



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

تحضير معقدات جديدة لمشتقات ١,٣,٤ ثيادايازول ودراسة الثبات الضوئي لمتعدد كلوريد الفانيل

رسالة

مقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قِبل

أنوار محسن صكبان

بكالوريوس علوم كيمياء/ جامعة ديالى ٢٠٠٧

إشراف

أ.م.د. مصطفى عبد المجيد حميد أ.م.د. مصطفى كطان شنيشل

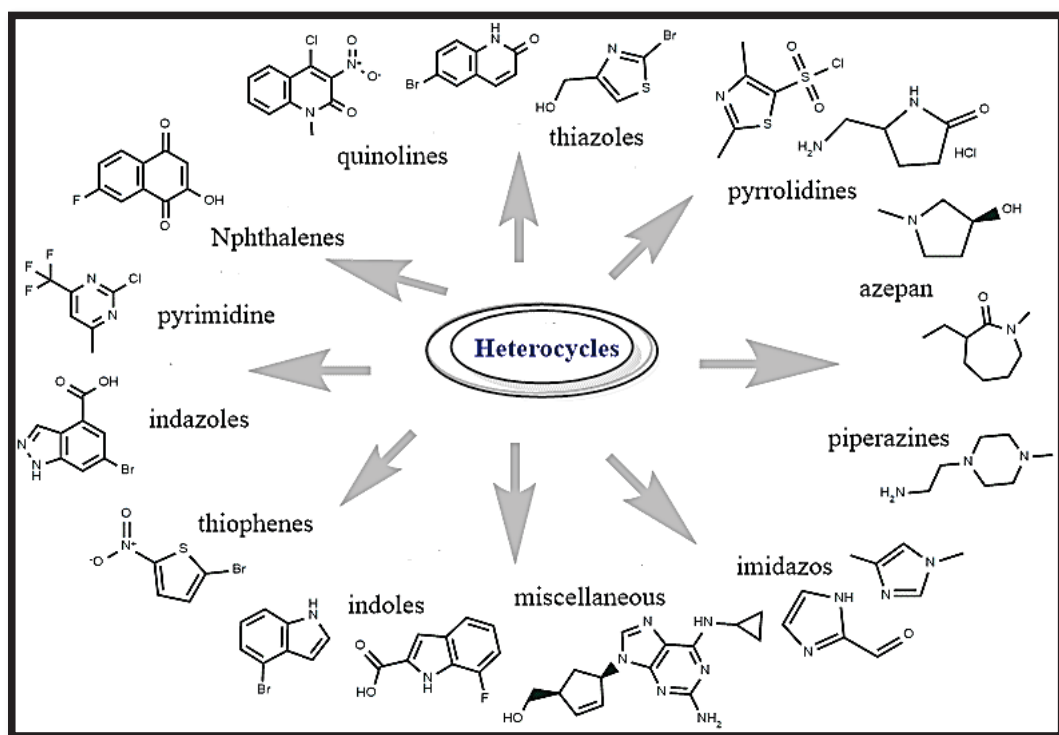
٢٠١٩ م

١٤٤٠ هـ

Heterocyclic compounds

1- المركبات الحلقية غير المتجانسة

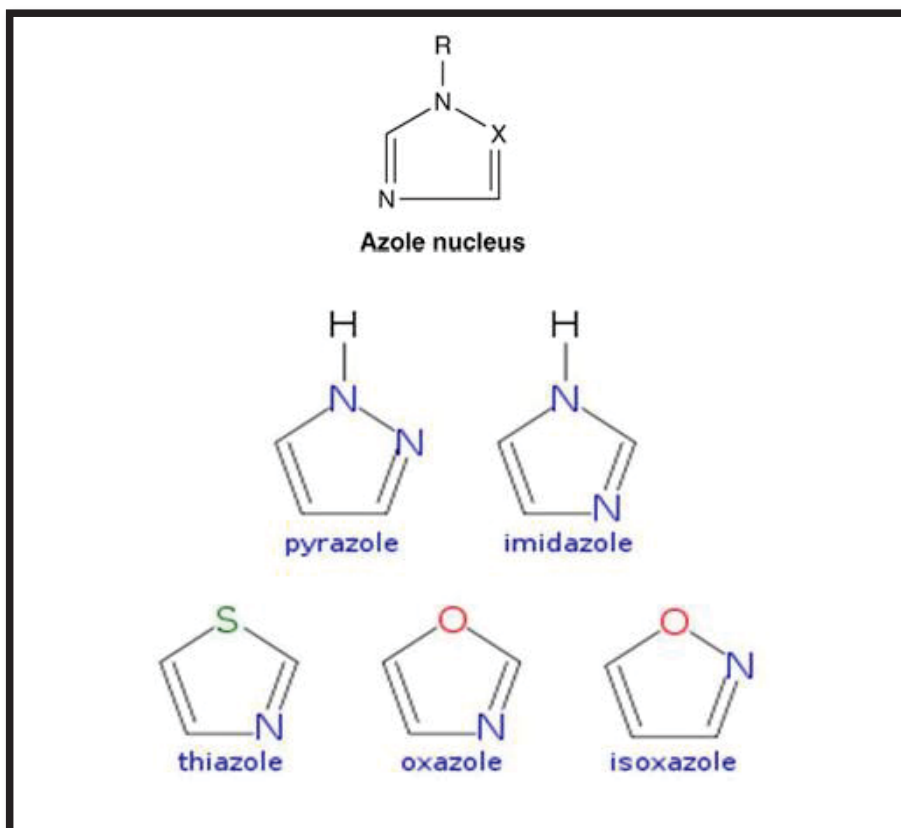
المركبات الحلقية غير المتجانسة هي عبارة عن مركبات عضوية حلقية تحتوي في تركيبها على نوعين مختلفين أو أكثر من الذرات في الحلقة نفسها و أغلب هذه المركبات تحتوي على ذرات الكاربون بنسبة عالية ثم يليها الاوكسجين، الكبريت والنتروجين وبصورة اقل تدخل عناصر الزئبق، الفسفور، الزرنيخ، الرصاص، وغيرها من العناصر الاخرى كما مبين في الشكل(1-1) [1].



شكل (1-1): بعض المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة

تنتشر المركبات الحلقية غير المتجانسة على نطاق واسع في الطبيعة، وهناك عدد هائل من المركبات الحلقية غير معروفة وهذا العدد يتزايد بسرعة كل يوم. الحلقات غير المتجانسة المحتوية على النيتروجين هي الأكثر وفرة بسبب وجودها في الأحماض النووية وهي ضرورية للحياة. حيث أنها تلعب دوراً حيوياً في عملية التمثيل الغذائي لجميع الخلايا الحية. أن المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تحتوي على نواة أزول Azole nucleus تدخل في تركيب أدوية مهمة تستخدم

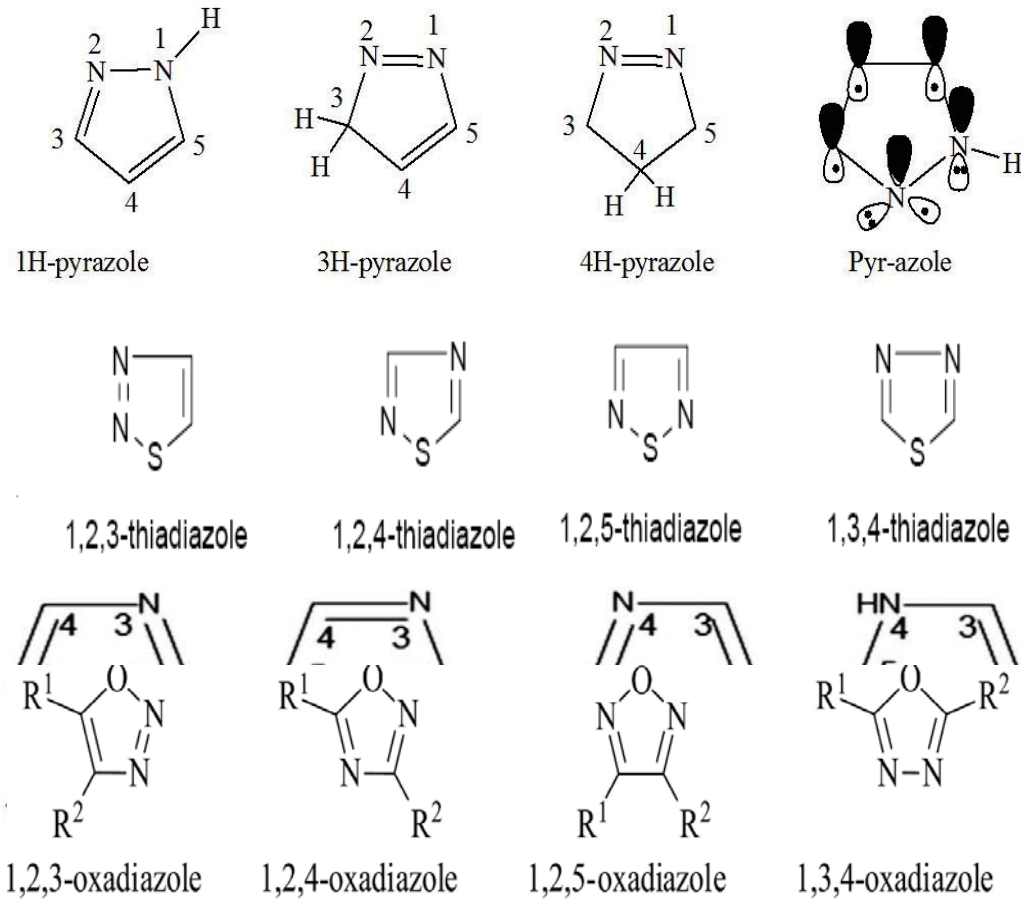
على نطاق واسع في أنواع مختلفة من الادوية الصيدلانية ، التي تدخل في الكثير من العمليات الكيميائية الحيوية كما مبين في الشكل (2-1).



شكل (2-1): نواة الازوال وبعض المركبات الحلقية التي تتكون منها

تشكل هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة جزءًا كبيرًا من الكيمياء العضوية. تنتشر على نطاق واسع في الطبيعة وتلعب دورًا حيويًا في عملية التمثيل الغذائي للخلايا الحية [2]. تطبيقاتها العملية تتراوح من الاستخدام السريري واسعة النطاق إلى مجالات متنوعة مثل الطب، الزراعة والكيمياء الضوئية وصناعة المبيدات الحيوية وعلوم البوليمرات. بحكم خصائصها العلاجية ، يمكن استخدامها في علاج الأمراض المعدية. العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تم تصنيعها في المختبرات قد استخدمت بنجاح كعوامل سريرية ، لعبت الكيمياء الحلقية غير متجانسة دورًا حيويًا في مكافحة العديد من الأمراض الفتاكة. هناك عدد كبير من المركبات العضوية الحلقية غير المتجانسة ضرورية لحياتنا وغالبًا ما تكون وظائفها ذات أهمية أساسية للحياة. تم العثور على العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة كمكونات رئيسية في العمليات البيولوجية ومكونات النظام الغذائي الأساسية مثل الثيامين (فيتامين B1) ، الريبوفلافين (فيتامين B2) ، النيكوتيناميد

(فيتامين B3) ، البيريدوكسال (فيتامين B6) وحمض الأسكوربيك (فيتامين C) هي مركبات حلقة غير متجانسة اثنان من الأحماض الأمينية الأساسية تريتوفان والهستيدين هي أيضا حلقة غير متجانسة تحتوي الأحماض النووية والهيموغلوبين والكلوروفيل والعديد من الإنزيمات أيضا على نواة حلقة غير متجانسة مهمة. بين المركبات الحلقية غير المتجانسة ، جذبت التريازول ، الثيادايازول ، البيرازول ، اوكسيديازول ، اهتمامًا هائلاً ، لأنها لديها العديد من التطبيقات البيولوجية والصناعية مثل 1,2,4-Triazoles ، Pyrazoles ، 1,3,4-Thiazoles و 1,3,4-Oxadiazoles كما مبين في الشكل (3-1) .



شكل (3-1): المركبات الحلقية (التريازول ، الثيادايازول ، البيرازول ، اوكسيديازول)

1-1 تصنيف المركبات الحلقية غير المتجانسة

Classification of heterocyclic compound

تصنف المركبات الحلقية غير المتجانسة اعتمادا على عدد الذرات الداخلة في تركيبها الى الاقسام الاتية:-

1-1-1 المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية

Three-membered rings

تشتمل هذه المركبات على نوعين اعتمادا على عدد الذرات المغايرة في الحلقة [4,3].

1-1-1-1 المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية احادية الذرة المغايرة

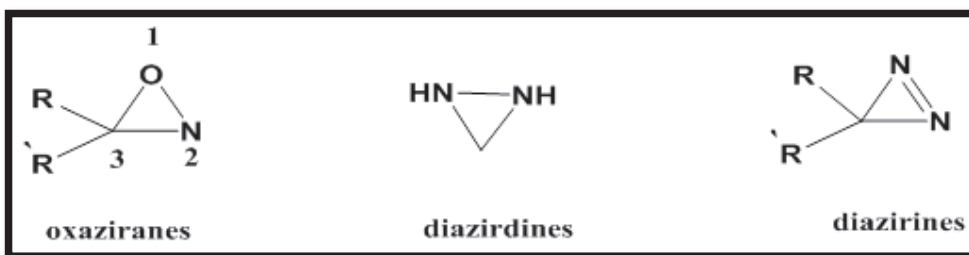
Three membered ring with one hetero atom

ان اهم صفة بارزة في المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية الذرة هي فعاليتها تجاه الكواشف وهو تأثير ينشأ عن الجهد الزاوي (angle strain) في هذه الجزيئات ومن بين المركبات الحلقية غير المتجانسة المشبعة هي الايبوكسيدات epoxides والازيريدينات aziridines والايبيكبريتيدات episulfides.

2-1-1-1 المركبات الحلقية غير المتجانسة الثلاثية ذات الذرتين المتغايرتين

Three membered ring with two hetero atoms

عرفت الحلقات الثلاثية احادية الذرة المغايرة في القرن التاسع عشر اما الحلقات الثلاثية ذات الذرتين المتغايرتين لم تكن معروفة قبل عام (1950) ومنذ هذا التاريخ نمت بسرعة كيمياء الاوكسازيرانات oxaziranes وثنائي الازيريدينات diaziridines وثنائي الازيريدينات diazirines وهذه المركبات بلا شك فعالة جدا وتمتلك بعض الخواص الشاذة كما مبين في الشكل (4-1).

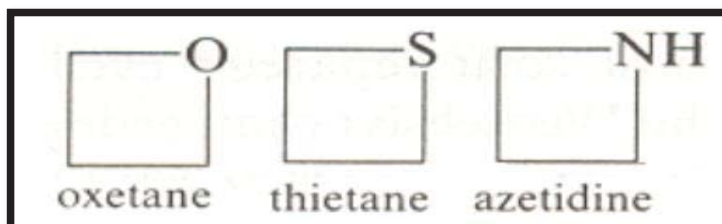


شكل (1-4): يبين الحلقة الثلاثية ذات الذرتين المتغايرتين

2-1-1 المركبات الحلقية غير المتجانسة الرباعية

Four-membered rings with one heteroatom

تمتلك الحلقات الرباعية [6] ذات الذرة المغايرة الواحدة خواصا تختلف الي درجة كبيرة عن خواص الحلقات الاخرى. فالأوكسيتان oxetane والازيتيديين azetidine والثايتان Thietane مثلا اكثر استقرارا بصورة عامة من الحلقات الثلاثية من نفس النوع كما مبين في الشكل (1-5).



شكل (1-5) يبين الحلقات الرباعية ذات الذرة المغايرة الواحدة

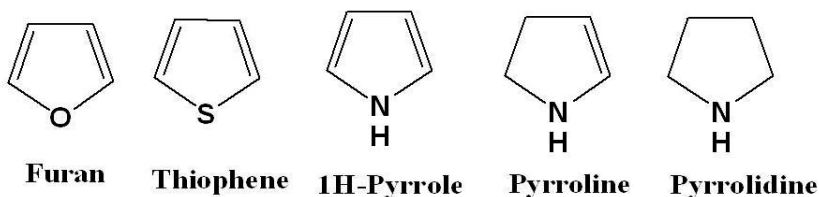
3-1-1 المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية

Five-membered rings with one heteroatom

تضم الحلقات الخماسية غير المشبعة احادية الذرة المغايرة [3,5] مثل الفيوران والبيرول والثايوفين حيث تظهر هذه الحلقات خاصية اروماتية ملموسة وبما ان السالبية الكهربائية للذرات المغايرة حسب التسلسل او الترتيب اوكسجين < نتروجين < كبريت لهذا فان الفيوران يكون اقل اروماتية من الحلقات غيرالمتجانسة الاخرى. وعليه فان الخاصية الاروماتية لهذه الحلقات غيرالمتجانسة تعتمد على الالكترولين اللذين تهبهما الذرة المغايرة الى نظام (π) [7] وعليه فان

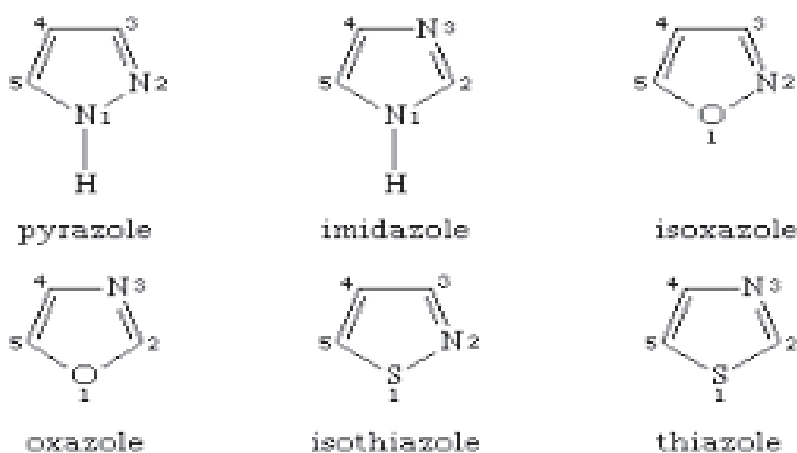
البيروول يستطيع تكوين ملح فقط على حساب الخاصية الاروماتية فهو قاعدة ضعيفة جدا حيث ان $pka=0.4$ كما مبين في الشكل (6-1).

Five membered rings containing one heteroatom



شكل (6-1): يبين الحلقات الخماسية غير المشبعة احادية الذرة المغيرة

اما اذا احتوت الحلقات الخماسية غير المتجانسة على الذرتين مغيرتين عندها تسمى بالازولات azoles وهي مجموعة من الحلقات غير متجانسة وتشتق من الفيوران والبيروول والثيوفين باستبدال احدى مجاميع $=CH-$ بذرة نتروجين فاذا وقع الاستبدال في الموقع (3) من الحلقة تكون الاوكسازول oxazole والايמידازول imidazole والثايوزول thiozole. اما اذا حصل الاستبدال في الموقع (2) من الحلقة غير المتجانسة تكون الايزوكسازول isoxazole والبيرازول pyrazole والايزوثيريازول isothiazole كما مبين في الشكل (7-1).

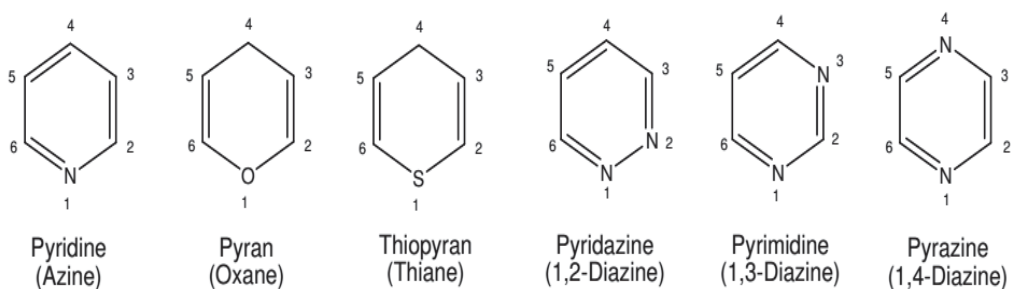


شكل (7-1): يبين الحلقات الخماسية التي تحتوي على ذرتين مغيرتين

4-1-1 المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية

xix-membered rings with one heteroatom

من اشهر المركبات الحلقية غير المتجانسة السداسية هو البيريدين فهو يشبه البنزين في ثباته وتركيبه ويقاوم الاكسدة وغالبا مايستعمل كمذيب للعوامل المؤكسدة مثل ثلاثي الكروم لأكسدة الجزيئات العضوية [7] كما يوضح في الشكل (8-1) بعض الحلقات غير المتجانسة السداسية احادية او ثنائية الذرة المغايرة .

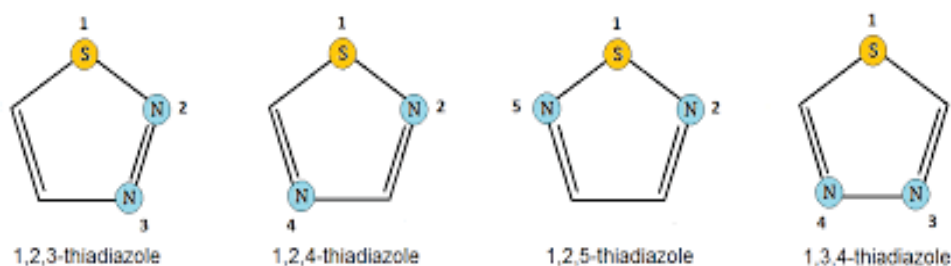


شكل (8-1): بعض الحلقات غير المتجانسة السداسية

Thiadiazole

2-1 الثيادايازول

وهو عبارة عن حلقة خماسية أروماتية غير متجانسة تحتوي في تركيبها على ذرتي نتروجين وذرة كبريت فضلا عن ذرتي الكربون والهيدروجين. ويمتلك اربع ايزومرات وهي 1,2,5- Thiadiazole ، 1,3,4- Thiadiazole ، 1,2,4- Thiadiazole و 1,2,3- Thiadiazole كما مبين في الشكل (9-1) [8].



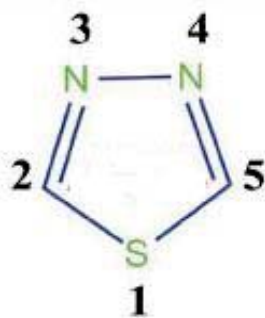
شكل (9-1): يمثل ايزومرات الثيادايازول

تعد مركبات الثيادايازول محل اهتمام كبير من قبل الباحثين كمركبات مضادة للأورام لعدة سنوات [9 ، 10]. تشير الدراسات إلى أن المشتقات المنصهرة من تريازول و ثيازول ديازول لها أنشطة بيولوجية مختلفة مثل الأنشطة المضادة للبكتيريا والفطريات والمضادة للفيروسات والمضادة للالتهابات [11-14]. في دراسة سابقة تم تحضير سلسلة من 3 ، 6 تم نزعها 1,2,4- تريازول و 1,3,4- ثيادايازول وتم تقديرها في السمية الخلوية الخاصة بهم ضد الخلايا البشرية للثدي والمبيض وغيرها من العوامل البيولوجية [15-20]. كما تم تحديد درجة السمية لبعض مشتقات 1,3,4 - ثيادايازول و 1 ، 2 ، 4- تريازول وتم التحقيق في النشاط المضاد للالتهابات المحتمل لهذه المركبات [21]. من المعروف أن مشتقات الثيادايازول لديها عدد من الأنشطة البيولوجية والصيدلانية. وقد اظهرت مشتقات 1,3,4- ثيادايازول عن طريق دمجها مع فلوروبنزوثيازول فعالية كبيرة كمضادات للمكروبات [22]. أن العديد من مشتقات الثياديازول والتريازول لها نشاط بيولوجي ، مع كون نشاطها المضاد للبكتيريا [23-25] والفطريات [26-27] ملحوظاً. حديثاً تم اجراء بحوث عدة معروفة بنشاطها كمسكن الام [28] ومضاد للالتهابات [29-30] لهذه الحلقات غير المتجانسة تم تصنيع مركبات اخرى مثل 2-ن أريليمينو -2 ، 3- ديهيدرو 1,3,4- ثياديازول [31]. تم تقييم الأنشطة البيولوجية المختلفة مثل الأنشطة مضادات السكر ومضادات الفطريات لبعض مشتقات الثيادايازول [32]. في دراسة أخرى ، تم فحص النشاط المضاد للبكتيريا والمضاد للفطريات من السلفوناميدات وبعض معقداتها المعدنية ضد أنواع مختلفة من البكتيريا

المسببة للأمراض والفطريات. تم تأكيد نتائج هذه الدراسة أن نشاط المعقدات كان فعالاً أكثر من مشتق غير مكتمل [33]. تم تصنيع Mihai Barbuio وزملاء العمل ودرسوا النشاط البيولوجي لبعض المعقدات المعدنية من 5- (2-أمينو إيثيل) -2-أمينو -4،3،1 ، أظهرت المعقدات المحضرة في نشاط مضاد للفطريات [34].

1-2-1 مركبات 4,3,1-ثيادايازول 1,3,4-thiadiazole compounds

بعد 4,3,1-ثيادايازول من مركبات الثيادايازول الاوسع انتشارا في المجالات الصيدلانية والصناعية والزراعية وصناعة الاصباغ والعقاقير الطبية مقارنة بالايزومرات الاخرى وذلك لان للعديد من هذه المركبات فعالية بايولوجية مهمة الامر الذي دفع الباحثين الى تطوير طرق مختلفة لتحضيرها [35]. تم وصف 4,3,1- ثيادايازول ولاول مرة من قبل العالم Emil Fischer عام 1882 [36]، ولكن تم تحضيره أولاً في عام 1890 من قبل Kuh و Freund واخرون . ان الايزومر 4,3,1-ثيادايازول هو عبارة عن حلقة خماسية غير مشبعة تحتل فيها ذرة الكبريت موقع (1) وذرتين نتروجين موقعي (3و4) بالإضافة الى ذرتي كربون في موقعي (2و5) [37]. حلقة الثياديازول هي قاعدة ضعيفة للغاية بسبب التأثير الاستقرائي لذرة الكبريت وتمتلك أروماتية مرتفعة نسبياً كما مبين في الشكل (10-1). كما أنها مستقرة نسبياً في المحاليل الحامضية المائية ولكن يمكن أن تخضع الحلقة للانقسام مع قاعدة مائية. بالإضافة إلى ذلك ، تظهر الحلقة أيضاً بأنها تعاني من نقص شديد في الإلكترون نظراً لتأثير ذرات النيتروجين على سحب الإلكترون وخاملة نسبياً في حالة الاستبدال الكهربائي ولكنها عرضة للهجوم النكليوفيلي ، في حين يتم إدخال البدائل في موقع 2 أو 5 من الحلقة ، سيكون نشطاً للغاية ويتفاعل بسهولة لإنتاج مشتقات متنوعة [38].



1,3,4-Thiadiazole

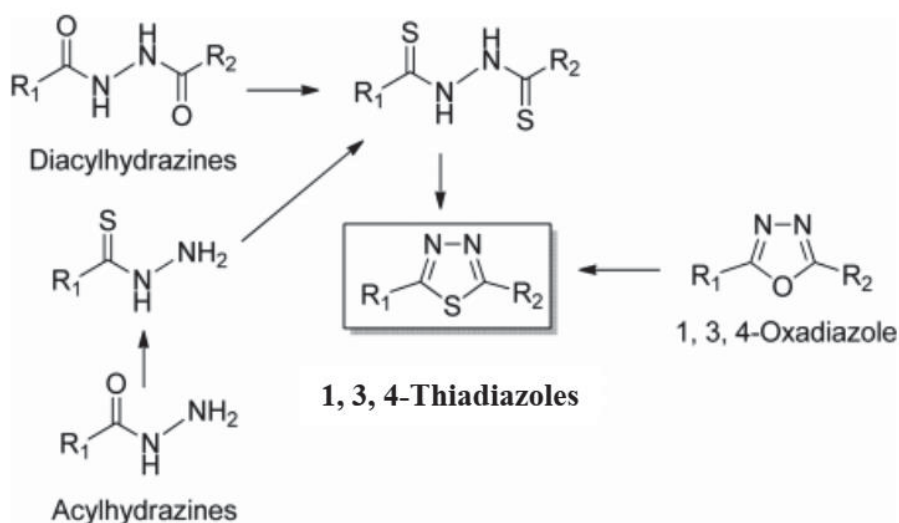
شكل (10-1): نظام ترقيم حلقة 1,3,4-Thiadiazole

مع امتلاك هذه الخصائص ، يتم تطبيق مشتقات 1,3,4-Thiadiazole على نطاق واسع في الكيمياء الصيدلانية والزراعية والصناعية . وعلى وجه الخصوص تستخدم مشتقات 1,3,4-Thiadiazole في مجالات واسعة من الأنشطة البيولوجية بما في ذلك مضادات الميكروبات [39]، [40]، مضادات الأكسدة [41]، مضادات الالتهاب [42]، مضادات الاختلاج [43]، مضادات الاكتئاب ومزيل القلق [44]، مضادات ضغط الدم [45]، مضاد للسرطان [46]، مضادات للفطريات[47]. يمكن أن يكون المركب الأكثر احتواءً 1,3,4-Thiadiazole هو acetazolamide ، مثبط أنهيدراز الكربونيك المشهور جدًا ، والذي يستخدم في علاج الجلوكوما (المياه الزرقاء مرض ينشأ نتيجة ارتفاع الضغط بالعين فيحصل نتيجة ذلك تلف في أنسجة العصب البصري وإذا لم يعالج المرض يحدث تلف كلي في العصب البصري وبذلك تفقد العين قدرتها على الإبصار) [18,19]، نوبات الصرع [50]، ضغط الدم داخل الجمجمة [51]، توقف التنفس أثناء النوم الانسدادي [52]، متلازمة الوهن العضلي الخلي الخ [53]. يُظهر 1,3,4-Thiadiazole استخدامات أخرى مثل مبيدات الآفات في مجالات مبيدات الأعشاب ومبيدات الفطريات والمبيدات الحشرية ومبيدات الجراثيم وحتى منظمات نمو النباتات. تعتبر الكيماويات الزراعية التي تحمل Thiadiazole-derived تجارية ، لكن بعضها ممنوع. فضلا عن ذلك طبيعة النقص الإلكتروني الموجود في 1,3,4-Thiadiazole قدرته الجيدة على قبول الإلكترون كما ان الاستقرار الحراري والكيميائي، 1,3,4-Thiadiazole له تطبيقات على نطاق واسع في مجال البصريات والكيمياء الكهربائية بالإضافة إلى ذلك ، تتركز تطبيقات كثيرًا على قدرتها على نقل الشحنات ، والإضاءة الضوئية ، والموصلية الضوئية ، والنشاط المضاد للتآكل في المعادن[54].

Synthesis of 1,3,4-Thiadiazole

2-2-1 تحضير 1,3,4-ثايدايازول

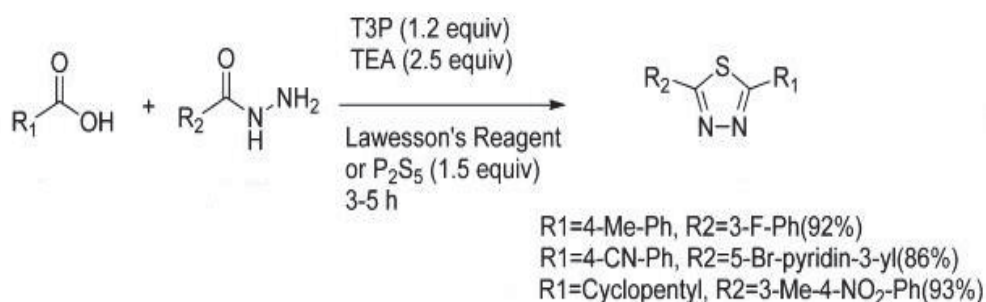
يرتبط تطور تحضير مادة 1,3,4-Thiadiazole باكتشاف phenyl hydrazine و hydrazine في أواخر القرن التاسع عشر. ويتضح من نظام ترقيم حلقة 1,3,4-Thiadiazole (الشكل 1-10). يمكن تحضيره عن طريق cyclization (هي تفاعلات كيميائية عضوية تنتج منتجات حلقة من خلال وسيطة جذرية. وهي عادةً ما تبدأ بثلاث خطوات أساسية: جيل جذري انتقائي، تدوير جذري، وتحويل الجذر الجذري إلى المنتج) من خلال تفاعل acylhydrazines الذي يتضمن N,N'-diacylhydrazines و monoacylhydrazines من خلال الانتقال عن طريق 1,3,4-oxadiazoles كما مبين في المخطط (1-1).



المخطط (1-1) التحضير العام 1,3,4-Thiadiazoles من خلال Acylhydrazines او 1,3,4-

Oxadiazoles

يمكننا أيضًا تحضير 1,3,4-Thiadiazoles من thiohydrazines الذي يتضمن كل من thioacylhydrazines، thiosemicarbazides، thiocarbazides، dithiocarbazates، و dithioureas . وتوجد بعض الاستراتيجيات الحديثة حول تحضير مشتقات 1,3,4-thiadiazole التي تساعد الكيميائيين في إعدادهم . يمكن تحضير 1,3,4-Thiadiazoles عن طريق الكبريت المقابلة 1,4-dicarbonyl أو acyl precursors باستخدام الكواشف كبريتيد الفوسفور مثل P_2S_5 و كاشف Lawesson's ومع ذلك ، فإن هذه الطرق الشائعة التي ذكرت دائما تعاني من ظروف قاسية أو تشكل نتيجة ثانوية صعب التخلص منها[55]. كما يمكن تحضير 1,3,4-Thiadiazoles من acid hydrazides والتي يمكن تجنب العمل الشاق من متعددة الخطوات من بين هذه الأساليب ، لا تزال تجري في ظل ظروف قاسية ، في حين تم تحسين طرق اخرى Augustine وآخرون. ويمكن تحضير 1,3,4-Thiadiazoles مباشرة من تفاعل الأحماض الكربوكسيلية باستخدام Propylphosphonic Anhydride (T3P) كما مبين في مخطط (2-1) وبوجود كاشف cyclodehydration في معظم الحالات تمتاز هذه الطريقة بكفاءة عالية ومع ذلك فإن ملوثة المنتجات تحتوي على نسبة صغيرة من 1,3,4-oxadiazole ثانوية تتراوح بين (3-5%)، ولكن يمكن تنقيته بسهولة عن طريق التبلور أو عمود الفصل الكروماتوغرافي Polshettiwar وآخرون [56]. ويمكن تحضير 1,3,4-Thiadiazoles من acid hydrazides تحت إشعاع الميكروويف في خطوة واحدة كما مبين في المخطط (3-1) [57].



مخطط (2-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles مباشرة من الاحماض والأحماض Acid Hydrazides

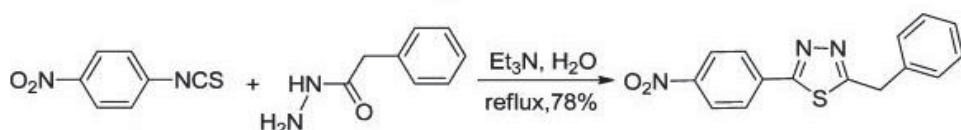
Carboxylic Acids



R₁ = H, F, OMe, 2-furyl, 2-thienyl, 4-pyridyl
R₂ = H, Et, Ph

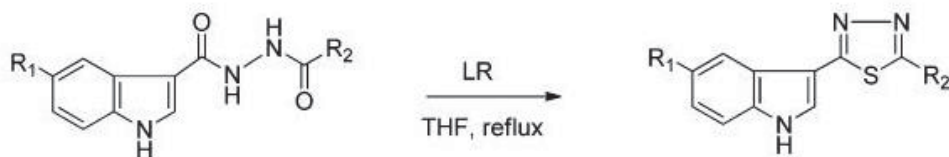
مخطط (3-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles مباشرة من acid hydrazides باستخدام microwave irradiation

كما يمكن تحضير 1,3,4-Thiadiazoles من خلال تفاعل Isothiocyanate مباشرة مع حامض acid hydrazide بوجود الماء و trimethylamine ويكون الاستبدال على موقع (2) كما مبين في المخطط (4-1) [59,58].



مخطط (4-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles مباشرة من Isothiocyanate مع acid hydrazides بوجود الماء و trimethylamine

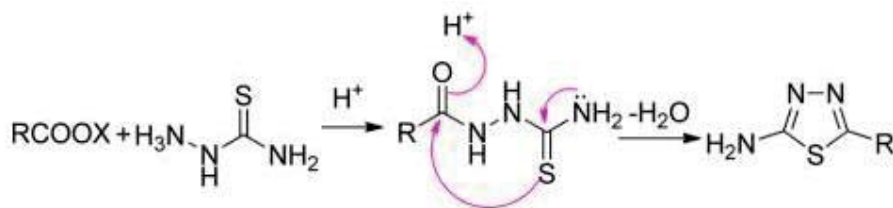
كما يمكن تحضير 1,3,4-Thiadiazoles باستخدام Diacylhydrazines من خلال Cyclization للمركب N, N'-diacylhydrazines تمت دراسة هذه الطريقة جيداً بواسطة العديد من الكيميائيين الذين يستخدمون P₂S₅ ووجود كاشف Lawesson's ويمكن استخدام المذيبات DMF, CH₂Cl₂, THF و PhMe كما مبين في المخطط (5-1) [60].



R₁ = H, Br;
R₂ = 4-N,N'(CH₃)₂C₆H₄, 3,4,5-(CH₃O)₃C₆H₂

مخطط (5-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles باستخدام Diacylhydrazines

يمكن أيضًا تحضير 1,3,4-Thiadiazoles عن طريق تدوير مركبات Thiohydrazines أو ما يعادلها. يمكن لكل مشتق من مشتقات Thiohydrazines أن يقدم أنواعًا خاصة من البدائل إلى حلقة الثيايازول ، والتي تسمح لـ 1,3,4-Thiadiazoles للنشاط واسع من التفاعلات والتطبيقات . ويمكن ان نضيف Thiohydrazines الى thiosemicarbazides ، thiocarbazides ، dithiocarbazates ، thioacylhydrazines و dithioureas ، وغيره من المواد المتنوعة. يمكن تلخيص الاستراتيجيات الخاصة بتحضير مشتقات 1,3,4-Thiadiazoles من تدوير مركبات Thiohydrazines من خلال اجراء عملية Cyclization الى thiosemicarbazides أو thiosemicarbazides يودي الى استبدال بكفاءة عالية الى 2-amino-1,3,4-thiadiazoles وهذه الطريقة تستخدم على نطاق واسع عند إعداد مشتقات 1,3,4-Thiadiazoles . في هذا التفاعل يبدأ تكوين قاعدة شيف على مجموعة α -amino في thiosemicarbazides مع وجود عامل مجفف مثل SOCl_2 , PPh_3 , TsCl , EDCI , $\text{Diphenyl chlorophosphate}$, و PCl_5 للحصول على مشتقات 1,3,4-Thiadiazoles كما مبين في المخطط (6-1) [61].



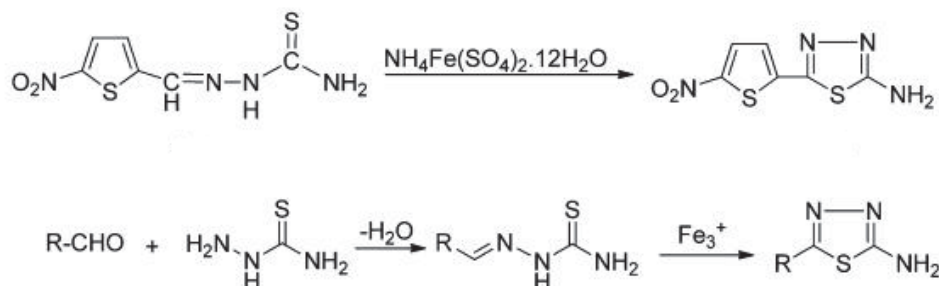
مخطط (6-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles باستخدام Thiosemicarbazides

كما يمكن استخدام العديد من عوامل التأكسد الشائعة مثل carboxylic acid ، acid halide ، و acid anhydride كما مبين في المخطط (7-1) [63,62].



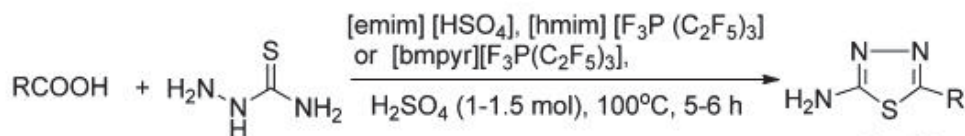
مخطط (7-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles من Thiosemicarbazides

كما يمكن استخدام المواد المؤكسدة المعدنية مثل أكسيد الألومنيوم الحامضي وكوريد الحديد والأكسجين المستخدمة لتشكيل قاعدة شيف في تخليق 1,3,4-Thiadiazoles كما مبين في المخطط (8-1) [63,62].



مخطط (8-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles من Thiosemicarbazides

كما يمكن استخدام تفاعل carboxylic acids و Thiosemicarbazides في السوائل الأيونية ، والتي استخدمت على نطاق واسع كبديل محتمل للمذيبات التقليدية لمجموعة متنوعة من العمليات الكيميائية لإعداد مشتقات 1,3,4-Thiadiazoles كما مبين في المخطط (9-1) [64] علما تم استخدام هذه الطريقة في انجاز هذا العمل .

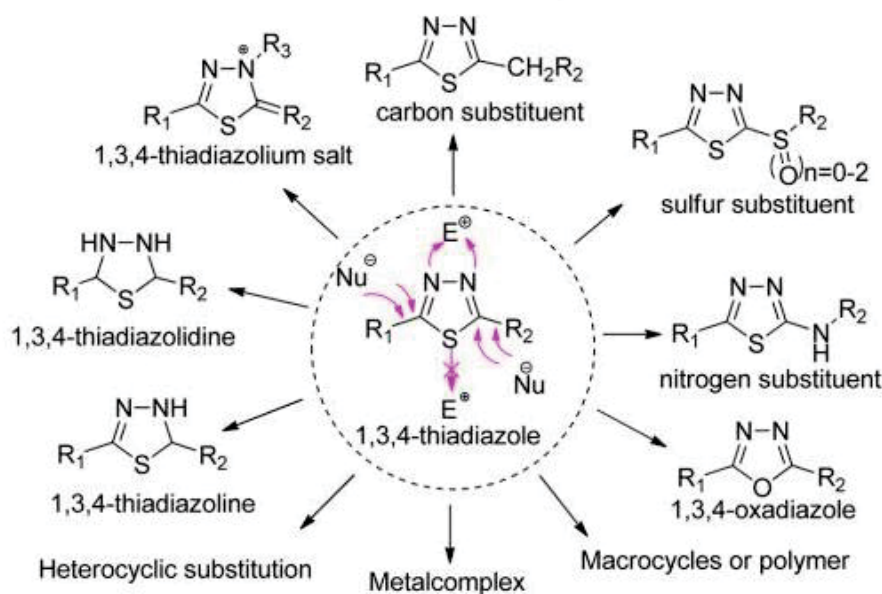


مخطط (9-1): تحضير 1,3,4-Thiadiazoles من Thiosemicarbazides و carboxylic acids

3-2-1-3 الفعالية والتطبيق الصناعي لل1,3,4- ثياديازول

Reactivity and Synthetic Application of 1,3,4-Thiadiazoles

كما هو الحال مع معظم مركبات الأزول ، فإن 1,3,4-Thiadiazoles قواعد ضعيفة للغاية بسبب تأثيرات الذرات غير المتجانسة الإضافية. كما لا يمكن استبدال ذرات حلقة ثياديازول بسهولة (تم تحقيقها لأول مرة من قبل Goerdeler و Ohm في عام 1956) و بصرف النظر عن عدد قليل من عمليات الهلجنة والزنبق [65]. في حين أن مشتقات الثياديازول البديلة عرضة للهجوم نيوكليوفيلي على ذرة الكربون مع ترك المجموعات مغادرة بسهولة [66]. ذرات النيتروجين في الحلقة تعاني هجوم إلكترونات اعتمادا على قابلية الاستبدال على موقع C2 أو C5 والأملاح 1,3,4-Thiadiazoles التي تكون دائما مستعدة. نادراً ما يتم العثور على هجوم إلكترو فيلي على ذرات الكبريت في حلقة نتيجة لذلك ، تنشأ تفاعلات 1,3,4-Thiadiazoles من مركز محب النواة على ذرات النيتروجين الحلقي ومن مركز الإلكتروفيليك الموجود على الكربون في رابطة C=N. كما يمكن أن تنشأ تفاعلات تكميلية من تحولات بديلة مرتبطة بمواقع C2 و C5. وبالتالي فإن 1,3,4-Thiadiazoles عبارة عن كواشف متعددة الاستخدامات لتخليق المركبات المختلفة كما مبين في المخطط (10-1) [67].

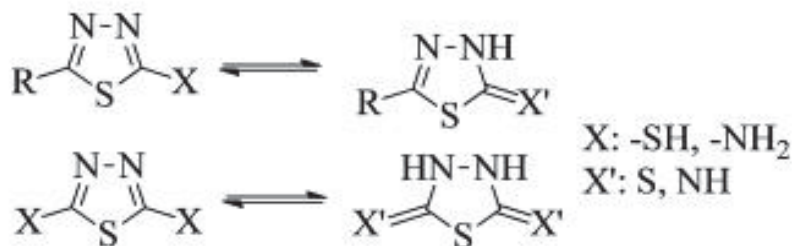


مخطط (10-1): التفاعلات العامة ال 1,3,4-Thiadiazoles

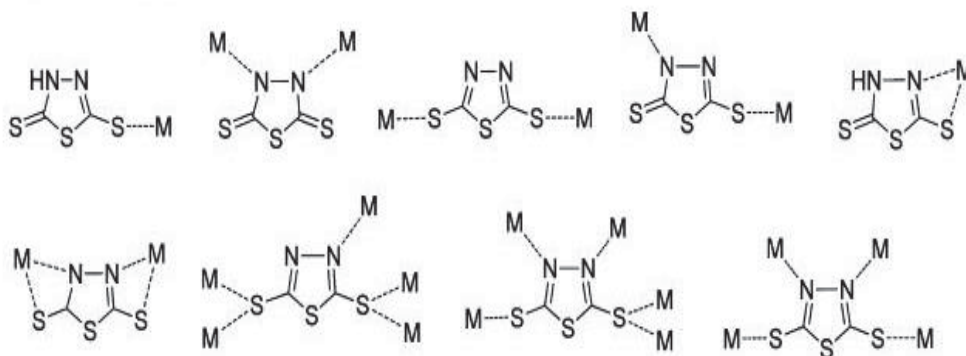
4-2-1 تحضير المعقدات الفلزية من 1,3,4-ثيادايازول

Preparation of metallic complexes of 1,3,4-Thiadiazoles

تعد مشتقات 1,3,4-Thiadiazoles هي الليكاندات المهمة حيث أنها يمكن أن تحقق صيغ تناسقية متعددة باستخدام نيتروجين من جانب الحلقة أو الكبريت من راس الحلقة في ارتباطها مع أيونات المعادن لتكوين معقدات فلزية مستقرة [68]. في تفاعلات المعقدات المعدنية، تظهر عادةً توازن حامضي قاعدي، وسلوك الأكسدة والاختزال بناءً على التحويلات الموضحة في الشكل (11-1) نظراً لمواقع الجهات المانحة المتعددة، تمتلك مركبات 1,3,4-Thiadiazoles ذرات النيتروجين و ذرات ثيوكربونيل الكبريت أو ذرة نيتروجين واحدة وذرة واحدة من الكبريت إما على نفس الجانب أو جوانب مختلفة من المركب هي من الليكاندات المعروفة للأيونات المعدنية الانتقالية فضلا عن الإلكترون π في حلقة العطرية قد ترتبط أيضا مع أيونات المعادن ويمكن بيان مواقع ارتباط الفلز المعدني في الشكل (12-1) [71,70.69].

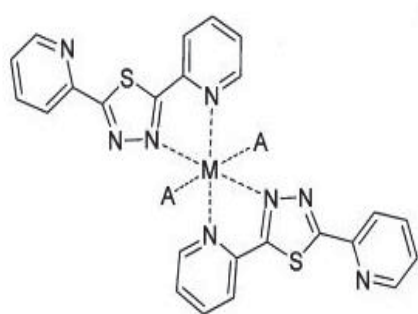


شكل (11-1): المواقع الجهات المانحة المتعددة في مركبات 1,3,4-Thiadiazoles

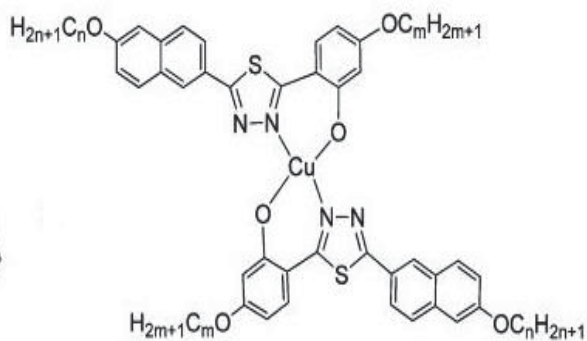


شكل (12-1): مواقع ارتباط الفلز المعدي مع مركبات 1,3,4-Thiadiazoles

على مدى سنوات عديدة كانت المعقدات المعدنية للـ 1,3,4-Thiadiazoles تكتسب اهتمام متزايد وتطبيقاتها على نطاق واسع في الصناعات الدوائية، المواد الكيميائية الزراعية، والمواد الكيميائية ويبين الشكل (13-1) بعض المعقدات التي تم تحضيرها من ارتباط الفلزات المعدنية الانتقالية مع الليكندات 1,3,4-Thiadiazoles [72].



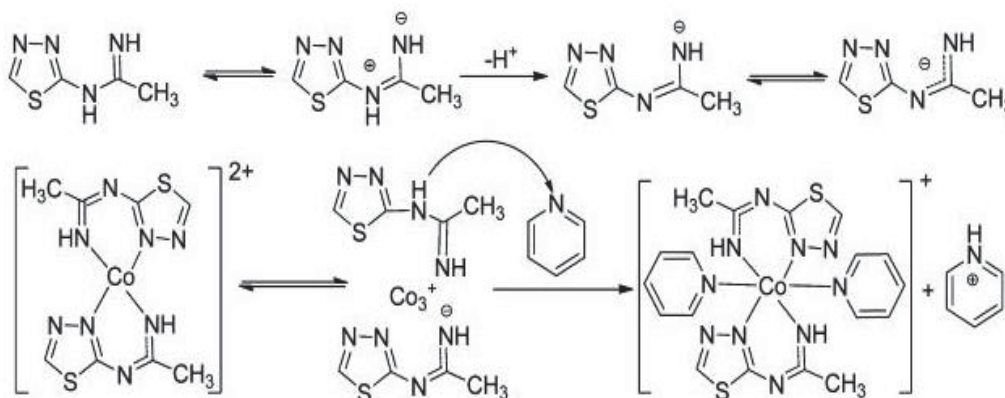
- (I) $M=Co$, $A=H_2O$, $C=NO_3^-$
 (II) $M=Ni$, $A=H_2O$, $C=ClO_4^-$
 (III) $M=Co$, $A=H_2O$, $C=ClO_4^-$
 (IV) $M=Cu$, $A=NO_3^-$



- (n, m) = (0, 12), (6, 0)
 (12, 0), (12, 8)
 (12, 10), (12, 12)
 (12, 14), (12, 16),

شكل (13-1): بعض المعقدات التي تم تحضيرها من ارتباط الفلزات المعدنية الانتقالية مع الليكندات 1,3,4-Thiadiazoles

ويمكن توضيح ميكانيكية تكوين الليكنيدات 1,3,4-Thiadiazoles وارتباطاتها الذرة المركزية كما مبين في المخطط (11-1) [73].



مخطط (11-1) ميكانيكية 1,3,4-Thiadiazoles لسد ارتباطات الذرة المركزية

5-2-1 الثبات الضوئي ل4,3,1-ثيادايازول

Photoc stability of 1,3,4-Thiadiazoles

تستخدم مثبتات الضوء فوق البنفسجية على نطاق واسع في المواد البلاستيكية ومستحضرات التجميل والأفلام. الغرض الرئيسي من مثبت الأشعة فوق البنفسجية هو منع البوليمرات من التحلل الضوئي أو الارتباط الضوئي الناجم عن الأشعة فوق البنفسجية في ضوء الشمس ومصدر الضوء الاصطناعي. تنقسم مثبتات الضوء فوق البنفسجية إلى مثبتات للأشعة فوق البنفسجية غير العضوية ، ومثبتات للأشعة فوق البنفسجية العضوية ، وغيرها من الأنواع. لا يمكن عادةً لمواد التثبيت غير العضوية للأشعة فوق البنفسجية ، مثل أكسيد الحديد ، وأكسيد التيتانيوم ، وأكسيد الكروم ، والأسود الكربوني ، أن توزع بالتساوي في الركيزة البلاستيكية بقدر ما لا يتوافق مع مصفوفة البوليمر. تعتمد الآثار النهائية على حجم الجسيمات وتركيزها. تشمل مركبات الفلورسنت ، فينيل استر من حمض البنزويك ، هيدروكسيل بنزو فينون ، البنزوتريازول ، إلخ. بالإضافة إلى هذه المثبتات على المواد البلاستيكية ، مشاكل مثل الهجرة ، عدم التوافق ، التقلب ، واستخلاص المذيبات كما إنه يؤدي إلى انخفاض شديد في استخدام المواد. لحل هذه المشكلات ، تم تطوير العديد من الأساليب ، مثل إعداد مثبت الأشعة فوق البنفسجية تقديم سلاسل جانبية متوافقة ، أو ترسيخ كيميائيًا للمضافات إلى العمود الفقري للبوليمر ، إلخ. يعد تحضير عامل التثبيت للأشعة فوق البنفسجية عالي الوزن

الجزئي أمرًا مهمًا لأن المزج هو الخيار الأول لتعزيز مقاومته للأشعة فوق البنفسجية بالنسبة لمعظم مواد البوليمر. وفي الوقت نفسه ، يمكن تحضير مثبتات UV متعددة الأوزان عالية الوزن الجزيئي من خلال بلورة مشتركة لمثبت UV تفاعلي مع أحاديات أخرى. ومن المريح للغاية تحسين التوافق بين مثبت الأشعة فوق البنفسجية والمصفوفة البلاستيكية من خلال إعداد مثبت UV مناسب للوزن الجزيئي العالي. تثبيث الصور للبوليمرات ، تمت دراسة تثبيث الاستقرار في PMMA باستخدام قواعد Schiff من مركبات 1,3,4-Thiadiazoles [74] .

3-1 بولي (كلوريد الفانيل) (Poly (vinyl chloride))

بولي (كلوريد الفينيل) (PVC) له خصائص فيزيائية وميكانيكية فريدة ويستخدم على نطاق واسع كمادة لدن بالحرارة [75]. تأتي المواد البوليمرية من نوع PVC بجوار البولي أوليفينات من حيث الإنتاج والاستهلاك العالميين [76]. لديها العديد من التطبيقات الخارجية ، خاصة في مواد البناء [77-79] ومع ذلك ، يخضع التدهور الكيميائي الضوئي عندما تتعرض لأشعة الشمس أو درجات حرارة عالية لفترات طويلة من الزمن [80]. يمكن أن تؤدي عملية التحلل الضوئي هذه إلى تغييرات في الخواص الميكانيكية وخواص PVC [81]. يمكن تكوين روابط مزدوجة مترابطة داخل سلاسل PVC بسبب إزالة الكلور. تحدث هذه العملية عادة بسبب وجود الشوائب أو العيوب الناتجة داخل سلاسل البوليمرية أثناء التوليف [82]. يحدث الترابط المتناقص وانخفاض متوسط الوزن الجزيئي أيضًا داخل سلاسل PVC بسبب عمليات التحلل الضوئي [80-83]. ضعف الاستقرار من PVC يعوق استخدامه في الهواء الطلق. لذلك من المهم تثبيث الصور الفوتوغرافية PVC لتمكين استخدامها في الظروف القاسية مثل درجات الحرارة العالية. يمكن استخدام المثبتات التجارية مثل الملدنات لتعزيز قابلية الصور للـ PVC. تم استخدام المثبتات الضوئية بما في ذلك معقدات قواعد شيف [84-86] ، والعطريات [87،88] والحلقات غير المتجانسة [89-91] في دراسات مختلفة من أجل زيادة قابلية الصور الضوئية البلاستيكية. وتشمل الإضافات الأخرى الأملاح غير العضوية والمعقدات المعدنية شائعة أيضًا في هذا التطبيق [92-94] .

1-3-1 إنتاج بولي (كلوريد الفانيل) (PVC) باستخدام ثلاثية إجراءات مختلفة: تعليق ، كتلة وبلمرة

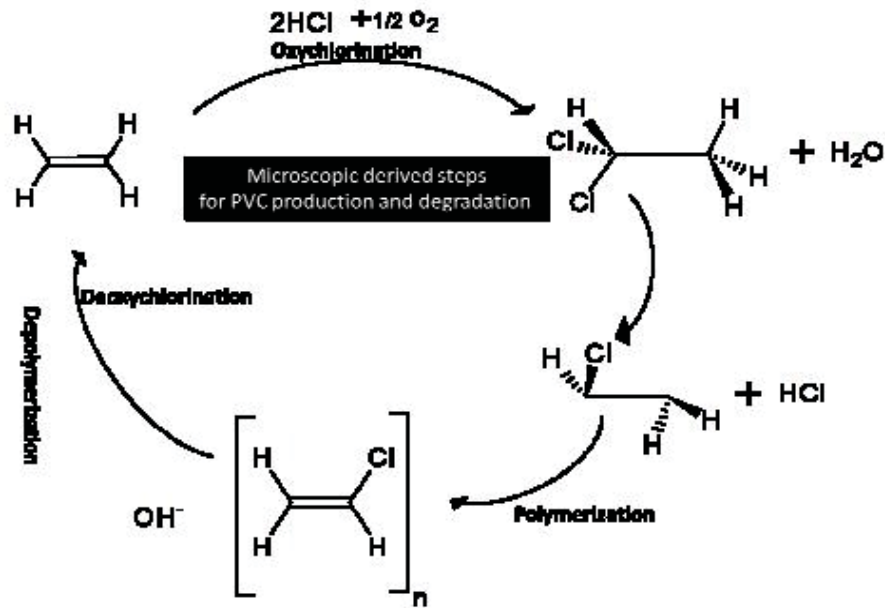
يتم تصنيع بولي (كلوريد الفينيل) PVC باستخدام ثلاثية إجراءات مختلفة: تعليق ، كتلة وبلمرة مستحلب. ومع ذلك ، فإن عملية التعليق تستوعب 80 ٪ من جميع المنتجات التجارية للـ PVC [95]. تحدث بلمرة PVC وفقًا لعملية إضافة جذرية حرة ، والتي تشمل البدء ، والانتشار ، ونقل السلسلة إلى مونومر وخطوات الإنهاء الجزيئي [96].

1-3-2 تطبيقات بولي (كلوريد الفانيل) (PVC) Applications of (PVC)

يعد انخفاض تكاليف إنتاج لبوليمرات كلوريد الفينيل هو السبب الرئيسي لحصته الكبيرة في سوق البلاستيك. كما ان الأداء الجيد لمنتجات poly (vinyl chloride) أدت إلى زيادة استخدام هذا البوليمر في البناء ، وخاصةً في التطبيقات الخارجية ، مثل جوانب النوافذ ، [97]. يمكن تحويل البوليمر إلى مجموعة واسعة من المنتجات المختلفة التي تظهر العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية على حد سواء باستخدام عوامل التعديل ، مثل الملدنات والمواد المائلة والمثبتات [98]. نجحت تركيبات PVC في مواد مثل المطاط والمعادن والخشب والجلود والمنسوجات والدهانات التقليدية والطلاء والسيراميك والزجاج في أمريكا الشمالية ، يستخدم PVC بشكل أساسي للأنابيب في أوروبا وآسيا ، الأكثر استخدامًا للأنابيب وإطارات النوافذ. بدأ المهندسون في اليابان في استخدام المزيد من نوافذ PVC ، ويرجع ذلك جزئيًا إلى خصائص العزل الفائقة الخاصة به لتقليل تكاليف التدفئة والتبريد. يتزايد الطلب على استخدام PVC بشدة في الصين على مواد البناء وكذلك السلع الاستهلاكية. يستخدم PVC المرن للفيلم والصفائح ، عزل الأسلاك والكابلات ، أغشية الأرضيات ، منتجات الجلود الاصطناعية ، الطلاء والعديد من السلع الاستهلاكية الأخرى.

3-3-1 تحلل بولي (كلوريد الفانيل) (Hydrolyzed poly (vinyl chloride))

هناك اهتمام كبير في الوقت الحاضر بالتحلل الضوئي للأنظمة البوليمرية. والسبب الرئيسي لهذا الاهتمام هو أن المواد الجزيئية لها تطبيقات تجارية واسعة بشكل تدريجي حيث تعتبر المتانة الخارجية اعتبارًا مهمًا. في هذا السياق ، سوف تنهار جميع البوليمرات العضوية التجارية في الهواء عندما تتعرض لأشعة الشمس ، على الرغم من وجود مجموعة واسعة جدًا من المواد المؤكسدة. عادة ما يكون امتصاص أطوال موجات الأشعة فوق البنفسجية (UV) التي تؤدي إلى تفاعلات تكسير الروابط وفقدان ما يصاحب الخواص الفيزيائية المفيدة و تغير اللون [99]. توفر ضوء الأشعة فوق البنفسجية ، و وجود الأكسجين والرطوبة ، يخضع الـ PVC لعملية إزالة سريعة الكلور وإزالة بيروكسيد مع تكوي polyene كما مبين في المخطط (12-1) يؤدي التدهور أيضًا إلى حدوث تغيير حاد في الخواص الميكانيكية للبوليمر ، والذي يصاحبه انخفاض أو زيادة في متوسط وزنه الجزيئي نتيجة إما انشقاق السلسلة أو تشابك جزيئات البوليمر ، على التوالي [100].



مخطط (12-1) تحلل بولي (كلوريد الفانيل)

Types of degradation of polymers

4-1 أنواع تحلل البوليمرات

عادة ما يبدأ تدهور البوليمرات من السطح الخارجي ويتغلغل تدريجياً في الجزء الأكبر من المادة يمكن أن يحدث تدهور البوليمرات بسبب الحرارة (التدهور الحراري)، الضوء (التحلل الضوئي)، الإشعاعات المؤينة (التدهور اللاسلكي)، الحركة الميكانيكية، أو عن طريق الفطريات، البكتيريا، الخمائر، الطحالب، وإنزيماتها (التحلل الحيوي). إن التأثيرات الضارة على البوليمرات بشكل عام قد نسبت إلى مجموعة معقدة من العمليات، والتي يكون فيها العمل المشترك للضوء فوق البنفسجي والأوكسجين. يشار إلى العملية الشاملة التي بدأها الضوء في وجود الأوكسجين عمومًا باسم التحلل الضوئي المؤكسد أو التأكسد الضوئي [101]. هناك العديد من الطرق المختلفة لتدهور البوليمر.

Degradation Photic

1-4-1 التحلل الضوئي

التحلل الضوئي هو تدهور جزئي قابل للتحلل بواسطة امتصاص الفوتون. على وجه الخصوص تلك الأطوال الموجية الموجودة في ضوء الشمس، مثل الأشعة تحت الحمراء، والأشعة فوق البنفسجية، والضوء المرئي. لذلك، يمكن أن تؤدي أشكال أخرى من الإشعاع الكهرومغناطيسي إلى التحلل الضوئي. يتضمن التحلل الضوئي التفكك الضوئي، وهو فصل الجزيئات إلى أجزاء أصغر بواسطة الفوتونات. كما أنه ينطوي على تغيير الشكل الجزيئي لجعله يتغير بشكل لا رجعة فيه، مثل تغيير طبيعة البروتينات، وإضافة ذرات أو جزيئات أخرى [102]. يتضمن تحلل البوليمر الخفيف بالضوء أو التحلل الضوئي التغيرات الفيزيائية والكيميائية التي تحدث بسبب تشعيع البوليمرات بالأشعة فوق البنفسجية أو الضوء المرئي. لكي تكون فعالة، يجب امتصاص الضوء بواسطة المادة البوليمرية. وبالتالي، فإن وجود مجموعات chromophoric (حاملات اللون) في الجزيئات الكبيرة هو شرط أساسي لبدء أي تفاعل كيميائي ضوئي يمكن أن يحدث التحلل الضوئي في غياب الأوكسجين (تكسير السلسلة أو الربط المتقاطع) ووجود تحلل الأوكسجين (التأكسد الضوئي). تحدث عملية التحلل التأكسدي بواسطة الأشعة فوق البنفسجية والمواد الحفازة الأخرى، ويمكن تسريعها أيضًا في درجات حرارة مرتفعة [103].

The aim of the research

5-1 الهدف من البحث

المعقدات التناسقية بصورة عامة تمتلك العديد من التطبيقات والاستخدامات الصناعية والطبية والصيدلانية وخصوصا معقدات النحاس الثنائية والنيكل الثنائية والحديد الثنائي والكوبلت الثلاثي الحاوية في تركيبها على حلقات 4,3,1-ثايدايازول حيث استخدمت في العديد من التطبيقات المذكورة أعلاه منها المواد التي تمتلك فعالية التثبيت الضوئي.

في ضوء الحقائق المذكورة في أعلاه فان هدف مشروع البحث هو:

- (1) تحضير خمسة مركبات 4,3,1-ثايدايازول.
- (2) ليكاندات جديدة مشتقة من المركب 4,3,1-ثايدايازول.
- (3) تحضير معقدات جديدة لأملاح ($\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) حاوية في تركيبها على ليكاندات جديدة لمشتقات 4,3,1-ثايدايازول.
- (4) تشخيص كل من الليكاندات الجديدة والمعقدات الجديدة بواسطة طرائق فيزيائية وكيميائية مثل (التوصيلية، الحساسية المغناطيسية، IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، Mass ، (UV-Vis) .
- (5) دراسة فعالية الثبات الضوئي للمعقدات التي سوف يتم تحضيرها بعد مزجها بنسب ثابتة مع بوليمر كلوريد الفانيل وتعريضها لفترات زمنية محسوبة للأشعة فوق البنفسجية .
- (6) دراسة التغيرات الحاصلة في تركيب البوليمر والمعقد باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء.