

المخلص العربي

تتضمن هذه الرسالة على ثلاثة فصول بجانب مقدمة تحتوى على طرق تحضير وتفاعلات والنشاط البيولوجى والاستخدام التكنولوجى لنواة 1,3,4- ثياديازول وقد استخدم حامض الاستياريك فى تكوين هذه النواه لتحضير مركبات لها نشاط سطحى وبيولوجى وقد تم تفسير ميكانيكية معظم التفاعلات الواردة بالرسالة وتفسير كثير من نتائج مطياف الكتله وكذلك تم تقييم النشاط البيولوجى والسطحى (بعد ادخال جزيئات محددة من أكسيد البروبيلين) للمركبات التى تم تحضيرها.

الجزء الأول:

تشبيد وتفاعلات 2-أمينو-5-هبتاديسيل-1,3,4- ثياديازول

طرق سهله لتحضير مشتقات ثياديازول جديده تحتوى على عديد من المجموعات الفعاله كذلك تحضير مشتقات ثياديازولو [a-2,3] بيريميدين وايميدازو [b-1,2] ثياديازول وأيضا مشتقات الترايازول

فى هذا الجزء تم تحضير مادة 2-أمينو-5-هبتاديسيل-1,3,4- ثياديازول (1) من تفاعل حمض الإستياريك و الثيوسيمى كاربازيد.

عند تفاعل الأمينو ثياديازول (1) مع مركبات ثنائية الالكتروفيل فى الوضع 1,3 مثل اسيتواسيتات الايثيل , سيانو اسيتات الايثيل , مالونات الايثيل , استيل أسيتون وثنائية الالكتروفيل فى الوضع 1, 2مثل كلوريد الاوكزاليل و ذلك فى مذيبات مختلفه ولقد وجد أن المركبات الناتجه تعتمد على طبيعة المركبات ثنائية الإلكتروفيل وعلى ظروف التفاعل, فهى إما تعطى الثياديازول الذى يحتوى على العديد من المجموعات الفعاله أو يحدث حلوقه لهذه المركبات الناتجه لتعطى مركبات ذات حلقات متكاتفه مع الثياديازول. فعند تفاعل الأمينو ثياديازول مع سيانو أسيتات الايثيل فى الإيثانول كمنيب أعطى 2- سيانو-N-(5-هبتاديسيل [1,3,4]ثياديازول-2-يل)أسيتاميد (2), بينما عندما تم إجراء هذا التفاعل فى حمض الخليك الثلجى وفى وجود كميته صغيره من أسيتات الصوديوم كعامل حفاز أعطى 5-أمينو-2-هبتاديسيل [1,3,4]ثياديازولو [2,3]-a بيريميدين-7-ون (3).

عند تكاثف الأستيل أسيتون مع الأمينو ثياديازول في حمض الخليك الثلجي وأسيئات الصوديوم كعامل حفاز نتج 4-(5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-يل ايمينو)بنتان-2-ون (4) وتم الحصول على نفس الناتج عند إجراء التفاعل في الايثانول. تفاعل الامينو ثياديازول مع كل من مالونات الإيثيل وأسييتو اسيتات الإيثيل في الإيثانول او في حمض الخليك الثلجي لتكوين المركبات المتكاثفة من مشتقات الثياديازولو[a-2,3] بيريميدين و هي مركبات (5 و 6) على الترتيب. في حين أن المركبات ثنائية الكربونيل في الوضع 1, 2 مثل كلوريد الاوكزاليل تتفاعل مع الأمينو ثياديازول لينتج ايميدازو[b-1,2]ثياديازول (7) .

يتفاعل الأ مينو ثياديازول مع ثلاثي إيثيل أورثو فورمات و مع 2- نفيثالدهيد و كذلك مع أنهيدريد حمض السكسنيك و أيضا مع هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين ليعطى ثياديازوليل فورماميدات (8) و مركب شيف (9) و ثياديازوليل بيروليدين (10) و مشتقات التريازول (11) على التوالي.

الجزء الثاني:

سلوك 5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-ديازونيوم كلوريد تجاه المركبات التي تحتوى على مجموعة ميثيلين نشيطة

تكوين التوتومر (أزو \rightleftharpoons هيدرازونو) ثم حلقة النواتج

تم الحصول على ديازونيوم (12) و ذلك بتفاعل 2-أمينو ثياديازول (1) مع نيتريت الصوديوم في وجود حمض الهيدروكلوريك وحمض الخليك وتم استخدام الديازونيوم دون أن يفصل. فعند إجراء تفاعلات الإزدواج بين 5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-ديازونيوم كلوريد (12) و المركبات التي تحتوى على مجموعة ميثيلين نشيطة مثل أسيتوأسيتات الإيثيل , سيانو أسيتات الإيثيل , مالونات الإيثيل , أستيل أسيتون تم الحصول على المركبات من (13-16) والتي تحتوى على الصيغ التوتومريه (أزو \rightleftharpoons هيدرازونو).

و لقد اثبتت الصيغ التوتومرية بعدة طرق و ذلك باستخدام الأجهزة الطيفية (الأشعة تحت الحمراء و بتحليل نتائج مطياف الكتله) وكذلك بالطرق الكيميائية فقد وجد أن كواشف النيتروجين النيكولوفيليه مثل هيدرات الهيدرازين و هيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين والثيووريا تتفاعل من خلال المشابه الجزئى الأزو و نتج 5-هبتاديسيل-2-(5-هيدروكسى-3-ميثيل-H1-بيرازول-4-يل أزو) [4,3,1]ثياديازول (18) , 5-هبتاديسيل-2-(5-هيدروكسى-3-ميثيل-

أيزواكزازول-4-يل آزو [4,3,1]ثياديازول (19) 5- [5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-يل) آزو-2-مركابتو-6-ميثيل بيريميدين-4-ول (20) على التوالي. بينما تتفاعل كواشف الكربون الالكتروفيليه مثل أيزو سيانات الفينيل من خلال المشابه الجزيئي الهيدرازونو لتعطى 6-أستيل-2- [5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-يل) -4-فينيل- H_2 - [4,2,1]ترايازول-3,5- داي اون (21).

وأيضاً تفاعل 5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-ديازونيوم كلوريد (12) مع بيتا-نافثول من خلال تفاعل إزدواج و أنتج صبغة الأزو كمركب وسيط والذي تحلوق الي المركب (17).

و لقد تم دراسة امتصاص المركبات المحضرة (1, 13, 17, 18, 19, 20, 21) للضوء المرئي والأشعه فوق البنفسجيه و تعيين أقصى طول موجى لها باستخدام تركيز (10×10^{-5}) مولار و ذلك لامكانية استخدامها لصبغات مختلفة سواء فى النواحى الغذائية والطبية أو الصناعيه.

الجزء الثالث:

تحضير بعض مشتقات الثياديازول المتكاثفة وغير المتكاثفة

من 2-كلورو-5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول

تم تحضير 2-كلورو-5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول بترك الديازونيوم السابق (12) لمدة ساعتين عند درجة حرارة الغرفة وتخفيف الناتج بالماء. و يعتبر الكلورو ثياديازول كمركب نشط كيميائياً و يستخدم لتحضير بعض أنظمه الثياديازول المتكاثفة وغير المتكاثفة حيث إن كواشف النيوكليوفيل النيتروجينيه والأوكسجينيه تستبدل بسهولة ذرة الهالوجين من حلقة الثياديازول.

يتفاعل 2-كلورو-5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول (22) مع كواشف النيتروجين النيكلوفيليه مثل أستيل هيدرازين , أورثو فينيلين داي أمين , حمض الأنثرائيك , أزيد الصوديوم لينتج مركبات متكاثفة مثل 6-هبتاديسيل-3-ميثيل [4,2,1]ترايازولو [b-4,3][4,3,1]ثياديازول (23) , 2-هبتاديسيل بنزو [5,4]ايميدازو [b-1,2][4,3,1]ثياديازول (24) , 2-هبتاديسيل- H_5 - [4,3,1]ثياديازولو [b-3,2]كينازولين-5-ون (25) , 6-هبتاديسيل- [4,3,1]ثياديازولو [3, 2]-2- [d]تترازول (26) على التوالي , بينما يتفاعل 2-كلوروثياديازول مع البيريدين ليعطى 1-5-هبتاديسيل [4,3,1]ثياديازول-2-يل) [بيريدين (27)].

و لقد استخدم 2-هيدرازينو-5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول (28) [المحضر من الكلورو ثياديازول (22) بتأثير الهيدرازين] فى التفاعل مع حمض بيتا-بنزويل بروبيونيك و حمض بيتا-ارويل أكريليك و أنهيدريد حمض الفيثاليك لتحضير 2-[(5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-يل)-6-فينيل-4,5-ثنائى هيدرو- H_2 -بيريدازين-3-ون (29) 6, [(4-كلورو-3-ميثيل فينيل)-2-(5-هبتاديسيل[4,3,1]ثياديازول-2-يل)- H_2 -بيريدازين-3-ون (30) 2, [(5-هبتاديسيل[4,3,1] ثياديازول-2-يل)-3,2-ثنائى هيدرو فتالازين-1,4-داي اون (31) على الترتيب.

و قد تم تفسير معظم ميكانيكيات التفاعلات وكذلك تفسير كثير من نتائج مطياف الكتلة للمركبات التى تم تحضيرها.

ولقد اثبتت التراكيب البنائية للمركبات المحضرة بواسطة:

1. التحليل الكمي للعناصر.
2. طيف الأشعة تحت الحمراء.
3. جهاز الرنين النووي المغناطيسى.
4. مطياف الكتله.

وأجرى النشاط البيولوجى لبعض المركبات المحضرة ضد بعض انواع من البكتريا والفطريات وتم اختبار Tetracycline كمادة قياسية مضادة للبكتريا و Amphotericin B كمادة قياسية مضادة للفطريات ووجد أن لبعض هذه المركبات نشاط بيولوجى ملحوظ ضد هذه الكائنات الدقيقة.

كذلك تم استخدام بعض المركبات السابقة فى تحضير مركبات غير أيونية ذات نشاط سطحى وذلك باضافة 3, 5, 7 مول من أكسيد البروبيلين الى المركبات المحتوية على هيدروجين نشطه وتم قياس الخواص السطحيه لهذه المركبات كما تم أيضا اختبار قدرتها على التحلل البيولوجى وقد وجد أن هذه المركبات لها نشاطا سطحيا جيدا وكذلك لها القدرة على التحلل البيولوجى السريع مما يجعلها مركبات آمنة ذات نشاط سطحى و غير ملوثة للبيئة و يمكن استخدامها فى صناعة الأدوية وصبغات للأغذية و مستحضرات التجميل و كذلك فى المبيدات الحشرية.