
شكل 7: طيف مركب H11 بتقنية اشعاع تحت الحمراء



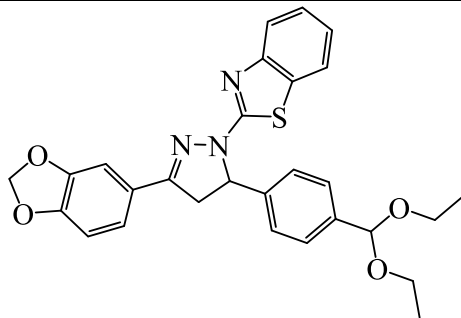
شكل 8: طيف مركب H15 بتقنية اشعاع تحت الحمراء

شخصت مركبات البايرازولين المحضرة (H4-H15) طيفيا إذ أظهرت أطياف H^1 -NMR اختفاء الإشارات التي تعود الى بروتونات الاصرة المزدوجة التي كانت موجود في مركبات الجالكون وظهور إشارات تعود الى مجموعة CH_2 ، كذلك أظهرت أطياف C^{13} -NMR اختفاء إشارات ذرات كاربون مجموعة الكاربونيل وظهور إشارات تعود الى كاربون مجموعة الازوميثان الخاصة بمركبات البايرازولات وكذلك ظهور إشارات خاصة بذرة كاربون الاصرة C-N التي توجد في البايرازولات، وكما موضح بالجدول 5، والاشكال 11-24.

جدول 5: قيم ترددات طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكاربون لبعض المركبات المحضرة

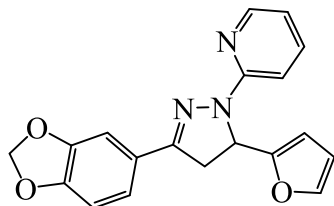
| رقم المركب | تركيب | قيم اطياف H^1 , C^{13} -NMR |
|------------|---|--|
| H1 |  | δ 6.1 (2H, s, O-CH ₂ -O) , 7.0-7.8 (12H, m, Ph-protons) , 7.9 ppm (2H, d, α β CH=CH). ^{13}C -NMR (DMSO-d ₆) : δ 102 (O-CH ₂ -O) , 108-131 (CH _{aromatic}) , 130 (CH=CH-C _{aromatic}) , 132 (CO-C _{aromatic}) , 125,143 (α β CO-CH=CH) , 148-159 (O-C _{aromatic}) , 187 ppm (C=O). |
| H2 |  | δ 1.1 (6H, t, 2CH ₃) , 3.5 (4H, q, 2O-CH ₂ -C) , 5.5 (1H, s, O-CH-O) , 6.1 (2H, s, O-CH ₂ -O) , 7.0-7.8 (7H, m, Ph-protons) , 7.9 ppm (2H, d, α β CH=CH). ^{13}C -NMR (DMSO-d ₆) : δ 15 (2CH ₃) , 61 (2O-CH ₂ -CH ₃) 100 (O-CH ₂ -O) , 102 (O-CH-O) , 108-129 (CH _{aromatic}) , 125, 143 (α β CO-CH=CH) , 132 (CO-C _{aromatic}) , 135 (CH=CH-C _{aromatic}) , 141 (2O-CH-C _{aromatic}) , 148, 152 (O-C _{aromatic}) , 187 ppm (C=O). |
| H4 |  | δ 3.1 (2H, d, CH ₂ -CH-N) , 3.3 (1H, t, CH ₂ -CH-N) , 6.1 (2H, s, O-CH ₂ -O) , 7.0-7.8 (7H, m, Ph-protons) , 7.9 ppm (1H, d, N-NH). |
| H5 |  | ^{13}C -NMR (DMSO-d ₆) : δ 43 (CH ₂ -CH-N) , 63 (CH-N-Ph) , 101 (O-CH ₂ -O) , 105-130 (CH _{aromatic}) , 127 (C-C _{aromatic}) , 137 (CH-C _{aromatic}) , 144 (C=N) , 147 (N-C _{aromatic}) , 148-156 ppm (O-C _{aromatic}). |

H11

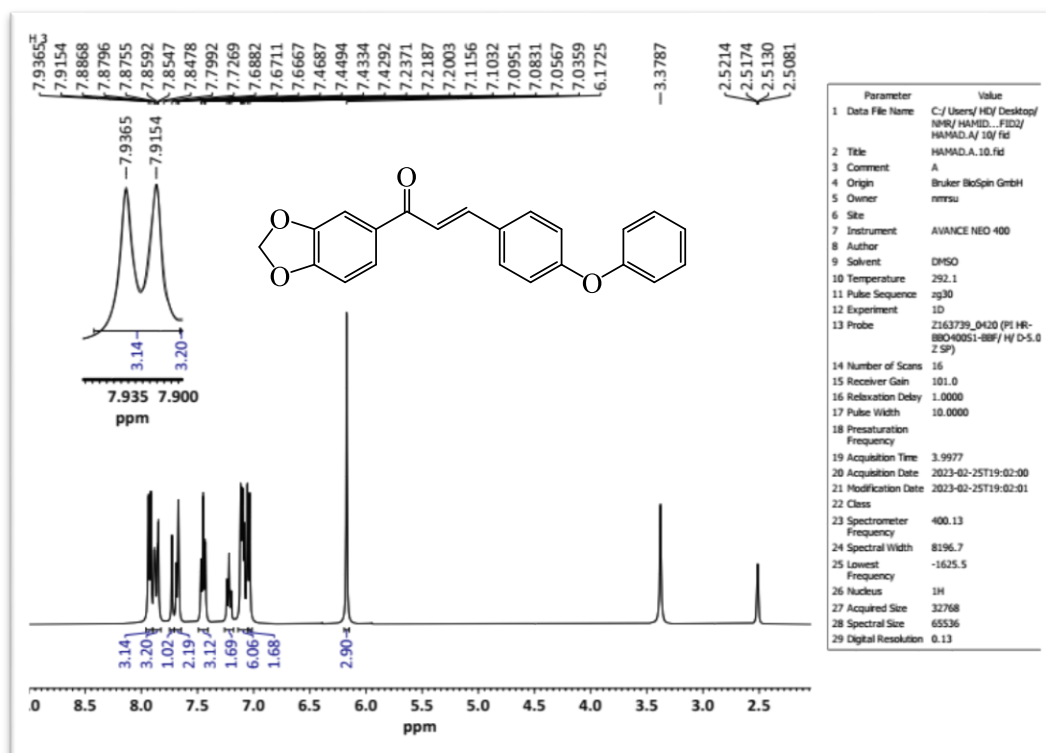


$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) : δ 15 (2 CH_3), 43 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$), 61.1 (2 $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 61.4 (Ph- CH-N), 101 (O-CH-O), 102 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 107-128 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 131.4 (C- $\text{C}_{\text{aromatic}}$), 131.8 ($\text{CH-C}_{\text{aromatic}}$), 138.7 (2 $\text{O-CH-C}_{\text{aromatic}}$), 141.5 (C=N), 148 ($\text{S-C}_{\text{aromatic}}$), 149.6 ($\text{N-C}_{\text{aromatic}}$), 153 (2 $\text{O-C}_{\text{aromatic}}$), 196 ppm (N=C-S).

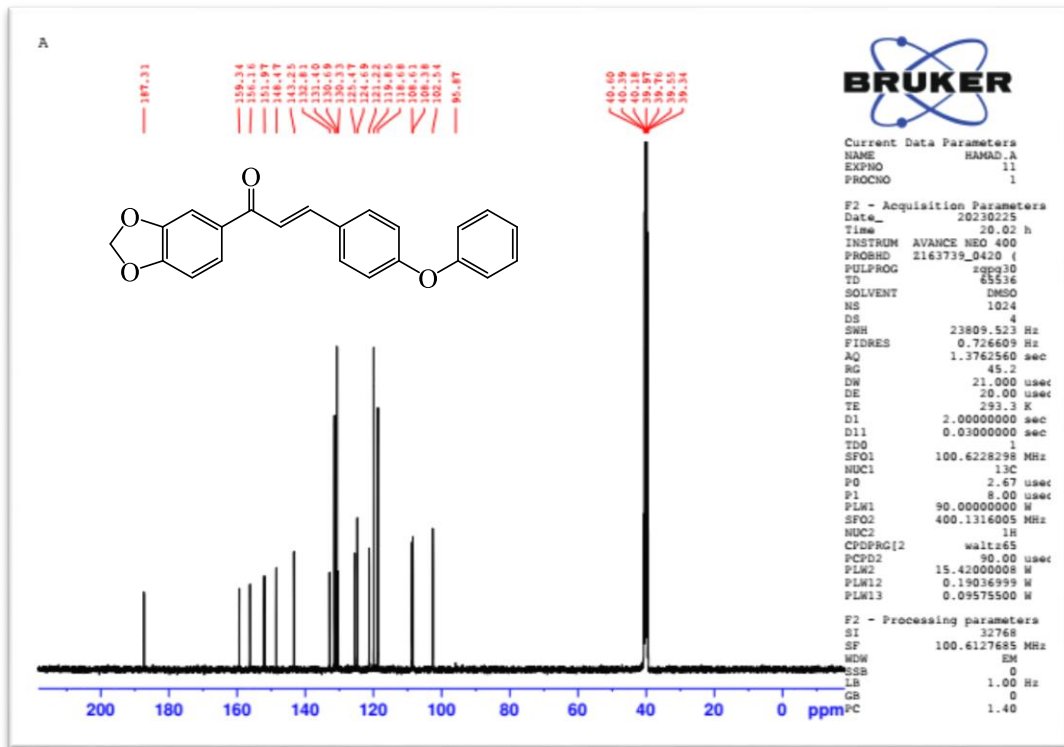
H14



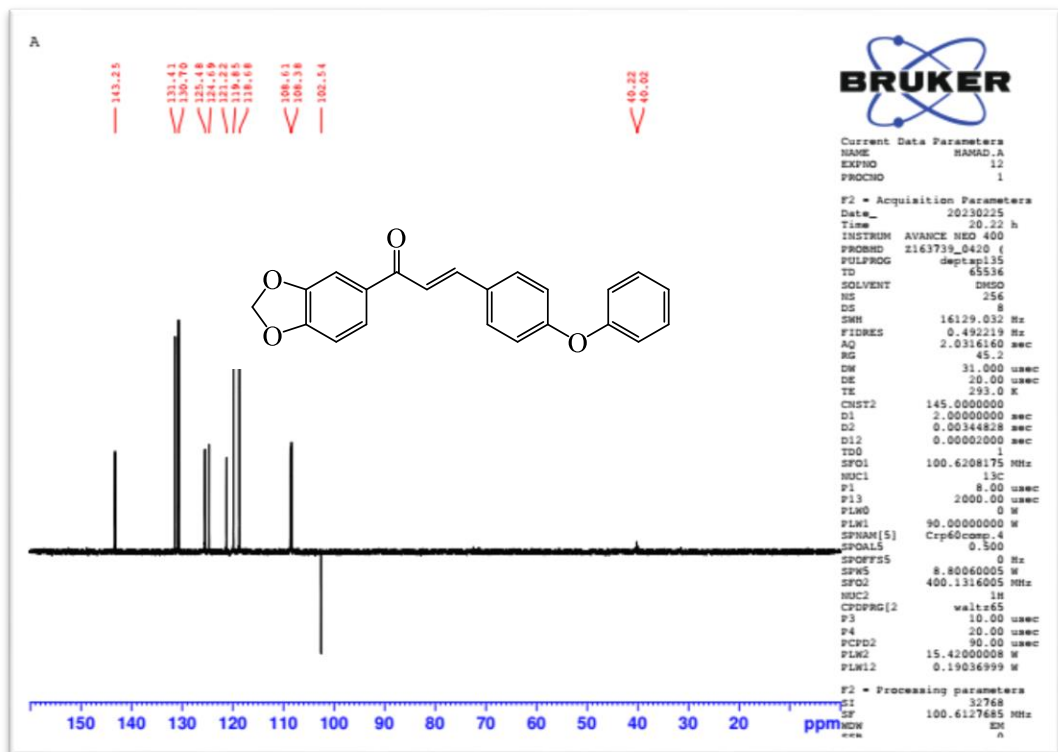
δ 1.06 (1H, t, $\text{CH}_2\text{-CH-N}$), 3.7 (2H, d, $\text{CH}_2\text{-CH-N}$), 6.09 (2H, s, $\text{O-CH}_2\text{-O}$), 6.2-8.07 ppm (10H, m, Ph-protons, furan-protons).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) : δ 39 ($\text{CH}_2\text{-CH-N}$), 55 (CH-N-Ph), 101 ($\text{O-CH}_2\text{-O}$), 105-147 ($\text{CH}_{\text{aromatic}}$), 126 (C- $\text{C}_{\text{aromatic}}$), 148-150 ($\text{O-C}_{\text{aromatic}}$), 154 (C=N), 155 ppm ($\text{N-C}_{\text{aromatic}}$).



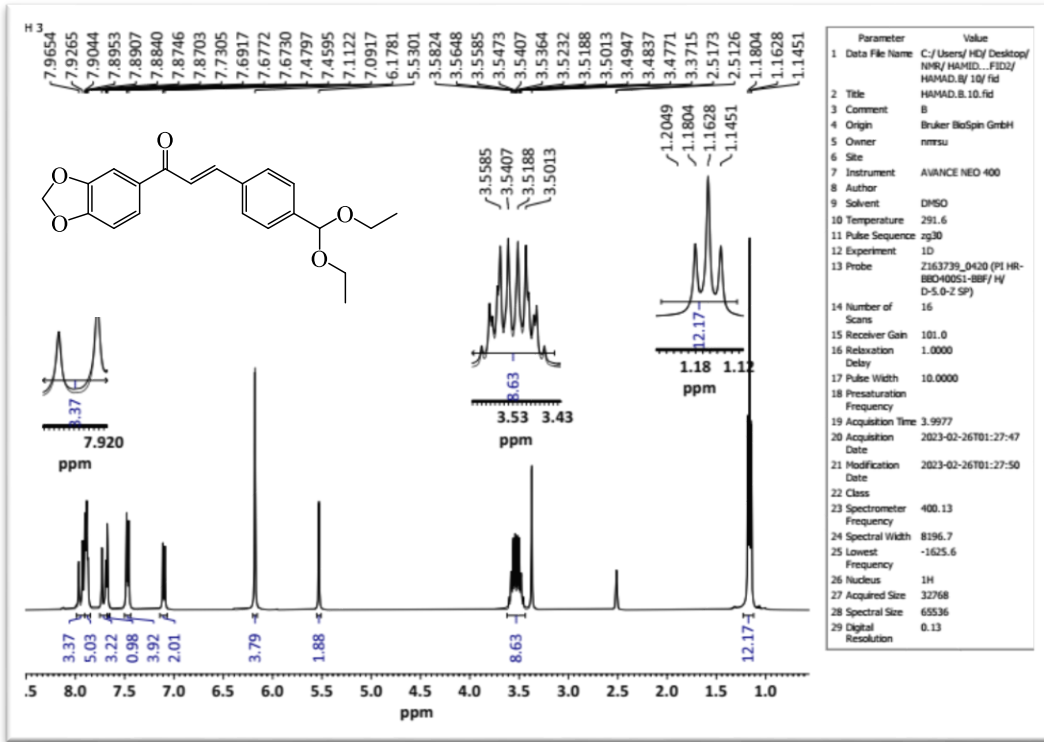
شكل 9: طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب H1



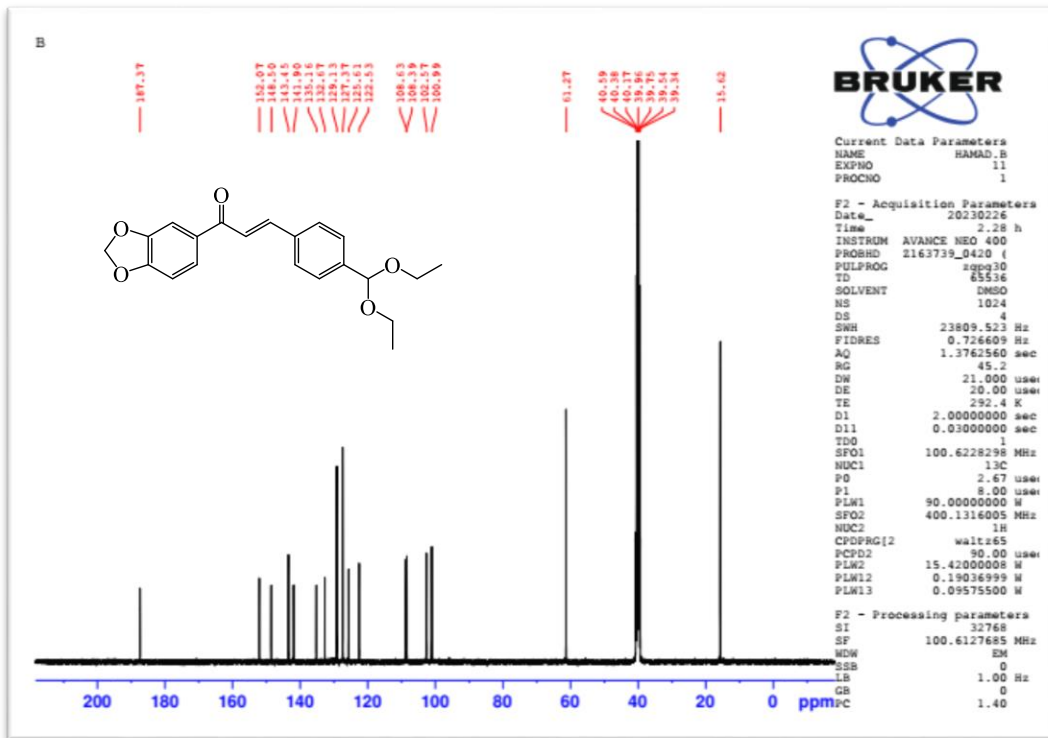
شكل 10: طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون للمركب H1



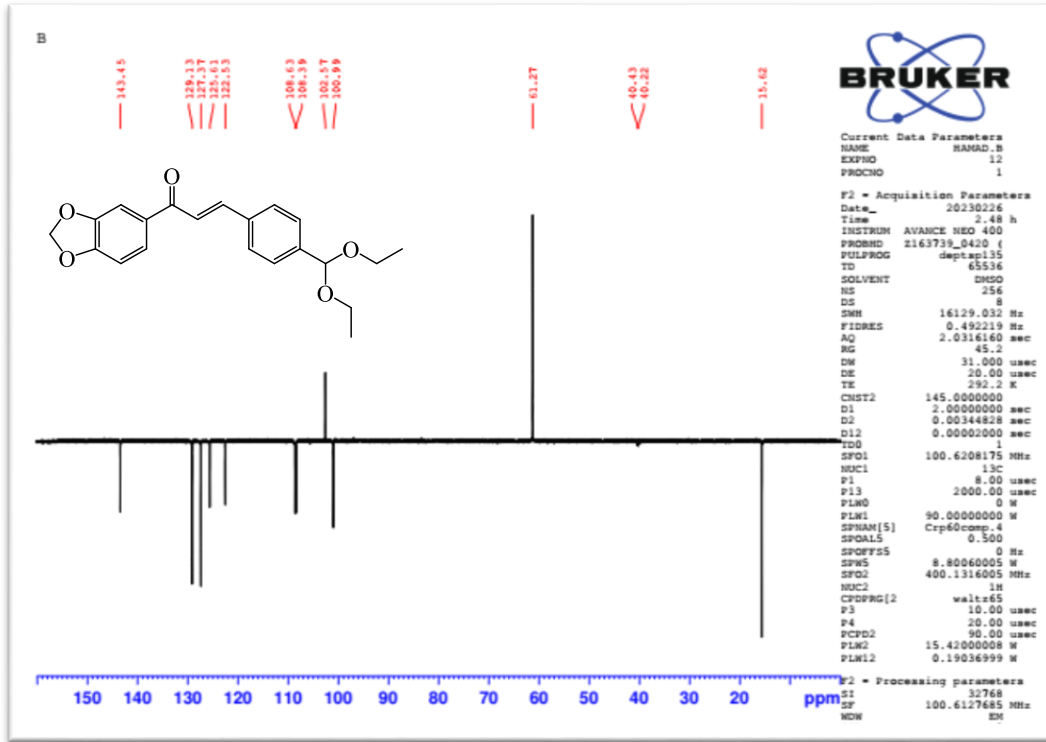
شكل 11: الطيف المغناطيسي لرنين نواة الكربون بتقنية DEPT-135 لمركب H1



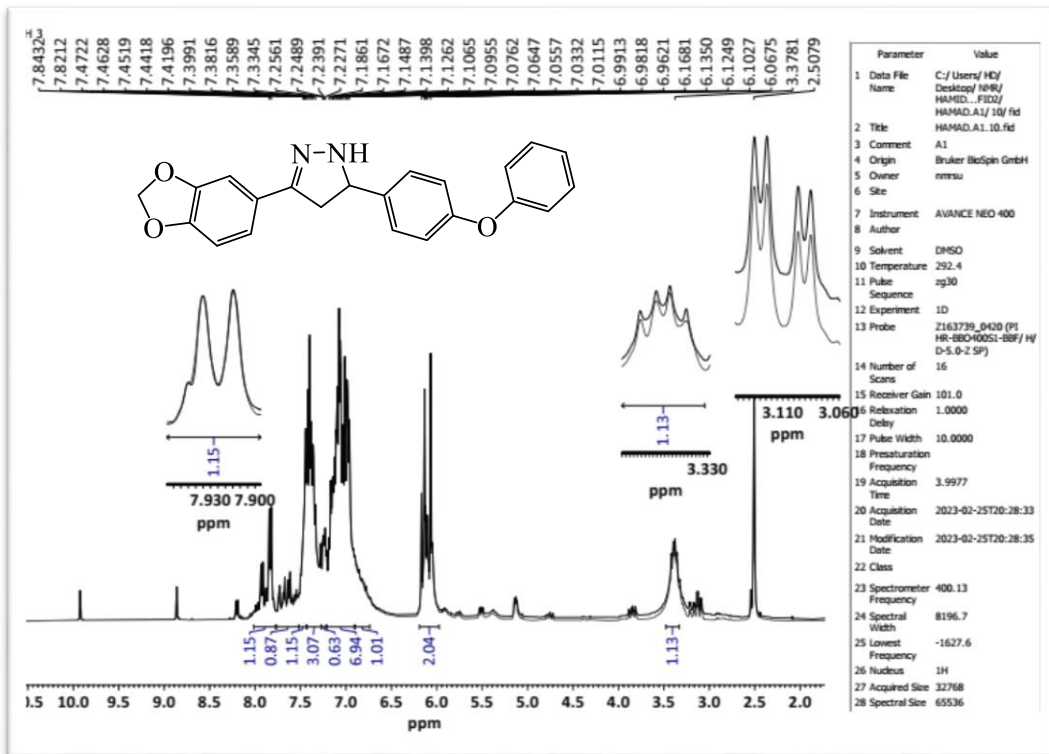
شكل 12: الطيف المغناطيسي لرنين نواة الهيدروجين لمركب H2



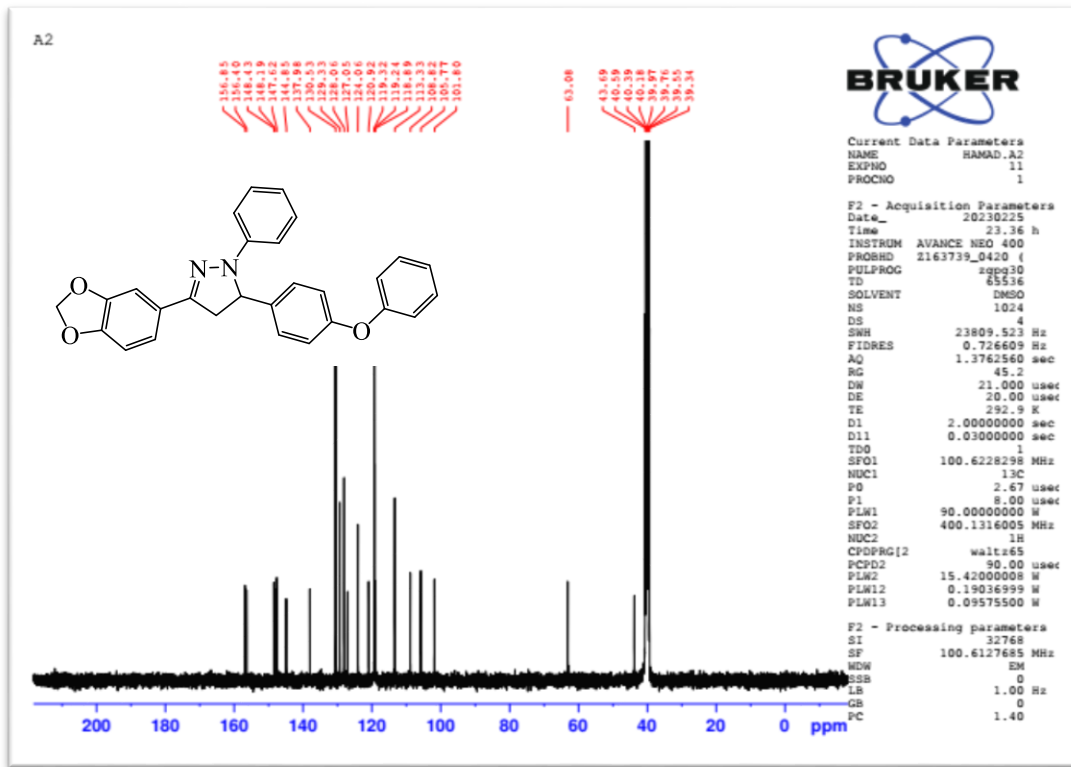
شكل 13: الطيف المغناطيسي لرنين نواة الكربون لمركب H2



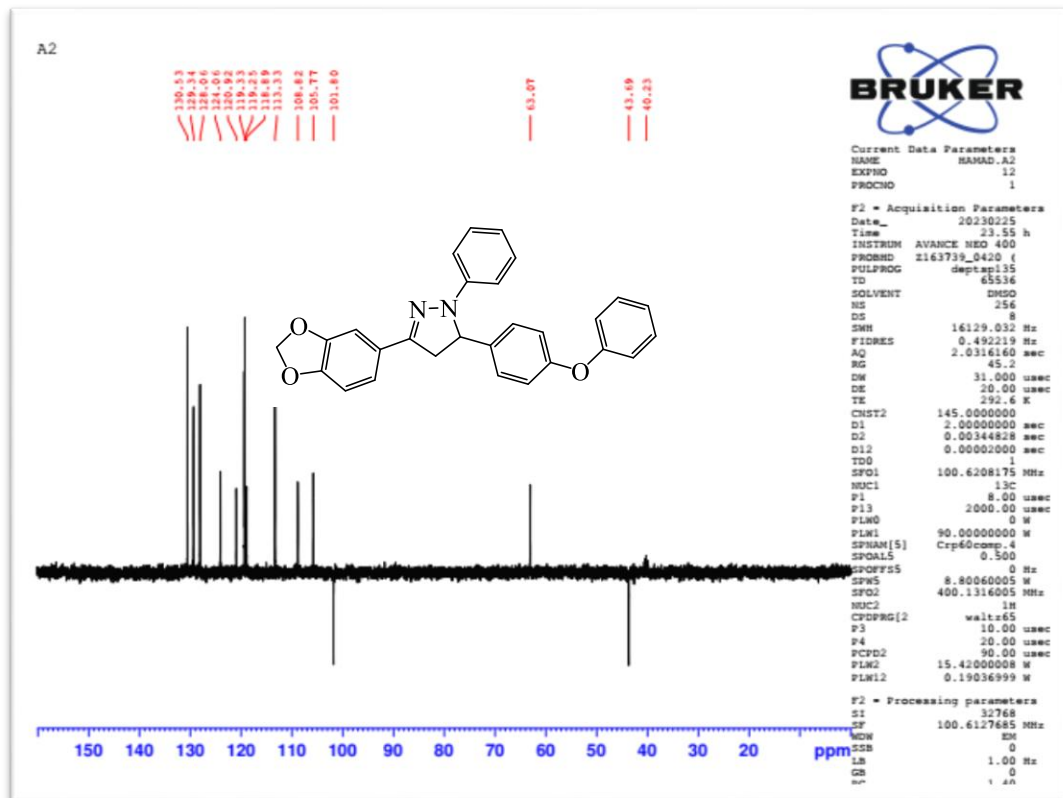
شكل 14: طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون بتقنية DEPT-135 للمركب H2



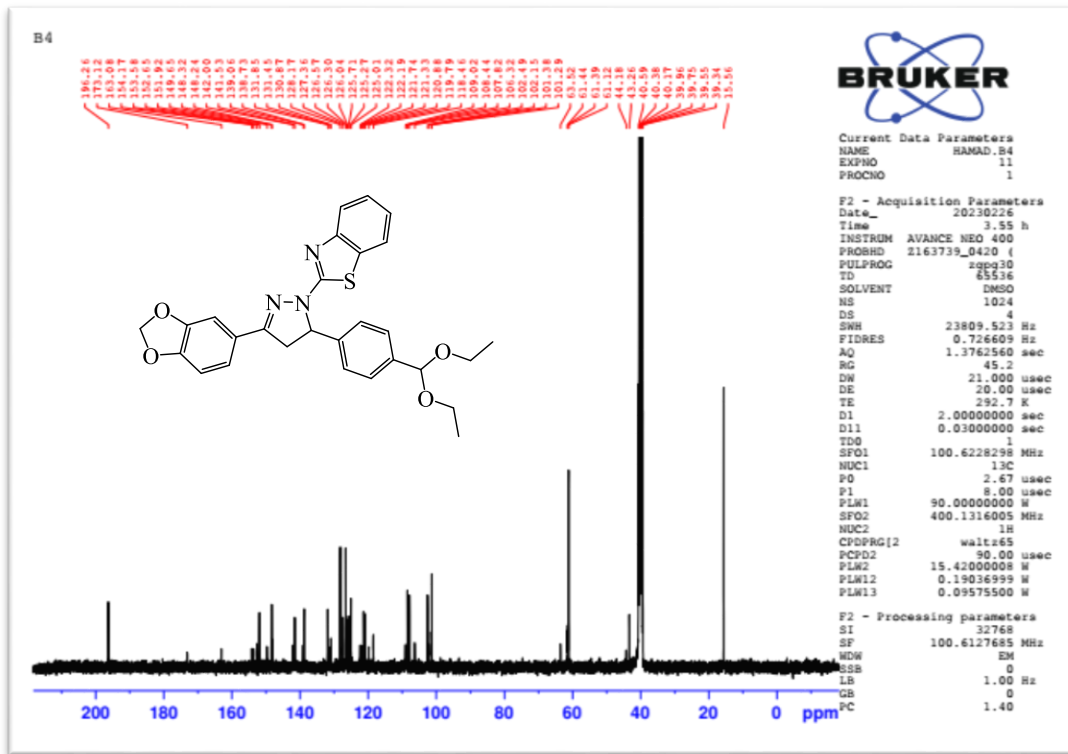
شكل 15: الطيف المغناطيسي لرنين نواة البروتون لمركب H4



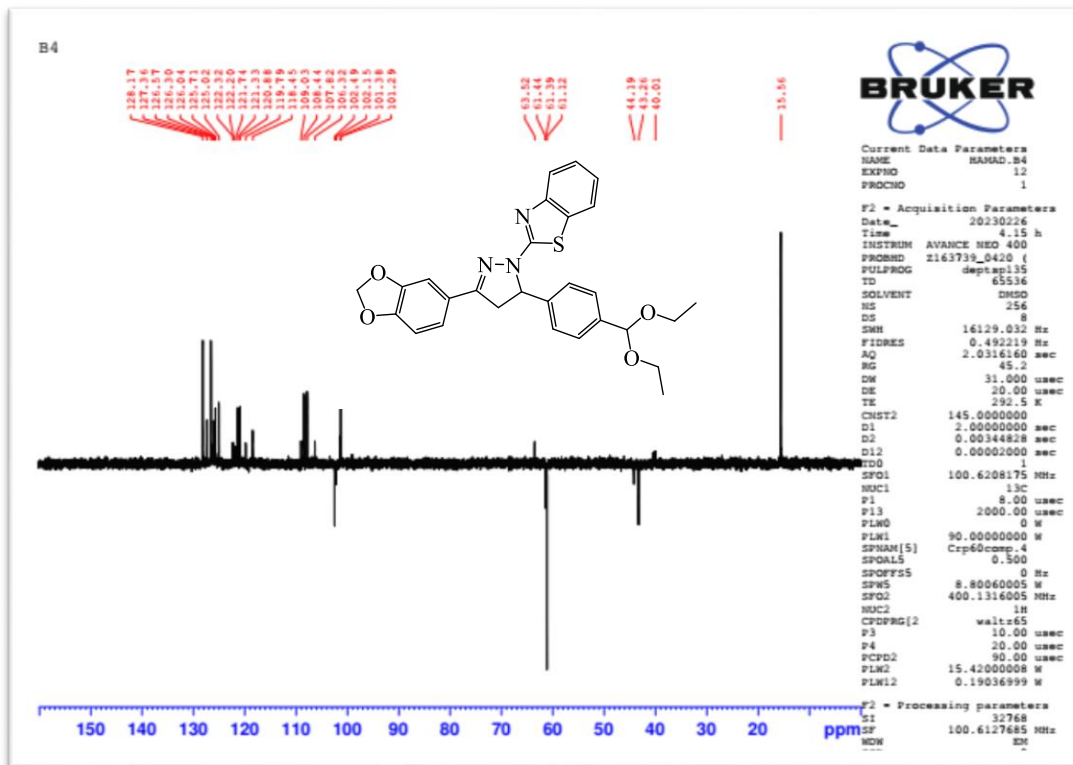
شكل 16: الطيف المغناطيسي لرنين نواة الكربون لمركب H5



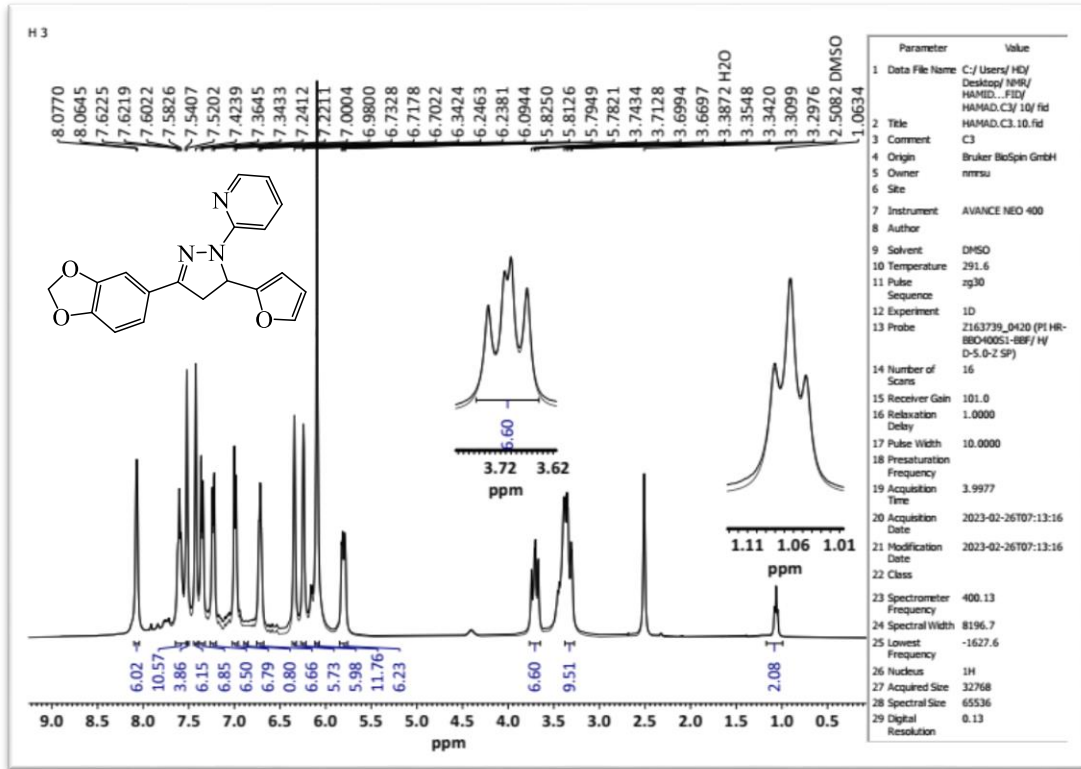
شكل 17: الطيف المغناطيسي لرنين نواة الكربون بتقنية DEPT-135 لمركب H5



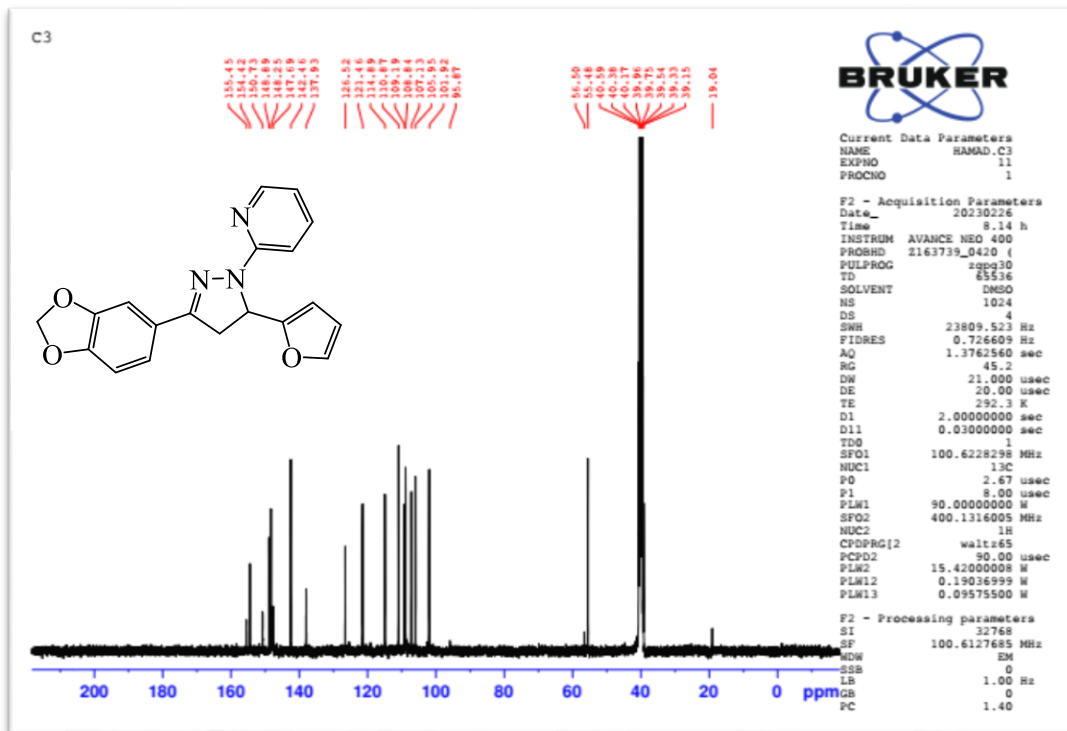
شكل 18: طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون للمركب H11



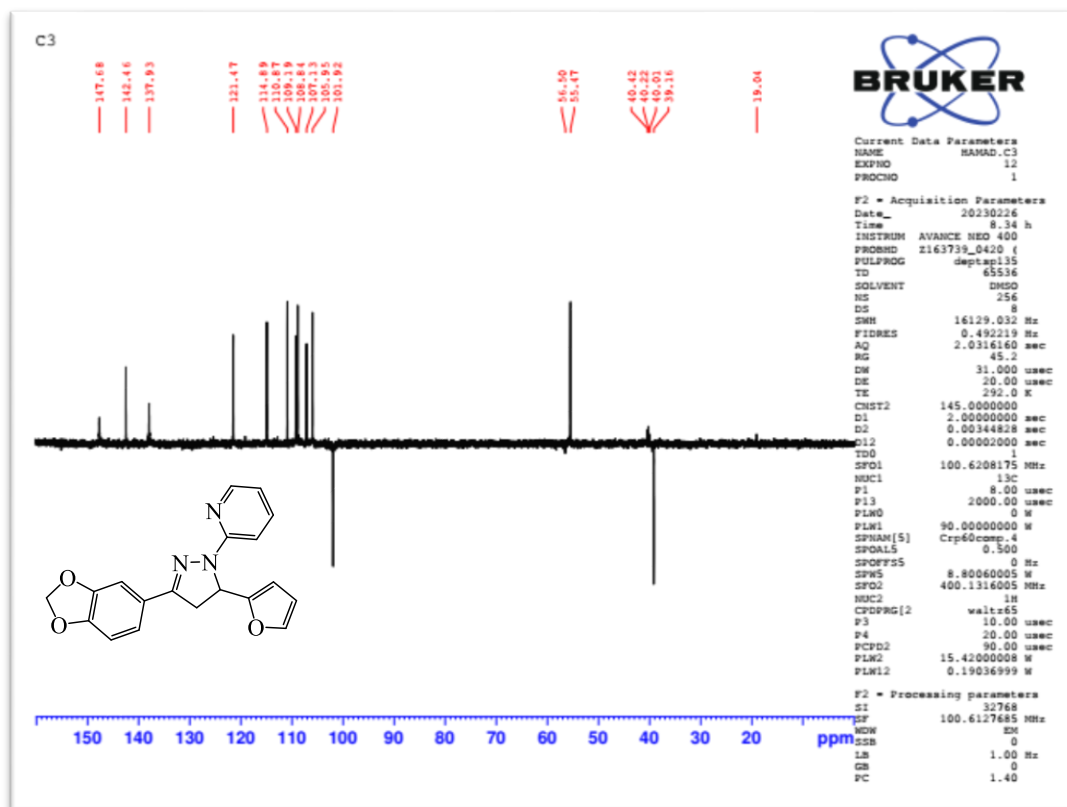
شكل 19: طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون بتقنية DEPT-135 للمركب H11



شكل 20: الطيف المغناطيسي لرنين نواة البروتون لمركب H14



شكل 21: الطيف المغناطيسي لرنين نواة الكربون لمركب H14



شكل 22: الطيف المغناطيسي لرنين نواة الكربون بتقنية DEPT-135 لمركب H14

الاستنتاجات

تم بنجاح تحضير جالونات جديدة تتميز باحتوائها على نواة 1،3-بنزودايوكسول واستخدامها كبدانات لتحضير واحدة من الحلقات المهمة من الناحية الطبية وهي حلقة البايرازولين بتفاعلات الغلق الحلقي إذ حُضرت هذه الحلقات في وسط متعادل بدون الحاجة الى العامل المساعد وبنسبة منتج جيدة.

References

- 1- Mohamed, S. A., Hussein, M. S., & Al-badrany, K. A. (2022). Synthesis and characterization of pyrazolines and oxazapine derivatives using chalcones as precursor and evaluation of their biological activity. *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, 4(4).
- 2- Engel, D. A., & Dudley, G. B. (2009). The Meyer-Schuster rearrangement for the synthesis of α , β -unsaturated carbonyl compounds. *Organic & biomolecular chemistry*, 7(20), 4149-4158.
- 3- Selvaraj, G. G., Jayaraman, S., Selvarasu, U., Velumani, B. P., & Parasuraman, K. (2021). An Efficient Synthesis of α , β Unsaturated Ketones via Claisen-schmidt Condensation Reaction using Amino Acid Based Ionic Liquids. *Current Catalysis*, 10(2), 103-107.
- 4- Ekanayake, U. M., Weerathunga, H., Weerasinghe, J., Waclawik, E. R., Sun, Z., MacLeod, J. M., ... & Ostrikov, K. K. (2022). Sustainable Claisen-Schmidt chalcone synthesis catalysed by plasma-recovered MgO nanosheets from seawater. *Sustainable Materials and Technologies*, 32, e00394.

- 5- Mistry, R. N., & Desai, K. R. (2004). Microwave studies on synthesis of some new heterocyclic chalcone and pyrimidine-2-thione derivatives and their antibacterial activity. *Asian Journal of Chemistry*, 16(1), 201.
- 6- Gall, E. L., Texier-Boullet, F., & Hamelin, J. (2010). Simple access to α , β unsaturated ketones by acid-catalyzed solvent-free reactions. *Synthetic communications*, 29(20), 3651-3657.
- 7- Blass, B. E. (2002). KF/Al 2 O 3 mediated organic synthesis. *Tetrahedron*, 46(58), 9301-9320.
- 8- Bora, U., Saikia, A., & Boruah, R. C. (2005). A new protocol for synthesis of alpha, beta-unsaturated ketones using zirconium tetrachloride under microwave irradiation. *Indian Journal of Chemistry Section B*, 44(12), 2523.
- 9- Naik, V. R., & Naik, H. B. (2000). Synthesis and Antibacterial Activity of 2'-Hydroxy 3'-Bromo-5'-ethyl Chalcones and 3-(2'-Hydroxy-3'-Bromo-5'-Ethyl Phen-1'-yl)-5-Substituted Phenyl-2-Isoxazoles. *Asian Journal of Chemistry*, 12(1), 305.
- 10- Khalaf, M. M., & Hussein, M. S. (2022). Synthesis bis-chalcones, pyrazoline ring and evaluation microbial activity for some of them. *Samarra Journal of Pure and Applied Science*, 4(3).
- 11- Ashraf, S., Hameed, S., Tahir, M. N., & Naseer, M. M. (2017). Synthesis and crystal structure of bis-chalcone-derived fused-ring pyrazoline having an unusual substitution pattern. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 148, 1871-1875.
- 12- Tanwar, N., Rana, D., Kaur, R., Singh, R., & Singh, K. (2015). Synthesis and characterization of Pyrazoline derivatives. *Journal of Integrated Science and Technology*, 3(2), 39-41.
- 13- Ganesan, S., Sarangapani, M., & Doble, M. (2021). An expedient, one-pot, stepwise sequential approach for the regioselective synthesis of pyrazolines. *Journal of Chemical Research*, 45(3-4), 326-333.
- 14- Temel, H. E., Altıntop, M. D., & Özdemir, A. (2018). Synthesis and evaluation of a new series of thiazolyl-pyrazoline derivatives as cholinesterase inhibitors. *Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15(3), 333.
- 15- Lin, Z., Wang, Z., Zhou, X., Zhang, M., Gao, D., Zhang, L., ... & Kong, F. (2020). Discovery of new fluorescent thiazole-pyrazoline derivatives as autophagy inducers by inhibiting mTOR activity in A549 human lung cancer cells. *Cell Death & Disease*, 11(7), 551.
- 16- Özdemir, A., Sever, B., & Altıntop, M. D. (2019). New benzodioxole-based pyrazoline derivatives: Synthesis and anticandidal, in silico ADME, molecular docking studies. *Letters in Drug Design & Discovery*, 16(1), 82-92.
- 17- Patil, C. B., Mahajan, S. K., & Katti, S. A. (2009). Chalcone: A versatile molecule. *Journal of Pharmaceutical sciences and research*, 1(3), 11.
- 18- Fleming, I., Williams, D., Fleming, I., & Williams, D. (2019). Infrared and raman spectra. *Spectroscopic methods in organic chemistry*, 85-121
- 19- K Sahu, N., S Balbhadra, S., Choudhary, J., & V Kohli, D. (2012). Exploring pharmacological significance of chalcone scaffold: a review. *Current medicinal chemistry*, 19(2), 209-225.
- 20- Batovska, D. I., & Todorova, I. T. (2010). Trends in utilization of the pharmacological potential of chalcones. *Current clinical pharmacology*, 5(1), 1-29.

Synthesis and Identification of novel chalcones and pyrazolines ring derived from a 1,3-Benzodioxole ring

Hamid J. Mohammad^{1*}, Maha Salih Hussein²

1-Department of Applied Chemistry, College of Applied Sciences, University of Samarra, Iraq.

2-Department of Chemistry, College of Education, University of Samara , Samara, Iraq.

Article Information

Received: 19/05/2023

Revised: 15/06/2023

Accepted: 24/07/2023

Published:30/12/2023

Keywords:

3,4-methylenedioxyacetophenone,

4-Phenoxybenzaldehyde,

2-Hydrazinopyridine

Corresponding Author

E-mail:

Mobile:

Abstract

This research includes the preparation of new pyrazoline rings from chalcones of the 1,3-benzodioxolo ring with hydrazine and some of its derivatives, In the first step: new chalcones (H1-H3) were prepared from the reaction of 3,4-methylenedioxyacetophenone with (4-phenoxybenzaldehyde, 4-diethoxymethylbenzaldehyde, furfural) in the presence of base as a catalyst, in a second step: perform ring closure from the reaction of chalcones H1-H3 with each of (hydrazine hydrate, phenylhydrazine, 2-hydrazinopyridine, and 2-hydrazinobenzothiazole), in the presence of ethanol as a solvent without a catalyst to obtain several new pyrazoline rings (H4-H15), new compounds have been identified by spectroscopic methods, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, DEPT 135.