

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفايثيل المقابلة
نبيل جمال عائد الاصلي

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع
الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفايثيل المقابلة

نبيل جمال عائد الاصلي

جامعة تكريت - كلية التربية - قسم الكيمياء

استلام البحث: ٢٠-١١-٢٠١٠ - قبول النشر: ١٣-٠٦-٢٠١١

الخلاصة

شملت هذه الدراسة على تحضير عدد من الثايدايازولات والاكسادايازولات الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك باستخدام طريقتين مختلفتين . من تفاعل مشتقات الثايسيمكاربازيد او السميكاربازيد الحر ()
مستخدما طريقة لاشوس) وبغلق الحلقة باستخدام حامض H_2SO_4 او $POCl_3$ ، وعند السماح لمشتقات الثايدايازولات
والاكسادايازولات للتفاعل مع محلول بولي كحول الفايثيل يتكون لنا مركبات الامينو بولي استرات المقابلة ، وكانت
النسبة المئوية للتحويل معقولة لجميع البوليمرات المحضرة وقد اثبتت صيغتها التركيبية بايجاد درجات الانصهار ،
والتليين ، وطيف IR بالاضافة الى تحليل العناصر لها .

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفايثيل المقابلة

المقدمة

تعد مركبات الثايدايازول والاكسادايازول من المركبات العضوية المهمة جدا ، اذ يدخل الكثير منها في صناعة الادوية^(١) ، وكمضادات للفطريات والديدان والحشرات ، وعصيات السل^(٢-٤) . كما صنع البعض منها كعاقير مسكنة للالام ومحفظة للتوتر العضلي^(٥) وكمثبطات لانواع من البكتريا السالبة والموجبة لكرام^(٦-٨) . كما اظهرت فعالية ضد المكورات العنقودية الذهبية واشريشيا القولون^(٩) ، مما حدا بالباحثين الى دراستها بشكل مستفيض .

ان إدخال مجاميع الأحماض الامينية او الأميك الى هذا النوع من المركبات لاشك بانه سوف يزيد من فعاليتها البايولوجية ، إضافة إلى احتمالية استخدامها كدواء ، لاسيما وان هناك تشابه مع بعض المضادات الحيوية في التركيب^(١٠) ، زد على ذلك وجود مجاميع مثل الكلور والكبريت والأواصر المزدوجة المتعددة ، كما ان تحميله مجاميع بوليمرية يعطيها نوع من الصلابة والمتانة ويزيد من ارتفاع درجة انصهارها وتليينها فإذا ما أضيف إليها مجاميع الاستر أصبحت أكثر مرونة وربما ككبسولات دوائية.

الجزء العملي

١ - المواد المستخدمة :-

جميع المواد المستخدمة في تحضير المونوميرات والبوليمرات والمذيبات هي مواد نقية تراوحت نقاوتها بين (٩٩,٥ - ٩٩,٩) % هي من انتاج شركة Fluka (السويسرية) وشركة Lap - scan (الأيرلندية) وشركات GCC و Pro lapo وشركة Seelze Hannou (المملكة المتحدة) .

٢ - الاجهزة المستخدمة :-

- أ - مطياف الاشعة تحت الحمراء نوع Buck model 500
- ب - مقياس درجة الانصهار نوع Thomas Hoover model 6427 - Fi .
- ج - خلاط مغناطيسي مع هيتز هندي المنشأ .
- د - حمام مائي نوع Cilifton الماني المنشأ .
- هـ - جهاز قياس اللزوجة نوع Cannon - Fenske وباستخدام الداويوكسان او DMF كمذيبات للبوليمرات

تحضير عدد من مركبات الثايدابازول والاكسادابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيل المقابلة

و - جهاز المبخر الدوار Rotatory evaporator لتبخير المذيبات العضوية

ز - تم تجفيف البوليمرات عن طريق Drying pistol .

ح- مطياف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية كوري المنشأ

تحضير ٢-كاربوكسي بنزويل ثايسيميكاربازايد^(٣) (مركب ١)

في دورق دائري القعر ، مثبت عليه قمع فصل ، تم اذابة (١,٤٨غم ، ٠,٠١ مول) من انهيدريد الفثاليك في ٥٠ مل من الكحول الايثيلي او الدايبوكسان او DMF ، ومن قمع الفصل اضيف اليه قطرة فقطرة (٠,٩١غم ، ٠,٠١مول) من الثايسيميكاربازايد المذاب في ٥٠ مل من الكحول الايثيلي ، سعد المزيج على حمام مائي لمدة ساعة مع التحريك ، بُرد المزيج ، فترسبت مادة بيضاء اللون ، اعيدت بلورتها باذابتها في الكحول الساخن ، وترسيبها بالايثر البترولي وغيرها من المذيبات . بهذه الطريقة حضرت المركبات من (١-٧) والجداول (١ و ٢) توضح اهم الصفات الفيزيائية .

تحضير ٢- كاربوكسي بنزويل سميكاربازايد (مركب رقم ٨)

الطريقة الاولى : وتتم بخطوتين :-

أ- تحضير الكاربازايد الحر : بطريقة لاشوس^(١١)

تم اذابة (١١,٢٥غم ، ٠,١ مول) من السيميكاربازايد هايدروكلورايد في ١٠٠مل من الكحول الميثيلي او الايثيلي ، اضيف اليه (٤غم ، ٠,١مول) من محلول هيدروكسيد الصوديوم المذاب في الكحول الميثيلي او الايثيلي ، سعد المزيج لمدة ساعتين فتكون راسب من كلوريد الصوديوم ، اما الراشح المحتوي على السيميكاربازايد الحر فترك في اناء التفاعل حيث لوحظ تصاعد الفقاعات الى اليوم الثاني ، فلوحظ ترسب مادة بيضاء اللون انصهرت في (١٩٠-١٩١م) كانت النسبة المئوية للمنتج ٧٥% ، اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء في KBr امتصاصات مط غير متناظرة لمجموعة NH₂ ثنائية عند (٣٤١٨ و ٣٣١٨ سم^{-١}) امتصاصات مط لمجموعة CO الامايدية عند ١٦٩٤سم^{-١} .

ب- الخطوة الثانية تم مفاعلة السميكاربازايد الحر مع الانهيدريدات بنفس طريقة تحضير (المركب ١) .

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيل المقابلة

الطريقة الثانية : لتحضير ٢-كاربوكسي بنزويل سميكاربازايد^(٣)

في دورق دائري القعر تم اذابة (١,٢٥غم ، ٠,٠١مول) من ملح كاربازايد هايدروكلورايد في ٥٠ مل من الايثانول ، اضيف له الانهيدريد الحلقي المذاب في ٥٠مل من الايثانول ، صعد المزيج لمدة ساعة ونصف بعدها اضيف اليه (٠,٨غم ، ٠,٠٢مول) من هيدروكسيد الصوديوم واستمر بالتصعيد لمدة ساعتين اضافيتين ، اضيف اليه قطرات من حامض الهيدروكلوريك لغرض التعادل ، برد المحلول فترسبت مادة بيضاء اللون ، نقيت باذابتها بالماء المقطرواعادة بلورتها بالبتروليوم ايثر ، جففت المادة فكانت درجة انصهارها ، وطيف IR مطابقا تماما لما في الطريقة الاولى بهذه الطريقة حضرت المركبات (٨-١٤) .

تحضير مشتقات الحوامض الامينية او الأميك الحاوية على الثايدايازول والاكسادايازول المقابلة

تحضير اورثو (٢-امينو-١، ٣، ٤-ثايدايازول -٥-يل) حامض البنزويك^(٥)

الطريقة الاولى :

اضيف الى (٢,٣٩غم ، ٠,٠١مول) من مشتق ٢-كاربوكسي بنزويل ثاوسيميكاربازايد (المركب ١) زيادة من حامض الكبريتيك المركز فارتفعت درجة حرارة المزيج ، برد المزيج الى درجة حرارة الغرفة ، فلم يترسب شيء ، صعد المزيج مع التحريك الى درجة حرارة ٩٠م لمدة ساعتين برد بعدها المحلول وسكب في ٢٥٠مل من سائل النفثا الخفيفة المبردة او الدايبوكسان ، فترسب الحامض ، اعيدت بلورته من الايثانول والنفثا الخفيفة او الدايبوكسان . والجدول (٣، ٤) يوضح اهم الخواص الفيزيائية للمركبات العضوية المحضرة .

الطريقة الثانية :

في دورق دائري القعر ، تم مزج (١,٤٨غم، ٠,٠١مول) من انهيدريد الفثاليك و(٠,٩١غم، ٠,٠١مول) من الثاوسيميكاربازايد في ١٠٠ مل من الايثانول ، ومن ثم تصعيده لمدة ساعة ونصف ، ومن قمع فصل مثبت على الدورق ، اضيف الى المزيج زيادة من حامض الكبريتيك المركز مع التبريد ، ثم صعد المزيج لمدة ساعتين برد المزيج ثم سكب في النفثا الخفيفة المبردة ، فترسب المشتق ، والجدولين (٣، ٤) يوضحان اهم الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة (المركبات من ١٥-٢٨) .

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفايثيل المقابلة

تحضير المركب اورثو (٢-امينو-١، ٣، ٤-ثايدايازول-٥- بولي بنزوات الفايثيل^(٧)) (المركب ٢٩)

الطريقة الاولى :

في دورق دائري القعر ومثبت فوقه قمع فصل تم مزج (٢,٢١ غم ، ٠,٠١ مول) من اورثو (٢-امينو-١، ٣، ٤-ثايدايازل-٥-يل) حامض البنزويك (مركب رقم ١٥)، و(٠,٤٤ غم ، ٠,٠١ مول) من بولي (كحول الفايثيل) بعد تذويبهما بصورة جيدة في DMF او DMSO او THF ومن قمع الفصل تم اضافة ١٠ مل من اوكسي كلوريد الفسفور او ثلاثي كلوريد الفسفور او كلوريد الثايونيل قطرة قطرة ثم صعد المزيج لمدة ٧ ساعات على حمام مائي مع التحريك المستمر ، فترسبت مادة بنية اللون ، بخر المذيب تحت ضغط مخلخل ثم تنقيته المادة باذبتها بالايثانول وترسيبها بالنفثا الخفيفة او الايثر البترولي الخفيف (درجة غليان ٤٠-٦٠م) وكانت درجة التليين ٢٨١-٢٨٨م ونسبة التحول المئوية ٦٥% .

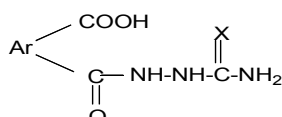
الطريقة الثانية :

نفس الطريقة الاولى باستثناء استخدام H_2SO_4 كعامل ساحب للماء بدل من $POCl_3$ فكانت درجة التليين وطيف IR نفسه باستثناء ان نسبة التحول المئوية كانت (٤٨%) وهي اقل من الطريقة الاولى.

تحضير عدد من مركبات الثايدازول والاكساديازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيل المقابلة

جدول (١) يمثل النسبة المئوية للمنتوج ، ودرجات الانصهار وتحليل العناصر لمشتقات الثايسيميكاربازيد والسييميكاربازيد الحاوية

على احماض الاميك المعوضة



Comp .No	Ar	X	%yield	M.PC°	Molecular formula	Elemental analysis		
						Cal/	fou	
						%C	%H	%N
1		S	85	193-195	C ₉ H ₉ N ₃ O ₃ S	45.18 45.10	3.76 3.41	17.57 17.21
2		S	79	144-146	C ₅ H ₉ N ₃ O ₃ S	31.41 31.09	4.71 4.29	25.13 25.10
3		S	78	166-168	C ₅ H ₅ N ₃ O ₃ SCl ₂	23.20 22.95	1.93 1.78	16.27 16.00
4		S	77	154-156	C ₅ H ₆ N ₃ O ₃ SCl	26.84 26.37	2.68 2.55	18.79 18.43
5		S	79	142-143	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	38.70 38.50	19.35 19.03	22.11 22.01
6		S	80	138-140	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃ S	35.46 35.33	4.43 4.19	20.68 20.31

تحضير عدد من مركبات الثايدابازول والاكسادابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيليل المقابلة

7		S	77	130-131	$C_6H_9N_3O_3S$	35.46	4.43	20.68
						35.11	4.40	20.31
8		O	82	186-188	$C_6H_9N_3O_4$	48.43	4.03	18.83
						48.34	3.92	18.51
9		O	77	140-141	$C_5H_9N_3O_4$	34.28	5.14	24.00
						34.13	5.01	23.71
10		O	76	150-152	$C_5H_5N_3O_4Cl_2$	24.79	2.06	17.35
						24.35	1.98	17.11
11		O	74	133-134	$C_6H_6N_3O_4Cl_2$	28.91	2.89	20.24
						28.63	2.58	20.10
12		O	75	128-129	$C_7H_{11}N_3O_4$	41.79	5.47	20.84
						41.39	5.22	20.42
13		O	77	122-124	$C_6H_9N_3O_4$	38.50	4.81	22.45
						38.22	4.61	22.13
14		O	79	119-121	$C_5H_9N_3O_4=187$	38.50	4.81	22.45
						38.00	4.50	22.12

تحضير عدد من مركبات الثايدابازول والاكسادابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيل المقابلة

جدول (٢) يمثل امتصاصات طيف IR (سم⁻¹) في قرص KBr وطيف UV مقاس (بانانومتر) لمشتقات الثايسيميكاربازايد

والسيميكاربازايد الحاوية على احماض الاميك المعوضة

Comp. No	νNH_2	νCO	νCO	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{S}$	UV.
	doublet asy/ sy	acidazide	carboxylic			λ_1
1	3350	1665	1694		1325	261
	3325					320
2	3345	1668	1690		1335	239
	3310					318
3	3337	1670	1695	1173	1327	253
	3315					322
4	3345	1673	1689	1171	1325	255
	3325					310
5	3340	1680	1693	1169	1330	251
	3325					314
6	3347	1670	1695	1161	1325	251
	3320					310
7	3348	1675	1691	1174	1333	243
	3330					325

تحضير عدد من مركبات الثيادابازول والاكسادابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفاينيل المقابلة

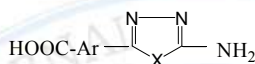
8	3350	1671	1690	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— NH—C—NH —} \end{array}$	1337	258
	3327					1550
9	3341	1670	1690	1545	1325	239
	3318					
10	3345	1680	1693	1547	1330	253
	3328					
11	3338	1668	1695	1538	1337	251
	3310					
12	3345	1666	1693	1541	1334	248
	3325					
13	3339	1668	1692	1540	1328	241
	3312					
14	3346	1667	1693	1540	1325	239
	3327					



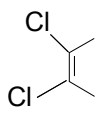

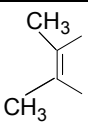
ملاحظة : بالاضافة الى امتصاصات C-H الاروماتية (٢٩٩٦) ، C=C الاروماتية (١٥٩٥ ، ١٦٠٠) للمركبات
(٨ ، ١) و C-Cl (٦٨٠) ، C=C (١٦١٠) للمركبات (٣ ، ٤ ، ١٠ ، ١١) ، C-H (٢٩٩٥ و ٢٨٩١) للمركبين
(٥ ، ٦ ، ١٢ ، ١٣) و C=CH₂ (١٦١٠) للمركبات (٧ ، ١٤) .

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيل المقابلة

جدول (٣) الصفات الفيزيائية ، وتحليل العناصر لمشتقات ٢-امينو-١، ٣، ٤-ثايدايازول-٥-الوكسادايازول-٥-يل الحامض

الكاربوكسيلي



Comp . No.	Ar	X	%yield		M.PC°	Molecular formula	Elemental analysis		
			Method 1	Method 2			%C	%H	%N
15		S	77	76	184- 186	C ₉ H ₇ N ₃ O ₃ S	48.86 48.38	3.16 3.09	19.00 18.98
16		S	79	78	121- 123	N ₃ O ₂ S _v C ₅ H	34.68 34.41	4.04 4.01	24.27 24.13
17		S	73	76	156- 157	C ₅ H ₃ N ₃ O ₂ SCl ₂	25.00 25.01	1.25 1.13	21.5 21.3
18		S	72	73	139- 141	C ₅ H ₄ N ₃ O ₂ SCl	29.19 29.11	1.94 1.87	20.43 20.31
19		S	79	78	119- 120	C ₆ H ₇ N ₃ O ₂ S	42.21 42.11	4.52 4.22	21.10 21.00

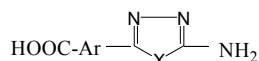
تحضير عدد من مركبات الثايدابازول والاكسادابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيليل المقابلة

20		S	76	77	124-	C ₆ H ₇ N ₃ O ₂ S	38.91	3.78	22.70
					126		38.88	3.66	22.50
21		S	80	79	110-	C ₉ H ₇ N ₃ O ₃ S	38.91	3.78	22.70
					112		38.19	3.76	22.39
22		O	80	79	170-	C ₅ H ₇ N ₃ O ₃	52.68	3.41	20.48
					172		52.54	3.31	20.28
23		O	75	76	132-	C ₉ H ₇ N ₃ O ₃	38.21	4.45	26.75
					134		38.11	4.44	26.65
24		O	74	75	143-	C ₅ H ₃ N ₃ O ₃ Cl ₂	26.78	1.33	16.45
					145		26.63	1.24	16.33
25		O	76	75	106-	C ₅ H ₄ N ₃ O ₃ Cl	31.66	2.11	22.16
					108		31.39	2.09	22.09
26		O	80	81	114-	C ₇ H ₉ N ₃ O ₃	45.90	4.91	22.95
					116		45.69	4.77	22.78
27		O	75	74	117-	C ₆ H ₇ N ₃ O ₃	42.60	4.14	24.85
					118		42.35	4.10	24.69
28		O	76	75	102-	C ₆ H ₇ N ₃ O ₃	42.60	4.14	24.85
					104		42.60	4.12	24.75

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الاميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيل المقابلة

جدول (٤) يمثل اهم امتصاصات طيف IR (سم⁻¹) في قرص KBr وطيف UV مقاس (بالنانوميتر) لمشتقات ٢-امينو-١،٣،٤-

ثايدايازول و-الاكسادايازول-٥-يل الحامض الكاربوكسيلي



Comp. No.	νNH_2 doublet asy/ sy	νCO carboxylic	$\nu\text{C}=\text{N}$ $\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{S}-\text{C}$	λUV λ
15	3450 3385	1697	1650 1230	1015	264 323
16	3417 3370	1694	1640 1225	1010	256 321
17	3444 3360	1698	1643 1237	1011	255 326
18	3432 3333	1694	1640 1240	1000	246 313
19	3471 3321	1698	1644 1233	1001	252 316
20	3420 3371	1693	1641 1235	1008	256 324
21	3425 3329	1692	1646 1237	1005	245 329

تحضير عدد من مركبات الثايدابازول والاكسادابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفاينيل المقابلة


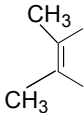




22	3440	1695	1643	1235	259
	3337		1235		330
23	3415	1696	1645	1243	243
	3319		1235		318
24	3428	1696	1647	1235	255
	3320		1241		323
25	3441	1698	1641	1250	257
	3327		1248		324
26	3445	1697	1647	1263	252
	3325		1222		330
27	3426	1699	1645	1257	250
	3346		1225		322
28	3450	1695	1640	1270	253
	3363		1227		329

ملاحظة : توجد امتصاصات (سم⁻¹) لـ C-H الاربوماتية (3050) ، C=C الاربوماتية (1596 ، 1600)

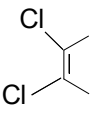

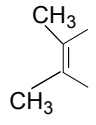
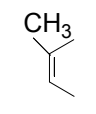

للمركبات (22 ، 15) و C-Cl (690) ، C=C (1610) للمركبات (17 ، 18 ، 24 ، 25) ، C-H (2992)

للمركبات (19 ، 20 ، 26 ، 27) و C=CH₂ (1600) للمركبات (21 ، 28) .

تحضير عدد من مركبات الثيادايابازول والاكسادايابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيليل المقابلة

32		S	62	53	263- 266	$C_7H_6N_3O_2SCI$	36.2 8 36.0 1	2.59 2.18	18.14 18.01
33		S	60	52	201- 205	$C_9H_{11}N_3O_2S$	48.0 0 47.8 5	4.88 4.69	18.66 18.38
34		S	63	50	222- 229	$C_8H_9N_3O_2S$	45.4 9 45.3 3	4.26 4.18	19.90 19.81
35		S	67	51	213- 220	$C_8H_9N_3O_2S$	45.4 9 45.2 8	4.26 4.11	19.90 19.72
36		O	68	50	277- 283	$C_{11}H_9N_3O_3$	57.1 4 56.8 9	3.86 3.55	18.18 18.00
37		O	69	50	255-	$C_7H_9N_3O_3$	45.9	4.91	22.95

تحضير عدد من مركبات الثيادايابازول والاكسادايابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيليل المقابلة

					262		0	4.87	22.78
							45.5		
							6		
38		O	60	51	268- 272	$C_7H_5N_3O_3Cl_2$	33.6 0 33.3 3	2.00 1.93	16.80 16.56
39		O	60	51	207- 213	$C_7H_6N_3O_3Cl$	38.9 7 38.7 7	2.78 2.67	19.48 19.25
40		O	66	53	230- 235	$C_9H_{11}N_3O_3$	51.6 7 51.3 9	5.26 5.11	20.09 20.00
41		O	61	55	242- 246	$C_8H_9N_3O_3$	49.2 3 49.1 5	4.61 4.44	21.53 21.50
42		O	63	59	219- 224	$C_8H_9N_3O_3$	49.2 3	4.61 4.38	21.53 21.35

تحضير عدد من مركبات الثايدابازول والاكسادابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيل المقابلة

35	3468	2931	1754	1628	1009	0.80	255
	3399	2825		1221	1176		333

36	3473	2935	1752	1639	1250	0.95	257
	3410	2870		1225	1165		327
37	3466	2936	1750	1647	1243	0.73	244
	3408	2866		1230	1177		314
38	3470	2939	1754	1644	1238	0.90	251
	3418	2870		1228	1180		321
39	3473	2935	1750	1646	1243	0.86	253
	3418	2860		1230	1167		324
40	3457	2927	1754	1649	1235	0.89	253
	3411	2850		1229	1171		325
41	3463	2930	1753	1650	1250	0.83	253
	3407	2863		1239	1179		320
42	3469	2937	1750	1643	1260	0.81	252
	3425	2866		1233	1165		325

ملاحظة : بالإضافة الى امتصاص C-H الاروماتية (3010) ، C=C الاروماتية (1595 ، 1600) للمركبات (29) ،

(36) و C-Cl (680) ، C=C (1610) للمركبات (31 ، 32 ، 38 ، 39) ، C-H (2995) للمركبات (33) ،

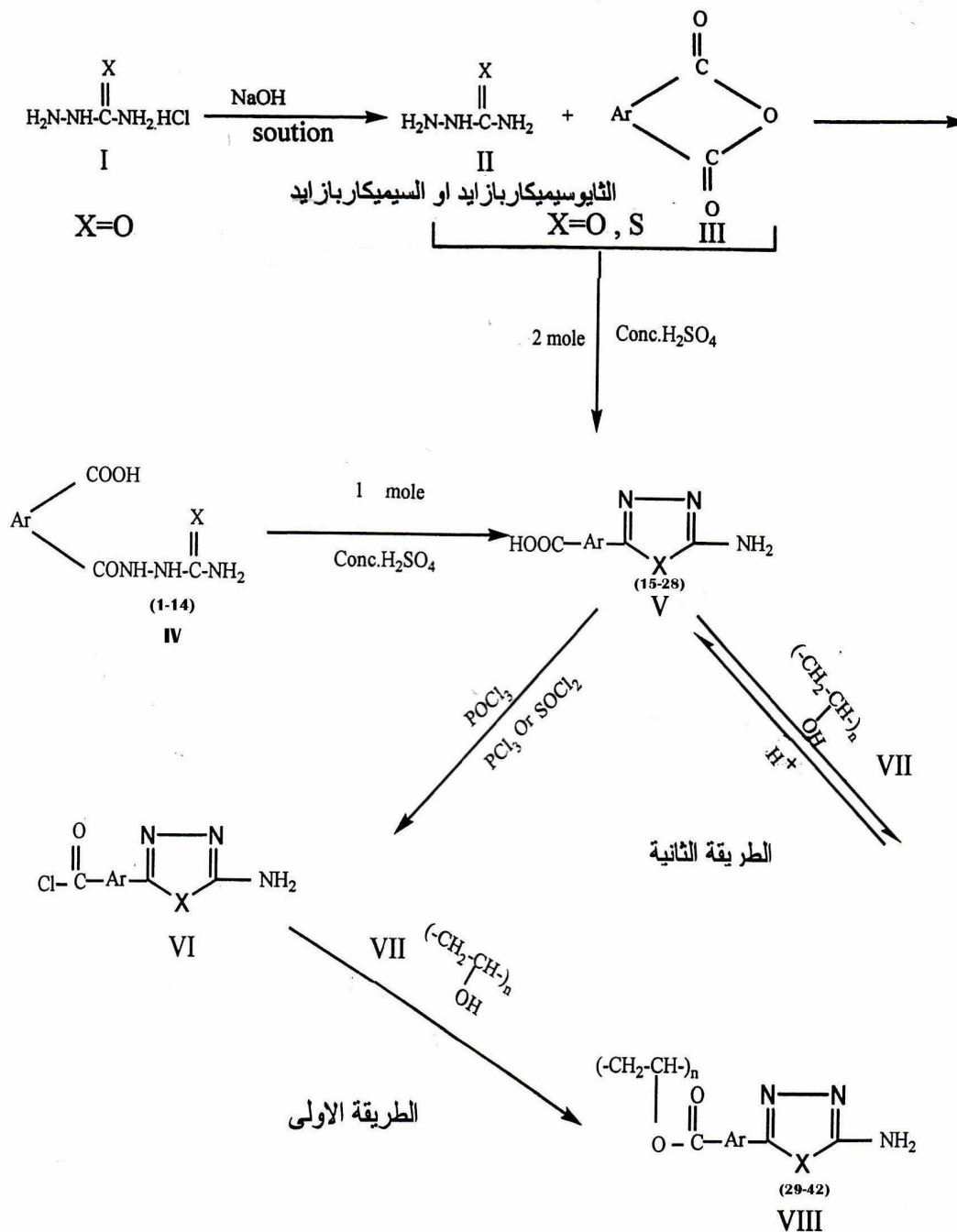
(34 ، 40 ، 41) و C=CH₂ (1600) للمركبات (35 ، 42) .

تحضير عدد من مركبات الثيادايابازول والاكسادايابازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيليل المقابلة

المناقشة



تحضير عدد من مركبات الثايدازول والاكساديازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفانيليل المقابلة



مخطط (1) يمثل مجمل التفاعلات الكيميائية التي اجريت وصولا الى البوليمر .

لقد تم تحضير السيميکاربازايد الحر (II) بطريقة ساشلوس حيث تم مفاعلة ملح السيميکاربازايد هيدروكلورايد

(I) مع محلول هيدروكسيد الصوديوم ، وامكن التعرف على تركيبه (II) من انخفاض درجة انصهار (II) وانزياح العدد

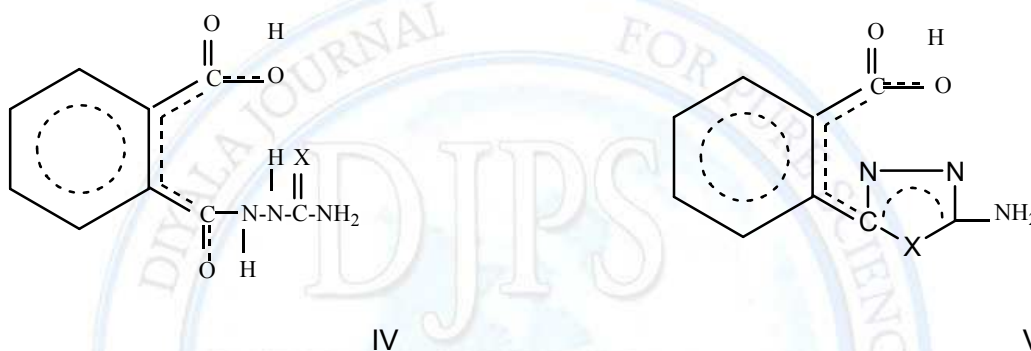
تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفاينيل المقابلة

الموجي من 3040 سم^{-1} للملح (I) الى 3400 سم^{-1} كما لوحظ اختفاء الحزمتان قرب 2000 ، 2500 سم^{-1} العائدة لمجموعة $\text{--NH}_3^+\text{Cl}$ والتي تنشأ عن الترددات التوافقية والموتلفة ، كما لوحظ اختفاء تردد الانحناء عند 1550 سم^{-1} للملح (1) . وبتفاعل الثايوسيميكاربازايد او السيميكاربازايد الحر (II) مع الانهيدريدات (III) تم الحصول على مركبات 2-كاربوكسي بنزويل ثايوسيميكاربازايد او سيميكاربازايد (IV) او من التفاعل المباشر (I) مع (III) ولكن لا يبدو ان هناك فروقا جوهرية بين الطريقتين في نسبة المنتج .

تم التاكيد من الصيغة التركيبية (البنائية) لـ (IV) وذلك عن طريق تحليل العناصر حيث اعطى تطابقا ممتازا لنسب N,H,C لاحظ الجدول (1) ، كما اثبت طيف الاشعة تحت الحمراء قمة ثنائية لمجموعة NH_2 ، احداها تعود للمط غير المتناظر بين ($3338-3350 \text{ سم}^{-1}$) ، والاخرى تعود الى المط التناظري لـ NH_2 وتقع بين ($3310-3330 \text{ سم}^{-1}$) ، كما اظهر قمة امتصاص لمجموعة CO الازيدية بين ($1665-1680 \text{ سم}^{-1}$) والكاربوكسيلية بين ($1689-1695 \text{ سم}^{-1}$) ، اضافة الى امتصاصات لمجموعة C=S تقع بين ($1161-1174 \text{ سم}^{-1}$) لمشتق الثايوسيميكاربازايد و CO الامايدية للسيميكاربازايد المشتق . اما طيف الاشعة فوق البنفسجية فقد اظهر امتصاصات بين ($239-261$ نانوميتر) تعود للانتقال $\pi-\pi^*$ وبين ($310-328$ نانوميتر) للانتقال من $n-\pi^*$ لاحظ الجدول (2) . وبسحب جزيئة ماء من المشتق IV مباشرة نحصل على مشتقات الاحماض الامينية الحاوية على الثايدايازولات او الاوكسادايازولات المقابلة V وذلك بطريقتين ، في الاولى باستخدام حامض الكبريتيك المركز ونسبة 1:1 مول ، وفي الثانية من التفاعل المباشر بين III,II و اضافة ضعف الكمية من حامض الكبريتيك المركز (أي 2 : 1 مول) لاحظ المخطط رقم (1) لكن ليس هناك فروقا جوهرية على ما يبدو في نسبة المنتج لاحظ الجدول (3) لقد استغل المول الاول من حامض الكبريتيك المركز (الطريقة الثانية لاحداث التفاعل بين III,II لتكوين المشتق IV في حين استنزف المول الثاني لتكوين V . لقد اثبتت الصيغ التركيبية عن طريق تحليل العناصر ودرجات الانصهار التي بينت بجلاء اختلاف واضح بين المشتق الجديد V والسابق IV لاحظ جدول (1 و 3) ، كما بين طيف الاشعة تحت الحمراء اختفاء الامتصاصات المطية العائدة لمجموعتي CO الازيدية ، ولـ C=S تماما للمشتق IV وظهور قمم او امتصاصات جديدة لمشتق V كذلك العائدة لـ C=N ($1640-1650 \text{ سم}^{-1}$) بشكل واضح او تلك التي تعود الى مجموعة المط اللاتناظرية لمجموعة NH_2 والتي اظهرت في عدد موجي اعلى من سابقتها ($3417-3450 \text{ سم}^{-1}$) والتناظرية لنفس المجموعة NH_2 ($3300-3385 \text{ سم}^{-1}$)

تحضير عدد من مركبات الثايدايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفايثيل المقابلة

ولـ CO الكاربوكسيلية (١٦٩٢-١٦٩٩ سم⁻¹) ، طيف UV ايضا اعطى امتصاصات اعلى من نظيراتها في المشتق IV . حيث ظهرت اولى الامتصاصات بين (٢٤٢-٢٦٤ نانوميتر) تمثل الانتقال من $\pi - \pi^*$ وبين (٣١٣-٣٣٠ نانوميتر) لاحظ الجداول (٣، ٤) ان اختلاف البيئة للمركبات وزيادة التبادل لبعضها في المشتق V ربما كانت السبب في احداث مثل هذه الزيادات في λ_{max} .



الاکثر قابلية على التبادل

وبتفاعل كميات متكافئة من V او VI مع VII بوجود اوكسي كلوريد الفسفور (الطريقة الاولى) او حامض الكبريتيك المركز (الطريقة الثانية) نحصل على البوليمرات المقابلة VIII (لاحظ المخطط ١) .

لقد وجد ان استخدام عامل $POCl_3$ كان الافضل في نسبة المنتج المئوية من استخدام حامض الكبريتيك المركز للحصول على مشتق الامينو بولي فايثيل استر ثايدايازول او اوكسادايازول VIII وربما يعود السبب الى تكوين كلوريد الحامض VI اولا الاسرع في تفاعله مع بولي كحول الفايثيل VII من الحامض V بوجود حامض الكبريتيك لان التفاعل الاول (تام-غير انعكاسي) في حين يكون الثاني (غير تام-انعكاسي) ، لاحظ الجدول (٥) . لقد تم التأكد من الصيغة التركيبية للبوليمرات (VIII) من درجات التليين حيث كانت على العموم اعلى من مونوميراتها ، كما ان هناك اختلافا في النسب المئوية لعناصر N,H,C من سابقتها (لاحظ الجدول ٥) ، كما ظهر طيف الاشعة تحت الحمراء امتصاصات لمجموعة CO الاسترية اعلى من نظيراتها الكاربوكسيلية ، حيث ظهرت بين (١٧٥٠-١٧٥٥ سم⁻¹) للامينو بولي استر VIII في حين لم تصل في مونوميراتها الى اعلى من (١٦٩٩ سم⁻¹) ، كما ظهرت امتصاصات جديدة مطية لمجاميع

تحضير عدد من مركبات الثيادايازول والاكسادايازول الجديدة الحاوية على مجاميع الاحماض
الامينية او الأميك ، وتحويلها الى مركبات الامينو بولي استرات الفاينيل المقابلة

$-CH_2-$, $-CH-$ الالفاتية بين (٢٨٢٠-٢٩٤٠سم^{-١}) على التوالي بالاضافة الى بقية الامتصاصات الاخرى ، كما
اظهرت البوليمرات اوزانا جزئية متوسطة ليست بالعالية جدا من واقع لزوجتها لاحظ الجدول (٦) .

References

1. Singh H. , Yadav L.D.S. and Misharos B.S.,J.inorg .Nucl.chem.,43: 1701-4(1981) .
2. Ibid ,43.712-5 (1981) .
3. El-Emam A.A.,Moustafa M.A. and El-Kerdawy Pakistan J.Sci.Ind.Res.,31(7) :477-80 (1988) .
4. Nargunf L.V.,Reddy G.R. and Harriprasad , J.Pharm.Sci.,83(2) ,246.(1994) .
5. Lee C.H., Cho H.I and Lee K.J. , Bull Korean chem. .Soc. , 22(10) , 1153.(2001) .
6. Khall M.A., El-Khawas M. and Kassem M.G. , Sci.pharm., 48 : 344(1980) .
7. Matty F.S., M.Sc. thesis in chem. Baghdad univ.college of Science (1982) .
8. Srivastava S.D. and Guru N., J.indian chem. Soc., 77, 400 (2000) .
9. Akio O.H., Bull .inst. chem. .Research Kyoto univ., 34(25) (1956) C.A., 50, 10851b (1956) .
10. Abdull Rahman A.M.Sc.thesis in chem. Tikrit univ.college of Education (2006) .
11. U.S.Patent , 3,170 ,953, Feb.23.(1965) .