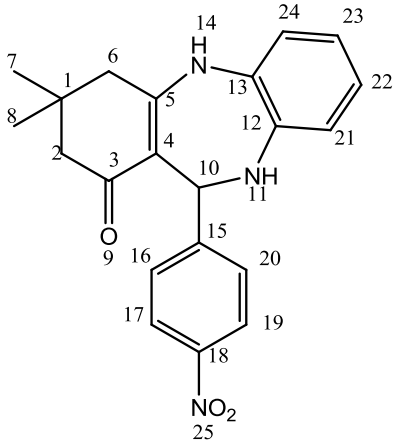
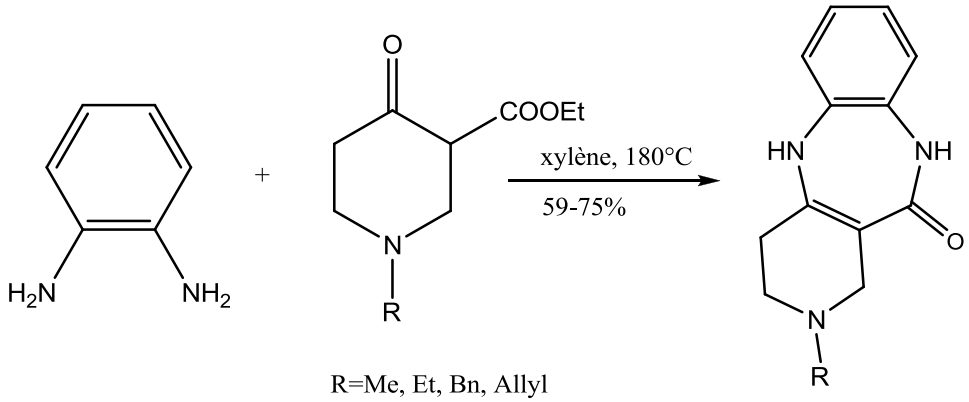
في هذا الفصل نركز على كيفية ، وعلى الخطوات العملية المحققة لتركيب المركب **11-(4-نترو فينيل)-3،3-ثنائي ميثيل -2،3،4،5،10،11- هكسا هيدرو – 1H – ثنائي بنزو [b,e] ديازيبين-1-اون** إنطلاقا من الديميدون .



3,3-dimethyl-11-(4-nitrophenyl)-2,3,4,5,10,11-hexahydro-1*H*-dibenzo[*b*,*e*][1,4]diazepin-1-one

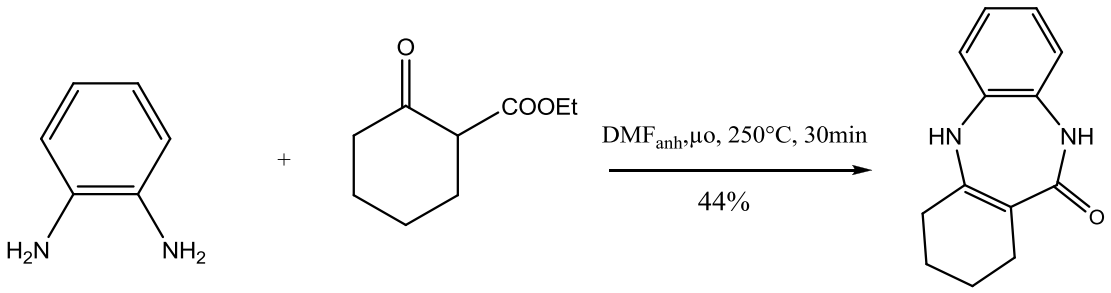
III-1- ملخص بيبليوغرافي

أ)- المركب [e-4،3] رباعي هيدرو بيريدين بنزوديازيبينون تم تحضيره لأول مرة سنة 1959 من طرف كاليشنيغ (Kallischnigg) [50 ، 51] ، حيث تمكن من الحصول عليه عن طريق تكثيف الاورثو فينيلين ثنائي الأمين مع مركبات تجارية من السيتو- أستر و بمردود جيد يتراوح بين 59% و 75%. كما نذكر مثالا آخر تم فيه اتباع نفس البروتوكول التجريبي كما هو موضح في المعادلة الآتية [52] .



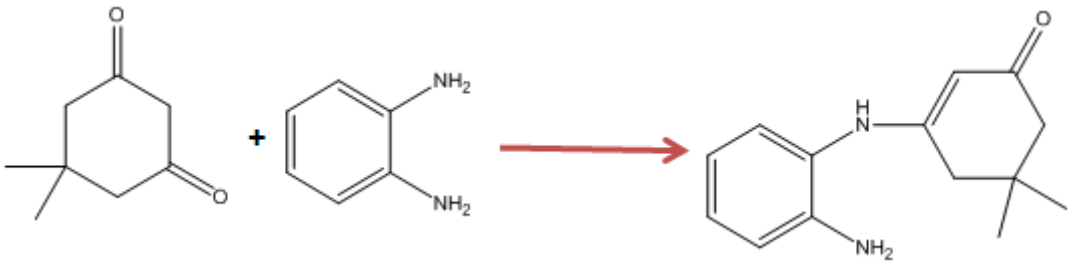
R=Me, Et, Bn, Allyl

ب)- عند مفاعلة حلقي الهكسانون مع الاورثو فينيلين ثنائي الأمين في ثنائي ميثيل فورماميد اللامائي(DMF) ، و بتسخين المزيج التفاعلي عن طريق الأمواج (micro-ondes) حتى 250 درجة مائوية لمدة 30 دقيقة ، فانه ينتج ثنائي بنزو ديازيبينون بمردود يصل إلى 44 %



III-2- تحضير المركب *1* 3-(2-أمينوفينيل أمينو)-5،5- ثنائي ميثيل حلقي الهكس-2- ينون

لقد فاعلنا الديميدون مع الاورثو فينيلين ثنائي الأمين في الايثانول تحت الدرجة العادية من الحرارة ، حيث تم الحصول على 3-(2-أمينوفينيل أمينو)-5،5- ثنائي ميثيل حلقي الهكس-2- ينون(المركب ***1***) وفق المعادلة الآتية:



III-2-1- تأثير الاورثو فينيلين ثنائي الأمين على الديميدون

لاحداث تأثير الاورثو فينيلين ثنائي الأمين على الديميدون نضع مزيجا متساوي المولات من الاورثو فينيلين ثنائي الأمين و الديميدون في الايثانول ، حيث يترك تحت الخلط المغناطيسي حتى نتحصل على راسب ، وذلك عند الدرجة العادية من الحرارة .

III-2-2- بعض المعطيات الفيزيائية للمركب *1*

نلخص في الجدول 1 أسفله كل من درجة الانصهار ، و مردود التفاعل ، و الذوبانية ، والمدة المستغرقة للحصول على المركب***1*** .

الجدول 1: المعطيات الفيزيائية للمركب ***1***

المركب	الذوبانية	مدة التفاعل (سا)	درجة الانصهار (درجة مائوية)	مردودية (%)
1	$CHCl_3$	24h	>260	83.63%

III-3- تحضير مركب ***2***: البنزوديازيبينون 11-(4-نترو فينيل)-3،3-ثنائي ميثيل -3،4،5،10،11،2- هكسا هيدرو – 1H – ثنائي بنزو [b,e] ديازيبين-1-اون

III-3-1- الحصول على مركب البنزو ديازيبينون

عند مفاعلة مزيج متساوي المولات من المركب المحضر (المركب ***1***) مع 4- نترو بنزالديهيد تحت التسخين المرتد في الطولوين ، وبوجود كمية محفزة من حمض الايثانويك تمكنا من عزل المركب ***2*** بعد التخلص من المذيب.

III-3-2- بعض المعطيات الفيزيائية للمركب ***2***

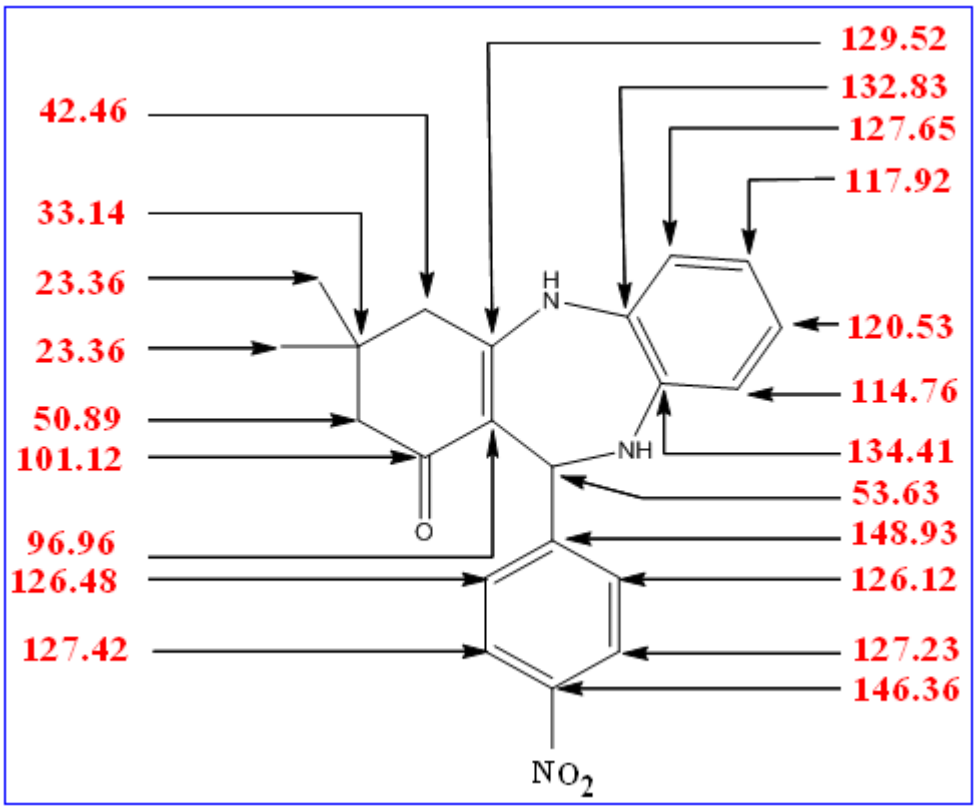
نلخص في الجدول 2 أسفله كل من درجة الانصهار ، و مردود التفاعل ، و الذوبانية ، والمدة المستغرقة للحصول على المركب ***2*** .

الجدول 2: المعطيات الفيزيائية للمركب ***2***

المركب	الذوبانية	مدة التفاعل (سا)	درجة الانصهار (درجة مائوية)	مردودية (%)
2	DMSO	5h	>260	63.46%

III-3-3- التحليل الطيفي

لقد تم التأكد من بنية المركب الناتج (المركب ***2***) عن طريق التحليل الطيفي بمطيافية الرنين المغناطيسي النووي (RMN ^{13}C) . كما هو موضح في الشكل أسفله

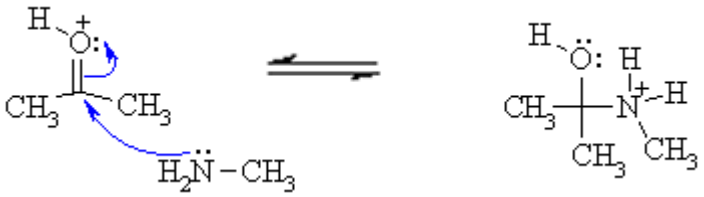


الشكل 07 : 1 التحليل الطيفي (RMN ^{13}C) للمركب ***2*** (الازاحة الكيميائية (δ (ppm)

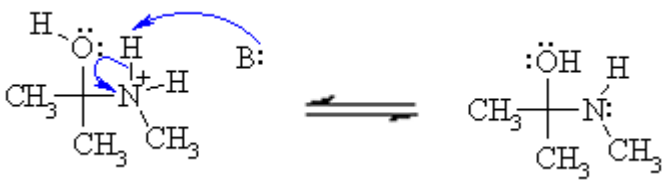
III-4- آلية التفاعل: الامينات الاولية تجري تفاعلات ضم نيوكليوفيلية مع السيتونات لتعطي كربينول امين الذي يتم نزع الماء منه لينتج إيمين مستبدل ، ونوضح ذلك في الخطوات الستة الاتية :

الخطوة الاولى : تفاعل حمض / أساس يتم فيه التقاط بروتون من طرف مجموعة الكربونيل التي تصبح مفضلة أكثر للمهاجمة النيوكليوفيلية من طرف الزوج الالكتروني لذرة ازوت الامين الاولي

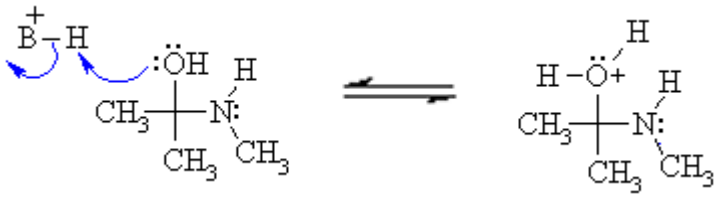
الخطوة الثانية : المهاجمة النيوكليوفيلية من طرف الزوج الالكتروني لذرة الازوت على المركز الالكتروفيلي لذرة كربون مجموعة الكربونيل يجعل الزوج الالكتروني للرابطة الثنائية يغادر الى ذرة الاكسجين الموجبة الشحنة



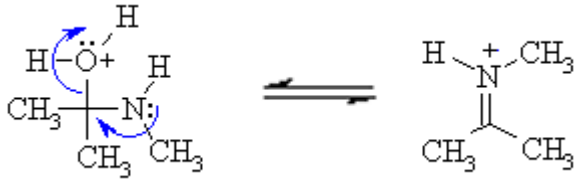
الخطوة الثالثة : تفاعل حمض / أساس يتم فيه ازالة البروتون لتعديل شحنة ذرة الازوت وتشكيل كربينول امين بيني (وسطي)



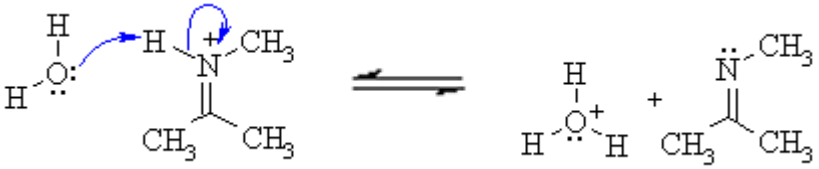
الخطوة الرابعة : يتم نزع الماء لتشكيل الايمين ، ومع ذلك قبل أن يغادر OH- لا بد من البروتونية وفق تفاعل بسيط حمض / أساس



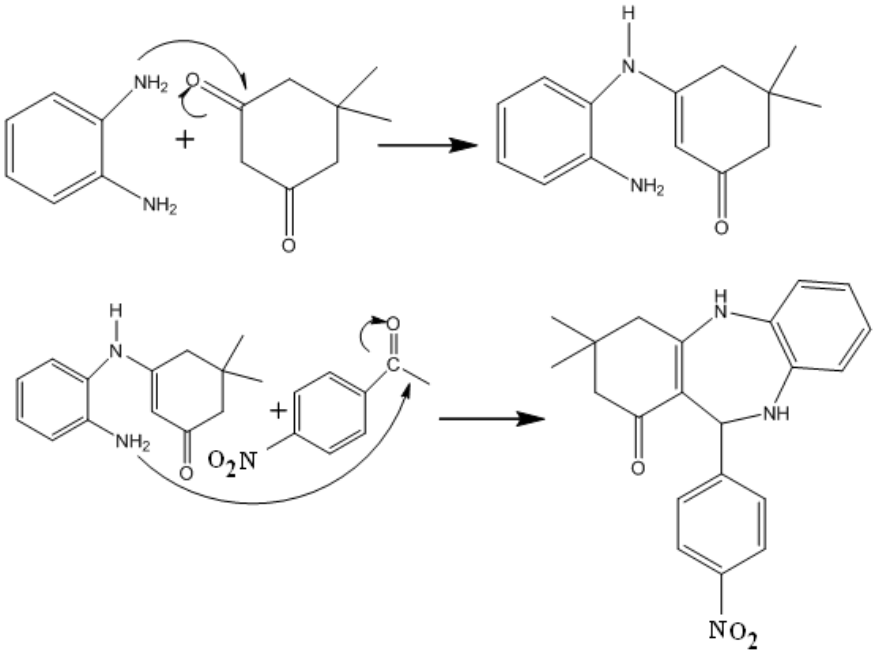
الخطوة الخامسة: استخدام إلكترونات ذرة الازوت يساعد على مغادرة جزيئ الماء المعتدل فيتشكل الايمين



الخطوة السادسة: تفاعل حمض / أساس يتم فيه نزع بروتون ذرة ازوت الايمينيوم يؤدي في النهاية الى تشكل الإيمين ويجدد دور حافزية الحمضية



طبقا لذلك فان واحدة من مجموعتي الأمين للاورثو فينيلين ثنائي الأمين تتفاعل مع السيتون الذي يجري تفاعل ضم بحيث يغادر أوكسجين مجموعة الكربونيل ويستبدل بذرة الآزوت كما هو موضح في المخطط أسفله.



المخطط 18 : آالية التفاعل