جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل / كلية العلوم
قسم الكيمياء

الاستراتيجيات الحديثة لتحضير وتشخيص مركبات حلقية غير متجانسة ودراسة الفعالية البايولوجية تجاه انبات ونمو جذور الشعير

جاسم عبد الرزاق جاسم صالح الجبوري

اطروحة دكتوراه

الكيمياء / الكيمياء العضوية

بإشراف

الاستاذ الدكتور سالم جاسم محمد الجحيشي

1446 هـ

2025 م

I

الخلاصة:-

في هذه الدراسة تم استخدام مركب 2-مركبتو-بنزوثايازول لتحضير سلسلة من المركبات الحلقية غير المتجانسة ذات فعالية متعددة الاستخدامات حيث حُضرّ الثايواستر

S-(1,3-benzothiazol-2-yl) cyanoethanethioate. من خلال مفاعلة 2-مركبتو-بنزو ثايازول مع سيانو خلات الاثيل وباستخدام كاربونات البوتاسيوم كقاعدة ومن ثمَّ استخدم الثايواستر كمادة أولية في تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة ومن خلال مسارات مختلفة وباستخدام طرائق كيميائية متنوعة وكما يلي

المسار الاول / حُضرّت مشتقات 4,2,1-اوكسادايازول (H_{3-7})

تحضير مركب امايدوكسيم (H_2) من خلال إضافة هيدروكسيل الامين إلى مجموعة النتريل وتحويله إلى اميدوكسيم بوجود البيريدين كقاعدة والميثانول كمذيب.

بينما تضمنت المرحلة الثانية تحضير مركبات الاوكسادايازول (H_{3-7}) من خلال اجراء الحولقة التكثيفية بين الاميدوكسيم ومعوضات كلوريدات الاسيل وباستخدام البيريدين بوصفها قاعدة والدايوكسان كمذيب.

المسار الثاني / تحضير مركبات 3,2,1-الترايازول (H_{8-15})

حيث تم تحضير مشتقات الازيد في المرحلة الأولى وفي المرحلة الثانية تم مفاعلتها مع الثايواستر وباستخدام ميثوكسيد الصوديوم كقاعدة وجرى التفاعل من خلال تفاعل الإضافة الحلقية ثنائية القطب لتحضير المركبات (H_{8-15})

المسار الثالث / تحضير مركبات الثايوفين (H_{16-20})

حُضرّت هذه المركبات (H_{16-20}) من خلال تفاعل متعدد المكون بخطوة واحدة وباستخدام أنواع مختلفة من مركبات الكاربونيل التي تضم مجموعة مثيلين في موقع الفا مع مركبات الثايواستر الذي يحوي مجموعة النتريل وبوجود عنصر الكبريت الحر وثلاثي اثيل امين كقاعدة.

المسار الرابع / تحضير مركبات البايرازول عبر مرحلتين (H_{21-36})

في المرحلة الاولى حُضرّت مركبات الفا–بيتا كاربونيل غير المشبعة عن طريق تفاعل الثايواستر مع بعض معوضات الالدهايد لتحضير البنزيليدين (H_{21-28}) ومن ثم مفاعلته في المرحلة الثانية مع الهيدرازين المائي لتحضير مشتقات البايرازول (H_{29-36})

المسار الخامس / تحضير مشتقات بايرازولو[5,1–a]بيريميدين (H_{37-40})

حُضرّت مركبات هذا المسار من خلال مفاعلة المركب (H_{35}) مع كُلٌّ من (مثيل اسيتو الخلات، اسيتايل اسيتون، مالونيت ثنائي المثيل وسيانو خلات الاثيل) للحصول على المركبات (H_{37-40}) باستخدام حامض الخليك الثلجي كعامل محفز.

المسار السادس/ تحضير مركبات اللاكتون (H_{41-43})

حُضرّت مركبات هذا المسار من خلال مفاعلة الثايواستر مع (السالسيلدهايد، 2–هيدروكسي نفثالدهايد والايساتين) بوجود الببريدين كقاعدة لإعطاء المركبات (H_{41-43})

المسار السابع / حيث تم تحضير مشتقات متنوعة من الثايازول وبطرائق مختلفة وكما يلي

حُضرّت مركب الثايازول–2–ثايون (H_{44}) من خلال مفاعلة الثايواستر مع فنيل ايزو ثايوسيانيت وعنصر الكبريت الحر باستخدام ثلاثي اثيل امين كقاعدة

تحضير مركب الثايازول –2–اون (H_{45},H_{46}) من خلال مفاعلة الثايواستر مع معوضات فنيل ايزو سيانيت وبوجود عنصر الكبريت الحر باستخدام ثلاثي اثيل امين كقاعدة .

حُضرّ مركب الثايازولدينون من خلال تفاعل الثايواستر مع حامض الثايوكلايكوليك وباستخدام حامض الخليك الثلجي كحفاز لاعطاء المركب (H_{47})

كما أُثبتت الصيغ التركيبية لجميع المركبات المحضرة باستخدام الطرائق الفيزيائية والطرائق الطيفية (الأشعة تحت الحمراءFT-IR وطيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C-NMR,^{1}H-NMR)، فضلاً عن تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة في تتبع حدوث التفاعل. كما أُجريت دراسة على عدد من المركبات المحضرة في هذه الاطروحة وقياس مدى فعاليتها الحيوية على النبات حيث أظهرت هذه الدراسة نتائج جيدة.

Abstract:

In this study, 2-mercaptobenzothiazole was used as the starting material for the synthesis of a thioester(H_1), which served as a key synthon in the preparation of novel five- and six-membered heterocyclic compounds.

In the first pathway, oxadiazole derivatives (H_{3-7}) were synthesized in two stages. The first stage involved the conversion of hydroxylamines. hydrochloride and the nitrile group into amidoximes(H2), which were subsequently reacted with the appropriate acid chlorides in the second stage to yield 1,2,4-oxadiazoles (H_{3-7}).

In the second pathway,1,2,3-triazole derivatives(H_{8-15}) were obtained through the reaction of the thioester with various in situe prepared azide derivatives and sodium methoxide as a base.

The third pathway led to the synthesis of thiophene derivatives(H_{16-20}) via the reaction of the thioester with cyclic ketones in the presence of molecular sulfur and triethylamine as a base.

In the fourth pathway, pyrazole derivatives(H_{29-36}) were synthesized in two steps. First, a-unsaturated carbonyl compounds(H_{21-28}) were formed through the reaction of the thioester with benzaldehyde derivatives. In the second step, hydrazine hydrate was added to these intermediates to afford the pyrazole derivatives (H_{29-36})

The fifth pathway involved the synthesis of pyrazolopyrimidines (H_{37-40}) through the reaction of compound H_{35} with acetylacetone, ethyl cyanoacetate, dimethyl malonate or methyl acetoacetate, respectively.

In the sixth pathway, lactone derivatives (H_{41-43}) were synthesized via the reaction of the thioester with hydroxybenzaldehyde derivatives, using piperidine as a base.

Finally, in the seventh pathway, various thiazole derivatives were synthesized through the reaction of the thioester with :

-Phenyl thioisocyanate and molecules sulfur to produce thiazole-2-thione (H_{44})

4-or 3-Chlorophenyl isocyanate and molecules sulfur to form thiazole-2-one derivatives (H_{45-46}). and

Thioglycolic acid to yield thiazolidinones derivatives (H_{47})

Representative samples from all of these series were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR, and ^{13}C-NMR spectroscopy, along with the determination of physical properties such as colors and melting points. The progress of each synthetic reaction was monitored using thin-layer chromatography (TLC). Finally, several of the newly synthesized compounds were evaluated for plant activity and showed promising results.

The republic of Iraq

Ministry of higher education

and scientific research

University of Mosul/ College of Science

Department of chemistry

Recent Strategies for synthesis and identification of heterocyclic compounds and study of effectiveness of barley root germination and growth

Jassim Abdalrazaq Jassim Salih Al-Jobori

Ph.D. Thesis

Chemistry / Organic Chemistry

Supervised by

Prof. Dr. Salem Jassim Mohammed Al-Juhaishi

1446 A.H **2025 A.D**