تحضير وتشخيص بعض المشتقات الجديدة للأوكسادايازول والثايادايازول من حامضي البيوتارك والستيارك

Synthesis, identification some derivatives of new oxadiazole, thiadiazole of Butaric acid and Stearic acid

غسان خليفة غريب
نبيل جمال عائد الأصلي
قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة تكريت
الالكتروني البريد: ghasaan89alany@gmail.com
Ghassan Khalifeh Ghareeb
Nabil Jamal Al-asli
Department of Chemistry, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University
Emile:ghasaan89alany@gmail.com

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير مشتقات الأوكسادايازول والثايادايازول باستخدام أحماض دهنية مشبعة هما حامض البيوتاريك وحامض الستياريك كمادة اولية.وتحويلها إلى مشتقات الأوكسادايازول ومشتقات الثايادايازول بالطريقة غير المباشرة وذلك بتفاعل الحامض الدهني مع مسحوق السيميكاربازايد ليعطي مشتقات السيميكاربازايد وبتفاعل الحامض الدهني مع الثايوسيميكاربازايد ليعطي مشتق الثايوسيميكاربازايد ومن ثم تم تحويلها الى مشتقات ٢-أمينو١،٣،٤-أوكسادايازول ومشتقات ٢-أمينو-١،٣،٤-ثايادايازول على التوالي بطريقة الغلق الحلقي بأستخدام أوكسي كلوريد الفسفور($POCl_3$) كعامل ساحب لجزيئة ماء، ومن ثم تشخيصها بأستخدام تقنيات $C^{13}NMR$, H^1NMR, IR.

الكلمات المفتاحية: الأوكسادايازول، الثايادايازول، حامض البيوتاريك ، حامض الستيارك.

Abstract:

Was in this search preparederivative oxadiazole and thiadiazole using acids fatty saturated are Butaric acid and Stearic acid as aprimary and turn it into derivatives oxadiazole , derivatives thiadiazole the manner of indirect by interact acid fatty with powder Semicarbazid to give derivative of Semicarbazid and by interact acid fatty with powder Thiosemicarbazide to give derivative of Thiosemicarbazide and then converted to derivatives 2-amino1,3,4 oxadiazole and derivatives 2-amino1,3,4thiadiazole respectively by cyclic closure using Oxy phosphoric chloride ($POCl_3$) as his of molecule the water , and then diagnosed using techniques IR , H^1NMR , C^{13}NMR.

Keywords: oxadiazole , thiadiazole , Butaric acid , Stearic acid

المقدمة:

اهتم الباحثون في دراسة تركيب وطرائق تحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة بما في ذلك المركبات الحلقية الخماسية لما لها من أهمية صناعية كصناعة الادوية والبوليمرات المشتركة والأصباغ والمطاط وعوامل المعالجات الكيمياوية.[1]كما يعد البعض من المركبات الحلقية غير المتجانسة مصدراً أساسيا للحياة حيث ان اغلب المركبات الحياتية مثل البروتينات وكذلك الأحماض النووية تحتوي في تركيبها على حلقات غير متجانسة وكذلك الفيتامينات اذ انها مكونة من حلقات غير متجانسة حاوية على النتروجين كما في فيتامين (B_6) (بيريدوكسين) والذي يعد أحد مشتقات البيريدين والمهم في عملية التمثيل الغذائي للأحماض الأمينية.[2]

2. الجزء العملي:

1.2-الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة: -

1.1.2-المواد الكيميائية

جميع المواد المستخدمة في تحضير مشتقات الأوكسادايازول والثايادايازول هي مواد نقية تتراوح نقاوتها (٩٩،٥) الى (٩٩،٩)% وهي من انتاج الشركات:(Ferak ,)Fluka , Aldrich, Merck.

2.1.2-الأجهزة المستخدمة:

أ – مطياف الأشعة تحت الحمراء نوع 500Buck mode

ب – NMR-Bruker ultra shield 300 MHz was used for recording the H^1NMR and C^{13}NMR spectra using $DMSOd_6$ as solvents. That mesured in "Al-albait university-Jordan".

2-2-طرق التحضير:

1-2-2-تحضير مشتقات السيميكاربازايد[3]:اذيب (0.01مول) من احد الاحماض الدهنية مع (0.01مول) من مسحوق السيميكاربازايد في (20مل) داي مثيل فورمومايد وصعد المزيج على(90^0م) لمدة (٣ساعات)، ثم برد المحلول ورشح الراسب وتم غسله وإعادة البلورة له بمذيب مناسب، والجدول (3) التالي يبين الخواص الفيزياوية :

جدول (2):الخواص الفيزياوية لمعوضات السيميكاربازايد

Comp No	Comp	Molecular formula	Color	m.p°C
1		$C_5H_{11}N_3O_2$	Yellow	164-162
2		$C_{19}H_{39}N_3O_2$	Light yellow	187-188

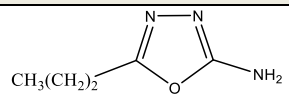
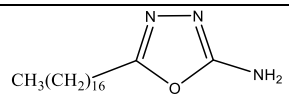
2-2-2- تحضير معوضات الثايوسيميكاربازايد[4]: اذيب (٠،٠١مول) من احد الأحماض الدهنية مع (٠،٠١مول) من مسحوق الثايوسيميكاربازايد في (25مل) داي مثيل فورموماید وصعد المزيج على(90^0c) لمدة (٣ساعات)، ثم برد المحلول ورشح الراسب وتم غسله وإعادة البلورة له بمذيب مناسب.

جدول (3): الخواص الفيزياوية لمعوضات الثايوسيميكاربازايد

Comp No	Comp	Molecular formula	Color	m.p°C
1	$CH_3(CH_2)_2$-C(=O)-NHNH-C(=S)-NH_2	$C_5H_{11}N_3OS$	White	88-86
2	$CH_3(CH_2)_{16}$-C(=O)-NHNH-C(=S)-NH_2	$C_{19}H_{39}N_3OS$	Dark brown	84-82

3.2.2-تحضير مشتقات ٢-أمينو ١،٣،٤-أوكسادايازول[5]:

جدول (4):الخواص الفيزياوية لمشتقات ٢-امينو- 1,3,4,- اوكسادايازول:

Comp No	Comp	Molecular formula	Color	m.p°C
1A		$C_5H_9N_3O$	White	201-202
2A		$C_{19}H_{37}N_3O$	White	276-278

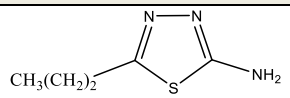
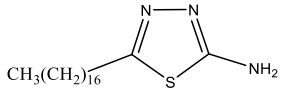
أذيب (٠،٠١مول) من احد المركبات (1,2)في الجدول(2) في (٢٥مل) دايوكسان، ومن ثم إضافة (٠،٠١مول) من $POCl_3$ تدريجيا وعلى درجة حرارة (90م^0) لمدة

4-2 ساعة، ثم يسكب المزيج على جريش الثلج وبالاحض تكون راسب يغسل وإعادة بلورته بمذيب مناسب.

2.2.4.تحضير مشتقات ٢-أمينو ١،٣،٤-ثايادايازول:[6]

أذيب (٠،٠١مول) من احد المركبات (1,2) الجدول (3) في (٢٥مل) دايوكسان، ومن ثم إضافة (٠،٠١مول) من $POCl_3$ تدريجيا وعلى درجة حرارة (٩٠م^0) لمدة٤-٦ ساعة، ثم يسكب المزيج على جريش الثلج ويلاحظ تكون راسب يغسل وإعادة بلورته بمذيب مناسب.

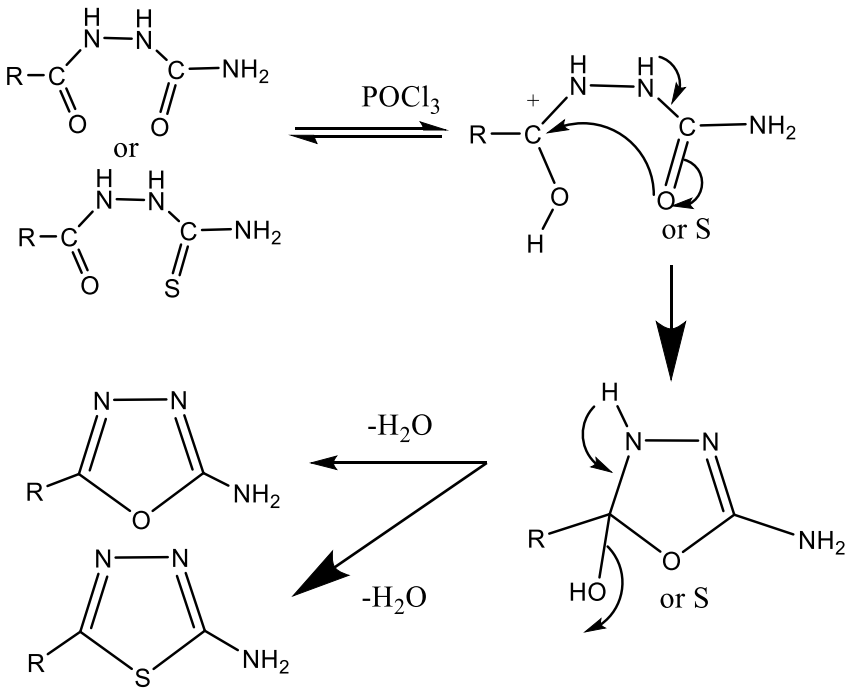
جدول (6):الخواص الفيزياوية لمشتقات ٢-امينو- 1,3,4, -ثايادايازول:

Comp No	Comp	Molecular formula	Color	m.p°C
3A		$C_5H_9N_3S$	Yellow	158--160
4A		$C_{19}H_{37}N_3S$	Orange	194-196

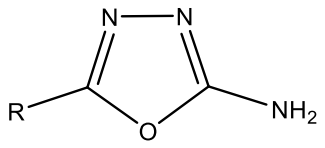
النتائج والمناقشة:

تحضير وتشخيص الأوكسادايازول والثايادايازول:

تم تحضير مركبات الأوكسادايازول والثايادايازول لحامض الستيارك عن طريق تفاعل اوكسي كلوريد الفسفور ($POCl_3$) مع كل من مشتقات السيميكاربازيد ومشتقات الثايوسيميكاربازايد إذ تتحولق هذه المركبات ضمنياً مع حذف جزيئة ماء لتعطي حلقة الأوكسادايازول والثايادايازول على التوالي. ويمكن توضيح ميكانيكية التفاعل المقترحة[7] بالاتي:



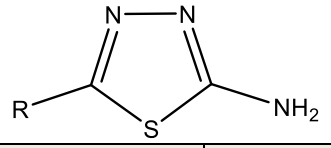
وباستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء تم التأكد من صحة تركيب مركبات الأوكسادايازول الذي تميز بظهور حزمة عند (1081-1043 cm-1) تعود إلى المط المتناظر لمجموعة (C-O-C) وظهور حزمة (١٢٠٥-١٢٧١) تعود للمط غير التناظر، وكذلك ظهور حزمة مط عند المنطقة (١٦٤٣-١٥٨٨ cm^{-1}) تعود إلى اهتزاز المط لمجموعة (C=N) فضلاً عن حزمة مط لمجموعة (N-H) في المدى (٣٤٢٢-٣٤٣٢ cm^{-1}). مع اختفاء حزمة امتصاص المط لمجموعي الكاربونيل (C=O).والشكلين(2,1) يبين طيف الأشعة تحت الحمرا للمركبين (1A,2A).والشكلين (5,6) يوضح طيف الرنين المغناطيسي للمركبين (1A,2A). الجدول الأتي يوضح الخصائص الطيفية للأشعة تحت الحمراء للمركبات (1A,2A)



Comp:No	R	NH_2	(C=N)	C-O-C
1A	$CH_3-(CH_2)_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$	3422	1643	1214 1043
2A	$CH_3-(CH_2)_{16}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$	3432	1588	١٢٠٥ 1081

وأيضا باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء[٧٨] تم التأكد من صحة تركيب مركبات الثايادايازول الذي تميز بظهورحزمتي امتصاص أساسيتين الأولى عند مدى (١٠٦٦-١٠٤٤) سم$^{-1}$ حزمة المط المتناظر والثانية عند مدى (١٢٦٤-١٢٧٣) سم$^{-1}$ حزمة المط غير المتناظر لمجموعة (C-S-C) والتي تؤكد تكوين حلقة الثايادايازول .

وحزمة عند (١٦٠٩-١٦٠٤ cm^{-1}) تعود إلى اهتزاز المط لمجموعة (C=N) فضلاً عن حزمة مط لمجموعة (N-H) في المدى (٣٤٥٠-٣٣٤٩ cm^{-1}). مع اختفاء حزمة امتصاص المط لمجموعة الكاربونيل (C=O) ومجموعة الثايون (C=S) وظهور حزمة عند المدى (. والشكل (3,4) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب(4A,3A)، والشكلين (7,8) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبين (4A,3A). الجدول الأتي يوضح الخصائص الطيفية للأشعة تحت الحمراء للمركبات (4A,3A):



Comp. No.	R	NH_2	(C=N)	C-S-C
3A	$CH_3-(CH_2)_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$	3349	1604	1273 1066
4A	$CH_3-(CH_2)_{16}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$	3387	1609	1264 1044

مناقشة اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون(H^1-NMR) :-

discussion of nuclear magnetic resoanance of spectra

تم دراسة أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (H^1-NMR) والتي تمت باستخدام (DMSO-d6) كمذيب وباستخدام رباعي مثيل سيلان (Tetramethylsilane:TMS) كمرجع داخلي، وقد تم القياس بالوحدات δ القياسية المعتمدة والتي يعبر عنها بالجزء بالمليون(ppm).

وقد تم إجراء التحاليل لبعض المركبات المختارة على أساس دعم المسارات التحضيرية للدراسة، وقد توافقت نتائج تحليل الرنين النووي المغناطيسي للبروتون مع تلك التي في الأشعة تحت الحمراء وكانت النتائج المبينة في الجدول ( ) وكالتالي:

١) المركب (3A) :
اظهر المركب حزمة منفردة عريضة عند ٦,٥٦٧ جزء بالمليون تعزى لبروتون مجموعة الأمين (NH)، مع ظهور حزم متعددة عند المدى ١,٦٠- 2.83 جزء بالمليون تعزى لبروتون مجموعة السلسلة الألفاتية (CH_2)، كما ظهرت حزم عند المدى ٠,٨٣ -0.85 جزء بالمليون تعزى لبروتون مجموعة (CH_3)، يلاحظ الشكل (٢٦).

Comp.No.	1H-NMR Spectrum,δ,ppm,400MHz
3A	6.56(s,1H,NH), 1.60-2.83(dd9H,C-H), 0.83-0.85(dd,3H,C-H)

مناقشة أطياف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون (C^{13}-NMR):-

Discussion of nuclear magnetic resonance of carbon spectra

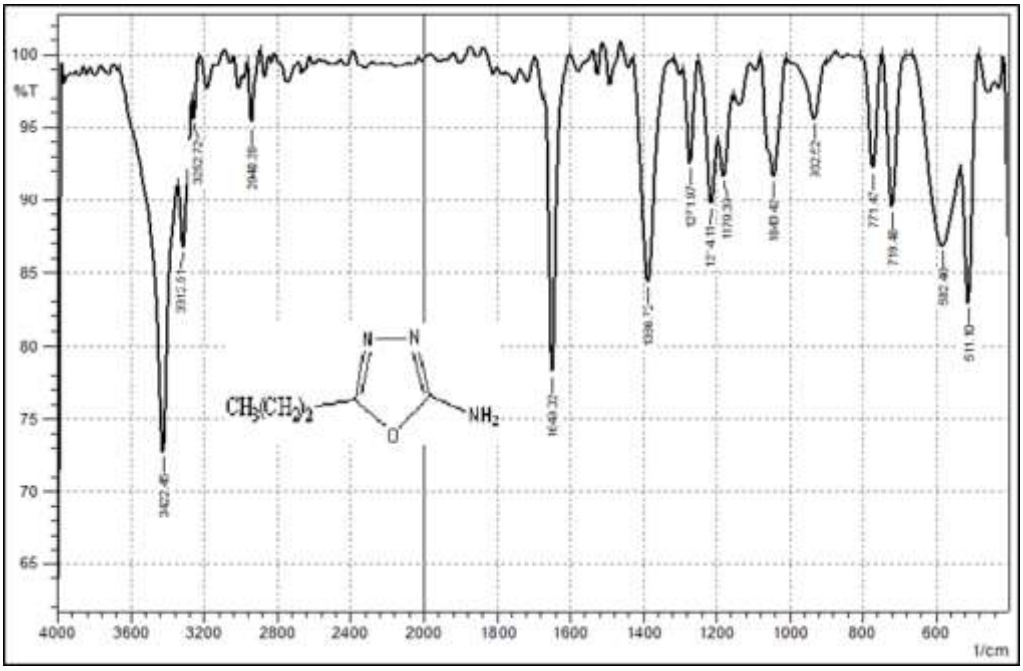
تم دراسة أطياف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون (C^{13}-NMR) والتي تمت باستخدام المذيب DMSO-d6) باستخدام رباعي مثيل سيلان (Tetramethylsilane:TMS) كمرجع داخلي، وقد تم القياس بالوحدات δ القياسية المعتمدة والتي يعبر عنها بالجزء بالمليون(PPm).

لقد تم إجراء التحاليل لبعض المركبات المختارة على أساس دعم المسارات التحضيرية للدراسة، وقد توافقت نتائج تحليل الرنين النووي المغناطيسي للكاربون مع تلك التي في الأشعة تحت الحمراء .

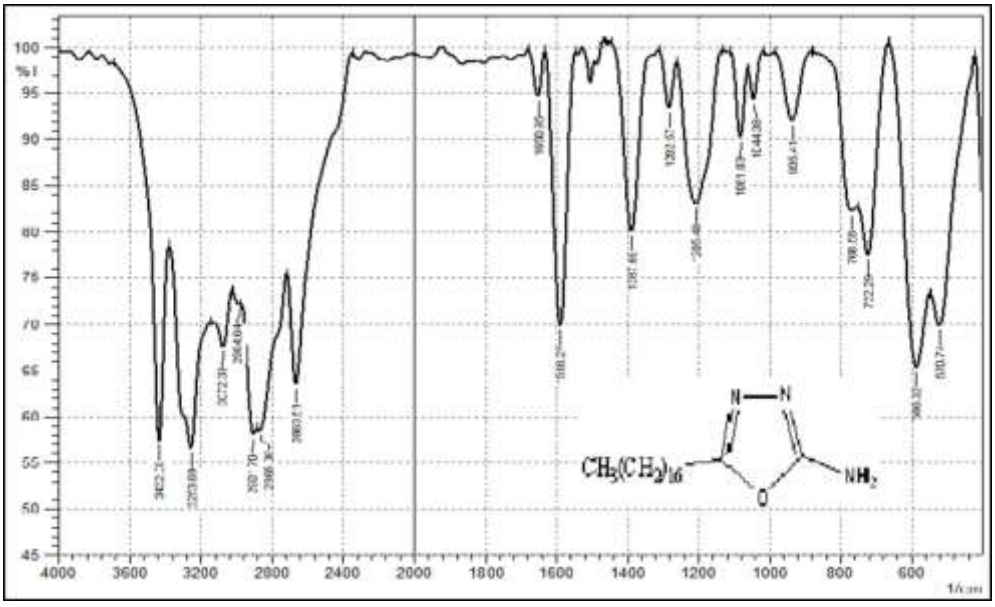
١) المركب(١A) :
اظهر المركب إشارة عند ١٦٩,١١٥ تود إلى ذرة الكاربون ($C-NH_2$) الحلقة الخماسية المتصلة بمجموعة (NH_2) وإشارة واحدة عند ١٦٤,٣٠٨تعود لذرة الكاربون ($C-CH_2$) الحلقية المتصلة بالسلسلة الألفاتية، وكذلك ظهور حزم اقل من ١٠٠ تعود لذرات الكاربون الأليفاتية وكما في الشكل (30).

١) المركب (2A) :
اظهر المركب إشارة عند ١٦٨,٩٨٧ تعود إلى ذرة الكاربون ($C-NH_2$) الحلقة الخماسية وإشارة عند ١٦٣,٧٤١ تعود لذرة الكاربون ($C-CH_2$) الحلقة الخماسية المتصلة بالسلسلة الالفاتية، وظهور إشارات من ١٤,٧١٤-32.012 تعود إلى ذرات الكاربون الاليفاتية وكما في الشكل (٣١).

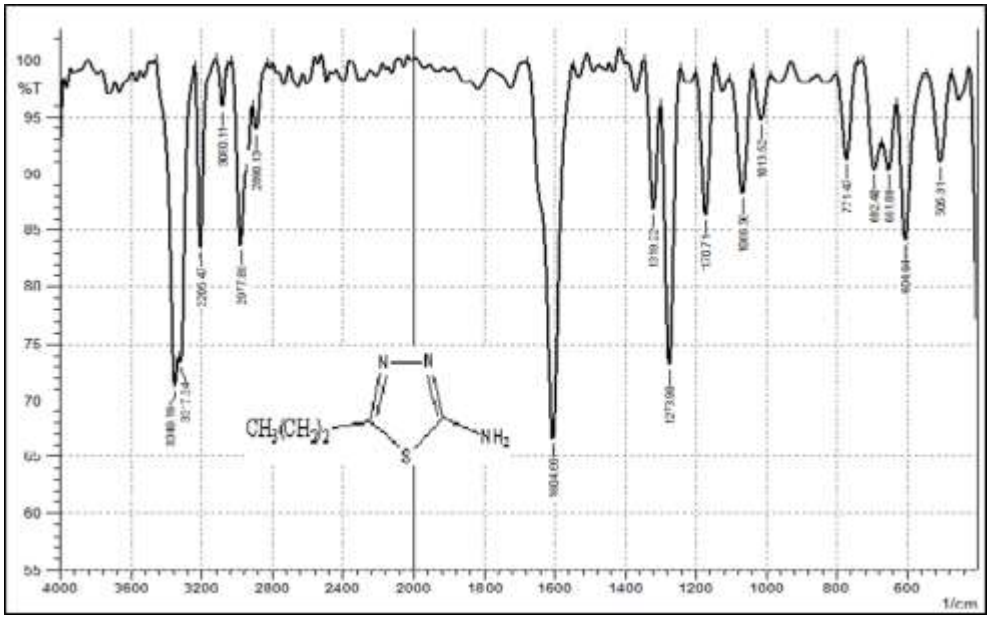
١) المركب(4A) :
اظهر المركب إشارة عند ١٦٩,١٨٩ تعزى إلى ذرة الكاربون ($C-CH_2$) الحلقة الخماسية المتصلة بالسلسلة الالفاتية وإشارة واحدة عند ١٦٢,٥٨٤ تعود لذرة الكاربون ($C-NH_2$) الحلقية المتصلة بمجموعة (NH_2) وكذلك ظهور إشارات من 14.287-31.818 تعود لذرات الكاربون الاليفاتية وكما في الشكل (30).



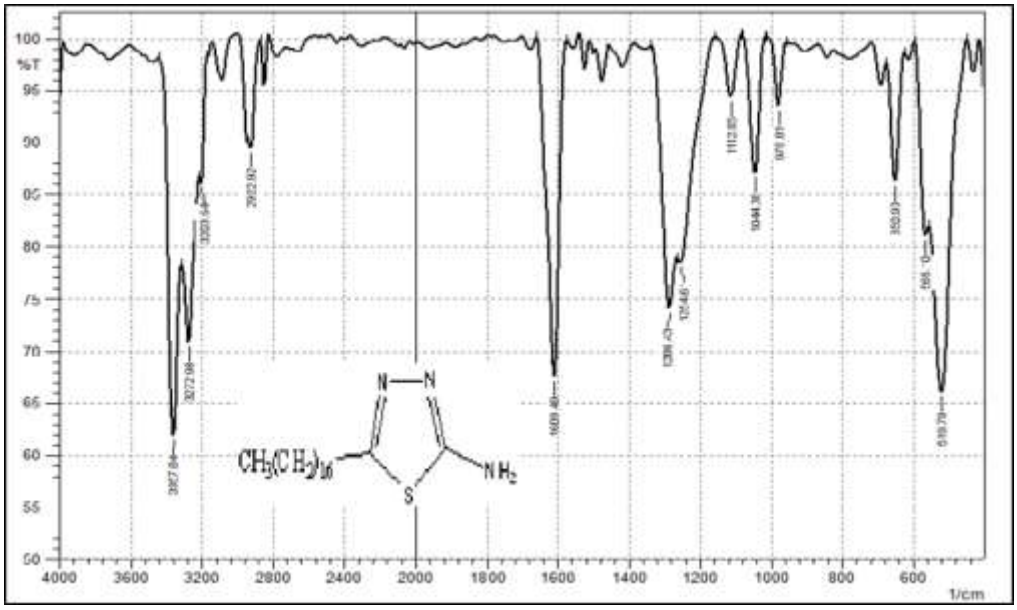
الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (1)



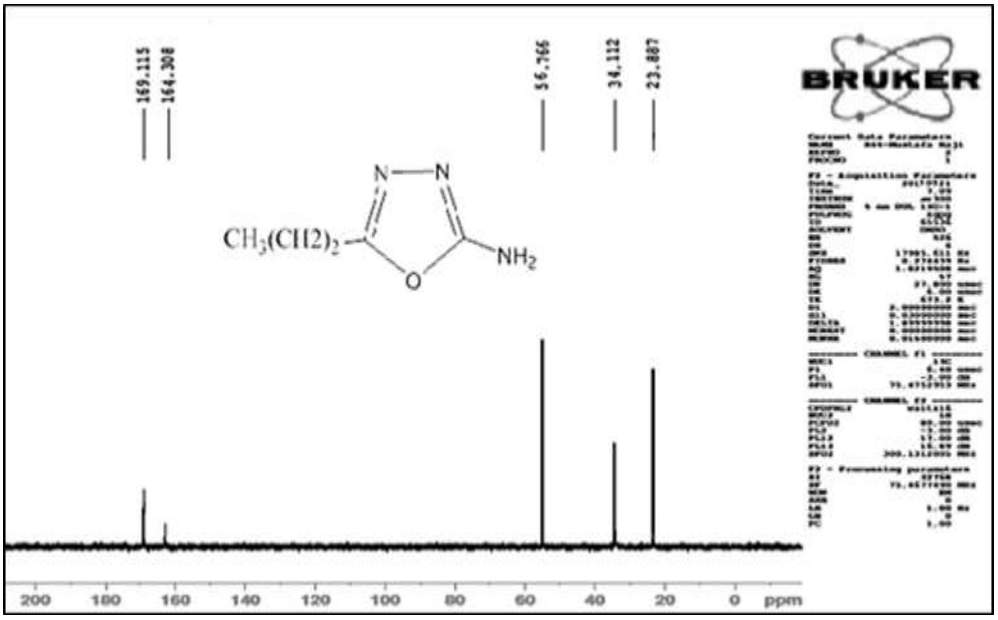
الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (2)



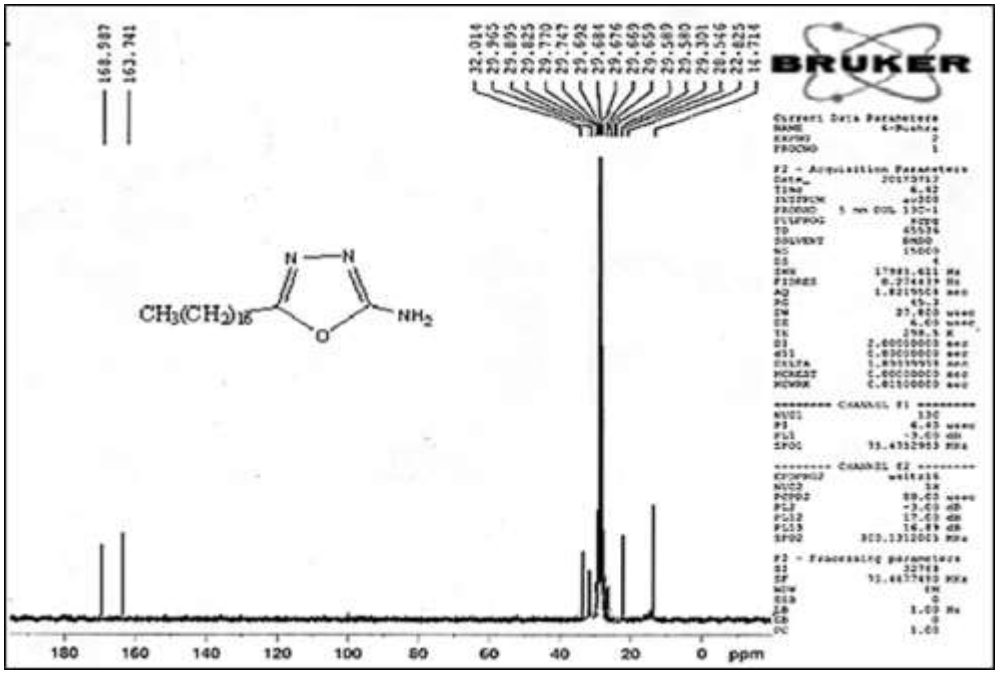
الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (3)



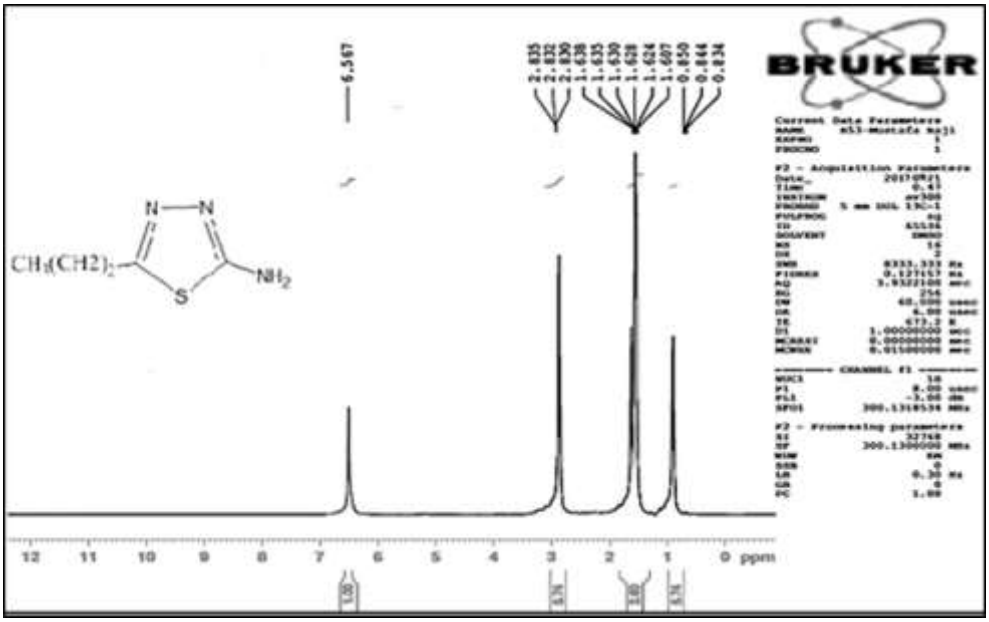
الشكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (4)



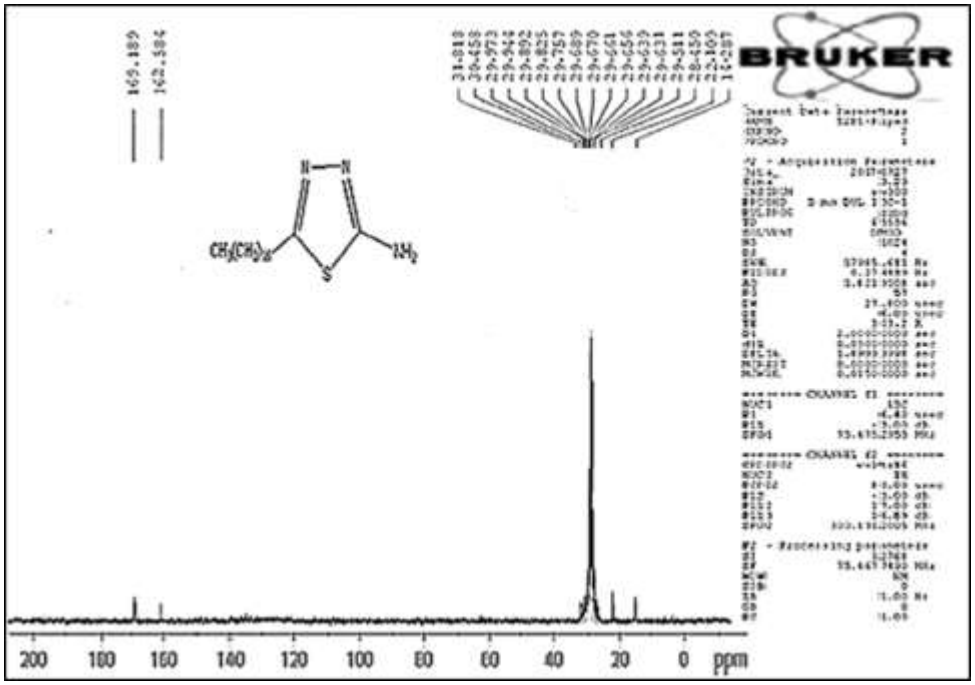
الشكل (5) طيف الرنين النووي المغناطيسي (C^{13}-NMR) للمركب (1A).



الشكل (6) طيف الرنين النووي المغناطيسي (H^1-NMR) للمركب (2A)



الشكل (7) طيف الرنين النووي المغناطيسي (H^1-NMR) للمركب (3A)



الشكل (8) طيف الرنين النووي المغناطيسي (C^{13}-NMR) للمركب (4A).

REFERENCES

1. **Lafta S.J*. Ph.D. Thesis*, University of Al-Musatansiriya, Baghdad, Iraq (1999).**
2. **Katritzky A. R. and Reez C.W*., Pergamon Press Ltd.,* England, 1, 247(1984).**
3. **Elderfield R.C. *"Heterocyclic Compounds"* Acadim Press; London(1962).**
4. **Molina P; Arques A. and Valcarcel M.V*; Synthesis* P.944, (1982).**
5. **Gehlen H; and Moeekel K*; Ann. Chem;* 685, 176, (1995).**
6. **Richard, C; Gilmore, J.R; Horton W*. J. Am. Chem. Soc*.73, 1411(1951).**
7. **R.C. Elderfield, *"Heterocyclic Compound"*, John Wiley and Sons, New York, Vol. 7, p. 526, 469, 599(1976).**