University of Mosul
College of Science

Kinetic Studies of the Formation of Some Newly Synthesized Heterocycles Using Spectroscopic and Chromatographic Techniques

Omar Adil Shareef

Ph.D. Thesis
In Physical Chemistry

Supervised by

Professor
A.M.Al-Dabbagh

Professor
A.Jafar Al-Hamdany

2011 **A.D** 1432 **A.H**

Abstract

In this work, a series of substituted α,β-Unsaturated carbonyl compounds A(1-30) had been prepared using Claisen-Schmidt condensation . Also a series of substituted Schiff bases ((N-arylidene-4-picolyamine) B(1-15) were prepared throughout the condensation of 4-picolyamine with various aromatic aldehydes.

The reaction of the above mentioned materials (A+B) afforded the desired products (Spiropyrrolidines S(1-15). The reaction occurred through the formation of azallyl anion which acted as a nucleophile that has the ability to attack the exocylic double bond of chalcones through the 1,3-anionic cycloaddition mechanism to form the product.

The structure for all synthesized compounds (chalcones,Schiff bases,pyrrolidine) had been confirmed through the analysis of the spectroscopic data obtained by (UV,IR,^{1}H-NMR). As well as the HPLC technique have been also used in order to estimate the degree of purity and stability of synthesized materials.

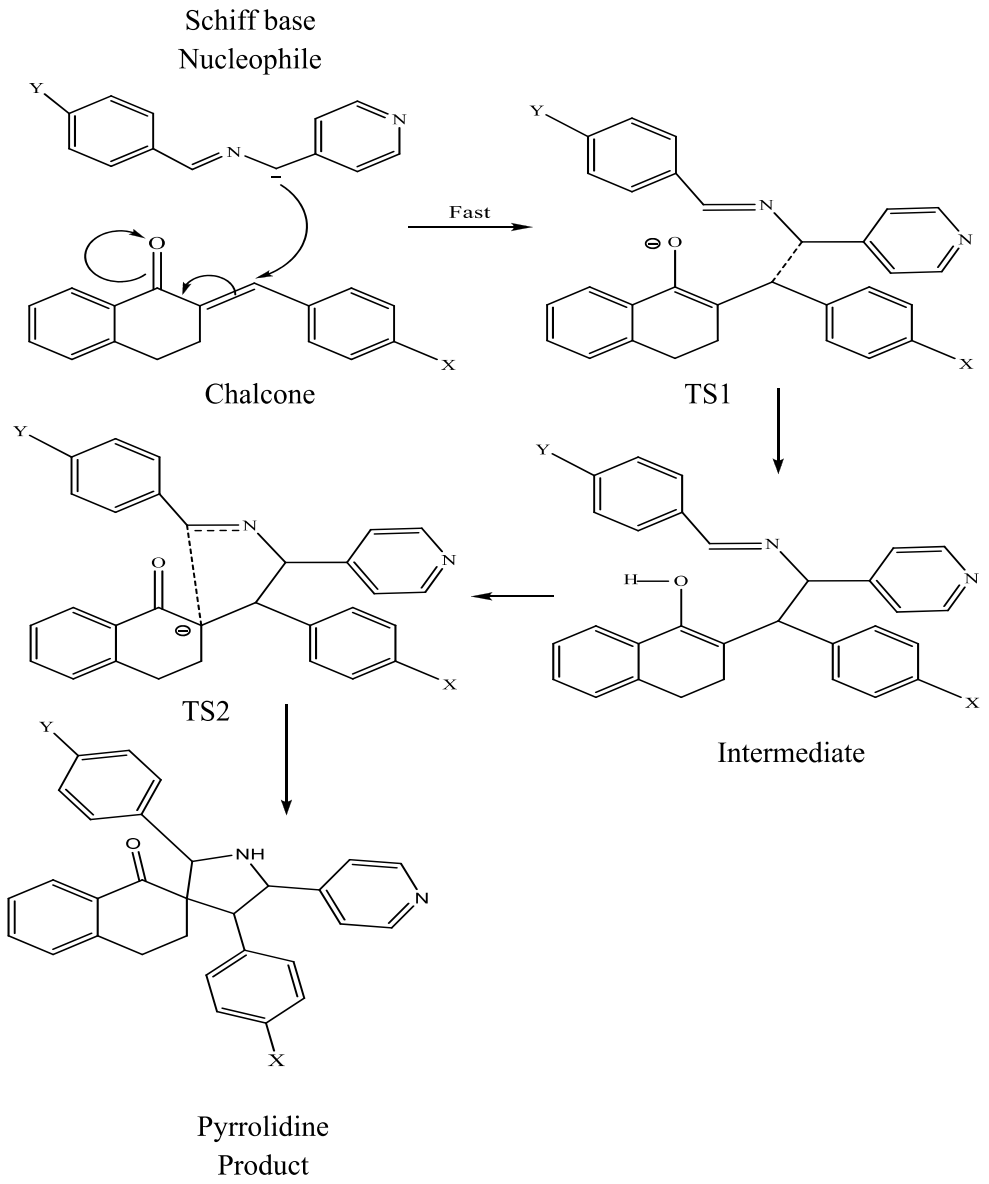
The extensive Kinetic measurement had been carried out for the study of anionic cycloaddition of azallyl anion to the double bond of chalcones using different techniques UV, Fluorescence and HPLC.

Arrhenius parameters and entropy of activation were obtained by measurement of reaction rates at different temperatures (range 298-318 K). These parameters were found to be affected by electronic factors that caused by various substituents and steric effects.

The kinetic studies for this reaction revealed that this reaction consists of two consecutive steps which characterized by the formation of

an intermediate that transformed to the desired cyclic products (spiropyrrolidine).

A suitable mechanism for this type of reaction (1,3-anionic cycloaddition reaction) is suggested as follows.



جامعة الموصل
كلية العلوم

دراسات حركية باستخدام تقنيات الطيف والكروماتوكرافيا لتكوين عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة المحضرة حديثاً

عمـر عادل شريف

أُطروحة دكتوراه
في الكيمياء الفيزياوية

بإشراف

الأستاذ الدكتور
عبد المجيد محمد الدباغ

الأستاذ الدكتور
عبد الوهاب جعفر الحمداني

1432 هـ

2011 م

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير سلسلة من معوضات مركبات الكاربونيل الفا, بيتا غير المشبعة (باستخدام تكاثف كليزن–شميدت) A(1-30) , وكذلك تم تحضير سلسلة من قواعد شيف (N– ارايليدين ٤ –بيكولايل امين) بمعوضات مختلفة B(1-15) من خلال تكاثف ٤–بيكوليل امين مع معوضات مختلفة من الالديهايدات الاروماتية.

وقد تم إجراء تفاعل مابين المواد المذكورة في أعلاه من اجل الحصول على المركبات الحلقية (سبايروبايرولدين) S(1-15), اذ تمت معالجة قواعد شيف اولا مع قاعدة (NaOH) المذابة في الكحول لتحضير الانيون الازاليل والذي يعد بمثابة نيوكلوفيل يعمل على مهاجمة الآصرة المزدوجة للجالكونات, وذلك من خلال الإضافة الحلقية الانيونية نوع (٣,١) .

وقد تم أيضا إثبات التراكيب للمواد المحضرة (الجالكونات, قواعد شيف, وكذلك البايروليدينات) باستخدام الطرائق الطيفية (UV,IR,^{1}H-NMR) فضلا عن استخدام تقنية كروموتوكرافي السائل العالي الأداء (HPLC) لمعرفة درجة نقاوة وثبات المواد المحضرة.

وبعد تحضير المركبات المذكورة في أعلاه, اجريت دراسة حركية موسعة لعملية الإضافة الحلقية الانيونية لقواعد شيف على الآصرة المزدوجة للجالكونات باستخدام تقنيات مختلفة مثل (الفلورسنس,الأشعة فوق البنفسجية, كروموتوكرافي السائل العالي الأداء).

ولقد تمت دراسة حركية التفاعل المذكور بدرجات حرارية مختلفة تتراوح مابين ٢٥–٤٥ م^o من اجل معرفة تأثير تغيير درجة الحرارة على سرعة التفاعل .

وبعد إجراء الدراسات الحركية لهذا التفاعل وجد انه من التفاعلات المتتالية وتمتاز بتكوين مركب وسطي يتحول إلى الناتج الحلقي المطلوب (سبايروبايرولدين).

ومن خلال تطبيق معادلة ارهينيوس تم حساب كل من طاقات التنشيط ومعاملات A وانتروبي التنشيط, ولقد وجد ان ثابت معدل سرعة التفاعل سوف يتاثر بعدة عوامل منها تأثير المجاميع المعوضة, وتأثير الإعاقة الفراغية.

وبعد أجراء كل القياسات المطلوبة وأجراء الحسابات الضرورية للنتائج التي تم الحصول عليها باستخدام التقنيات المذكورة أعلاه تم اقتراح الميكانيكية المناسبة لهذا النوع من التفاعل (إضافة حلقية انيونية نوع ٣,١) على النحو آلاتي.