جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

تحضير بعض المركبات الجديدة الحلقية غير المتجانسة (خماسية و سباعية) الحلقة من قواعد شيف باستخدام بعض معوضات 4,3,1- اوكسادايازولات و 4,3,1- ثايادايازولات

عبدالله ضياء عبدالله

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

الاستاذ المساعد

الدكتورة نِعم حازم سليم

1442 هـ **2020 م**

الملخص

تم في هذا البحث تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة خماسية الحلقة مثل معوضات (التترازول , الثايازولدين -4- اون , الايميدازولدين-4- اون) وكذلك المركبات سباعية الحلقة مثل (3,1-اوكسازبين-7,4-ثنائي أون , 3,1-بنزاوكسازبين -7,4-ثنائي أون , 3,1-اوكسازبان-7,4-ثنائي أون) بإستخدام قواعد شيف والتي حضرت بأستخدام معوضات 4,3,1- اوكسادايازول و 4,3,1- ثايادايازول بوصفها مركبات وسطية و تضمنت الدراسة المسارات أدناه :

المسار الاول : تضمن تحضير المركبان ($A_{1,2}$) (5-ستايرايل - 4,3,1 - اوكسادايازول -2- امين) و (5-ستايرايل - 4,3,1- ثايادايازول-2- امين) وذلك بمفاعلة (حامض السينامك) مع كل من السيميكاربازايد أو الثايوسيميكاربازايد و بوسط من حامض الكبريتيك المركز و كذلك تحضير المركب (A_5) (5-(2,1- ثنائي برومو -2-(4- نايترو فنيل) اثيل) - 4,3,1- ثايادايازول -2- أمين) و ذلك بعد تحضير المركب (4- نايترو حامض السينامك)(A_3) واشباع الاصرة المزدوجة بالبروم لتحضير المركب (A_4) والذي يفاعل مع الثايوسيميكاربازايد و بوسط من حامض الكبريتيك المركز للحصول على المركب (A_5) .

المسار الثاني : حضرت في هذا المسار عدد من معوضات قواعد شيف (A_{14-24}) وذلك بتكثيف المركبات ($A_{1,2}$, A_5) مع عدد من معوضات البنزالديهيد ثم بتكثيف عدد من معوضات قواعد شيف مع حامض الثايوكلايكوليك لتحضير معوضات الثايازولدين-4- أون (A_{48-56}) و ايضا تكثيف عدد من قواعد شيف مع ازيد الصوديوم للحصول على التترازولات (A_{74} , A_{68-72}) و ايضا تكثيف عدد من قواعد شيف مع الحامض الاميني الكلايسين لتحضير معوضات الايميدازولدين-4-أون ($A_{83,84}$, A_{86}) .

المسار الثالث : تضمن هذا المسار تحضير المركب (A_{23}) وذلك بتكثيف (2 mol) من الامين (A_2) مع (1 mol) التيرفثالديهيد ثم بتكثيف المركب (A_{23}) مع كل من حامض الثايوكلايكوليك و ازيد الصوديوم والحامض الاميني الكلايسين على التوالي للحصول على الثايازولدين-4- اون المقابل (A_{57}) والتترازول المقابل (A_{73}) والايميدازولدين-4- اون المقابل (A_{85}) .

المسار الرابع : تم تحضير عدد من معوضات السيميكاربازون والثايوسيميكاربازون (A_{6-8}) وذلك بمفاعلة معوضات البنزالديهيد مع السيميكاربازيد و الثايوسيميكاربازايد على التوالي ثم بحولقة (A_{6-8}) باستخدام اليود و كاربونات البوتاسيوم بوصفها عاملا مؤكسدا لتحضيرمعوضات (5- أريل , 4,3,1 - اوكسادايازول -2- أمين) و معوضات (5- أريل , 4,3,1 - ثايادايازول - 2- أمين) (A_{10-12}) .

المسار الخامس : حضرت في هذا المسار ايضا عدد من معوضات قواعد شيف (A_{25-35}) وذلك بمفاعلة الامينات (A_{10-12}) مع عدد من معوضات البنزالديهيد ثم بتكثيف قواعد شيف (A_{25-27}) مع انهيدريد الفثاليك للحصول على معوضات (3,1-بنزاوكسازبين-7,4-ثنائي أون) (A_{39-41}) و انهيدريد الماليك للحصول على معوضات (3,1-اوكسازبين-7,4-ثنائي أون) (A_{42-44}) و انهيدريد السكسنيك للحصول على معوضات (3,1-بنزاوكسازبان-7,4-ثنائي أون) (A_{45-47}) .

الهدف من البحث :-

من الممكن تلخيص الهدف من البحث في النقاط التالية :

- تحضير مركبات خماسية الحلقة غير متجانسة والمعوضة بمجموعة أمين في الموقع (2) وهي مركبات (4,3,1-اوكسادايازول و 4,3,1-ثايادايازول) وذلك بمفاعلة حامض السيناميك و احد معوضاته مع السيميكاربازايد و الثايوسيميكاربازايد باستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز و كذلك من مفاعلة عدد من البنزالديهيدات مع السيميكاربازايد و الثايوسيميكاربازايد باستخدام اليود وكاربونات البوتاسيوم كعامل مؤكسد
- تحضير عدد من معوضات قواعد شيف باستخدام معوضات (4,3,1-اوكسادايازول و4,3,1-ثايادايازول) و ذلك بمفاعلتها مع معوضات البنزالديهيد
- تحضير عدد من مشتقات المركبات السباعية الحلقة غير المتجانسة (Oxazipene,Benzoxazipene,Oxazepane) وذلك بمفاعلة عدد من قواعد شيف مع الانهيدريدات (الفثاليك و الماليك و السكسنيك)
- تحضير عدد من مشتقات المركبات الخماسية الحلقة غير المتجانسة (Thiazolidin-4-one) بمفاعلة عدد من قواعد شيف مع حامض الثايوكلايكوليك
- تحضير عدد من مشتقات المركبات الخماسية الحلقة غير المتجانسة (Tetrazole) وذلك بمفاعلة عدد من قواعد شيف مع ازيد الصوديوم
- تحضير عدد من مشتقات المركبات الخماسية الحلقة غير المتجانسة (Imidazolin-4-one) وذلك بمفاعلة عدد من قواعد شيف مع الحامض الاميني الكلايسين

Abstract

In our Investigation some Five membered ring compounds such as (tetrazoles , thiazolidin-4-one and imidazolin-4-one) and some Seven membered compounds such as (1,3-oxazepine-4,7-dione , 1,3-benzoxazepine-4,7-dione , 1,3-oxazepane-4,7-dione) were synthesized using Schiff bases that were prepared in turn using substituted (1,3,4-oxadiazole and 1,3,4-thiadiazole) as intermediate and precursors for the above synthesized compounds .

The above study include the following pathways :

1- Preparation of the two compounds ($A_{1,2}$) (5-styryl-1,3,4-oxadiazol-2-amine) and (5-styryl-1,3,4-thiadiazol-2-amine) by reacting (cinnamic acid) with both semicarbazide or thiosemicarbazide and in a medium of concentrated (H_2SO_4) as well as the preparation of the compound (A_5) (5- (1,2-di-bromo-2-(4-nitrophenyl)ethyl)-1,3,4-thiadiazol-2-amine) and that after preparing the compound (4-nitro cinnamic acid) (A_3) and bromination of the double bond by bromine to prepare the compound (A_4) , which interacts with thiosemicarbazide in a medium of concentrated (H_2SO_4) to get the compound (A_5) .

2- Synthesis a number of substituted Schiff bases (A_{14-24}) by condensation between the amines ($A_{1,2}$,A_5) and a number of benzaldehyde Substituted , then condensation a number of Schiff bases with thioglycolic acid to get (thiazolidin-4-one)(A_{48-56}) and also condensation a number of Schiff bases with sodium azide to get (tetrazoles)(A_{68-72},A_{74}) and also condensation a number of Schiff bases with the amino acid glycine to prepare the (imidazolin-4-one)($A_{83,84,}A_{86}$).

3- This path included the preparation of the compound (A_{23}) by condensation (2 mol) of amine (A_2) with (1 mol of terphathaldehyde) , then by condensation the compound (A_{23}) with both thioglycolic acid , sodium and amino acid glycine , respectively , to get (thiazolidine-4-one)(A_{57}), corresponding (tetrazole)(A_{73}) and (imidazolin-4-one)(A_{85}).

4- Semicarbazone and Thiosemicarbazone (A_{6-8}) were prepared by reacting the benzaldehyde substituted with semicarbazide and thiosemicarbazide respectively and then by using a (A_{6-8}) ring using iodine and potassium carbonate as an oxidizing agent to prepare the

compensations (5- Aryl-1,3,4-Oxadiazole-2-amine) and (5- Aryl,1,3,4-Thiadiazole-2-amine) (A_{10-12}) .

5- Synthesis Schiff bases (A_{25-35}) by condensation amines (A_{10-12}) with a number of benzaldehyde Substituted and then Schiff bases (A25-27) condensation with phthalic anhydride to get (1,3-Benzoxazepine-4,7-dione) (A_{39-41}) and malic anhydride to get (1,3-oxazypine-4,7-dione) (A_{42-44}) and succinic anhydride to get (1,3-oxazepane-4,7-dione (A_{45-47}) .

6- A number of Schiff bases (A_{25-35}) were condensation with thioglycolic acid to get (thiazolidin-4one) (A_{58-64}) as well as with sodium azide to get (tetrazole) (A_{75-82}) as well as with the amino acid glycine for (imidazolin-4-one) (A_{87-89}).

7- Synthesis the compound (A_9) by reacting (2 mol) of semicarbazide with (1 mol) of terphathaldehyde and then using iodine and potassium carbonate as an oxidizing agent to prepare the compound (A_{13}) and then by condensation the resulting amine(A_{13}) with different benzaldehyde Substituted to get Schiff bases (A_{36-38}) which have been condensed with thioglycolic acid to get (thiazolidine-4-one) compensators (A_{65-67}).

University of Mosul
College of Education
For Pure Since

Synthesis of some new heterocyclic compounds (five and seven) ring from the Schiff bases using substituted of 1,3,4-oxadiazoles and 1,3,4-thiadiazoles

Abdullah Dhyaa Abdullah

M.Sc. Thesis

Chemistry

Supervised by

Assistant Prof.

Dr. Neam Hazim Saleem

1442 A.H. **2020 A.D.**