جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير ودراسة طيفية لسلسلة من المركَّبات الحلقية غير المتجانسة المشتقة من 4,1-بنزين ثنائي الامين باستخدام تفاعلات متعددة المكوِّن وبخطوة واحدة

فلكناز رشيد قادر

أطروحة دكتوراه
الكيمياء

بإشراف
الأستاذ المساعد
د.شيماء خزعل يونس العزَّاوي

١٤٤٤هـ ٢٠٢٢م

الخلاصة

اعتمدت تفاعلات متعددة المكون ذي الخطوة الواحدة في تحضير الوحدة البنائية الأساسية في هذه الأطروحة والمتمثلة بالمركب 1-(4-امينو فنيل)-2-(2-بنزو-3،1-اوكسالين -5 – يل) 5،4 – ثنائي فنيل ايميدازول (1) الذي حضر من خلال مزج مولات متكافئة من مادة ثنائية الكيتون (البنزل) وبارا فنيلين ثنائي الامين والبايبرونال وخلات الامونيوم. ثم شعع المزيج باستخدام الأشعة الدقيقة (Microwave irradiation) لمدة (8 دقائق) وبطاقة قدرها (270 واط) . أدخل المركب رقم (1) عدة مسارات لتحضير سلاسل مختلفة ومتنوعة من المركبات الحلقية غير المتجانسة ، وتضمن العمل أربعة مسارات رئيسة وكما موضح ادناه:

المسار الأول : تضمن المسار الاول تحضير مركبات 4،2،1-ترايازول (8-10) ابتدا من مفاعلة المركب رقم (1) مع معوضات كلوريد حامض البنزويك لإعطاء المركبات (2-4) ومن ثم تحويلها الى مركبات الايمين (5-7) وانتهاء بتفاعل الغلق لهذه المركبات عبر مفاعلتها مع الهيدرازين المائي 99% لاعطاء مشتقات 4,2,1- ترايازول (8-10)

المسار الثاني: تضمن المسار الثاني تحويل المركب رقم (1) الى مشتق الاسيتانليد والمتمثل بالمركب رقم (11) والذي استخدم فيما بعد لتحضير مركبات الجالكون عبر مفاعلتها مع معوضات البنزالديهايد والمتمثلة بالمركبات (12-17) والتي اعتبرت وحدة بنائية اساسية لتحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة التالية:

أ- تحضير مركبات البايرازول (18-23) عبر مفاعلتها مع الهيدرازين المائي (99%).

ب- تحضير مركبات 2،1-ثنائي هيدروبيريدين -4-كاربونتريل (24-29) عبر مفاعلتها مع كل من ثنائي نتريل الميثان وخلات الامونيوم في وسط متعادل.

ج- تحضير معوضات البيريميدين -2- اون (ثايون) (30-41) من خلال مفاعلتها مع كل من اليوريا والثايويوريا على التوالي.

المسار الثالث: تضمن المسار تفاعل الازدواج بين ملح الديازونيوم للمركب (1) والمتمثل بالمركب (42) مع معوضات 2-امينوثايازول (43-48) لاعطاء مركبات الازو (49-54).

المسار الرابع:

أ- **المرحلة الأولى** : تحضير قواعد شيف (55 و56) عبر مفاعلة المركب رقم (11) مع كل من السيمي كاربازيد والثايوسيمي كاربازيد .

ب- <u>المرحلة الثانية:</u> تحضير مشتقات الاوكسازولون والثايازولون (57 و 58) عبر ادخال قواعد شيف (56،55) تفاعل غلق مع α-كلورو حامض الخليك في وسط حامضي وبوجود خلات الصوديوم .

ج- <u>المرحلة الثالثة:</u> تحضير مشتقات اوكسا(ثايا)زول (59 و60) وذلك من خلال التفاعل المباشر بين المركب رقم (11) مع كل من اليوريا والثايويوريا بوجود اليود حفازا.

تم قياس الفعالية البايولوجية لمجموعة من المركبات المحضرة (59,54,33,8,1) تجاه أنواع مختارة من الجراثيم، وأظهر المركب (54) فقط فعلا واضحا تجاه هذه الجراثيم.

وقد شخصت جميع المركبات المحضرة باستخدام الطرائق الفيزيائية والطيفية المتوفرة والمتمثلة بدرجة الحرارة (M.P.) وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) والأشعة فوق البنفسجية (U.V) والأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ولبعض منها تم إجراء قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H- NMR) .

Abstract

One-pot multicomponent reactions were used to prepare the main unite bulding in this thesis represented by compound: -
1-(4 amino phenyl)-2-(2-piperonal-5-yl)-4,5-diphenyl-5-hydroxy -1,2,5-trihydro-imidazole.Which preared through mixed equimolar from diketone compound (benzil),p-phenylene diamine,piperonal and ammonium acetate followed by microwave irradiation for (8 min) at power (270 watt). The compound (1) was then used in different routes to prepare various and variety series of hetrocyclic compounds, so this work including four main routes as show below:-

1- **The first rout:** Synthesis of substituted 1,2,4-triazoles (8-10) through three stages firstly, by the reaction of compound (1) with substituted benzoyl chloride to affored compound 92-4) followed by it's reaction with acetic anhydride to affored compounds (5-7) which then in turn under went cyclization reaction with hydrazine hydrate 99% to affored the 1,2,4-triazoles(8-10).
2- **The secent rout:-** Involving convertion of compound 91) to acetanilide derivative (11) which then used to prepare the chalcons (12-17) through it's reaction with substituted benzaldehyed, these chalcons used later as unite building to prepare the following hetrocyclic compounds.
   - **A.** Synthesis of pyrazole compounds (18-23) through it's reaction with hydrazine hydrate 99%.
   - **B.** Synthesis of 1,2-dihydropyridine-4-carbonitrile (24-29) through it's reaction with malononitrite and ammonium acetate.
   - **C.** Synthesis of pyrimidine -2- one (thio) through it's reaction with urea and thiourea of affored compounds(30-41).

   The third route: Involving coupling reaction between diazonium salt of compound(1)represented by compound (42) with substituted -2-amino thiazole (43-48) to affored the azo compounds (49-54).

   The fourth route:

   A. Synthesis of Schiff bases (55 & 56) through the reaction of compound (11) with semicarbazide and thiosemicarbazide .

B.Synthesis of oxazolone and thiozolone (57-58) through cyclization reaction between Schiff bases (55-56) with α-chloroacetic acid in acetic media in present of ammonium acetate.

C. Synthesis of oxa (thia) zole derivatives (59-60) by direct reaction of compound (11) with urea and thiourea inpresente of iodine as catalyst.

The biological activity of a group of prepared compounds (1,8,33,54,59) against selected pathogenis bacteria was measured and only compound (54) shown clear activity against these bacteria.

All compounds were illustrated by a vailble physical and spectral methods represented by multing point (M.P.), thin layer chromatography (T.L.C) , Ultra violet (U.V), Infrared (FT-IR) and for some compounds the nuclear magnetic resonance measurement (^{1}H-NMR) was done.

University of Mosul
College of Education
for Pure Science

Preparation and spectral study of a new series of heterocyclic compounds drived from 1,4-benzene diamine using one-pot multicomponent reactions

Falknaz Rasheed Kadier

Ph.D thesis
Chemistry

Supervised by
Assist. Prof.
Dr. Shaymaa Khazaal Younis Al-Azzawi

2022 AD **1444 AH**