

**University of Mosul
College of Science**



**Kinetics and Mechanism of the Synthesis of
Some Exocyclic α,β - Unsaturated Ketones and
their Reactions with Bromine. Synthesis of
Some Novel Isoindole Derivatives**

Ammar Hussein Abdullah Al-Sabawi

**Ph.D. Thesis
In Organic Chemistry**

Supervised by

**Professor
Dr. A.Jafar Al-Hamdany**

**Professor
Dr. A.M.Al-Dabbagh**

2012 A.D

1433 A.H

Abstract

The work described in this thesis has been concerned with two parts:

Part 1: Organic Synthesis.

A series of substituted Schiff bases (N-arylidene benzylamine) (A14-23) were prepared throughout the condensation of benzylamine with various aromatic aldehydes. The reaction of these bases with 1,4-naphthoquinone in DMSO at room temperature under basic conditions, were carried out to afford the corresponding isoindole derivatives (A27-36). This reaction occurred through the formation of azallyl anion, which acted as a nucleophile, has the ability to attack the carbon-carbon double bond of 1,4-naphthoquinone. This addition was followed by oxidation and cyclization *via* dehydration to afford the final products.

Part 2: Kinetic Studies.

1. Synthesis of a series of substituted 2-arylidene-1,3-indandiones (A1-A13) *via* condensation of 1,3-indandione with aromatic aldehydes in basic medium (piperidine) by Knoevenagel condensation.
2. Extensive kinetic and mechanistic studies for the synthesized compounds were carried out using different conditions.
3. Some of the above mentioned compounds were brominated with molecular bromine in chloroform to give the dibromo derivatives (A24-26). The rate of this process was studied in detail.
4. Attempts were carried out to study the kinetics of the formation of spiropyrrolidines *via* the anionic cycloaddition of Schiff bases to 2-arylidene-1,3-indandiones. These attempts were unsuccessful due to the

presence of a competition reaction between the Schiff base and NaOH on the 2-arylidene-1,3-indandiones.

The structure of all synthesized compounds (2-arylidene-1,3-indandiones, dibromo derivatives, Schiff bases and isoindole derivatives) had been confirmed through the analysis of the spectroscopic data that obtained by (UV,IR,¹H-NMR and ¹³C-NMR). The use of UV/ Vis technique was used to estimate the degree of purity and stability of synthesized materials. Theoretical calculations were performed with the semi-empirical method AM1, to investigate the geometry of the final products, atomic charges and electron densities of some atoms in 2-arylidene-1,3-indandiones.

Arrhenius parameters and entropy of activation were obtained by measuring reaction rates at different temperatures (283-318 K). These parameters were found to be affected by electronic factors that caused by various substituents, steric, temperature and the effect of solvents. Moreover, condensation and bromination processes showed a good free energy relationship with ρ values of "less" or "greater" than "1.0" at 303 and 298 K, respectively.

The kinetic studies for these reactions revealed that these reactions are of nucleophilic addition type which characterized by the formation of intermediates that transformed to the desired products.

Finally, mechanistic routes for all the reactions were suggested. Such presumed mechanisms were supported by the above studied parameters.



جامعة الموصل
كلية العلوم

حركية و ميكانيكية تشييد عدد من الكيتونات
الفا،بيتا- غير المشبعة خارج الحلقة وتفاعلاتها مع
البروم. تشييد بعض مشتقات الايزواندول الجديدة

عمار حسين عبدالله السبعاعي

أطروحة دكتوراه
في الكيمياء العضوية

بإشراف

الأستاذ الدكتور
عبد المجيد محمد الدباغ

الأستاذ الدكتور
عبد الوهاب جعفر الحمداني

2012م

1433هـ

الخلاصة

يقسم البحث في هذه الاطروحة الى جزئين:

الجزء الاول: تشييد عضوي.

تم تحضير سلسلة من قواعد شيف (N- اريليدين بنزاييل امين) (A14-23) من خلال تكاثف البنزاييل امين مع معوضات مختلفة من الالديهيدات الاروماتية ومن ثم مفاعلتها مع 4,1- نفتاكوينون في مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسايد عند درجة حرارة الغرفة في محيط قاعدي للحصول على مشتقات الايزواندول المقابلة (A27-A36). يحدث التفاعل من خلال تكوين انيون الازاييل والذي يعد بمثابة نيوكلوفيل يعمل على مهاجمة الاصرة المزدوجة لـ 4,1- نفتاكوينون. بعد ذلك حصول الاكسدة والتحولق عن طريق فقدان جزيئة ماء لتكوين الناتج.

الجزء الثاني: دراسات حركية.

1. تحضير سلسلة من معوضات 2-أريليدين-3,1-اندان دايون (A1-A13) حضرت المركبات من تكاثف 3,1- اندان دايون مع الالديهيدات الاروماتية في وسط قاعدي (بايريدين) بواسطة تكاثف نوفيناجيل.

2. اجراء دراسة ميكانيكية و حركية موسعة للمركبات المحضرة باستخدام ظروف مختلفة.

3. استخدمت بعض المركبات المذكورة في أعلاه، في تحضير مشتقاتها ثنائية البروم (A24-A26) من خلال تفاعلها مع البروم في الكلوروفورم ودراسة ميكانيكية و حركية البرومة بالتفصيل.

4. اجراء محاولة لدراسة حركية تكوين السبايروبايرونولدين من خلال الاضافة الحلقية الانيونية نوع (3,1) لقواعد شيف على الاصرة المزدوجة 2-أريليدين-3,1-اندان دايون، لكن هذه المحاولة كانت غير ناجحة بسبب التفاعل التنافسي بين قاعدة شيف و NaOH على 2-أريليدين-3,1-اندان دايون .

وقد تم أيضا إثبات التراكيب للمواد المحضرة (2-أريليدين-3,1-اندان دايون, مشتقاتها ثنائية البروم، قواعد شيف, ومشتقات الايزواندول) باستخدام الطرائق الطيفية (UV, IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$) فضلا عن استخدام تقنية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV/ Vis) لمعرفة درجة نقاوة وثبات المركبات المحضرة. تمت دراسة الحسابات النظرية واعطاء فكرة عن التركيب الثلاثي الابعاد للمركبات المحضرة وحساب الشحنة والكثافة الالكترونية لبعض الذرات في مركبات 2-أريليدين-3,1-اندان دايون.

ومن خلال تطبيق معادلة ارهينيوس تم حساب كل من طاقات التنشيط ومعاملات A وانتروبي التنشيط ولقد تمت دراسة حركية التفاعلات المذكورة بدرجات حرارية مختلفة تتراوح ما بين 283-318 كلفن. ولقد وجد ان ثابت معدل سرعة التفاعل يتاثر بعدة عوامل منها تأثير المجاميع المعوضة, الإعاقة الفراغية, درجة الحرارة وتأثير المذيبات. اضافة الى ذلك فان عمليات التكايف والبرومة اعطت علاقة جيدة لعلاقة الطاقة الحرة. وقد تم حساب قيمة ثابت التفاعل ووجد بأنه اقل او اكثر من (1) عند درجة حرارة 303 و 298 كلفن على التوالي.

وبعد إجراء الدراسات الحركية لهذه التفاعلات وجد انه من نوع الاضافة النيوكليوفيلية والتي تمتاز بتكوين مركبات وسطية تتحول إلى النواتج المطلوبة.

واخيراً، تم اقتراح الميكانيكيات المناسبة لكل التفاعلات والتي دعمت بالنتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه الدراسة.