



جامعة الموصل/ كلية التربية للبنات
قسم الكيمياء

تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة الجديدة والمشتقة من الفنيل ثايوريا

منى صبحي عبدالله زيدان الدليمي

رسالة ماجستير
علوم في الكيمياء

بإشراف
الأستاذ المساعد الدكتورة
شيماء خزععل يونس العزاوي

الخلاصة

استخدمت مادة الثايواميد المتمثلة بالمادة فنيل ثايويوريا بوصفها الوحدة البنائية الرئيسية في هذه الرسالة، حيث اعتمدت في تحضير سلاسل مختلفة ومتنوعة من المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية والسداسية الحلقة ، وقد تضمن العمل أربعة مسارات رئيسية، وهي كما يأتي:

1- المسار الأول: تحضير مشتقات الترايزينات (8-21) وعلى ثلاث مراحل:-

أ- **المرحلة الأولى:** تحضير E-1 بنزايلايدين 3- فنيل ثايويوريا (ثايواميدات قواعد شيف) (1-7) من خلال مفاعلة مولات متكافئة من معوضات البنزالديهيد مع مركب فنيل ثايويوريا في الوسط الحامضي من حامض الخليك الثلجي وعند درجة حرارة المختبر واعتبارها دايونوفيل في هذا المسار .

ب- **المرحلة الثانية:** تحضير الداينين غير المتجانس والمتمثل بالمركبات ثنائي ارايليدين هيدرازين (A_2, A_1) وذلك من خلال مفاعلة مولين من معوضات البنزالديهيد مع مول واحد من الهيدرازين المائي (99%) في وسط حامضي من حامض الخليك الثلجي وعند درجة حرارة المختبر أيضا .

ج- **المرحلة الثالثة:** تحضير نواتج تفاعل ازا ديلز-الدر والمتمثل بالمركبات 3،5،6- ثلاثي اريل -

4-كاربوثايواميد-3،5،6-ثلاثي هيدرو -1،2،4-ترايزين(8-21) عبر مفاعلة الداينوفيل (1-

7) والداينين (A_2, A_1) في وسط قاعدي من ثلاثي اثيل امين وباستخدام تقنية التشعيع بالموجات

الدقيقة (MWI) وبزمن وطاقة مناسبين لكل مركب .

2- المسار الثاني: حضر في هذا المسار المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية والسداسية الحلقة

مشتقات الترايزين-4-اون(ثايون)(24-27)ومشتقات الترايزول (28-29) وعلى مرحلتين :-

أ - **المرحلة الأولى:** تحضير المركبات N-بنزويل معوض-N-فنيل ثايويوريا (22،23) عبر

مفاعلة فنيل ثايويوريا مع معوضات كلوريد حامض البنزويك في وسط قاعدي من البريديين و

ثلاثي اثيل امين.

ب-المرحلة الثانية(تحضير الترايزينات 24-27) :

تحضير المعوضات 2-اريل -6-فنيل امين -1-هيدرو-1،3،5-ترايزين -4-اون (ثايون)

(24-27) عبر إدخال المركبات (22 و 23) تفاعل غلق بيني مع كل من اليوريا والثايويوريا في

الوسط القاعدي من ثلاثي اثيل امين لإعطاء المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية(24-27).

وكذلك تحضير معوضات 2-اريل -5- فنيل امين -1،3،4-ترايزول (28 و 29) من خلال

مفاعلة المركبات (22 و 23) مع الهيدرازين المائي (99%) وفي وسط قاعدي من ثلاثي اثيل

امين لإعطاء المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية (28 و 29).

3- المسار الثالث: استخدام تفاعل متعدد المكون ذي الخطوة الواحدة والمتمثل بتفاعل (بجنلي) لتحضير معوضات 7،7- ثنائي مثيل 1-فنيل -4- اريل 3،4،6،7،8 - خماسي هيدرو - كوينازولين -2- ثايون -5- اون (30-36) عبر مفاعلة فنيل ثايويوريا والدايميدون ومعوضات البنزالديهيد في وسط حامضي من حامض البوريك (% 2 مول) وحامض الخليك الثلجي وباستخدام تقنية التشعيع بالموجات الدقيقة وبزمن وطاقة مناسبين لكل تفاعل.

4- المسار الرابع: في حين تضمن المسار الرابع تحضير المركبات 1-N-فنيل-4-4-2- بايبيرونال -5- (يل-4،5-ثنائي فنيل -5-هيدروكسي-2- هيدرو-ايميدازول-1 يل) امينو فنيل-6-اريل-5،6- ثنائي هيدروبيرميدين -2- ثايون (41-44) وعلى ثلاث مراحل:

أ- المرحلة الأولى: تحضير المركب 4-N-2-بايبيرونال -5- (يل-5-هيدروكسي-4 و 5-ثنائي فنيل-2- هيدرو-ايميدازول-1-يل) فنيل اسيتانليد (B₂) اولا عبر تحضير المركب 1- (4-امينوفنيل)-2-2-بايبيرونال -5- (يل-5-هيدروكسي-5،4-ثنائي فنيل -5،2،1 ثلاثي هيدرو - ايميدازول (B₁) من خلال تفاعل رباعي المكون بين البارافينيلين ثنائي امين والبايبيرونال ومركب ثنائي الكيتون المتمثل بالبنزل بوجود خلاص الامونيوم وحامض الخليك الثلجي وباستخدام تقنية التشعيع بالموجات الدقيقة (MWI) ومن ثم يفاعل المركب (B₁) مع انهديد حامض الخليك لإعطاء المركب (B₂) وبوسط حامضي من حامض الخليك الثلجي.

ب- المرحلة الثانية: تحضير مركبات الجالكون (37-40) من خلال مفاعلة معوضات البنزالديهيد مع 4-N-2-بايبيرونال-5- (يل-5-هيدروكسي -5،4-ثنائي فنيل -2- هيدرو-ايميدازول-1-يل) فنيل اسيتانليد B₂ وفي وسط قاعدي من هيدروكسيد البوتاسيوم.

ج- المرحلة الثالثة: تضمنت هذه المرحلة تحضير معوضات البرمدين (41-44) من مفاعلة المركب فنيل ثايويوريا مع الجالكونات (37-40) المحضرة في المرحلة الثانية في وسط قاعدي لإعطاء المركبات (41-44) .

أجريت جميع طرائق التشخيص للمركبات المحضرة باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) وكذلك قياس درجات الانصهار في التشخيص الأولي للمركبات المحضرة ، فضلا عن إجراء قياسات الأشعة فوق البنفسجية (U.V) والأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، وأجريت لبعض المركبات قياسات طيف الرنين النووي المغناطيسي (¹H-NMR).

كما قيست الفعالية البيولوجية لعدد من المركبات (19،24،35) تجاه الفطر من النوع (candida) وقد أعطت نتائج مقبولة.

Abstract

Phenyl thiourea, as an example of thioamides was used as unit building in the new chemical structures of the five and six membered heterocyclic compounds synthesized in this thesis via four main lines as shown below: -

1- **The first line:** including the synthesis of compounds E-1-binzylidene-3-phenylthiourea (7-1) via Diels-Alder reaction through three stages: -

A- **The first stage:** - Synthesis of heterodienophile represented by - E-1- binzylidene -3-phenylthiourea (7-1) through the reaction of equimolar of proper substituted benzaldehyde and phenyl thiourea in glacial acetic acid at room temperature.

B- **The second stage:** - Synthesis of heterodienes diarylidene hydrazine (A_1 and A_2) via the reaction of two moles of a proper substituted benzaldehyde and one mole of hydrazine hydrate (99%) in glacial acetic acid at room temperature.

C- **The third stage:** - Synthesis of Diels-Alder products starting with 3, 5, 6-Tri aryl-4-carbothiamide-3, 5, 6- trihydro 1, 2, 4 triazine, the heterodienophile (7-1) and one of heterodienes (A_1, A_2) in triethyl amine which accelerated by microwave irradiation using an appropriate time and energy for each reaction.

1- **The second line:** - in which the heterocyclic compound five and six membered rings were prepared through three main stages: -

A- **The first stage:** - Synthesis of N-substituted benzoyl-N- phenyl thiourea via the reaction of phenyl thiourea with substituted benzoyl chloride in pyridine-triethyl amine

B- **The second stage:** - Synthesis of substituted 1, 3, 5-triazine-4-ones (thion) and (24-27) via intercyclization reaction between compounds (23&22) and urea (thiourea) in triethyl amine to give the six membered ring heterocyclic compounds (24-27), and also, the synthesis of 2- aryl-5- phenyl amine- 1, 3, 4- Triazoles via the reaction of appropriate of compounds (22&23) with hydrazine hydrate (99%) in triethyl amine to offered the five membered ring heterocyclic compounds (28&29).

3- **The third line:** -This line including one-pot multicomponent Biginelli reaction to synthesis 7, 7-dimethyl-1- phenyl-4- aryl -3, 4, 6, 7, 8-pentahydroquinazoline- 2-thion-5-ones (36-30) via the reaction of phenyl thiourea, dimedone and proper substituted benzaldehyde in presence of boric acid (2% mole) and glacial acetic using microwave irradiation with an appropriate time and energy for each reactions.

4- **The fourth line:** - Which included the preparation of 1-N- phenyl -4-(4-(2- piperonal-5- yl)- 4, 5 diephenyl -5- hydroxyl-2-hydroimidazole-1-yl)aminophenyl-6-aryl-5,6-dihydropyrimidine-2-thiones (44-41)through three stages:

A- **The first stage:** Synthesis of N-4-(2-piperonal-5-yl)-5-hydroxy-4,5-diphenyl-2H-Imidazol-1-yl)pheny acetanilide (B₂) through the preparation of N-1-(4-aminophenyl)-(2-piperonyl-5-yl)-5-hydroxy-4,5-diphenyl-1,2,5 trihydro - imidazol) (B₁) via fourth component reaction of p-phenylene diamine, piperonal, diketone (benzil) and ammonium acetate in presence of glacial acetic acid and microwave irradiation. This imidazole (B₁) was treated with acetic anhydride in glacial acetic acid to afford the phenylacetamide (B₂).

B- **The second stage:** - Claisen-Schmidt condensation of a proper substituted benzaldehyde and N-4-(2-piperonal-5-yl)-5H-4, 5-diphenyl -2H-imidazole- 1-yl) phenyl acetanilide (B₂) potassium hydroxide to synthesis of chalcone analogous (37-40).

C- **The third stage:** -This stage including the reaction 1-2 direct nucleophilic addition of phenyl thiourea to the α,β - unsaturated carbonyl moiety of the new chalcone analogous (37-40) in basic media to afford the pyrimidine-thione derivatives compounds (41-44).

The first characterization of the prepared compounds were done by using firstly the thin layer chromatography (T.L.C) and also by the melting point measurements in addition to the spectral analysis represented by Ultra violet (U.V), Fourier-Transform Infrared (FT-IR) and for some compounds proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) were done.

The biological activity of compounds (19, 24 and 35) was measured against the fungi candida and it gave acceptable results.

**University of Mosul
College of Education for Girls
Department of Chemistry**



**Synthesis a Number of New Heterocyclic Compounds
Derived From Phenylthiourea**

Muna Sobhi Abdullah Al-Dulaimi

**Master Thesis
Science in Chemistry**

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

1444 A.H

2022 A.D