

تحضير عدد من المركبات خماسية الحلقة غير المتجانسة المشتقة من البنزوتريازول

أحمد خضر أحمد

محمد خضر محمد

قسم الكيمياء

وزارة البيئة

كلية التربية/جامعة الموصل

دائرة حماية وتحسين البيئة في المنطقة الشمالية

مديرية بيئة كركوك

ABSTRACT

In this thesis, a number of heterocyclic compounds with five-membered, such as substituted oxadiazole, thiadiazole, pyrazole, isoindoline-1,3-dione, also the preparation of pyrroline and pyrrolidine compounds.

The ester compound (1) was synthesized from the reaction of benzotriazole with ethyl chloroacetate. The hydrazide (2) was prepared from the reaction of ester (1) with hydrazine hydrate, 1,3,4-Oxadiazole-5-thiol (3) was synthesized from the reaction of hydrazide (2) with carbon disulfide in potassium hydroxide, 2,5-disubstituted 1,3,4-oxadiazole (4) compounds was prepared by reaction of ester (1) with hydrazide (2) in presence phosphorus oxychloride, while treatment of the hydrazides with substituted benzoic acid (4-chloro and 2-nitro) in the presence of phosphorous oxychloride gave disubstituted 1,3,4-oxadiazole (5,6), Pyrazolone (7) was synthesized from the reaction of hydrazide (2) with methyl acetoacetate, The pyrazole (8) was synthesized from the reaction of hydrazide (2) with acetyl acetone, 2-(benzotriazolyle acetamido) isoindoline-1,3-dione (9) compounds was prepared by reaction of hydrazide (2) with phthalic anhydride, pyrroline-2,5-dione (10) was prepared from the reaction of hydrazide (2) with malic anhydride, pyrrolidine-2,5-dione (11) was prepared from the reaction of hydrazide (2) with succinic anhydride, 2-Amino-1,3,4-thiadiazole (13) was prepared from the reaction of acid (12) with thiosemicarbazide in phosphorus oxychloride, Physical and available spectral were used to confirm structures.

* Presented at the second conference on Chemistry, University of Mosul, college of Education, 17-18 November-2013.

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة خماسية الحلقة مثل الاوكسادايازول والثايدايازول والبايرازول والايوزانولين 1،3- ثنائي أون كما وتم تحضير مركبات بايوليين والبايوليين .

حضر الاستر (1) من مفاعلة البنزوترايازول مع كلوروكلات الاثيل ثم حول الاستر الى الهيدرازيد (2) من خلال تفاعل الاستر (1) مع الهيدرازين المائي ، كما تم تحضير مشتق الاوكسادايازول-5- ثايول (3) من تفاعل الهيدرازيد مع ثنائي كبريتيد الكربون بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم ، وحضر المركب 2،5- ثنائي معوض 1،3،4- اوكدادايازول (4) من تفاعل الاستر (1) مع الهيدرازيد (2) بوجود اوكسي كلوريد الفسفور ، كما وتم مفاعلة الهيدرازيد مع معوضات حامض البنزويك (4-كلورو ، 2-نيترو) بوجود اوكسي كلوريد الفسفور لتحضير 1،3،4- اوكدادايازول ثنائي التعويض (6 ، 5) ، ومن خلال مفاعلة الهيدرازيد (2) مع اسيتوكلات المثل تم تحضير البايرازولون (7) ، وكذلك حضر البايرازول (8) عن طريق مفاعلة الهيدرازيد (2) مع اسيتايل اسيتون ، وكذلك تم تحضير المركب 2- (بنزوترايازوليل اسيتاميدو) ايزوانولين 1،3- ثنائي اون (9) عن طريق مفاعلة الهيدرازيد (2) مع انهيدريد الفثاليك ، وتم تحضير المركب بايوليين-2،5- ثنائي اون (10) عن طرق مفاعلة الهيدرازيد (2) مع انهيدريد المالك ، وتم تحضير المركب بايوليين-2،5- ثنائي اون (11) عن طريق مفاعلة الهيدرازيد (2) مع انهيدريد السكسينيك ، وتم تحضير المركب 2- امينو - 1،3،4- ثايدايازول (13) عن طريق تفاعل الحامض (12) مع الثايسيميكاربازيد بوجود اوكسي كلوريد الفسفور .

المقدمة

أظهرت الدراسات أن المركبات الخماسية الحلقة غير المتجانسة ومنها الاوكسادايازول والثايدايازول والبايرازول بأن لها أهمية كبيرة بسبب استخداماتها الواسعة إذ استخدمت في المجال الطبي بوصفها مواد علاجية (1) كذلك استخدمت في المجال الصناعي (2) والمجال الزراعي كمبيدات (3) ومحفزات للنمو .

إن ما يميز هذه المركبات عن بعضها البعض هو نوع التعويض على الحلقة الخماسية غير المتجانسة الذي يؤثر على نحو كبير في الفعالية البيولوجية لهذه المركبات (4) فضلاً عن خواصها الفيزيائية (5) لذلك فقد كان تحضير معوضات جديدة لحقات الاوكسادايازول والثايدايازول والبايرازول هدف للعديد من الباحثين في هذا المجال من أجل الحصول على مركبات ذات أهمية بيولوجية أو صناعية .

الجزء العملي

الأجهزة المستخدمة

- جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

Infrared Spectrophotometer Model Tensor 27 Bruker Co., Germany

- جهاز قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية (U.V)

Shimadzu UV-210 Double Beam Spectrophotometer

تم استخدام الأيثانول مذيباً .

- جهاز قياس درجة الانصهار (M.P)

Electrothermal Melting Point Apparatus (Not corrected)

1. بنزوتريازوليل خلات الاثيل⁽⁶⁾ (1) Ethyl benzotriazolyl acetate

يحرك مزيج من البنزوتريازول (0.03 مول، 3.57 غم) و (0.03 مول، 3.67

غم) من كلوروكلات الاثيل مع كربونات البوتاسيوم اللامائية (9 غم) في (70 مل) من

الاسيتون لمدة (24) ساعة . ثم يبخر المذيب تحت الضغط المخلخل . ثم تستخلص

المادة بالايثر . يبخر الايثر ليعطي مادة أبرية بيضاء اللون، النسبة المئوية (73%)

([°]م 60-61 ودرجة انصهاره)

2. بنزوتريازوليل هيدرازيد حامض الخليك⁽⁶⁾ (2)

Benzotriazolyl acetic acid hydrazide

يصعد مزيج من (0.014 مول، 3 غم) من الاستر (1) مع (0.14 مول، 4.9 مل)

من الهيدرازين المائي (80%) في (25 مل) من الايثانول المطلق لمدة (12) ساعة ، ثم يبرد

المحلول ويبخر المذيب تحت الضغط المخلخل ، وتعاد بلورة الراسب المتكون من الايثانول

ليعطي راسبا ذا لون رمادي درجة انصهاره (172-173 م[°]) ، وبنسبة مئوية (95%).

3. تحضير 2-(بنزوتريازوليل مثيل)-1,3,4-او كسادايازول-5- ثايول⁽⁷⁾ (3)

2-(Benzotriazolyl methyl)-1,3,4-oxadiazole-5- thiole

يذاب (0.01 مول، 1.91 غم) من الهيدرازيد (2) في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم

(0.01 مول، 0.56 غم) في (100 مل) من الايثانول المطلق مدة (15) دقيقة ثم يضاف إلى

المزيج تدريجياً (0.2 مول، 12 مل) من CS₂، يصعد مزيج التفاعل مدة (24) ساعة إلى أن

يتوقف انبعاث غاز H₂S (الرائحة، واسوداد ورقة مبللة بمحلول خلات الرصاص). يبخر

المذيب تحت الضغط المخلخل ويضاف الحجم المتبقي إلى الثلج المجروش. ثم يحمض المزيج

باستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز مع التبريد إلى أن يصبح المزيج متعادلاً. يترك الراسب

مدة (24) ساعة لاكتمال الترسيب، يرشح الناتج ويغسل جيدا بالماء وتعاد بلورته باستخدام الايثانول ليعطي راسبا صلباً بني اللون وبدرجة انصهار (158-160م°) وبنسبة (77%).

4. تحضير 2,5-بس (بنزوتريازوليل مثيل)-1,3,4-او كسادايازول⁽⁸⁾ (4)

2,5-Bis (benzotriazolyl methyl)-1,3,4- oxadiazole

يضاف (10 مل) من اوكسي كلوريد الفسفور إلى مزيج من (0.0015 مول، 0.28 غم) من الهيدرازيد (2) و (0.0015 مول، 0.3 غم) من الاستر (1) ويسخن المزيج عند (120 م°) لمدة (60) دقيقة. يبرد المحلول ويضاف إلى الماء المثلج ويترك لمدة (2) ساعة ، ثم يفصل الراسب بالترشيح ويغسل بالماء مرات عدة ويجفف وتعاد بلورته من الايثانول ليعطي راسباً بنياً درجة انصهاره (185-187 م°) بنسبة مئوية (73%).

5. تحضير 5-اريل-2- (بنزوتريازوليل مثيل)-1,3,4-او كسادايازول⁽⁹⁾ (6 ، 5)

5- Aryl-2-(benzotriazolyl methyl)-1,3,4- oxadiazole

يصعد مزيج من (0.001 مول، 0.19 غم) من الهيدرازيد واحد معوضات حامض البنزويك (0.001 مول) في (5 مل) من اوكسي كلوريد الفسفور مدة ساعة، ثم يبرد مزيج التفاعل ويضاف إلى الماء المثلج، ثم يعادل باستخدام هيدروكسيد الامونيوم فتتكون مادة علكية يفصل الماء عنها ثم يضاف إليها ايثانول ويسخن ويوضع في الثلاجة مدة (24) ساعة، بعدها يفصل الراسب والمتبقي من العلكي يتم فصله باستخدام الايثانول المطلق .

6. تحضير 1-بنزوتريازوليل استيل- Δ^2 -بايرازولين-5-اون و 1-بنزوتريازوليل استيل-

3,5-ثنائي مثيل بايرازول⁽¹⁰⁾ (8 ، 7)

1-Benzotriazolyl acetyl- Δ^2 -pyrazoline-5-one and 1-Benzotriazolyl acetyl-3,5-dimethyl pyrazole

يضاف (0.005 مول) من احد مركبات بيتا- ثنائية الكاربونيل إلى محلول (0.005 مول، 0.95 غم) من الهيدرازيد (2) في (30 مل) من الايثانول المطلق، ويصعد المزيج لمدة (24) ساعة. ثم يرشح المحلول وهو ساخن ويضاف الثلج المجروش إلى الراشح لترسيب الناتج. ثم يفصل الراسب بالترشيح ويجفف وتعاد بلورته من (الايثانول- ماء).

7. تحضير 2- (بنزوتريازوليل اسيتاميدو) ايزواندولين-1,3-ثنائي اون⁽¹¹⁾ (9)

2-(Benzotriazolyl acetamido) isoindoline-1,3-dione

يصعد مزيج من (0.005 مول، 0.95 غم) من الهيدرازيد مع (0.005 مول، 0.74 غم) من انهيدريد الفثاليك في (30 مل) ايثانول مطلق، مدة (3) ساعات، ثم يبرد نحصل على راسب،

يرشح وتعاد بلورته من الايثانول ليعطي راسب ابيض اللون درجة انصهاره (279 م°) النسبة المئوية (80%).

8. تحضير 2-(بنزوتريازوليل اسيتاميدو)-3-بايرونين-2,5-ثنائي اون⁽¹¹⁾ (10)

2-(Benzotriazolyl acetamido)-3-pyrroline-2,5-dione

يصعد مزيج من (0.005 مول، 0.95 غم) من الهيدرازيد مع (0.005 مول، 0.57 غم) من انهيدريد الماليك في (30 مل) ايثانول مطلق، مدة (3) ساعات، ثم يبرد نحصل على راسب، يرشح وتعاد بلورته من الايثانول ليعطي راسباً ابيض اللون درجة انصهاره (185-188 م°) النسبة المئوية (47%).

9. تحضير 2-(بنزوتريازوليل اسيتاميدو)-بايروليدين-2,5-ثنائي اون⁽¹¹⁾ (11)

2-(Benzotriazolyl acetamido)-pyrrolidine-2,5-dione

يصعد مزيج من (0.005 مول، 0.95 غم) من الهيدرازيد مع (0.005 مول، 0.49 غم) من انهيدريد السكسينيك في (30 مل) ايثانول مطلق، مدة (3) ساعات، ثم يبرد نحصل على راسب، يرشح وتعاد بلورته من الايثانول ليعطي راسباً ابيض اللون درجة انصهاره (205 م°) النسبة المئوية (45%).

10. تحضير بنزوتريازوليل حامض الخليك⁽¹²⁾ (12) Benzotriazolyl acetic acid

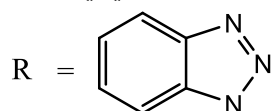
يصعد مزيج من (0.01 مول، 2.05 غم) من الاستر (1) و (0.35 مول، 21 غم) من حامض الخليك الثلجي و (0.3 مول، 10.8 غم) من حامض الهيدروكلوريك المركز لمدة (2) ساعة. ثم يفصل الراسب المتكون بالترشيح ويغسل بالماء البارد وتعاد بلورته من الماء ليعطي راسباً ابيض درجة انصهاره (200 م°)، النسبة المئوية (63%).

11. تحضير 2-امينو-5-(بنزوتريازوليل ميثيل)-1,3,4-ثيادايازول⁽¹³⁾ (13)

2-Amino-5-(benzotriazolyl methyl)-1,3,4-thiadiazole

يصعد مزيج من (0.005 مول) من الحامض (12) و (0.005 مول) من الثايوسيميكاربازيد في (20 مل) من اوكسي كلوريد الفسفور تصعيداً هادئاً لمدة (30) دقيقة ثم يبرد المزيج ويعادل بهيدروكسيد البوتاسيوم. ثم يفصل الراسب بالترشيح وتعاد بلورته من الداوكسان ليعطي راسباً اصفر درجة انصهاره (97 م°)، النسبة المئوية (50%).

الجدول (1) : الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة

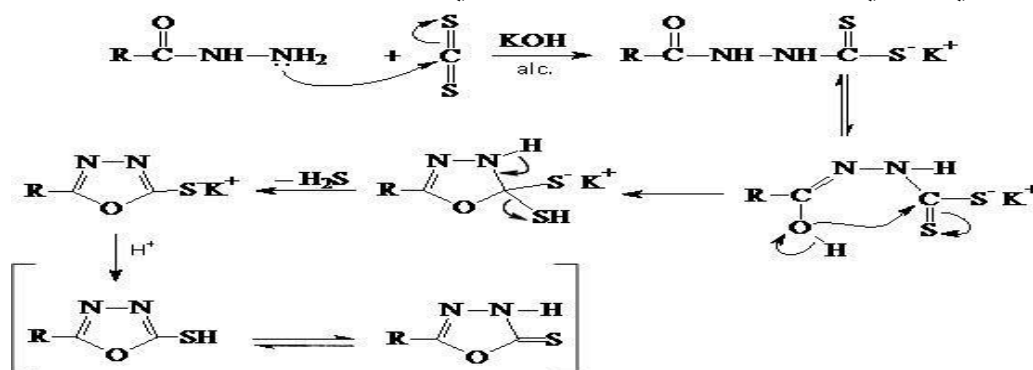


| Comp No. | Structure | Molecular formula | m.p (C°) | Yield (%) | Colour |
|----------|-----------|---|----------|-----------|-----------|
| 1 | | C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂ | 60-61 | 73 | أبيض |
| 2 | | C ₈ H ₉ N ₅ O | 172-173 | 95 | رمادي |
| 3 | | C ₉ H ₇ N ₅ OS | 158-160 | 77 | بني |
| 4 | | C ₁₆ H ₁₂ N ₈ O | 185-187 | 73 | بني |
| 5 | | C ₁₅ H ₁₀ N ₅ OCl | 75-78 | 67 | أبيض-مصفر |
| 6 | | C ₁₅ H ₁₀ N ₆ O ₃ | 50-53 | 56 | بني |
| 7 | | C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O ₂ | 68-70 | 28 | أصفر |
| 8 | | C ₁₃ H ₁₃ N ₅ O | 194-196 | 71 | بني |
| 9 | | C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₃ | 279 | 80 | أبيض |
| 10 | | C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₃ | 185-188 | 47 | أبيض |
| 11 | | C ₁₂ H ₁₁ N ₅ O ₃ | 205 | 45 | أبيض |
| 12 | | C ₈ H ₇ N ₃ O ₂ | 200 | 63 | أبيض |
| 13 | | C ₉ H ₈ N ₆ S | 97 | 50 | أصفر |

النتائج والمناقشة

في هذا البحث تم استخدام البنزوتريازول نواة لتحضير عدد من المركبات خماسية الحلقة غير المتجانسة حيث تم تحضير الاستر (1) من مفاعلة البنزوتريازول مع كلوروكلات الاثيل في الاسيتون في الوسط القاعدي ، والتفاعل يتضمن الازاحة النيوكليفيلية للكلور من المركب الفا كلوروكلات الاثيل بواسطة مجموعة الامينو في الامين المستخدم ، شخص الاستر الناتج باستخدام الكشوفات الكيميائية⁽¹⁴⁾ اذا اعطى كشف هيدروكزيمات الحديد كشافاً موجباً مما يدل على وجود مجموعة الاستر كذلك شخص الاستر المحضر طيفياً باستخدام الأشعة تحت الحمراء اذا اعطى الطيف حزمة عند (1742 سم⁻¹) تعود لمط مجموعة الكربونيل الاسترية وحزمة المط المتماثل وغير المتماثل لـ (C-H) اليفاتي عند (2933-2986 سم⁻¹) وظهور حزمة عند (3098 سم⁻¹) العائدة الى (C-H) الاروماتي كذلك حزمة عند (1456 سم⁻¹) تعزى الى (N=N)⁽¹⁵⁾ ، أما طيف الأشعة فوق البنفسجية فقد أعطى أعلى امتصاص عند (299 nm) λ_{max} كما موضح في الجدول (2) .

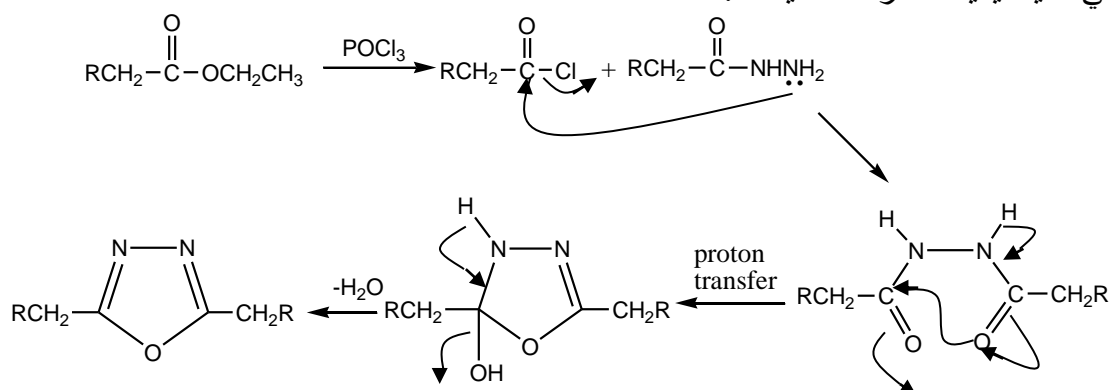
ثم حول الاستر الى الهيدرازيد (2) من خلال تفاعل الاستر (1) مع الهيدرازين المائي ، شخص الهيدرازيد الناتج بالطرائق الطيفية ، اذا أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة مط عند (1652 سم⁻¹) تعود لمجموعة الكربونيل الاميدية، وقد لوحظ أن امتصاص مجموعة الكربونيل للهيدرازيد حصل لها إزاحة إلى تردد اوطا مقارنة بامتصاص مجموعة الكربونيل في الاستر ويعزى ذلك إلى وجود ظاهرة الرنين في الهيدرازيد التي تؤدي إلى تقليل صفة الأصرة المزدوجة (C=O) ومن ثم يقل ثابت القوة لهذه الأصرة وينخفض ترددها⁽¹⁶⁾ ولوحظت حزمة مط أخرى عند (3337 سم⁻¹) تعزى إلى مط مجموعة (NH) وظهور حزمة عند (3060 سم⁻¹) تعود إلى (C-H) اروماتي. كذلك حزمة عند (1455 سم⁻¹) تعزى إلى (N=N). واطهر طيف الأشعة فوق البنفسجية أعلى امتصاص (λ_{max}) عند المدى (282-365 nm) إذ تحدث إزاحة باثوكرومية (إزاحة نحو الأحمر) بسبب وجود مجموعة الاوكسوكروم⁽¹⁷⁾ . حضر المركب (3) من تفاعل الهيدرازيد (2) مع ثنائي كبريتيد الكربون في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي يتم التفاعل من خلال ميكانيكية الإضافة النيوكليفيلية التي تتضمن هجوما نيوكليوفيلياً لمجموعة الامينو على كربون جزيئة كبريتيد الكربون ليعطي ثنائي ثايوكاربازيد، ومن ثم حصول هجوم نيوكليوفيلي ضمنى يتبعه فقدان جزيئة H₂S وكما يأتي⁽¹⁸⁾:



تم تشخيص هذا المركب طيفياً، إذ اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة المط المتناظر لمجموعة (C-O-C) عند (1068 سم⁻¹) وغير المتناظر عند (1284 سم⁻¹)، واختفاء حزمة مط مجموعة كاربونييل الهيدرازيد. وظهرت حزمة امتصاص مجموعة (C=N) في حدود (1626 سم⁻¹) وظهور حزمة مط مجموعة (N-N) عند (1000 سم⁻¹)، فضلاً عن امتصاص مجموعة الثايون (C=S) عند (1163 سم⁻¹)، مما يؤكد الحالة التوتومية المحتملة بين الشكلين.

واظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية أعلى حزمة امتصاص عند طول موجي (298 nm) λ_{max} ، إذ إن وجود مجموعة الاوكسوكروم وكذلك التعاقب تزيد من الطول الموجي إلى الأعلى، أي إزاحة باثوكرومية إزاحة حمراء⁽¹⁷⁾.

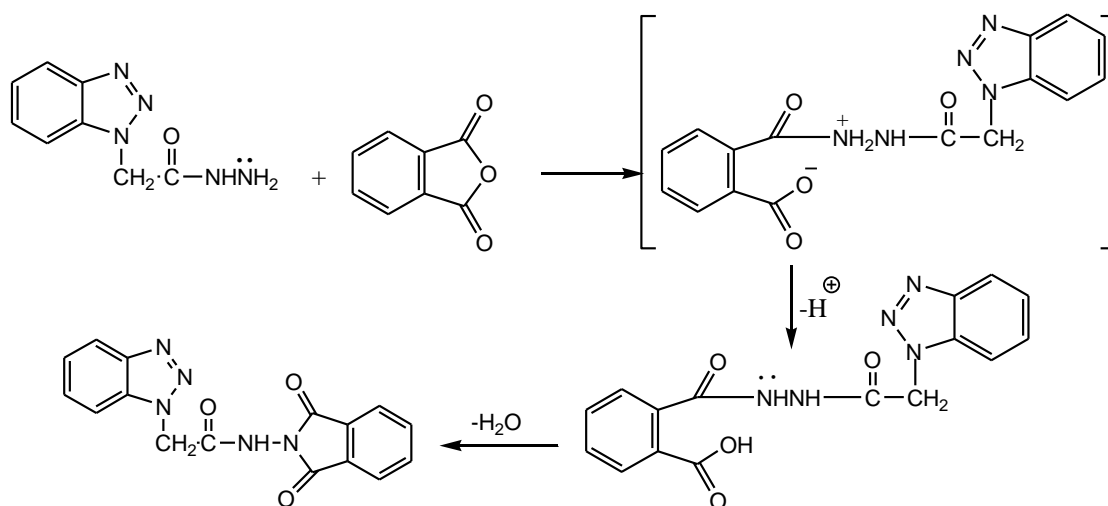
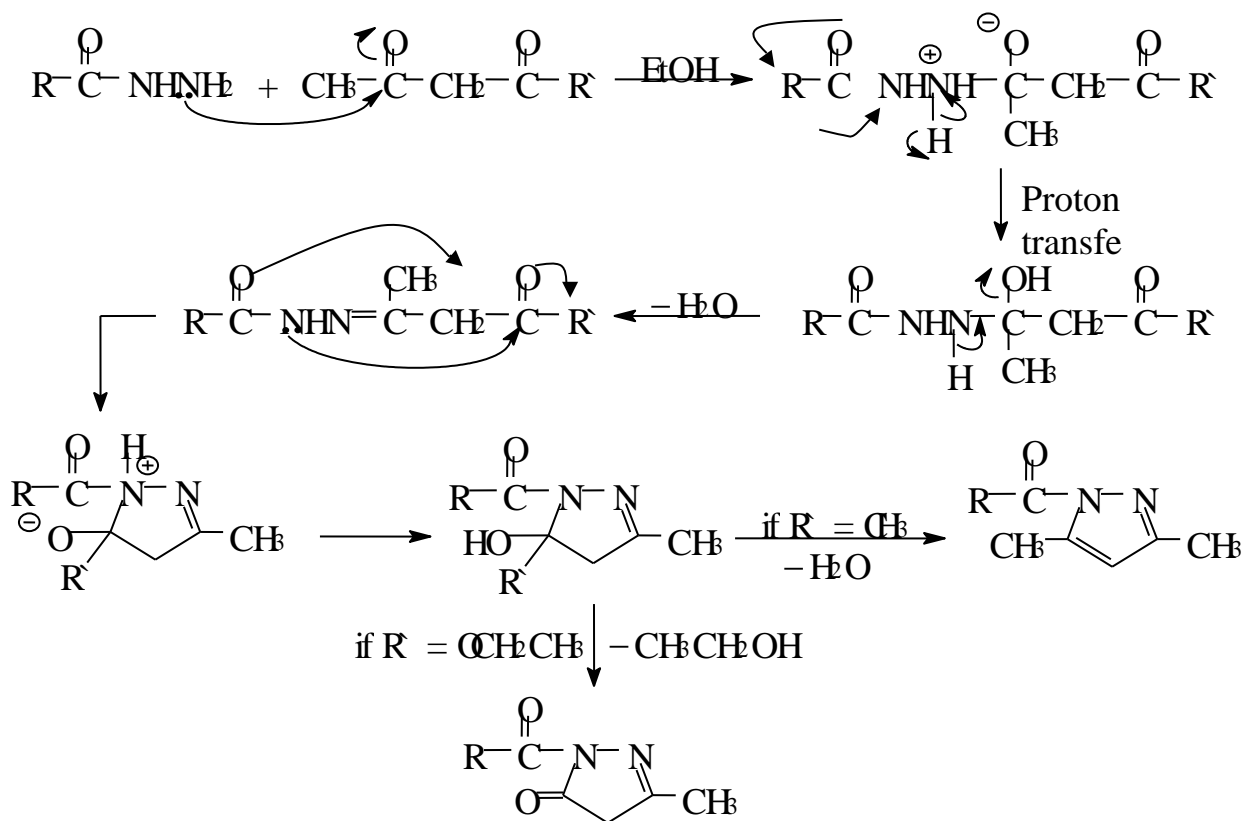
حضر المركب (4) من تفاعل الهيدرازيد مع مركب الاستر بوجود أوكسي كلوريد الفسفور كما في الميكانيكية المقترحة التالية⁽⁸⁾:



شخص المركب طيفياً⁽⁸⁾ باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء، إذ تميز باختفاء حزم المط العائدة لمجموعة الكاربونييل في الهيدرازيد والاستر وحزم مط مجاميع (NH) للهيدرازيد، وظهور حزمة عند التردد (1626 سم⁻¹) وعند التردد (1104 سم⁻¹) و (1291 سم⁻¹) تعود لمط مجاميع كل من (C=N) أو (C-O-C) المتناظر وغير المتناظر على التوالي. فضلاً عن ظهور حزمة عند (1026 سم⁻¹) تعود إلى مط مجموعة (N-N).

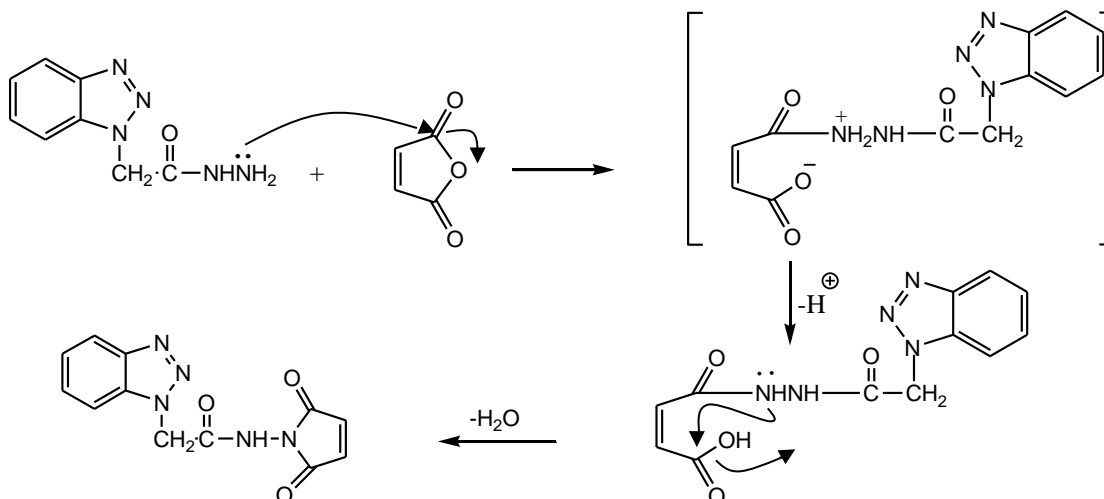
أما طيف الأشعة فوق البنفسجية فقد اظهر أعلى امتصاص عند (286 nm) λ_{max} ، وهنا يلاحظ وجود إزاحة نحو طول موجي اقصر (إزاحة نحو الأزرق) وذلك لاختفاء مجاميع الاوكسوكروم⁽¹⁷⁾.

حضرت مركبات 1، 3، 4- اوكسادايازول من مفاعلة الهيدرازيد (2) مع الاحماض الكاربوكسيلية بوجود أوكسي كلوريد الفسفور وتشمل الخطوة الأولى لميكانيكية التفاعل تكوين كلوريد الحامض من تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع اوكسي كلوريد الفسفور ثم يحصل هجوم نيوكلوفيلي لمجموعة امينو الهيدرازيد على الكاربونييل في كلوريد الحامض ليعطي مركباً ثنائي الكاربونييل الذي يتحول إلى شكل الاينول بعملية التوتومية، ويتفاعل المركب الأخير مع اوكسي كلوريد الفسفور ليعطي مركباً وسطياً يتحول إلى الناتج النهائي⁽¹⁹⁾.

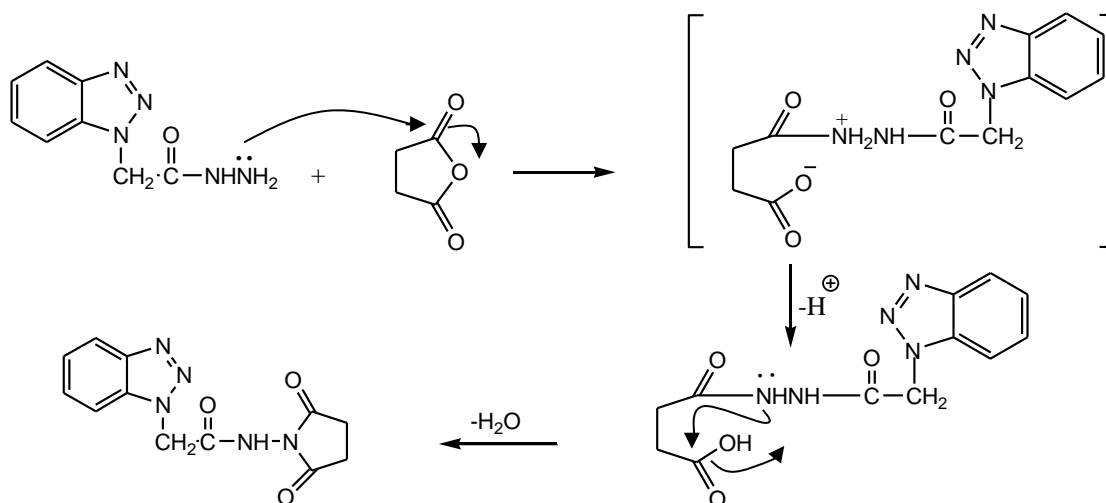


تم تشخيص المركب باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء، إذ اظهر الطيف حزمة عند تردد (3252 سم⁻¹) تعود إلى مط (NH) وحزم عند التردد (3010-2953 سم⁻¹) تعود إلى مجموعة (C-H) الاليفاتية والاروماتية على التوالي ، كما واطهر حزمة عند التردد (1750 سم⁻¹)

تعود إلى مط (C=O) الحلقية وحزمة عند (1683 سم⁻¹) تعود إلى (C=O) خارج الحلقة فضلاً عن ظهور حزمة عند التردد (1526 سم⁻¹) تعود لمجموعة (N=N). كما اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية أعلى امتصاص عند (279 nm) λ_{max} . وكذلك تم تحضير البايرولين-2، 5- ثنائي اون من تفاعل الهيدرازيد (2) مع انهيدريد المالك كما موضح في الميكانيكية المقترحة التالية :



تم تشخيص المركب باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء، إذ اظهر الطيف حزمة عند تردد (3229 سم⁻¹) تعود إلى مط (NH) وحزم عند التردد (3068-2998 سم⁻¹) تعود إلى مجموعة (C-H) الاليفاتية والاروماتية على التوالي ، كما واطهر حزمة عند التردد (1711 سم⁻¹) تعود إلى مط (C=O) الحلقية وحزمة عند (1692 سم⁻¹) تعود إلى (C=O) خارج الحلقة فضلاً عن ظهور حزمة عند التردد (1573 سم⁻¹) تعود لمجموعة (N=N) وظهور حزمة عند التردد (1637 سم⁻¹) تعود إلى (C=C) الاروماتية واطهر حزمة عند التردد (1606 سم⁻¹) تعود إلى (C=C). كما اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية أعلى امتصاص عند (290 nm) λ_{max} . حضر المركب (11) من تفاعل الهيدرازيد (2) مع انهيدريد السكسينيك كما في الميكانيكية المقترحة الآتية:

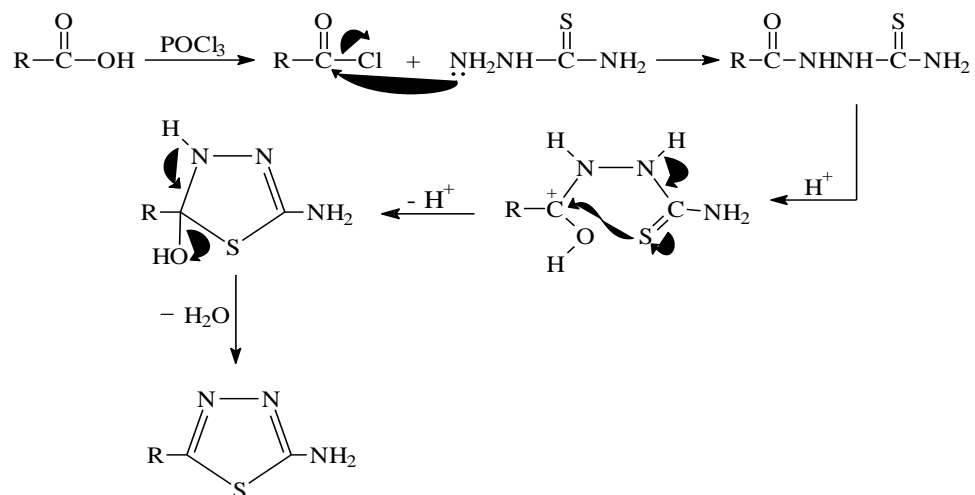


تم تشخيص المركب باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء، إذ اظهر الطيف حزمة عند تردد (3329 سم⁻¹) تعود إلى مط (NH) وحزم عند التردد (3068-2984 سم⁻¹) تعود إلى مجموعة (C-H) الاليفاتية والاروماتية على التوالي ، كما واطهر حزمة عند التردد (1695 سم⁻¹) تعود إلى مط (C=O) الحلقية وحزمة عند (1662 سم⁻¹) تعود إلى (C=O) خارج الحلقة فضلاً عن ظهور حزمة عند التردد (1457 سم⁻¹) تعود لمجموعة (N=N)⁽⁹¹⁾ وظهور حزمة عند التردد (1615 سم⁻¹) تعود إلى (C≡C) الاروماتية. كما اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية أعلى امتصاص عند (302 nm) λ_{max} .

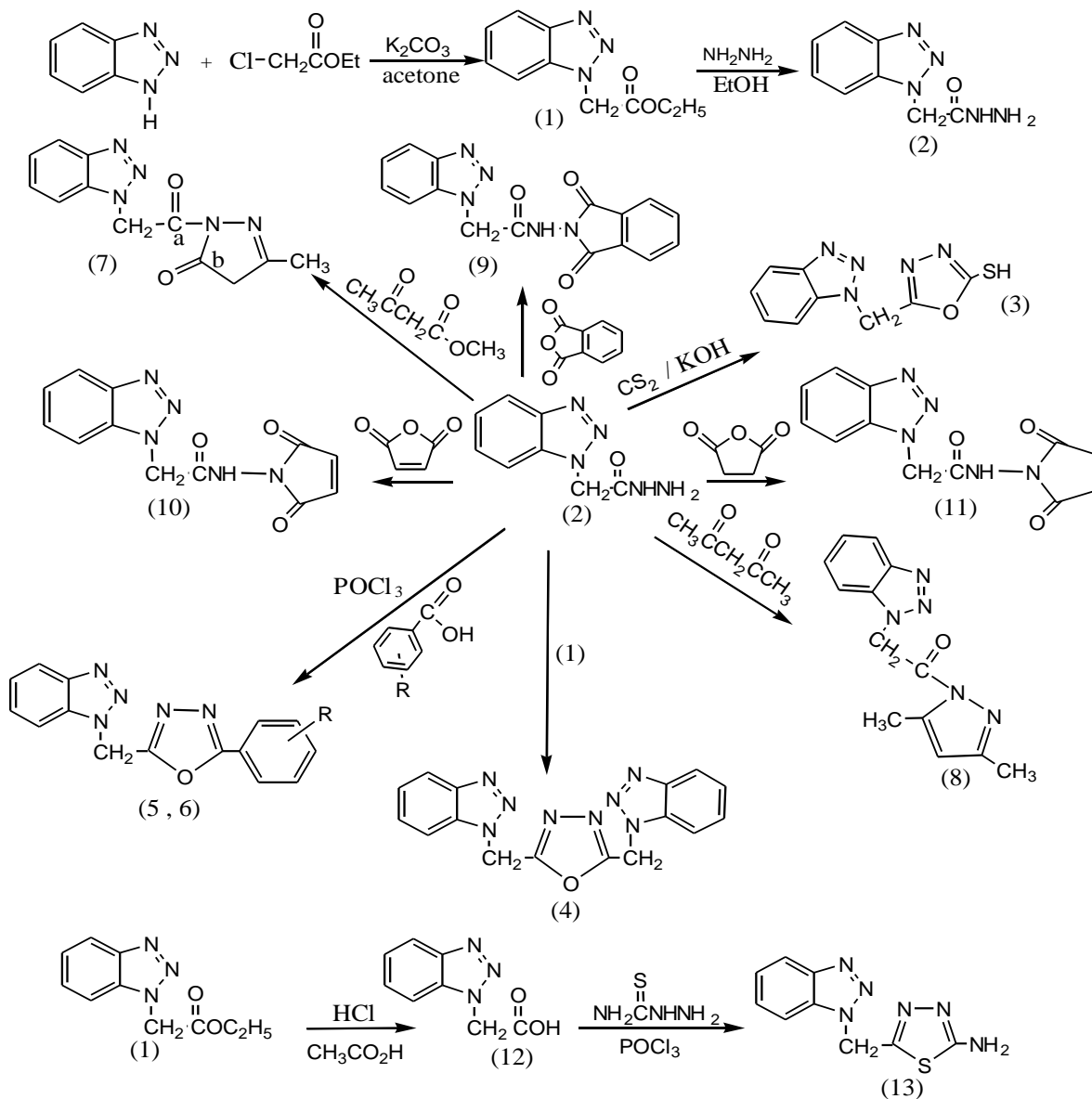
حضر الحامض الكربوكسيلي من خلال التحلل المائي لمركب الاستر (1) في وسط حامضي. شخص المركب باستخدام الكشوفات الكيماوية⁽²²⁾، وذلك باستخدام كشف الايودات-ايوديد للحوامض الذي أعطى كشفاً موجباً.

كذلك شخص الحامض الكربوكسيلي باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء، إذ أعطى حزمة مميزة عريضة عند (3102 سم⁻¹) تعزى إلى اهتزاز المط لمجموعة (OH) فضلاً عن ظهور حزمة مط عند التردد (1727 سم⁻¹) تعود إلى مجموعة الكربونيل الحامضية . وأعطى طيف الأشعة فوق البنفسجية حزمة أعلى امتصاص عند طول موجي (288 nm) λ_{max} .

ومن خلال مفاعلة الحامض (12) مع الثايسيميكاربازيد بوجود اوكسي كلوريد الفسفور تم تحضير 2-امين - 1 ، 2 ، 4- ثايدايازول⁽²³⁾. كما موضح في الميكانيكية الاتية⁽²⁴⁾ :
تم تشخيص المركب باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء، إذ تميز الطيف باختفاء حزمة امتصاص المط لمجموعة كربونيل الحامض الكربوكسيلي واختفاء مط مجموعة (OH)، وظهور حزمة عند (1626 سم⁻¹) تعزى إلى اهتزاز المط لمجموعة (C=N) فضلاً عن حزمة



مط المجموعة (NH) عند التردد (3421 سم⁻¹)، وظهور حزمة مط مجموعة (C-S-C) عند (707 سم⁻¹) وحزمة مط عند (1000 سم⁻¹) تعود إلى مط مجموعة (N-N).
 أما طيف الأشعة فوق البنفسجية فقد اظهر أعلى امتصاص عند (301 nm) λ_{max} .



R = 2-NO₂, 4-Cl

المخطط العام للتفاعلات

الجدول (2) : المعلومات الطيفية للمركبات المحضرة

| Comp. No. | IR ν cm ⁻¹ (KBr) | | | | | | | | | UV (EtOH) λ_{\max} (nm) |
|-----------|---------------------------------|------------------------|------|------|--------------------|------|------|------|---|---------------------------------|
| | C=O Ester | C=O amide | N-H | N=N | C-O-C | C=N | N-N | C=S | others | |
| 1 | 1742 | - | - | 1456 | - | - | - | - | - | 299 |
| 2 | - | 1652 | 3337 | 1455 | - | - | - | - | - | 282-365 |
| 3 | - | - | - | | as 1284 sy 1068 | 1626 | 1000 | 1163 | - | 298 |
| 4 | - | - | - | | as 1291 sy 1104 | 1626 | 1026 | - | - | 286 |
| 5 | - | - | 3423 | | as 1326 sy 1178 | 1660 | | - | 708(C-Cl) | 272 |
| 6 | - | - | 3443 | | as 1292 sy 1072 | 1657 | | - | 1386 Sy(C-NO ₂) 1489 as(C-NO ₂) | 303 |
| 7 | - | a 1617 b 1747 | - | | | 1566 | 1031 | - | - | 294 |
| 8 | - | 1682 | - | | | 1532 | 1094 | - | 1499 (C=C) | 294 |
| 9 | - | 1683 | 3252 | 1526 | - | - | - | - | Arom C-H 3010 Aleph C-H 2953 Cyclic C=O 1750 | 279 |
| 10 | - | 1692 | 3229 | 1573 | - | - | - | - | Arom C-H 3068 Aleph C-H 2998 Cyclic C=O 1711 Ar(C \cdots C) 1637 (C=C) 1606 | 290 |
| 11 | - | 1662 | 3329 | 1457 | - | - | - | - | Arom C-H 3068 Aleph C-H 2984 Cyclic C=O 1695 | 302 |
| 12 | - | - | - | - | - | - | - | - | O-H 3102 Acid C=O 1727 | 288 |
| 13 | - | - | 3421 | - | - | 1626 | 1000 | - | C-S-C 707 | 301 |

المصادر

- 1) S.Karakus and S.Rollas , IL Farmaco.,57,577-581 (2002) .
- 2) V.P.and R.P.T.P., J. Serb.Chem.Soc., 77(11) , pp.709-718 (2002).
- 3) S.Cao, X.Qian , G.Song and Q.Huang , J, Fluorine Chem ., 117,63-66 (2002).
- 4) A.K.Sen-Gupta and H.K.Misra , 8, 107 ; Chem . Abstr., 93, 63389 (1980).
- 5) C.Anisorth , J.Am.Chem.Soc., 187 , 5800 (1965).
- 6) R.Saini, A.K.Rai, AN.Kesari and M.S.yar.Asian.J.Research chem..2(1): (2009).
- 7) O.M.Abdel-Hafez,E.A.Mohamed,F.Badria and A.M.Fathy, (2003), Arch. pharmers, 26,8,686-696, (2003).
- 8) H.sharba,R.Al-Bayati,N.Rezki and M.Awad, (2004),“synthesis of heterocyclic compounds derived from cyclopropane”, 3rd Euro Asian Heterocyclic meeting, 12/Russia.
- 9) M.M.Dutta,B.N.Joswami and J.C.S.Katakya,J.Heterocyclic chem.,23,793, (1986).
- 10) 10- A.H. El-Masry,H. H. Fahmy and S. H. Abed wahed ,molecules ,5, 1429-38, (2000).
- 11) 11- M.A.El-Hashash,A.M.El-Metwally,A.M.F.Eissa and A.M.F.El-Gohary.E-mail:Elgohary 437@hotmail.com.
- 12) 12- L.R. Worden, K.D. Kaufman, J.A. Weis and T.K. Schaaf, (1969), “Synthetic furocoumarins. IX. A new synthetic Rout to psoralen”, J. Org. Chem., 34, 8, 2311-2313.
- 13) 13- A. Shafiee, E. Naimi, P. Mansobi, F.P. Foroumadi and M. Serkari, (1995), “Synthesis of substituted-oxazolo-1,3,4-thiadiazoles, 1,3,4-oxadiazoles and 1,2,4-triazoles”, J. Heterocyclic Chem., 32, 1235.
- 14) 14- جون ب انتريكين و نيكولاس كيرونير، ترجمة شندالة، موفق ياسين؛ صالح، روعة غياث الدين والجبور، نزار حسن، (1986)، "تشخيص المركبات العضوية"، مديرية دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 166، 211.
- 15) 15- R.I.Al-Bayati,A.A.H.Al-Amiery,&y.k.Al-Majedy.14th International Electronic conference on synthetic organic chemistry (ECSOC-14) <http://www.sciforum.net&http://www.usc.es/congresos/ecsoc> 1-30, (2010).
- 16) 16- R.M. Silverstein, G.C. Bassler and T.C. Morrill, (1974), “spectrometric identification of organic compounds ”, 3rd Edn, John Willy & Sons, Inc, New York, P100 .

- (17) 17- في. ام. بارخ ، ترجمة : عبدالحسين خضر شرية ، جاسم محمد علي الراوي
ومحمد احمد العراقي ، (1985) " أطباف امتصاص الجزيئات العضوية " ص48
، ص55 ، مطبعة جامعة الموصل.
- 18) 18- A.N.Ali,ph.D.Thesis, university of Mosul, Mosul-Iraq,(2006).
- 19) 19- M.A.A. Eisa, MSc.Thesis, University of Mosul, Mosul-Iraq,
(2000).
- 20) 20- O.A.S.Al-Taee,M.Sc.Thesis, University of Mosul, Mosul- Iraq .
(2005).
- 21) 21- O. H. Abd ; National Journal of chemistry ,3,480-492, (2001).
- 22) 22- J. March, (1977), "Advanced organic chemistry; Reactions,
Mechanisms and structure", 2nd Edn., McGrow-Hill, Co., Japan, p.
307.
- 23) 23- P.Sharma,B.Indapurkar and A.Mandloi, Indian, J.Chem.
37B,521,(1998).
- 24) 24- Kh.A.Al-Badrany, (2005), ,M.SC.Thesis,university of mosul,
Iraq.