

استخدام الكواشف العضو فلزية و الاريل هيدرازنو نتريل فى تخليق  
المركبات الاروماتية والحلقية الغير متجانسة

رسالة

مقدمة إلى كلية العلوم – جامعة الفيوم  
للحصول على درجة دكتوراه الفلسفة في العلوم في الكيمياء العضوية

مقدمة من

حماده محمد محمد إبراهيم

بكالوريوس علوم الكيمياء 1997 (مع مرتبة الشرف)

كلية العلوم – جامعة القاهرة

ماجستير علوم الكيمياء 2004

جامعة القاهرة – فرع الفيوم

جامعة الفيوم

كلية العلوم – قسم الكيمياء

**2007**

جامعة الفيوم

كلية العلوم – قسم الكيمياء

عنوان الرسالة:

استخدام الكواشف العضو فلزية و الاريل هيدرازو نتريل فى تخليق  
المركبات الاروماتية والحلقية الغير متجانسة

حماده محمد محمد إبراهيم اسم الطالب:

المشرفون:

م	الاسم	الوظيفة	التوقيع
1	ا. د / محمد حلمى النجدى	أستاذ الكيمياء العضوية، قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة القاهرة	
2	ا.د / عبد المنعم عبد السلام مخلوف	أستاذ الكيمياء العضوية، قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة الفيوم	
3	د/ رمضان معوض عبد المطلب	مدرس الكيمياء العضوية – كلية العلوم ، جامعة الفيوم	

رئيس قسم الكيمياء

أ.د./عادل زكى نصر

## الملخص العربي

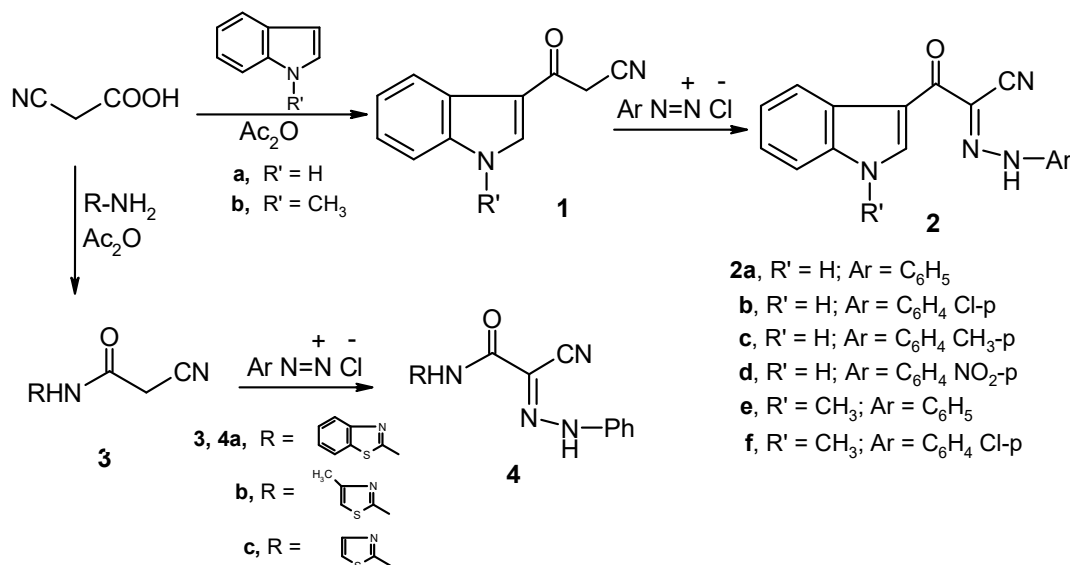
جهود كثيرة وجهت لتطوير طرق جديدة لتخليق مركبات 2-أريل هيدرازونونتريل, أمينو بيرازول و أمينو- 1,2,3- ترايازول و ذلك لأستخدامهم كمواد بادئه لتخليق الأزولات المتكاثفة ذات النشاط البيولوجي و لقد ذكرنا هنا في هذه الرسالة محاولات أستخدام 2-أريل هيدرازونونتريل و مشتقاتها كمواد بادئه لتخليق مشتقات 4-أمينو بيرازول كربوكسلك أسيد و 4-أرويل-1,2,3-ترايازول و كذلك تحويلهم الي مركبات السينولين.

في فصل 2 ناقش الطالب نتائج عمله البحثي الذي قسم الي أربعة أجزاء .

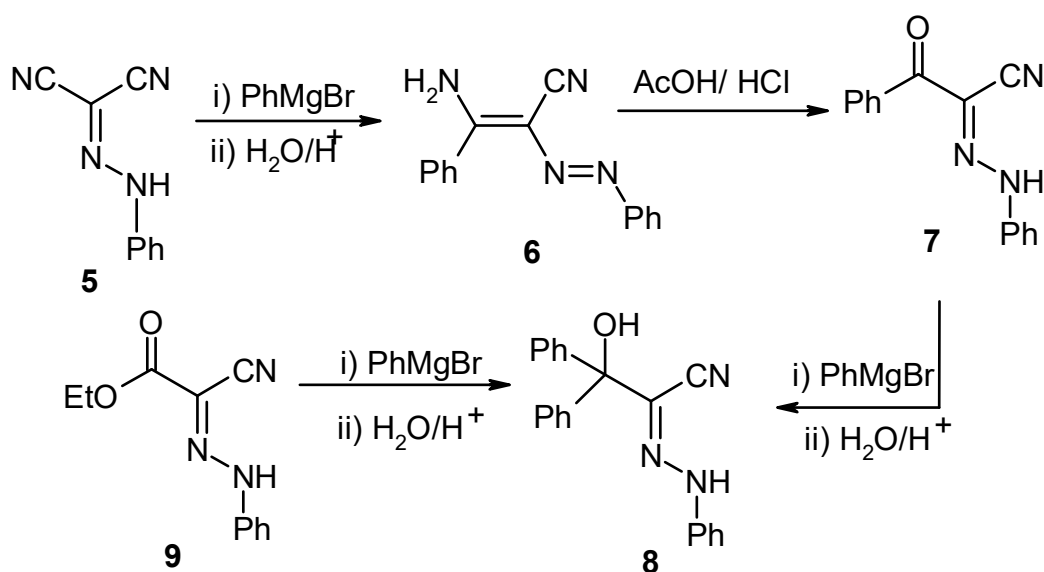
### الجزء الأول :

#### دراسات بأستخدام الأريل هيدرازونونتريل: طرق جديدة لتخليق 2-أريل هيدرازونونتريل

في هذا الجزء تم تطوير طريقتين جديدتين لتخليق مركبات الأريل هيدرازونونتريل. (1) تم تطبيق الطريقة الجديدة لتخليق 3-سيانو استيل أندول 1 وأستخدامها لتخليق مركبات الأريل هيدرازونونتريل 2 و بأستخدام نفس الطريقة تم تصنيع مركبات 3 و بسهولة تم تحويلها الي الأريل هيدرازونونتريل المقابل 4.



(ب) استخدام كاشف جرينارد لتصنيع الهيدرازونات الغير متاحه:  
تفاعل 2-أريل هيدرازونومالونوتريل 5 مع زيادة من كاشف جرينارد في وجود داي ايثيل ايثر عند درجة حراره الغرفة أعطي 6 والذي تم تحويله الي 7 بالغليان في حمض الأسيتيك. أيضا يمكن تفاعل 7 مع كاشف جرينارد مره أخرى لكي يعطي 8 و الذي يمكن الحصول عليه أيضا من تفاعل 2-ميثيل هيدرازونو-2-سيانو أيثانوات 9 مع كاشف جرينارد.



## الجزء الثاني:

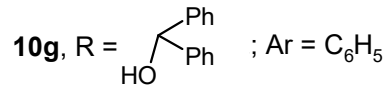
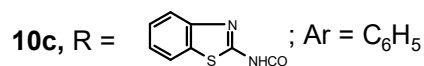
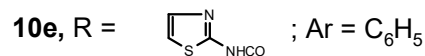
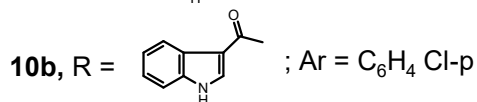
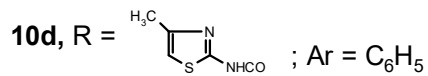
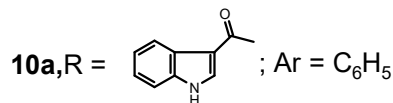
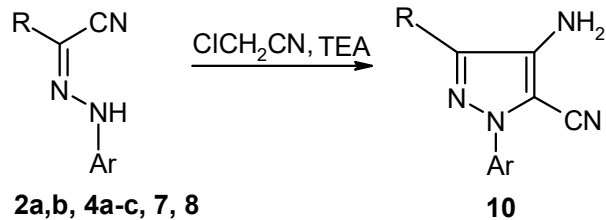
### دراسات مع 2-أريل هيدرازونو نتريل:

### طرق بسيطة و مبتكرة لتخليق 1-أريل بيرازول-4-أمين و 2-أريل-1,2,3-

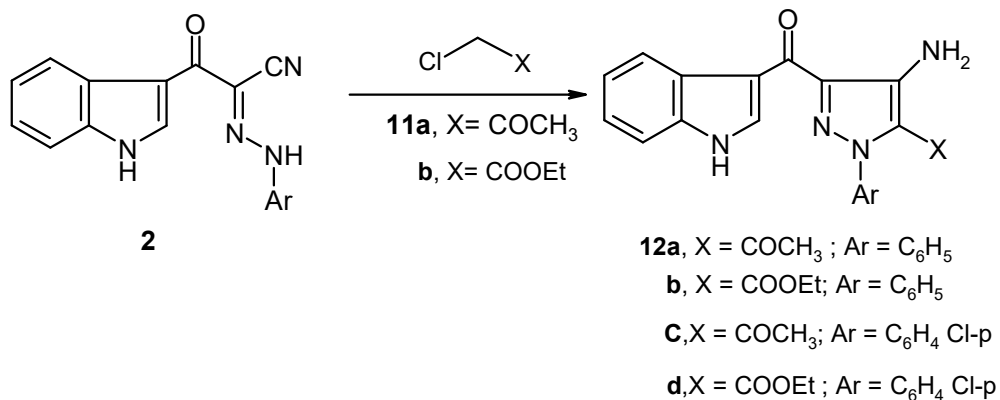
### ترايازول-5-أمين

#### (1) تخليق 1-أريل بيرازول-4-أمين

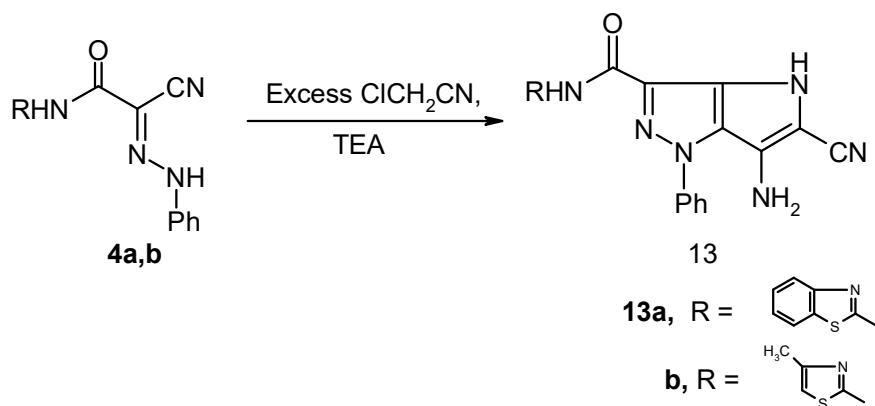
(أ) تتفاعل الهيدرازونونيتريلات 2a,b , 4a-c , 7 و 8 بسهولة مع كلورو أسيتونتريل في وجود تراي ايثيل أمين لكي يعطي 4-أمينو بيرازول المقابل 10a-g.



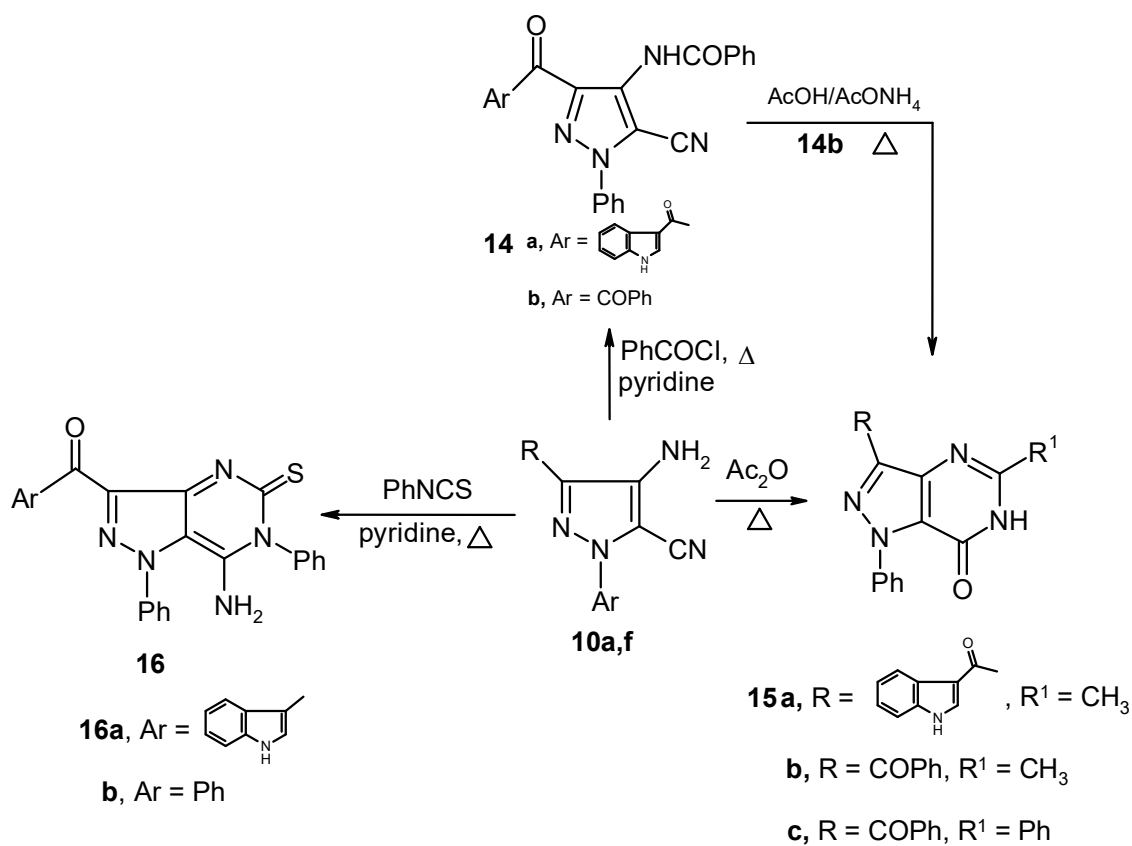
(ب) أيضا يتفاعل الأريل هيدرازون **2** مع كلوروأستون **11a** وأيثيل كلورو أسيتات **11b** لكي يعطي 4-أمينو بيرازول المقابله **12a-d**.



(ج) تتفاعل الأريل هيدرازون **4a,b** مع زيادة من كلوروأستونتريل لكي يعطي مشتقات بيرولو [3,2-c] بيرازول-3-كربوكساميد **13a,b**.

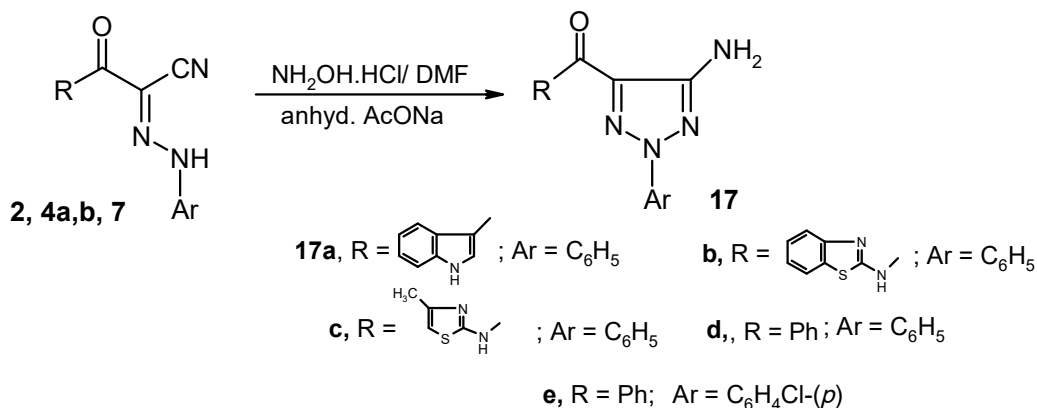


د) لقد تم استخدام 4-أمينو بيرازول-5-كربونتريل **10a,f** كمواد بادئه في تصنيع مشتقات بيرازولو[4,3-d]بيريميدين و ذلك بتفاعله مع أسيتيك أنهيدريد و بنزويل كلوريد و فينيل أيزوثيوسيانات.

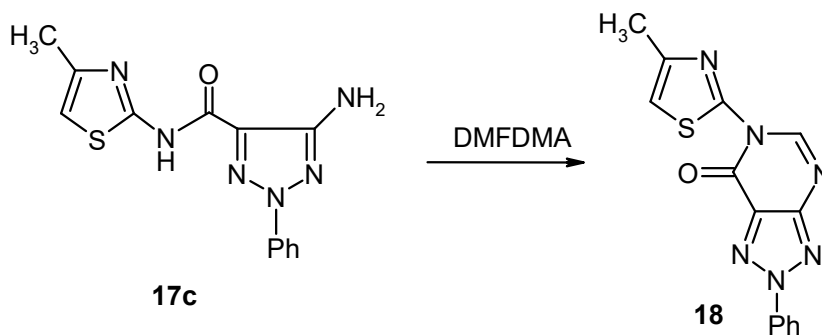


## (2) تخليق 2-أريل-3,2,1-ترايازول-5-أمين:

تتفاعل الهيدرازونونيتريلات 2 ، 4a,b و 7 مع هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد في داي ميثيل فورماميد جافه و في وجود أسيتات الصوديوم الجافة لتنتج مشتقات 2-أريل-3,2,1-ترايازول-5-أمين المقابلة 17a-e.



لقد تم تفاعل امينو ترايزول 17c مع DMFDMA لكي يعطى مشتقات ترايزولو [4,5-d]بيريميدين 18 .

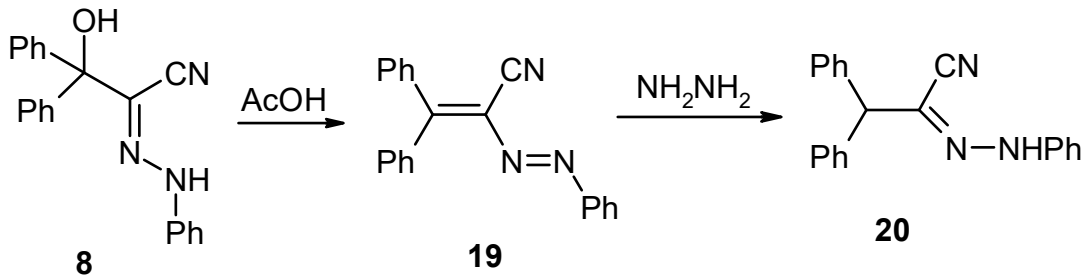




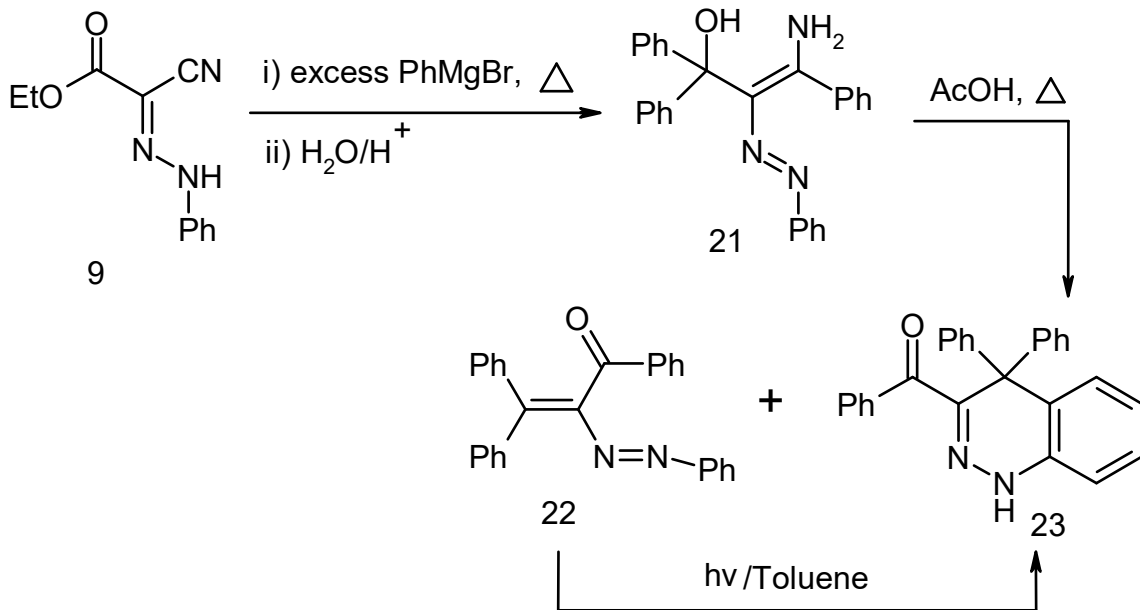
## الجزء الثالث:

### تخليق-أريل هيدرازونو-3- فينيل سينامو نتريل

(أ) لقد تم استخدام الأريل هيدرازون 8 في تخليق مشتقات الأزيداتين 19 وذلك بغليانها في حمض الأسيتيك. ولقد تم اختزال الأزيداتين 19 باستخدام الهيدرازين هيدرات لكي يعطى 20.

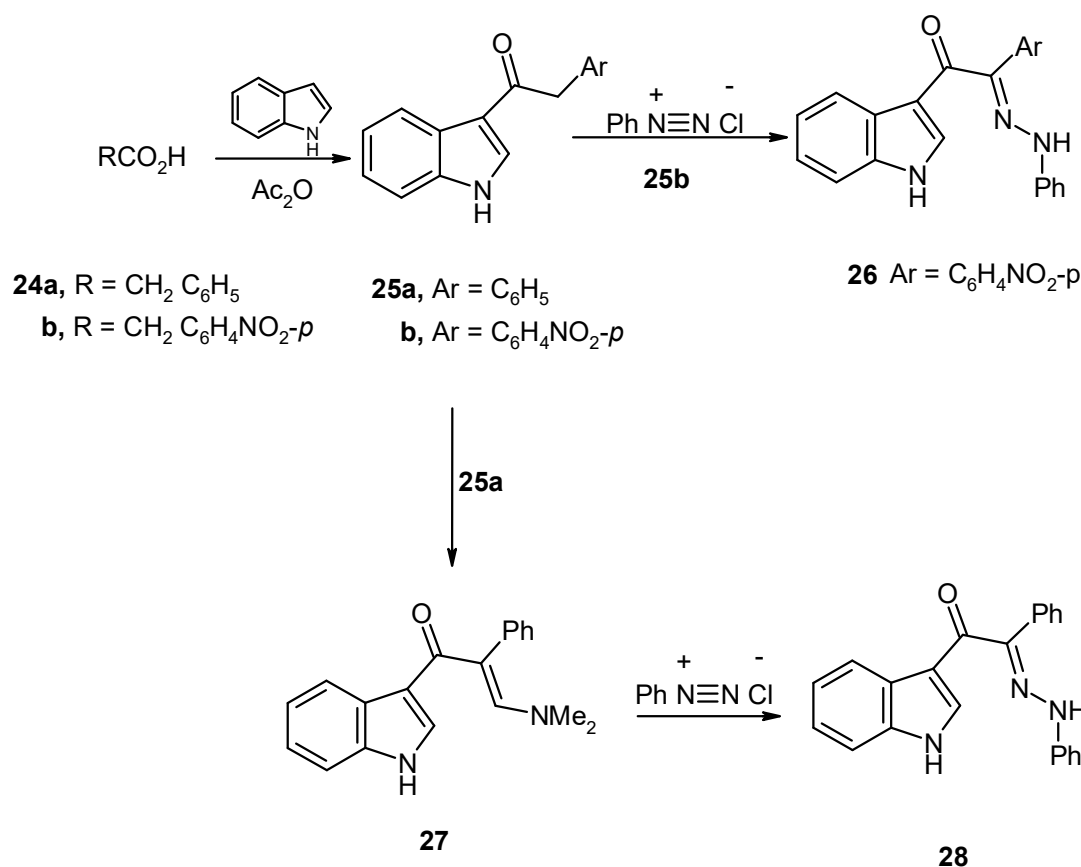


(ب) لقد تم أيضا تفاعل الأريل هيدرازون 9 مع كاشف جرينارد في وجود داي إيثيل إيثر لكي يعطي الأريل هيدرازون 21 والذي تم تحويله إلى الأزيداتين 22 والسينولين 23 ذلك بالغليان في حمض الأسيتيك. ولقد تم تحويل الأزيداتين 22 إلى السينولين 23 من خلال تفاعل ضوئي.

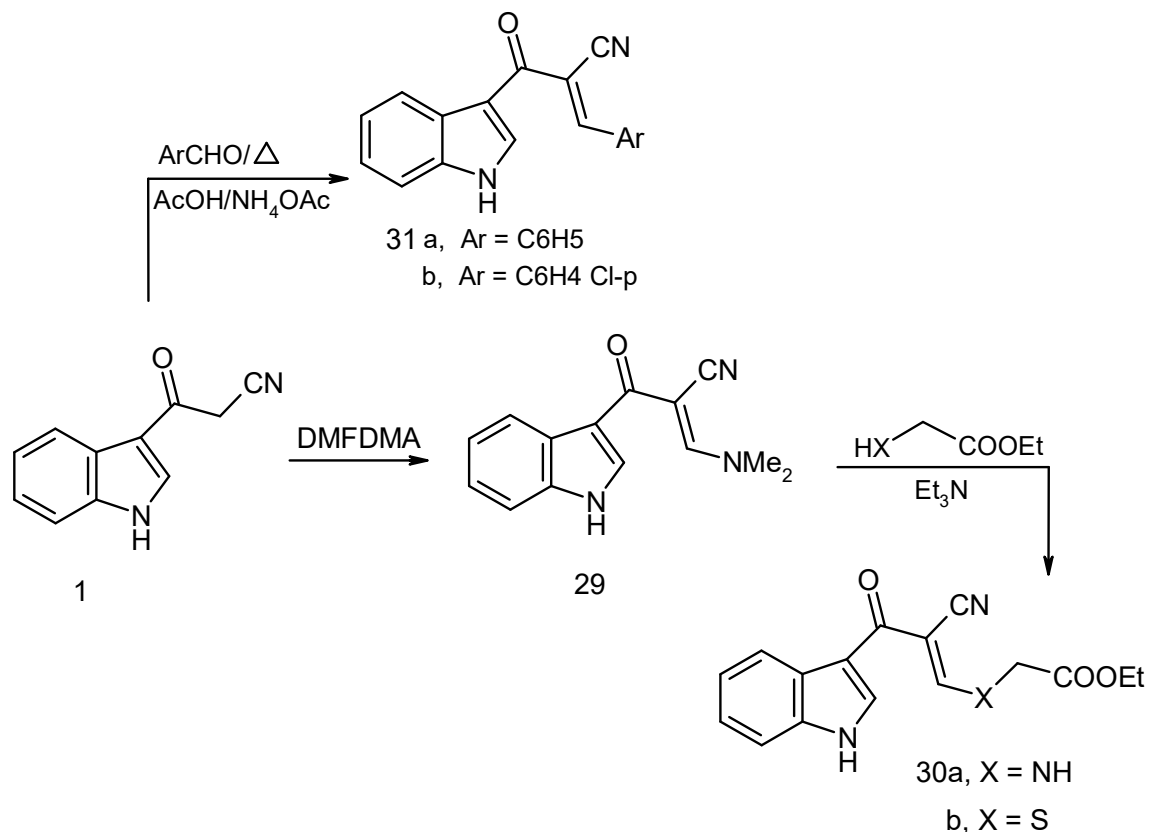


طرق جديدة لمشتقات 3-أندول ذات المجموعة الفعالة و بيرازولو[1,5-a]بيريميدين-3-كربوكساميد

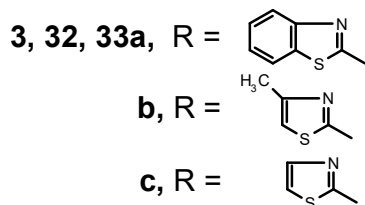
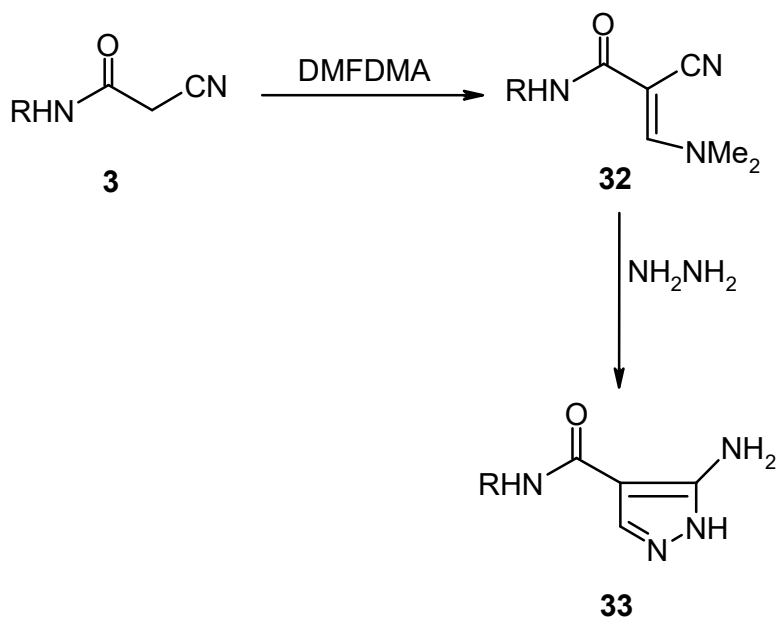
(ا) لقد تم تفاعل الأندول مع عدد من الأحماض مثل فينيل أسيتك و بارا نيترو فينيل أسيتك أسيد **24a,b** في وجود أسيتك أنهيدريد لكي يعطي مشتقات 3-أسيل أندول **25a,b**. وقد تم ازواج **25b** مباشرة مع فينيل ديازونيوم كلوريد لكي نعطي الهيدرازون المقابل **26**. ولكن الهيدرازون **28** يمكن تخليقة عن طريق تحويل الأسيل أندول **25a** الي الأينامين **27** وبعد ذلك أزواجه مع ملح الديازونيوم لكي يعطي الهيدرازون المقابل **28**.



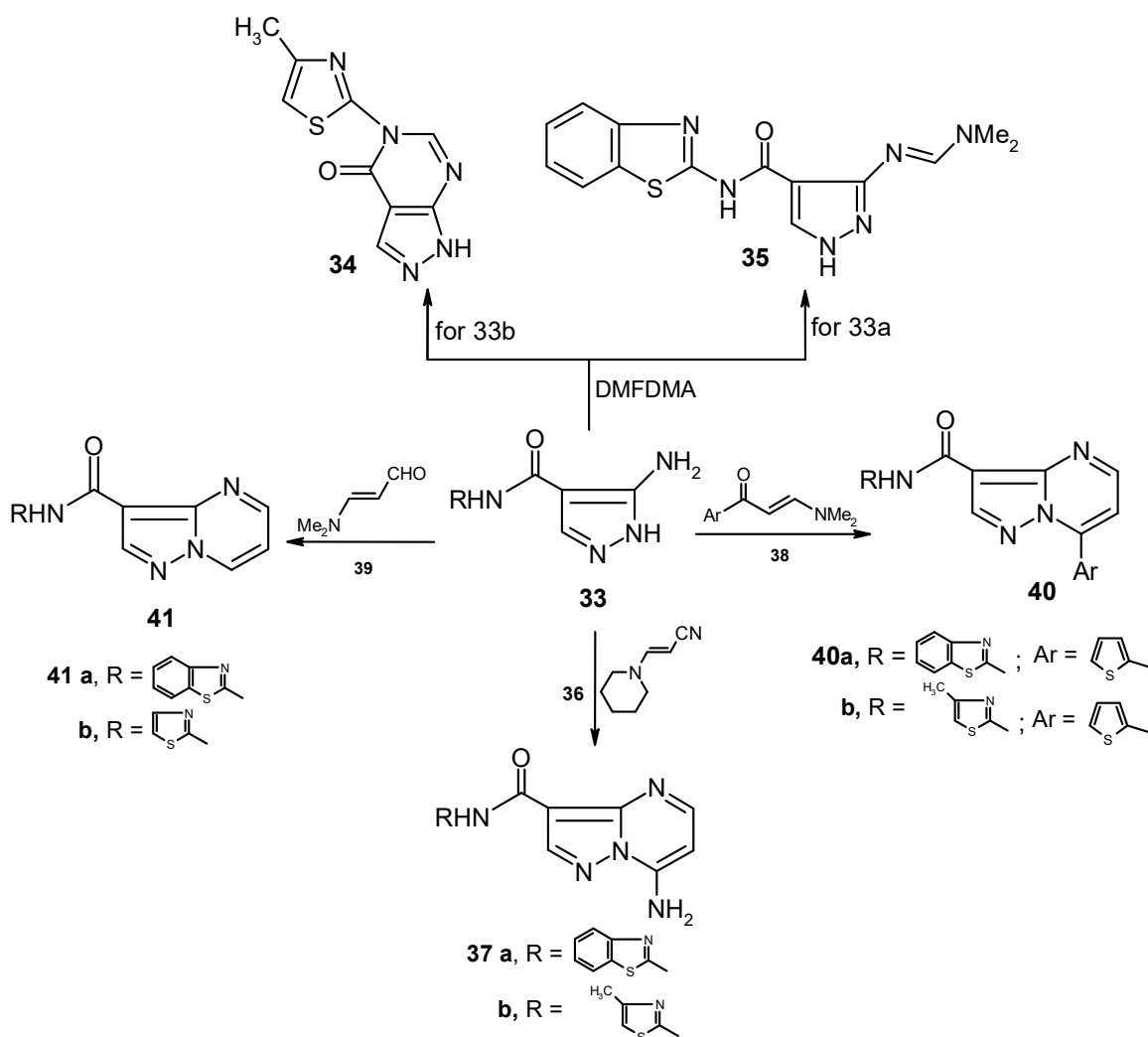
(ب) أيضا تم تكاثف 3-سيانوأسيتيل أندول 1 مع DMFDMA لكي يعطي الأينامين المقابل 29 و الذي تفاعل بدوره مع أيثيل ثيوجليكولات و أيثيل جليسينات في وجود أيثانول و بوتاسيوم كربونات لكي يعطي 30. وايضا لقد تم تكاثف سيانو أسيتيل أندول 1 مع الألدهيدات الأروماتية لكي يعطي الأريليدين المقابل 31.



(ج) لقد تم تكاثف أميدات السيانو 3a-c مع DMADMF لكي تعطي الأينامينات المقابلة 32a-c و التي بدورها تم تفاعلها مع الهيدرازين هيدرات لتنتج 5-أمينو بيرازول 33a-c.



(د) لقد تم تفاعل مركبات **33a** و **33b** مع DMADMF لكي تعطي بيرازول [4,3-*d*] لكي يعطي بيريميدين **34** والايينامين **35** علي التوالي. و أيضا تم تفاعل **33a,b** مع الايينامين **36** لكي يعطي 7-أمينو بيرازولو [1,5-*a*] بيريميدين **37**. مركبات **37** أيضا تم تفاعلها مع الأينامين **38** و الأينامينال **39** لكي تعطي مركبات بيرازولو [1,5-*a*] بيريميدين كربوكساميد **41** و **42** علي التوالي.



- جرى إثبات بنية المركبات التي تم تحضيرها، على أساس طيف الأشعة تحت الحمراء ، طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون، طيف الكتلة وكذا التحليل الدقي للعناصر، كما تم إقتراح ميكانيكات التفاعل المحتملة لتوضيح التفاعلات وكيفية تكون النواتج.
- يحتوى الفصل الثانى على تفاصيل التجارب العملية التى أجراها الطالب وكذا الثوابت الفيزيائية والخصائص الطيفية للمركبات التى تم تحضيرها.
- وقد ضمنت المراجع المتصلة بموضوع الدراسة فى نهاية الرسالة فى الفصل الثالث.