جامعة الموصل

كلية العلوم

تحضير ودراسة طيفية لعدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة الجديدة المشتقة من الاوكسازولون

محمد رعد محمد فرحان الجبوري

رسالة ماجستير

علوم الكيمياء / الكيمياء العضوية

بإشراف

الأستاذ مساعد الدكتورة شيماء خزعل يونس العزاوي

1441هـ **2020م**

الخلاصة

أستخدم تفاعل إرلينماير وبيركن في تحضير معوضات الآزالاكتون (4 – أرايليدين – 2 – فينل اوكسازول – 5–اون) (m_1–m_{11}) من خلال تفاعل معوضات البنزالديهايد مع حامض الهيبيوريك (N – بنزويل كلاسين) بوجود انهدريد حامض الخليك وخلات الصوديوم

أدخلت مركبات الاوكسازولون (m_{11}–m_1) المحضرة مسارين رئيسين لتحضير أنواع مختلفة من المركبات الحلقية غير المتجانسة خماسية وسداسية الحلقة وكما مبين أدناه:

المسار الأول:

تتفاعل مركبات الاوكسازولون (m_{11}–m_1) مع قواعد شيف(m_{15}–$m_{13,}$) [والمحضرة من تفاعل التكاثف بين السيمي كاربازايد مع ثلاث معوضات مختلفة للهكسانون الحلقي] لإعطاء مركبات الأيميدازولون والتي تسمى 4 – ارايليدين – 5 – اوكسو – 2 – فينل – N (معوض الهكسايليدين الحلقي) – 4،5 ثنائي هيدرو إيميدازول – 1 – كاربوهيدرازايد (m_{25}–m_{16})، (m_{41}–m_{36}) و (m_{53}-m_{48}) على التوالي.

وبوجود انهدريد حامض الخليك بوصفه عامل غلق حامضي جيد ، استخدمت مركبات الايميدازولون (m_{25}–m_{16})، (m_{41}–m_{36}) و(m_{53}-m_{48}) بوصفها مواد أولية فعالة في تحضير مركبات السبايرو والتي تسمى 1 – (4– استيل – 5 – سبايرو معوض الهكسيل الحلقي – 1،3،4 – اوكسادايازول – 2 – يل) – 4 – ارايليدين – 2 – فنيل – 1 – هيدرو – ايميدازول – 5 – أون والمتمثلة بالمركبات (m_{35}-m_{26}) و(m_{47}–m_{42}) و (m_{59}–m_{54}) على التوالي , حيث استخدمت طريقة انتقائية وفعالة في تحضيرها من خلال ادخال مركبات الايميدازولون تفاعل غلق ضمني في وسط حامضي وذلك لاحتواء الايميدازولون على مجموعتين فعالتين وهما كاربونيل الأميد والآصرة المزدوجة لقاعدة شيف.

المسار الثاني:

أتبع في هذا المسار احدى تقنيات الكيمياء الخضراء في تحضير المادة الأولية 2 – (2 – فنيل استيل) بنزويل يوريا (m_{60}) من خلال تفاعل 3 – بنزايليدين فثالايد مع اليوريا في الطور الصلب وبإستخدام تقنية التشعيع بالموجات الدقيقة (MWI) وبطاقة قدرها (360 واط) وبزمن تفاعل (4 دقايق). وفي الخطوة اللاحقة يتفاعل 2 – (2– فنيل استيل) بنزويل يوريا مع مركبات الاوكسازولون (m_{11},m_{10},m_6,m_5,m_2,m_1) لأعطاء معوضات أخرى مختلفة للأميدازول والمتمثلة بالمركبات 4 – ارايليدين – 5 – اوكسو – 2 – فنيل – N–(2– (2– فنيل استيل) بنزويل) – 4،5 – ثنائي هيدرو ايميدازول – 1 – كاربوكسي اميد (m_{66}–m_{61}) ، حيث يستخدم الأخير بوصفه وحدة بنائية فعالة في تحضير نوعين من المركبات الحلقية غير المتجانسة وكما مبين أدناه:

أ- **تحضير مركبات 1،3،5 ترايازين – 4 – اون (ثايون):**

تتفاعل الأيميدازولون (m_{61}–m_{66}) مع اليوريا والثايو يوريا في وسط قاعدي لأعطاء:
4 – (4- ارايليدين – 5 – اوكسو – 2 – فنيل – 5،4 – ثنائي هيدرو ايميدازول – 1 – يل – 6 – (2- فنيل اسيتل) فنيل – 5،3،1 – ترايازين – 4 – اون (ثايون) (m_{67}–m_{72}) و(m_{73}–m_{78})_على التوالي.

ب-<u>تحضير مركبات 4،2،1 – ترايازول:</u>

تتفاعل الايميدازولون (m_{61}–m_{66}) مع الهيدرازين المائي (80%) في وسط قاعدي لإعطاء 4- ارايليدين – 2 – فنيل – 1 – (5- (2- (2- فنيل استيل) فنيل) – 4 – هيدرو – 4،2،1 – ترايازول – 3 – يل) – 1 – هيدرو ايميدازول – 5 – اون (m_{79}–m_{84}).

شخصت جميع المركبات المحضرة بالطرائق الفيزيائية والطيفية المتوفرة (UV., T.L.C, m.p, FT-IR) ولبعض منها تم قياس طيف ^{1}H-NMR.

Abstract

Erlenmeyer and perkin reactions were used to prepare the azalactone derivatives(4-arylidene-2-phenyl oxazole-5-one)(m1-m11)via the reaction of substituted benzaldehyde with hippuric acid(N-benzoyl glycine) in presence of acetic anhydride and sodium acetate

The oxazolone compounds (m_1-m_{11}) undergone two main routs to prepare different types of heterocyelic compounds five and six membered ring as shown below:

The first route:

The reaction of oxazolone (m_1-m_{11}) with Schiff bases (m_{13}- m_{15}) [which prepared through condensation reaction between semicarbazide and three different substituted of cyclo hexanone] to offer the imidazolone compounds named 4- arylidene – 5 – oxo – 2 – phenyl – N – (substituted cyclo hexylidene) – 4,5 – dihydro imidazole – 1 – carbohydrazide (m_{16}-m_{25}), (m_{36}-m_{41}) and (m_{48}-m_{53}) respectively in presence of glacial acetic acid as catalyst.

Because the imidazolones (m_{16}-m_{25}), (m_{36}-m_{41}) and (m_{48}-m_{53}) contains two active groups (the amide carbonyl group and the Schiff base double bond group respactiveiy) it have been used as active starting material to prepare spiro compounds named 1 – (4- acetyl – 5 – spiro substituted cyclo hexyl – 1,3,4 – oxadazole – 2 – yl) – 4 – arylidene – 2 – phenyl – 1 H – imidazole – 5 – one (m_{26}-m_{35}), (m_{42}-m_{47}) and (m_{54}-m_{59}) respectively, via selective and efficient method represented by intracyclization reaction in presence of acetic anhydride as acide cyclization agent.

The second route:

In this route, first of all used the green chemistry technique represent by microwave irradiation (MWI) to prepare the starting material 2- (2- phenyl acetyl) benzoyl urea (m_{60}) through the reaction of 3 – benzylidene phthalide with urea in solid face using energy (360 watt) and the reaction time (4 min.). The next step involving the reaction of compound (m_{60}) with oxazolone compounds (m_1, m_2, m_5, m_6, m_{10} and m_{11}) to prepare another substituent imidazolones: 4- arylidene – 5 – oxo – 2 – phenyl – N – (2 – (2 – phenyl acetyl) benzolyl) – 4,5 – dihydro imidazole – 1 – carboxamide (m_{61}–m_{66}). These prepared imidazolones used later as active building unite to synthesis two types of heterocylic compounds as shown:

A. Synthesis of 1,3,5 – triazine-4-one (thion) compounds:

The imidazolones (m_{61}-m_{66}) reacted with urea and thiourea in basic media to give 4- (4- arylidene – 5 – oxo – 2 – phenyl – 4,5 dihydro imidazole – 1 – yl – 6 – (2- phenyl acetyl) phenyl – 1,3,5, - triazine – 4 – one (thion), (m_{67}-m_{72}) and (m_{73}-m_{78}) respectively.

All prepared compounds were illustrated via available physical and spectral methods analysis (M.P.; T.L.C; U.V.; FT-IR; and some of them by H-NMR).

B. <u>Synthesis of 1,2,4, - triazole compounds</u>:

The imidazolones (m_{61}-m_{66}) reacted with hydrazine hydrate (80%) in basic media to afford 4- arylidene – 2 – phenyl – 1 – (5 – (2- (2- phenyl acetyl) phenyl) -4 H – 1,2,4, - triazol – 3 – yl) – 1 H – imidazole – 5 – one (m_{79}-m_{84}).

University of Mosul

College of Science

Synthesis and Spectral Study of Some New Heterocyclic Compounds Derived from Oxazolone

Mohammed Raad Mohammed Farhan AL-jbure

Supervised by

Assist. Prof. Dr. Shaymaa Khazaal Younis AL-azzawi

1441 A.H **2020 A.D**