



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة كربلاء/كلية العلوم  
قسم الكيمياء

تحضير بعض مشتقات الماينيميد الجديدة و بوليمرات حاوية على حلقات  
الترايزول و الثايدايازول

رسالة مقدمة إلى  
مجلس كلية العلوم-جامعة كربلاء  
كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء

من قبل  
فاطمة صاحب عبد  
بكالوريوس علوم كيمياء (2009) جامعة كربلاء

بإشراف

أ.د. احمد شهاب حمد



# الأهداء

إلى من أمدني بالقوة و العزم ... أبي

إلى من هي ملاكي و صبري ..... أمي

إلى من هم سندي و استمراري ..... إخوتي و أخواتي

إلى كل من دعاني من كل قلبه أهدي هذا الجهد

المتواضع

فاطمة

## شكر وتقدير

الحمد لله الذي لا اله الا هو رب السموات و الأرض الذي انعم علينا بنعمة العلم و الدين و الصلاة و السلام على سيدنا محمد (صلى الله عليه وسلم) خاتم الأنبياء و المرسلين الى يوم الدين و على آله الطيبين الطاهرين .

وانا اخط السطور الأواخر في رسالتي هذه بحمد الله تعالى ارى لزاماً علي أن اقف فاسوق معاني الثناء بحق من أسدى و أحسن لي صنيعاً اذ أقدم عظيم تقديري و جزيل شكري لأستاذي الفاضل الأستاذ الدكتور **احمد شهاب حمد** لاقتراحه موضوع البحث و متابعتة و توجيهاته طيلة مدة البحث و التي كانت لها عظيم الأثر في إخراج هذه الرسالة بهذا الشكل فجزاه الله عني خيراً.

وأوجه بأصدق كلمات الشكر و العرفان إلى عمادتي كلية العلوم و كلية الصيدلة و رئاسة قسم الكيمياء وجميع منتسبي القسم من الفنيين و الإداريين لدعمهم المتواصل لي طيلة مدة البحث.

و لا يفوتني ان اقدم شكري و عظيم امتناني للدكتورة **ابتسام خليفة**-كلية التربية-ابن الهيثم-جامعة بغداد و الدكتورة **حميدة عيدان** رئيس قسم الكيمياء-كلية التربية-جامعة كربلاء على مساعدهما الكبيرة في انجاز هذا البحث.

و اقدم اسمى آيات الحب و التقدير الى الأخ العزيز **احمد محمد علي** رفيقي في رحلة الدراسة لما ابداه لي من دعم متواصل فله جزيل الشكر و الأمتنان.

و اقدم جزيل شكري للدكتور الفاضل **قاسم حسن كاظم** - رئيس قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة بابل و الدكتور **عبدالباري مهدي** - رئيس فرع الكيمياء الصيدلانية على مساندتهما لي و تذليل صعوبات هذه الدراسة.

و اقدم خالص تقديري و امتناني الى الاخـت الفاضلة **انعام جودة** و رواء **شامر** و جميع زملائي طلاب الدراسات العليا و ايضا " مسؤول المخزن الأستاذ الفاضل **حسين مبارك** لما بدوه من مساعدة اثناء البحث.

و اخيرا تحية شكرا واعتزاز لكل من مد لي يد العون ووقف بجاني لاتمام هذه الرسالة ولاسيما عائلتي الكريمة , اساتذتي , اقاربي و زملائي فجزاهم الله عني خيراً.

فاطمة

## المختصرات

NO.	Abbreviation	Name
1	(Ac) <sub>2</sub> O	Acetic Anhydride
2	Asy	Asymmetrical
3	AcONa	Sodium Acetate
4	ben	Bending
5	dd	doubl doublet
6	DMF	N,N-Dimethylformamide
7	DMSO	Dimethyl sulfoxide
8	FT-IR	Fourier Transform Infrared
9	<sup>1</sup> H NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
10	Ins	Insoluble
11	MW	Micro waves
12	OOP	Out of Plan
13	PPA	Poly Phosphoric Acid
14	Psh	Partial soluble in hot solvent
15	P.T	Proton Transfer
16	s	singlet
17	S	Soluble
18	Sh	Soluble in hot solvent
19	Str.	Stretching
20	Sy.	Symmetrical
21	t	triplet
22	THF	Tetrahydrofuran
23	TLC	Thin Layer Chromatography
24	UV	Ultra Violet

## المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
<b>25 – 1</b>	<b>الفصل الاول / المقدمة و استعراض المراجع</b>	<b>1</b>
1	الحلقات الخماسية غير المتجانسة	1 – 1
1	مركبات 4,3,1 – ثايديازول	2 – 1
2	طرائق تحضير مشتقات الأمينو – ثايديازول	3 – 1
2	الطريقة المباشرة	1 – 3 – 1
4	الطريقة غير المباشرة	2 – 3 – 1
9	التطبيقات الصناعية لمشتقات الأمينو – ثايديازول	4 – 1
11	حوامض الأميك	5 – 1
11	تحضير حوامض الأميك	6 – 1
14	مركبات المالنيميد و طرائق تحضيرها	7 – 1
20	مركبات الترايزول	8 – 1
21	تحضير الترايزولات	9 – 1
25	هدف الدراسة	10 – 1
<b>40 – 26</b>	<b>الفصل الثاني / الجزء العملي</b>	<b>2</b>
26	الاجهزة المستعملة	1 – 2
27	المواد الكيميائية	2 – 2
28	طرق التحضير	3 – 2
28	تحضير هيدرازيدات الحوامض الكربوكسيلية	1 – 3 – 2
28	تحضير الأمينات	2 – 3 – 2
28	تحضير 2 – أمينو – 4,3,1 – ثايديازول	1 – 2 – 3 – 2
29	تحضير 2 – أمينو – 4,3,1 – اوكساديازول	2 – 2 – 3 – 2
29	تحضير 5 – [بارا – أمينو فينيل] – 4,3,1 – ثايديازول – 2 – ثايول	3 – 2 – 3 – 2

29	تحضير 2-أمينو-5-[بارا-أمينو فنيل]-4,3,1-ثايديازول	4-2-3-2
30	تحضير 1-(2)-(4-أمينو فنيل)-4-اوكسو ثايازوليدين-3-يل(ثايبورييا	5-2-3-2
30	تحضير مشتقات حوامض الماليميك	3-3-2
31	تحضير مشتقات المالينمايد	4-3-2
31	تحضير مشتقات بس [2-ثايلول-4,3,1-ثايديازول-5-يل]	5-3-2
31	تحضير بوليمرات الثايديازول باستخدام كلوريد الثاينيل	6-3-2
32	تحضير بوليمرات الثايديازول باستخدام البروم	7-3-2
32	تحضير مشتقات بس [1-أمينو-2-ثايلول-4,3,1-ترايزول-5-يل]	8-3-2
33	تحضير بوليمرات ترايزول مع الحوامض ثنائية الكربوكسيل	9-3-2
33	تحضير مشتقات ترايزول مع بارا ميثوكسي حامض السيناميك	10-3-2
<b>69 - 41</b>	<b>الفصل الثالث / النتائج و المناقشة</b>	<b>3</b>
41	طرق التحضير	1-3
41	تحضير استرات الحوامض الكربوكسيلية (استرة)	1-1-3
41	تحضير هيدرازيدات الحوامض الكربوكسيلية	2-1-3
43	تحضير مشتقات الامين	3-1-3
43	تحضير مشتق 2 - أمينو - 4,3,1 - ثايديازول	1-3-1-3
45	تحضير مشتق 2 - أمينو - 4,3,1 - اوكساديازول	2-3-1-3
46	تحضير مشتق 5-بارا أمينو فنيل-4,3,1-ثايديازول-2-ثايلول	3-3-1-3
47	تحضير مشتق 2-أمينو-5-[بارا-أمينو فنيل]-4,3,1-ثايديازول	4-3-1-3
48	تحضير المشتق 1-(2)-(4-أمينو فنيل)-4-اوكسو ثايازوليدين-3-يل(ثايبورييا	5-3-1-3
50	تحضير مشتقات حامض الماليميك	4-1-3
53	تحضير مشتقات المالينمايد	5-1-3
56	تحضير مشتقات بس-4,3,1-ثايديازول-5,5'-ثنائي ثايلول	6-1-3
57	تحضير بوليمرات بس-4,3,1-ثايديازول-5,5'-سلفايد	7-1-3

58	تحضير بوليمرات بس (1,3,4-ثايدايازول-5,5'-ثنائي الكيريتيد)	8 - 1 - 3
61	تحضير مشتقات ثنائي [1-أمينو-2-ثايول-4,3,1-ترايزول-5-يل]	9 - 1 - 3
63	تحضير بوليمرات الترايزول المندمجة مع حلقة الثايدايازول	10 - 1 - 3
66	تحضير مشتقات تحتوي حلقات الترايزول المندمجة مع الثايدايازول باستخدام الباراميثوكسي حامض السيناميك	11 - 1 - 3
68	نتائج قياسات C.H.N.S.O لبعض المشتقات المحضرة	2 - 3

### فهرس الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
34	الصفات الفيزيائية لمشتقات الهيدرازيدات [5-1]	1
34	الصفات الفيزيائية لمشتقات الأمين [6-10]	2
35	الصفات الفيزيائية لمشتقات حامض المالياميك الاليفاتية [11-14]	3
35	الصفات الفيزيائية لمشتقات حامض المالياميك الحاوية على حلقات غير متجانسة [15-20]	4
36	الصفات الفيزيائية لمشتقات المالثيميد الاليفاتية [21-24]	5
36	الصفات الفيزيائية لمشتقات المالثيميد الحاوية على حلقات غير متجانسة [25-30]	6
37	الصفات الفيزيائية لمشتقات بس -1,3,4-ثايدايازول [31-32]	7

37	الصفات الفيزيائية لبوليمرات البس-4,3,1- ثايدايازول-5',5- سلفايد [34-33]	8
37	الصفات الفيزيائية لبوليمرات البس (4,3,1- ثايدايازول-5',5-ثنائي الكبريتيد) [36-35]	9
38	الصفات الفيزيائية لمشتقات 4,3,1- ترايزول الثنائية [40-37]	10
38	الصفات الفيزيائية للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض الاوكزاليك [44-41]	11
39	الصفات الفيزيائية للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض المالونيك [48-45]	12
39	الصفات الفيزيائية للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض الكلوتاريك [52-49]	13
40	الصفات الفيزيائية للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض الادبيك [56-53]	14
40	الصفات الفيزيائية لمشتقات المتكونة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع كلوريد حامض الباراميثوكسي سيناميك [60-57]	15
66	نتائج التحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S.O. لبعض المشتقات [60,39,31,28,24,16,8]	16
67	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لمشتقات الهيدرازيدات [4-1]	17
68	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لمشتقات الامين [10-5]	18
69	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لمشتقات حامض المالياميك الاليفاتية [14-11]	19
70	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لمشتقات حامض المالياميك الحاوية على حلقة غير متجانسة [20-15]	20
71	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لمشتقات الماليناميد الاليفاتية [24-20]	21
72	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لمشتقات الماليناميد الحاوية على حلقة غير متجانسة [30-25]	22
73	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لمشتقات 4,3,1- ثايدايازول الثنائية [32-31]	23
74	نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء ( $cm^{-1}$ ) لبوليمرات بس-4,3,1- ثايدايازول-5',5- سلفايد [34-33]	24

75	نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء (cm <sup>-1</sup> ) لبوليمرات بس (4,3,1-ثايديازول-5,5'-ثنائي الكبريتيد) [36-35]	25
76	نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء (cm <sup>-1</sup> ) لمشتقات 4,3,1- ترايزول الثنائية [40-37]	26
77	نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء (cm <sup>-1</sup> ) للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض الاوكزاليك [44-41]	27
78	نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء (cm <sup>-1</sup> ) للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض المالونيك [48-45]	28
79	نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء (cm <sup>-1</sup> ) للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض الكلوتاريك [52-49]	29
80	نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء (cm <sup>-1</sup> ) للبوليمرات المشتقة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع ثنائي كلوريد حامض الاديبيك [56-53]	30
81	نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية (nm) و الاشعة تحت الحمراء (cm <sup>-1</sup> ) لمشتقات المتكونة من 1-أمينو-4,3,1- ترايزول الثنائية مع كلوريد حامض الباراميثوكسي سيناميك [60-57]	31
82	نتائج طيف الرنين النووي المغناطيسي (ppm) لبعض المشتقات	32

## فهرس الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
85	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [1]	1
85	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [4]	2
86	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [8]	3
86	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [10]	4
87	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [12]	5
87	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [14]	6
88	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [15]	7
88	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [18]	8
89	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [22]	9
89	طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [28]	10

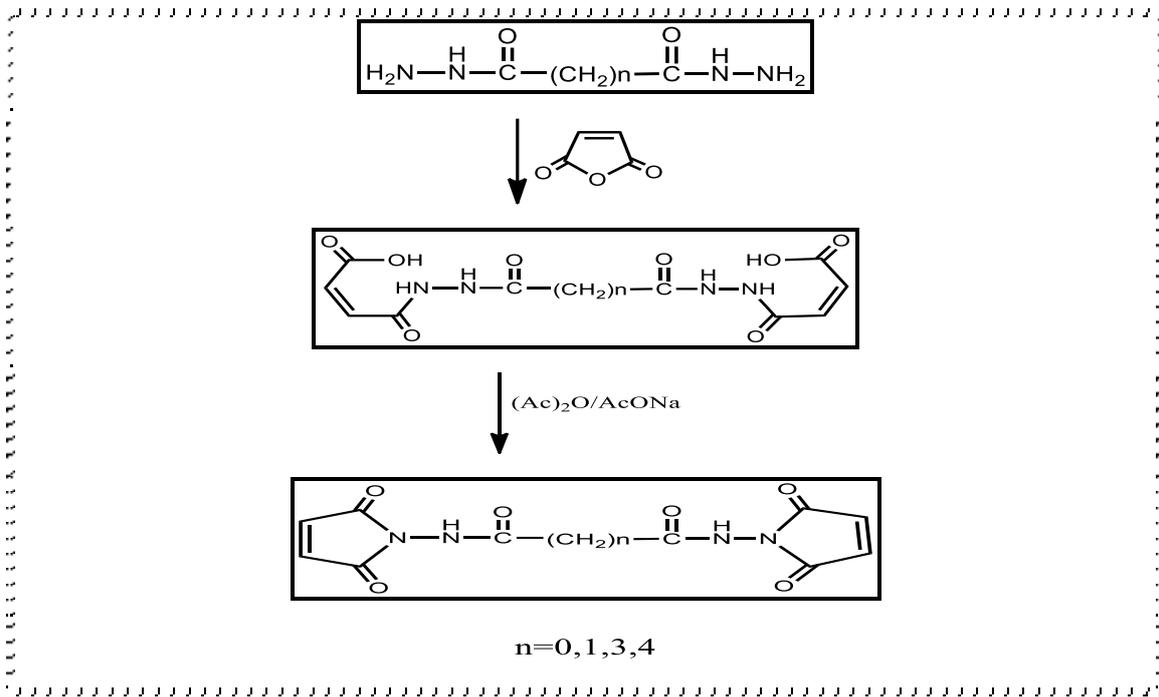
90	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [29]	11
90	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [32]	12
91	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [33]	13
91	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [36]	14
92	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [38]	15
92	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [39]	16
93	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [40]	17
93	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [46]	18
94	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [56]	19
94	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [57]	20
95	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [59]	21
95	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [10]	22
96	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [12]	23
96	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [28]	24
97	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [36]	25
97	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [37]	26
98	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [38]	27
98	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [42]	28
99	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [45]	29
99	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [49]	30
100	طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [57]	31

## الخلاصة

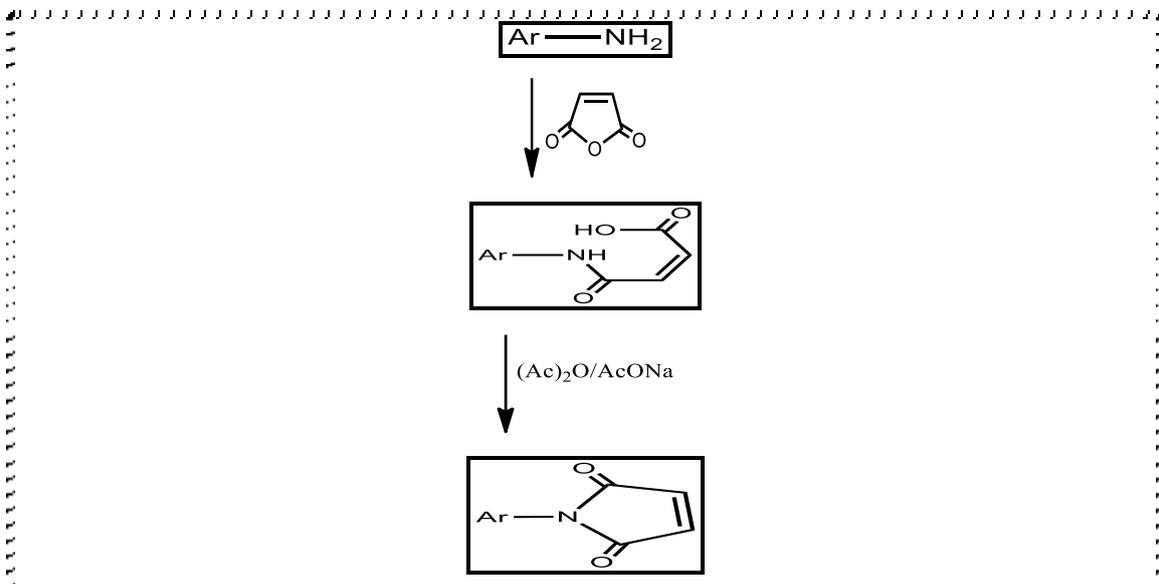
تتضمن الرسالة تحضيراً و تشخيصاً لمجموعة من المركبات و البوليمرات ضمن الخطوات الآتية:

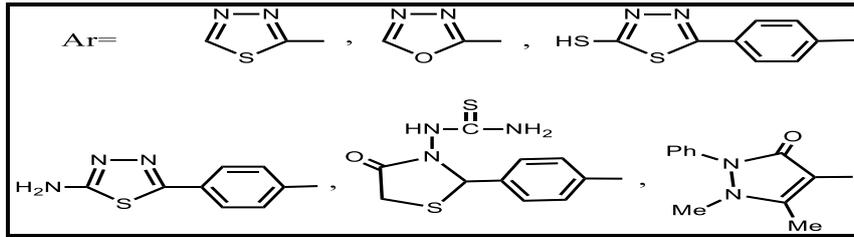
- 1- تحضير مجموعة من مشتقات الامينات الاحادية و الثنائية [10-1] و منها تحتوي على حلقات غير متجانسة مختلفة.
- 2- تفاعل مشتقات الامينات مع انهيدريد المالك في مذيبات مختلفة للحصول على مشتقات حوامض الأميك الاحادية و الثنائية المقابلة [20-11] .
- 3- ثم تحويل حوامض الأميك الى مشتقات المايليميد المقابلة وذلك باستعمال حامض الخليك اللامائي بوجود خلات الصوديوم [30-21] .
- 4- تحويل مشتقات الهيدرازيدات [2,1] الى ملح الزانثات المقابلة ثم تحويلها الى ثنائي 1,3,4- ثايدايازول -5- ثايول [32-31] ثم بلمرتها باستخدام كلوريد الثايونيل مرة و باستخدام البروم مرة اخرى للحصول على البوليمرات المقابلة [36-33] .
- 5- ثم تحويل مشتقات الزانثات المشتقة من الهيدرازيدات المقابلة [4-1] الى مركبات 1- أمينو -4,3,1- ترايزول -5- ثايول الثنائية و ذلك من خلال مفاعلها مع الزانثات الثنائي مع الهيدرازين [40-37] .
- 6- بلمرة مشتقات 1- أمينو -4,3,1- ترايزول -5- ثايول الثنائية [40-37] مع كلوريدات الحوامض الثنائية للحصول على بوليمرات تحتوي على حلقة الترايزول المندمجة مع حلقة الثايدايازول [56-41] .
- 7- تفاعل مشتقات 1- أمينو -4,3,1- ترايزول -5- ثايول الثنائية [40-37] مع باراميثوكسي حامض السيناميك للحصول على مشتقات تحتوي على حلقة الترايزول المندمجة مع حلقة الثايدايازول [60-57] .

ثم تشخيص هذه المركبات باستخدام اطياف الاشعة فوق البنفسجية UV و تحت الحمراء FT-IR و قسم منها باستخدام اطياف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H NMR}$  و تقنية التحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S.O. .  
و حسب المخططات الآتية :

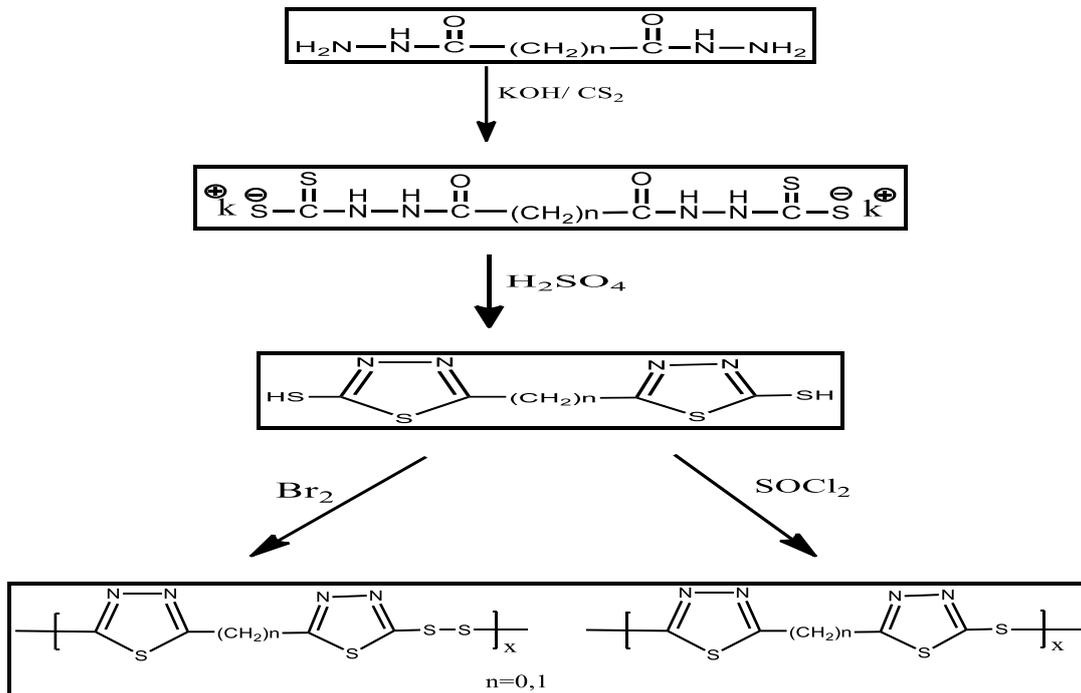


المخطط رقم (1) مراحل تكوين المايثاميدات البارافينية .

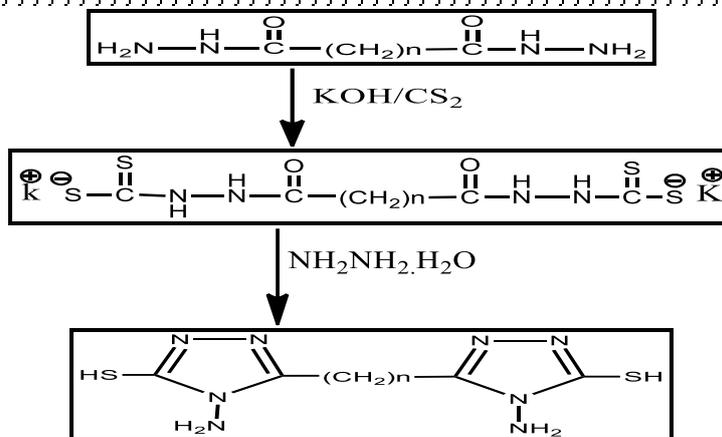


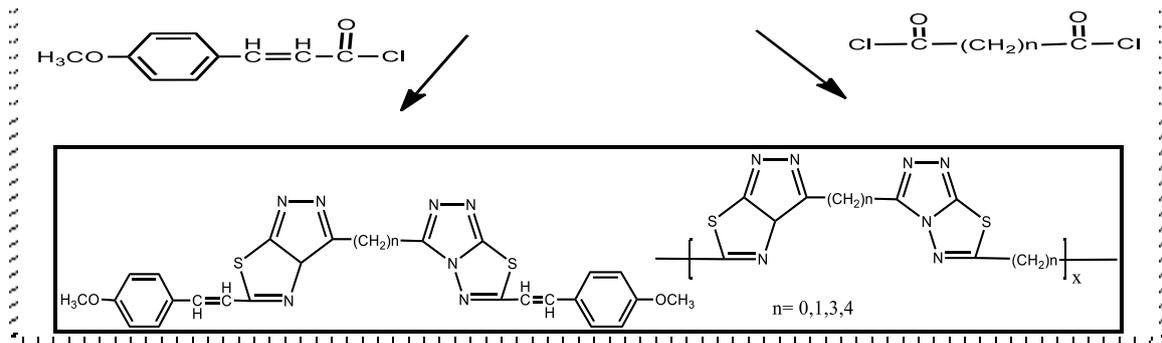


المخطط رقم (2) مراحل تكوين المالبثمايدات الحاوية على حلقة غير متجانسة.



المخطط رقم (3) مراحل تكوين بوليمرات السلفايد و الداى سلفايد.

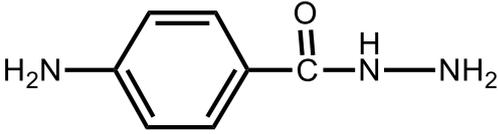
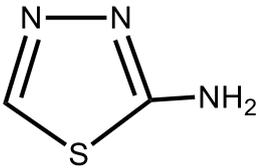
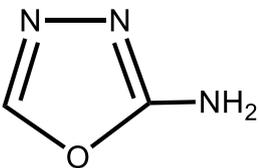
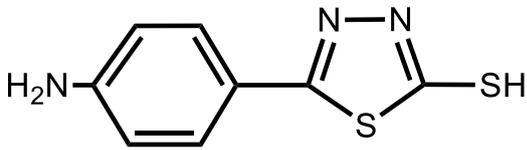
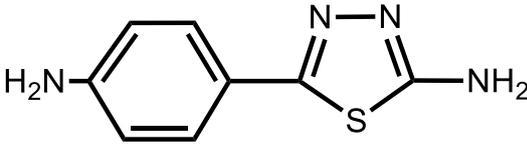


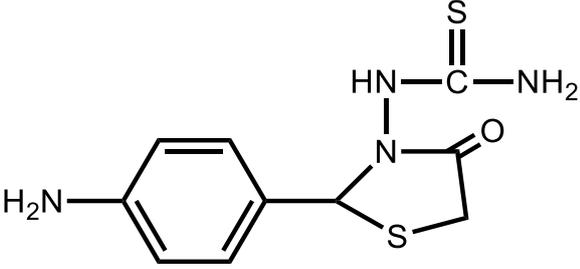
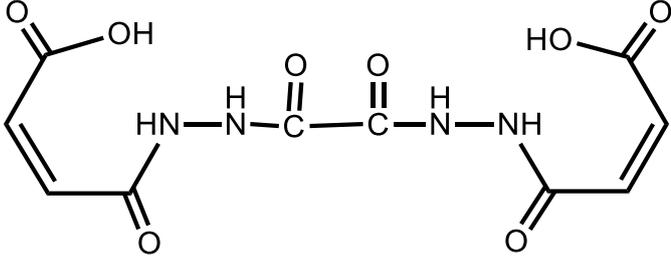
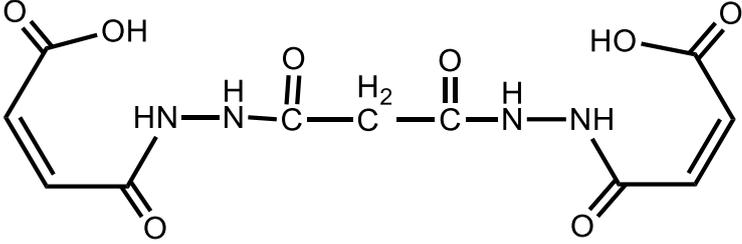
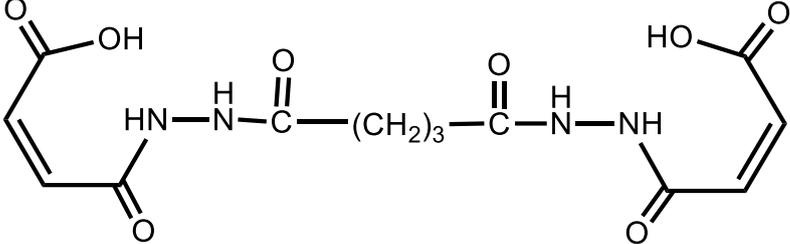


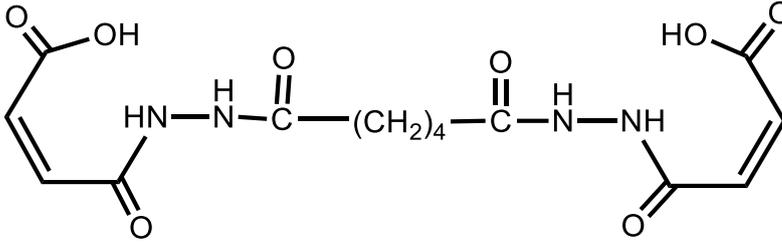
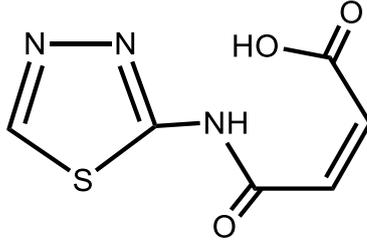
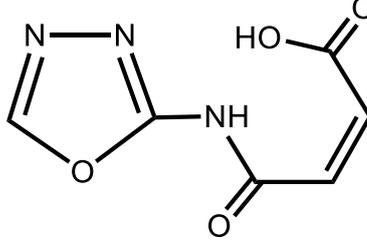
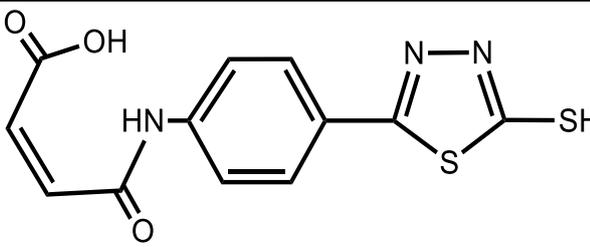
المخطط رقم (4) مراحل تكوين البوليمرات و المركبات الحاوية على حلقات مندمجة.

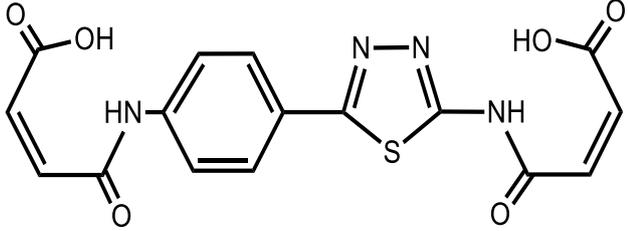
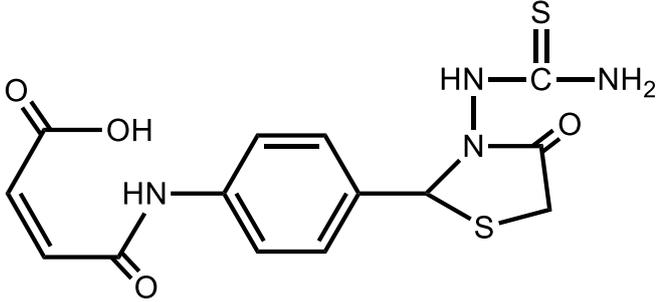
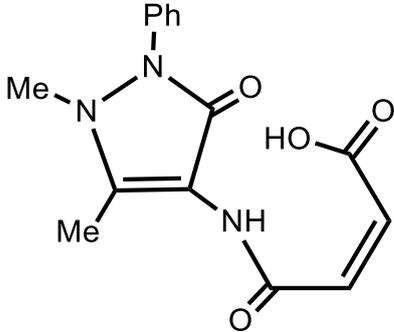
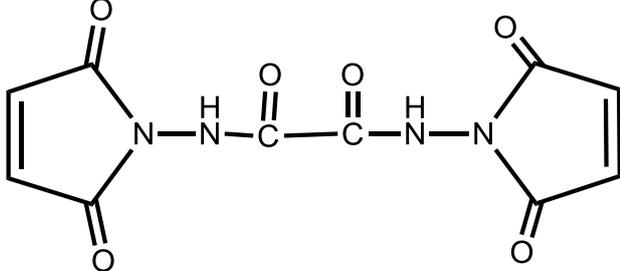
### المركبات المحضرة

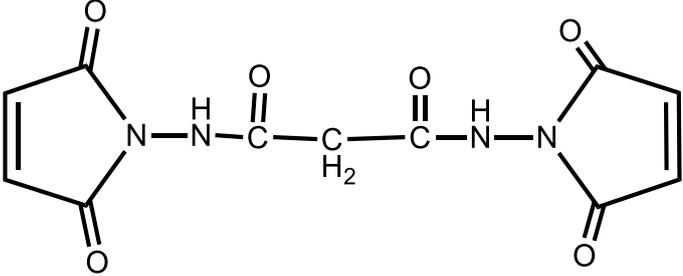
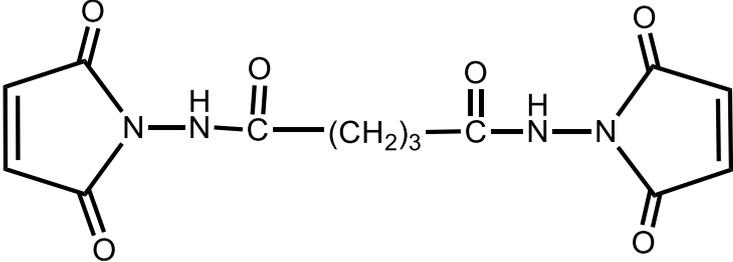
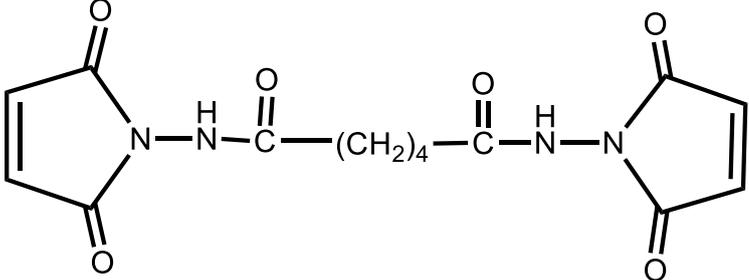
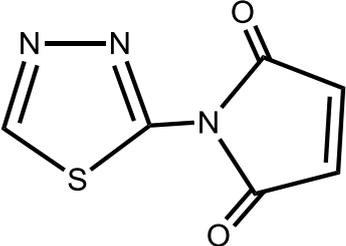
التسلسل	اسم المركب و تركيبه
1	$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">oxalohydrazide</p>
2	$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">malonohydrazide or malonic acid dihydrazide</p>
3	$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">glutarohydrazide or glutaric acid dihydrazide</p>
4	$\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{NH}_2$ <p style="text-align: center;">adipohydrazide or adipic acid dihydrazide</p>

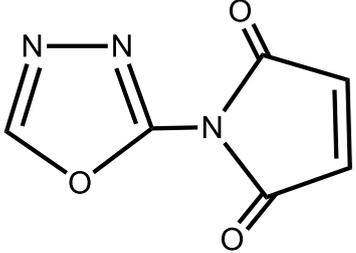
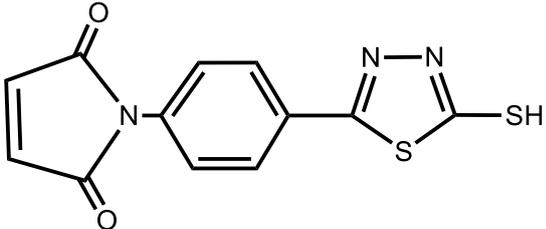
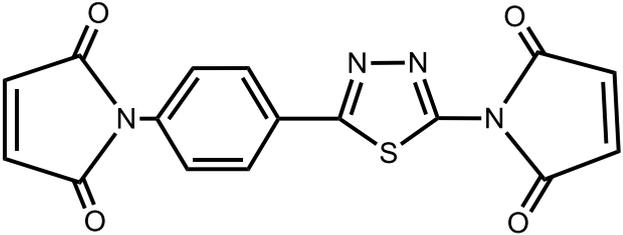
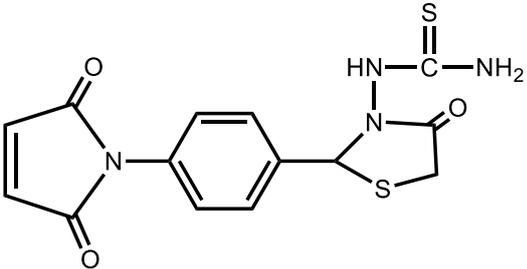
 <p>4-aminobenzohydrazide</p>	5
 <p>2-amino-1,3,4-thiadiazole</p>	6
 <p>2-amino-1,3,4-oxadiazole</p>	7
 <p>5-(4-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol</p>	8
 <p>5-(<i>p</i>-aminophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-amine</p>	9

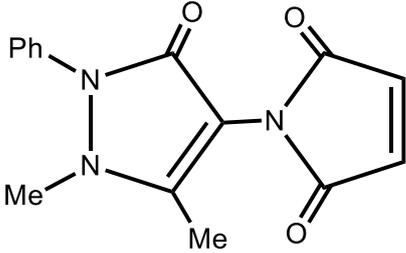
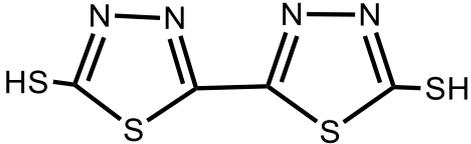
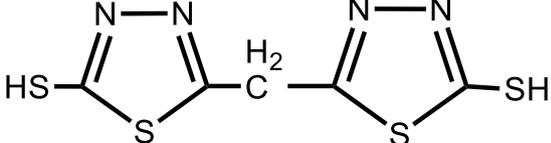
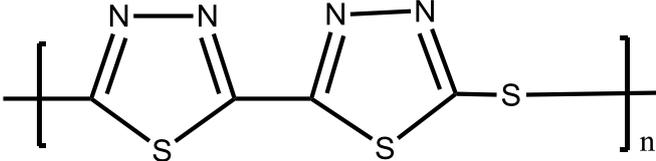
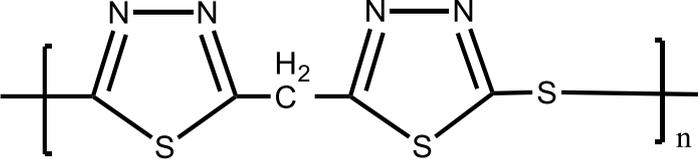
 <p>1-(2-(<i>p</i>-aminophenyl)-4-oxothiazolidin-3-yl)thiourea</p>	10
 <p>4,4'-(oxalylbis(hydrazine-1,2-diyl))bis(4-oxobut-2-enoic acid)</p>	11
 <p>4,4'-(malonylbis(hydrazine-1,2-diyl))bis(4-oxobut-2-enoic acid)</p>	12
 <p>4,4'-(glutaroylbis(hydrazine-1,2-diyl))bis(4-oxobut-2-enoic acid)</p>	13

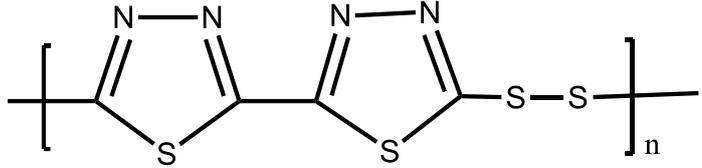
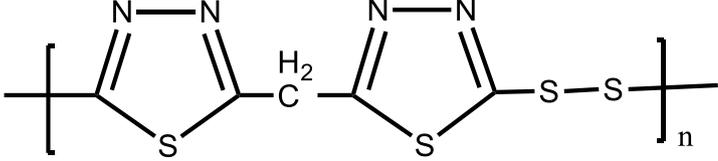
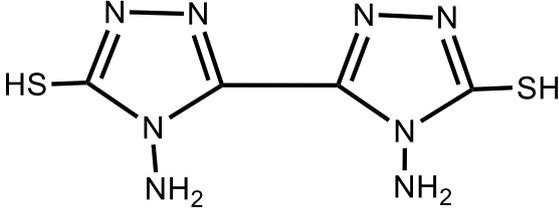
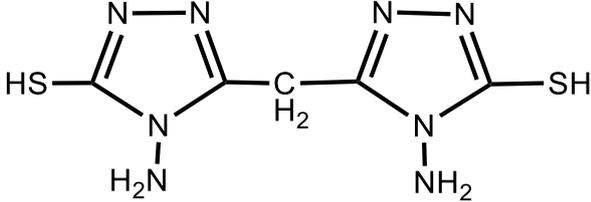
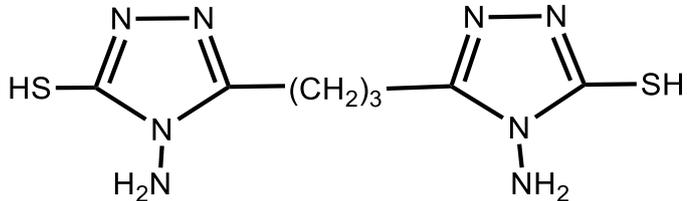
 <p>4,4'-(adipoylbis(hydrazine-1,2-diyl))bis(4-oxobut-2-enoic acid)</p>	14
 <p>4-((1,3,4-thiadiazol-2-yl)amino)-4-oxobut-2-enoic acid</p>	15
 <p>4-((1,3,4-oxadiazol-2-yl)amino)-4-oxobut-2-enoic acid</p>	16
 <p>4-((4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenyl)amino)-4-oxobut-2-enoic acid</p>	17

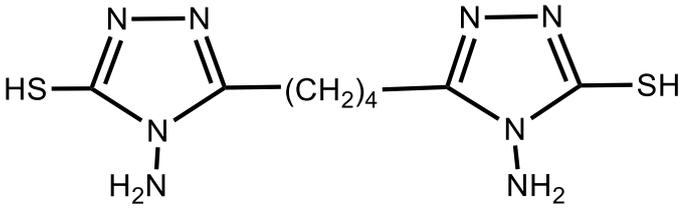
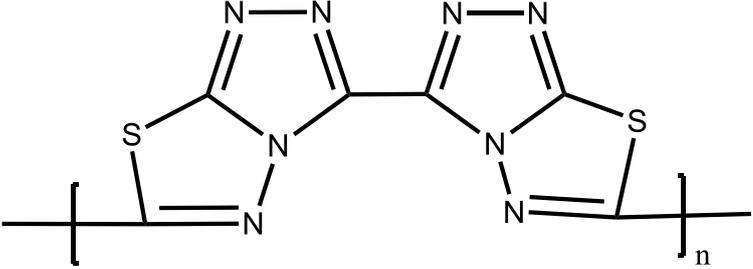
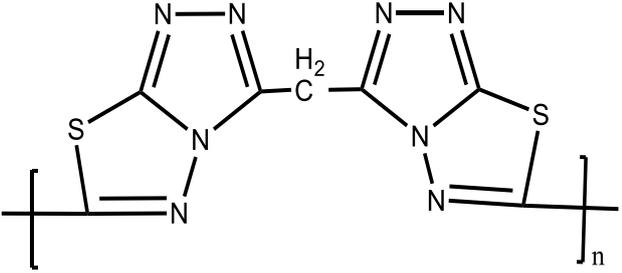
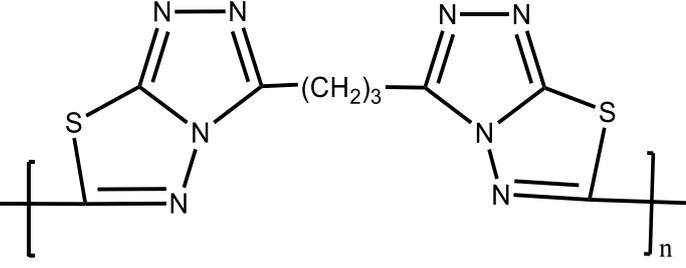
 <p>4-((4-(5-(3-carboxyacrylamido)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenyl)amino)-4-oxobut-2-enoic acid</p>	18
 <p>4-oxo-4-((4-(4-oxo-3-thioureidothiazolidin-2-yl)phenyl)amino)but-2-enoic acid</p>	19
 <p>4-((1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-pyrazol-4-yl)amino)-4-oxobut-2-enoic acid</p>	20
 <p><i>N</i><sup>1</sup>,<i>N</i><sup>2</sup>-bis(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1<i>H</i>-pyrrol-1-yl)oxalamide</p>	21

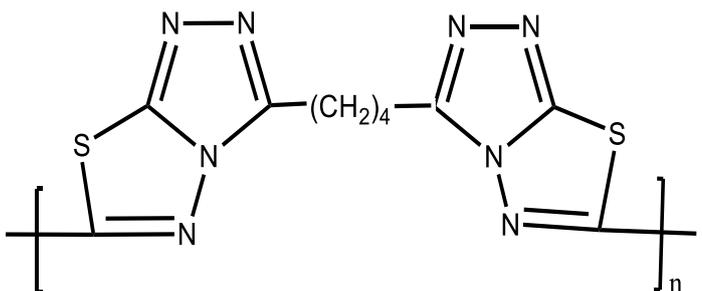
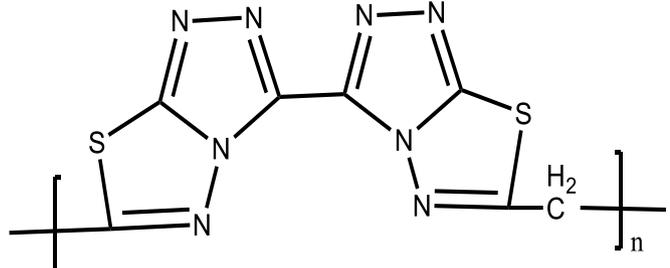
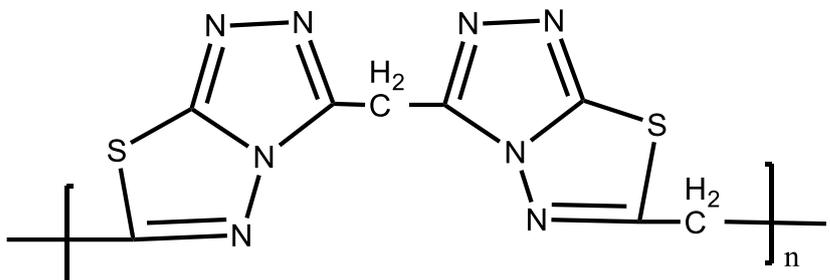
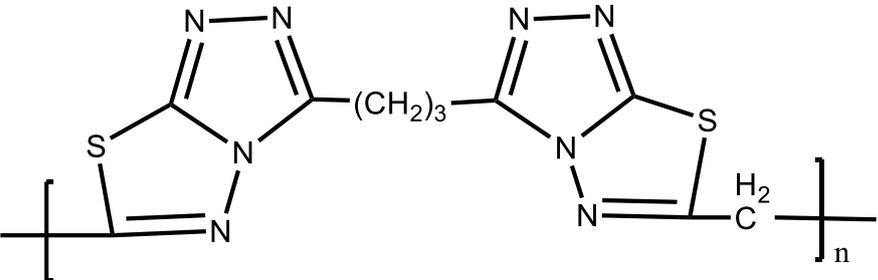
 <p><i>N</i><sup>1</sup>,<i>N</i><sup>3</sup>-bis(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1<i>H</i>-pyrrol-1-yl)malonamide</p>	22
 <p><i>N</i><sup>1</sup>,<i>N</i><sup>5</sup>-bis(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1<i>H</i>-pyrrol-1-yl)glutaramide</p>	23
 <p><i>N</i><sup>1</sup>,<i>N</i><sup>6</sup>-bis(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1<i>H</i>-pyrrol-1-yl)adipamide</p>	24
 <p>N-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)maleimide</p>	25

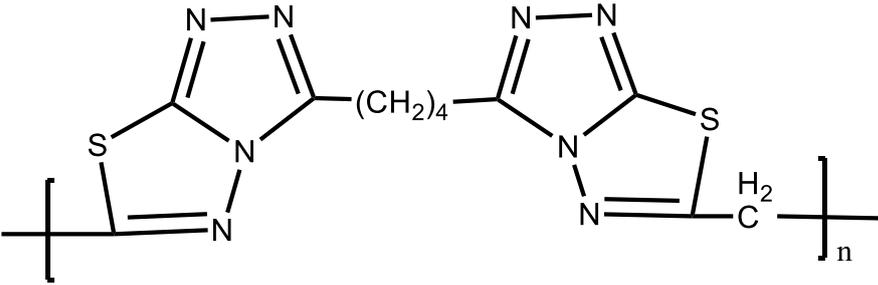
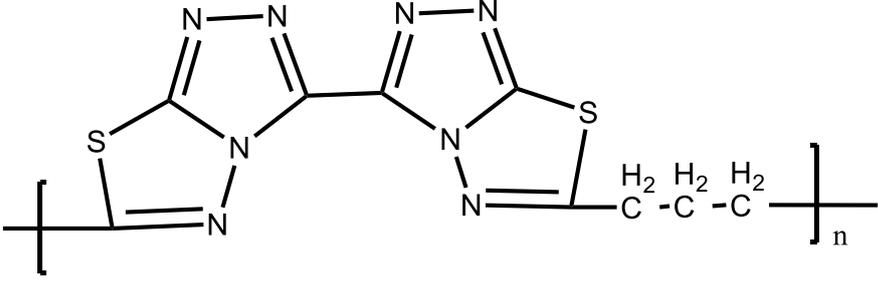
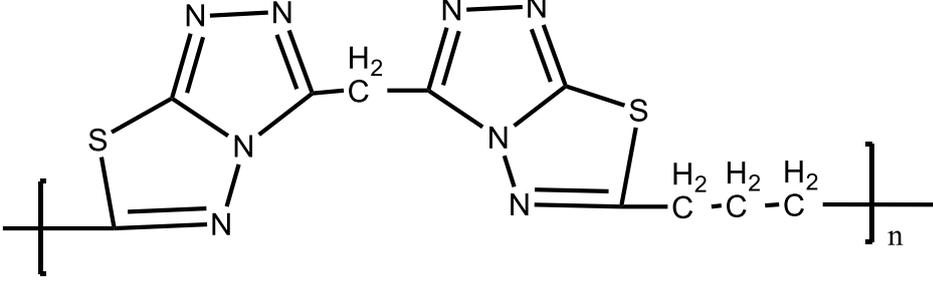
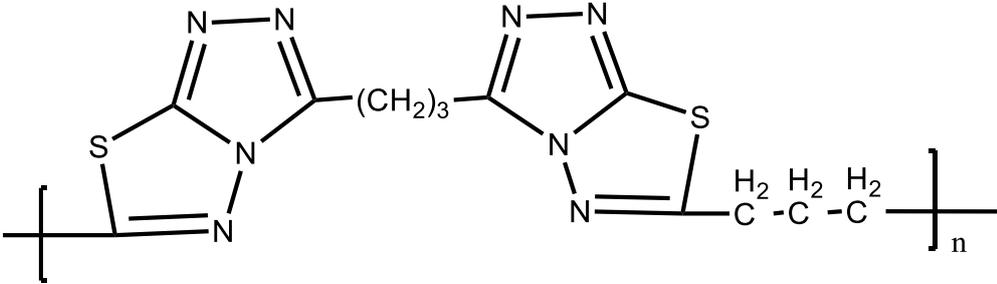
 <p data-bbox="363 488 970 533">N-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)maleimide</p>	26
 <p data-bbox="134 855 1193 900">1-(4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenyl)-1<i>H</i>-pyrrole-2,5-dione</p>	27
 <p data-bbox="134 1272 1193 1361">1-(4-(5-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1<i>H</i>-pyrrol-1-yl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)phenyl)-1<i>H</i>-pyrrole-2,5-dione</p>	28
 <p data-bbox="134 1738 1193 1827">1-(2-(4-(2,5-dioxo-2,5-dihydro-1<i>H</i>-pyrrol-1-yl)phenyl)-4-oxothiazolidin-3-yl)thiourea</p>	29

 <p>1-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1<i>H</i>-pyrazol-4-yl)-1<i>H</i>-pyrrole-2,5-dione</p>	30
 <p>[2,2'-bi(1,3,4-thiadiazole)]-5,5'-dithiol</p>	31
 <p>5,5'-methylenebis(1,3,4-thiadiazole-2-thiol)</p>	32
 <p>Poly [2,2'-bis(1,3,4-thiadiazole)-5,5'-sulfide]</p>	33
 <p>Poly [2,2'-bis(1,3,4-thiadiazole)methylene-5,5'-sulfide]</p>	34

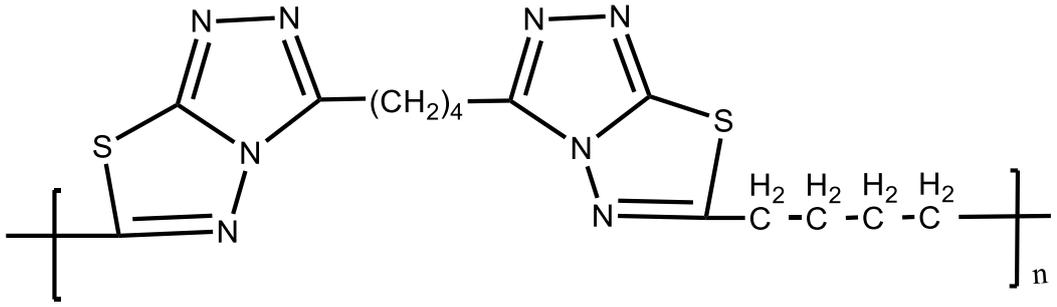
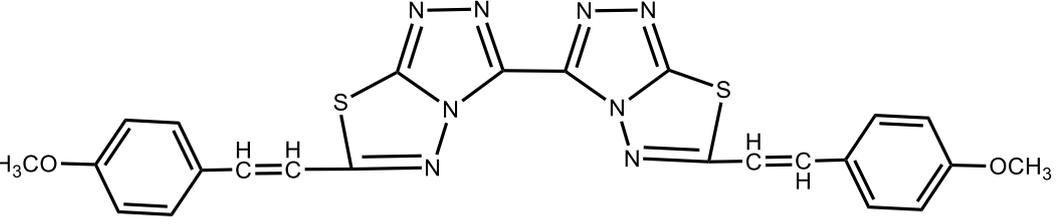
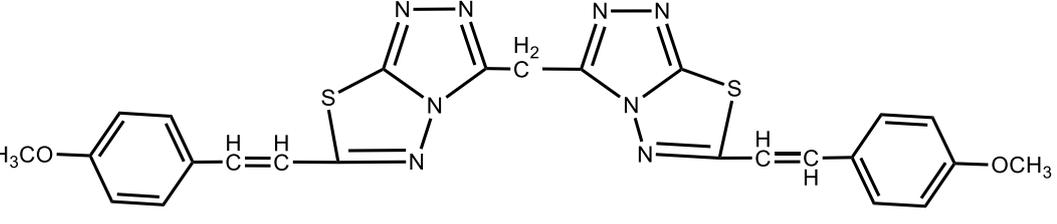
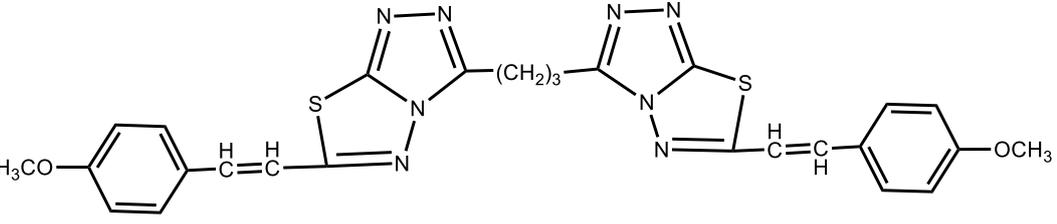
 <p>Poly[2,2'-bis(1,3,4-thiadiazole)5,5'-(disulfanyl)]</p>	35
 <p>Poly [2,2'-bis(1,3,4-thiadiazole)methylene-5,5'-disulfanyl]</p>	36
 <p>4,4'-diamino-4<i>H</i>,4'<i>H</i>-[3,3'-bi(1,2,4-triazole)]-5,5'-dithiol</p>	37
 <p>5,5'-methylenebis(4-amino-4<i>H</i>-1,2,4-triazole-3-thiol)</p>	38
 <p>5,5'-(propane-1,3-diyl)bis(4-amino-4<i>H</i>-1,2,4-triazole-3-thiol)</p>	39

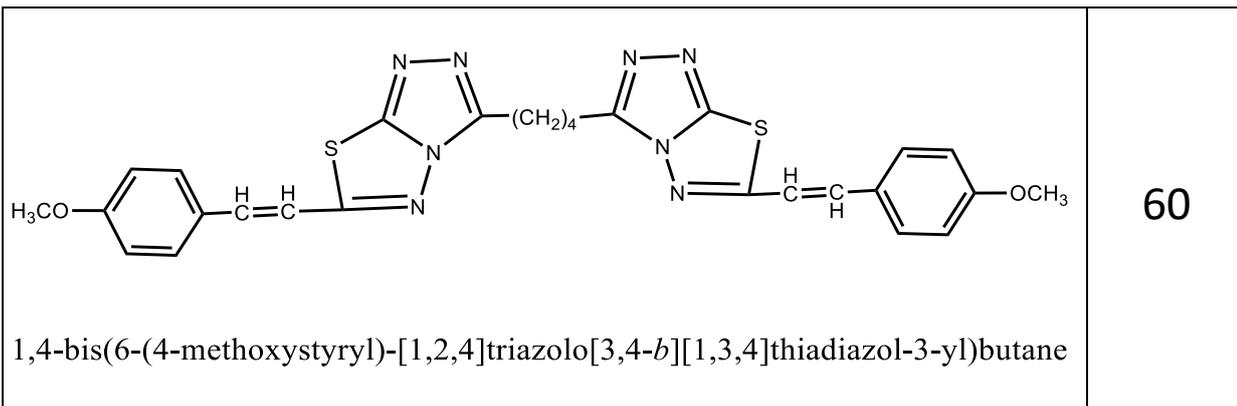
 <p>5,5'-(butane-1,4-diyl)bis(4-amino-4<i>H</i>-1,2,4-triazole-3-thiol)</p>	40
 <p>Poly [6,6'-diyl-3,3'-bis(1,2,4)triazolo(3,4-<i>b</i>)(1,3,4)thiadiazole]</p>	41
 <p>Poly [bis(6,6'-diyl-(1,2,4)triazolo(3,4-<i>b</i>)(1,3,4)thiadiazol-3-yl-methane)]</p>	42
 <p>Poly [bis-6,6'-diyl-(1,2,4)triazolo(3,4-<i>b</i>)(1,3,4)thiadiazol-3-yl-propane]</p>	43

 <p data-bbox="151 571 1189 627">Poly [bis-6,6'-diyl-(1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazol-3-yl-butane]</p>	44
 <p data-bbox="151 963 1189 1019">Poly [bis-6,6'-methylene-diyl-bi(1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole]</p>	45
 <p data-bbox="223 1388 1117 1489">Poly [bis-6,6'-methylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole)methane]</p>	46
 <p data-bbox="279 1892 1061 1982">Poly [bis-6,6'-methylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazol)propane]</p>	47

 <p data-bbox="264 562 1070 651">Poly [bis-6,6'-methylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo (3,4-b)(1,3,4)thiadiazol)butane]</p>	48
 <p data-bbox="328 1025 1098 1115">Poly [bis-6,6'-propylene-diyl-bi(1,2,4)triazolo (3,4-b)(1,3,4)thiadiazol]</p>	49
 <p data-bbox="268 1444 1066 1534">Poly [bis-6,6'-propylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo (3,4-b)(1,3,4)thiadiazol)methane]</p>	50
 <p data-bbox="280 1892 1054 1982">Poly [bis-6,6'-propylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo (3,4-b)(1,3,4)thiadiazol)propane]</p>	51

<p>The structure shows a repeating unit of a polymer. It consists of two (1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole rings connected at their 6 and 6' positions by a propylene chain (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). The 2 and 2' positions of the rings are connected to a butylene chain (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which forms the backbone of the polymer, indicated by brackets and a subscript 'n'.</p> <p>Poly [bis-6,6'-propylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole)butane]</p>	52
<p>The structure shows a repeating unit of a polymer. It consists of two (1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole rings connected at their 6 and 6' positions by a butylene chain (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). The 2 and 2' positions of the rings are connected to a propylene chain (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which forms the backbone of the polymer, indicated by brackets and a subscript 'n'.</p> <p>Poly [bis-6,6'-butylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole)]</p>	53
<p>The structure shows a repeating unit of a polymer. It consists of two (1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole rings connected at their 6 and 6' positions by a methylene group (-CH<sub>2</sub>-). The 2 and 2' positions of the rings are connected to a butylene chain (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which forms the backbone of the polymer, indicated by brackets and a subscript 'n'.</p> <p>Poly [bis-6,6'-butylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole)methan]</p>	54
<p>The structure shows a repeating unit of a polymer. It consists of two (1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole rings connected at their 6 and 6' positions by a propylene chain (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). The 2 and 2' positions of the rings are connected to a butylene chain (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) which forms the backbone of the polymer, indicated by brackets and a subscript 'n'.</p> <p>Poly [bis-6,6'-butylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole)propane]</p>	55

 <p data-bbox="236 577 1098 672">Poly [bis-6,6'-butylene-diyl-bi((1,2,4)triazolo(3,4-b)(1,3,4)thiadiazole)propane]</p>	56
 <p data-bbox="204 990 1120 1025">6,6'-bis(4-methoxystyryl)-3,3'-bi[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazole</p>	57
 <p data-bbox="188 1339 1136 1375">bis(6-(4-methoxystyryl)-[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazol-3-yl)methane</p>	58
 <p data-bbox="140 1758 1193 1794">1,3-bis(6-(4-methoxystyryl)-[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazol-3-yl)propane</p>	59



جدول ( 1 ) الصفات الفيزيائية للهيدرازيدات المحضرة [5-1]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	White	146 – 148	70	Ethanol
2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	White	150 – 152	74	Methanol
3	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	White	135 – 137	68	Ethanol
4	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	White	180 – 182	78	Methanol
5	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	White	233 – 235	75	Ethanol

جدول ( 2 ) الصفات الفيزيائية للأمينات المحضرة [10-6]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
6	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S	Yellow	187 – 189	68	Ethanol 70% + Acetone 30%
7	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	Pale yellow	212 – 214	70	Ethanol 75% + Acetone 25%
8	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Yellow	170 – 172	66	Ethanol 60% + Dioxane 40%
9	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S	Pale brown	227 – 229	62	Ethanol 50% + Dioxane 50%
10	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS <sub>2</sub>	Brown	215 – 217	64	Ethanol 70% + Dioxane 30%

جدول (3) الصفات الفيزيائية للحوامض الأميك المحضرة [14-11]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
11	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	White	213 – 215	73	Methanol
12	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	White	219 – 221	80	Ethanol
13	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	White	244 – 245	75	Ether
14	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	White	273 – 275	69	Ethanol

جدول (4) الصفات الفيزيائية للحوامض الأميك المحضرة [20-15]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P	Yield %	Recrystallization Solvent
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Pale yellow	261 – 263	77	Dioxane
16	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Wight	245 – 245	72	Dioxane
17	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Yellow	294 – 296	66	Acetone
18	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	Pale brown	257 – 259	69	Methanol 60% + THF 40%
19	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Brown	254 – 256	71	Ethanol 80% + Dioxane 20%
20	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Yellow	293 – 295	80	Ethanol 75% + Dioxane 25%

جدول (5) الصفات الفيزيائية للماليئمايدات المحضرة [24-21]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
21	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Light Brown	184 – 186	70	Ethanol
22	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Light Brown	190 – 192	66	Methanol
23	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Light Brown	194 – 196	65	Methanol
24	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Light Brown	218 – 220	58	Ethanol

جدول (6) الصفات الفيزيائية للماليئمايدات المحضرة [30-25]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
25	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	Brown	208 – 210	57	Dioxane 50% + Acetone 50%
26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Brown	218 – 220	55	Dioxane 60% + Ethanol 40%
27	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Light brown	266 – 268	62	Dioxane 40% + Acetone 60%
28	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S	Light brown	241 – 243	60	Dioxane 30% + Acetone 70%
29	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Brown	230 – 232	63	Dioxane 55% + Ethanol 45%
30	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Light brown	233 – 236	58	Dioxane 65% + Ethanol 35%

جدول (4) الصفات الفيزيائية للثايديازولات الثنائية المحضرة [32-31]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
31	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Yellow	163 – 165	77	Dioxane 75% + Ethanol 25%
32	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Orange	260 – 262	73	Dioxane 50% + Ethanol 50%

جدول (5) الصفات الفيزيائية لبوليمرات الثايديازول الثنائية المحضرة باستعمال كلوريد الثايونيل [34-33]

Comp. No.	Colour	Softening point °C	Yield %	Solubility				
				Ethanol	Benzene	Dioxane	DMF	DMSO
33	Yellow	224 – 234	77	Ins	Ins	Ins	Psh	S
34	Orange	281 – 293	75	Ins	Ins	Ins	Psh	S

جدول (6) الصفات الفيزيائية لبوليمرات الثايديازول الثنائية المحضرة باستعمال البروم [36-35]

Comp. No.	Colour	Softening point °C	Yield %	Solubility				
				Ethanol	Benzene	Dioxane	DMF	DMSO
35	Dark orange	277 – 288	65	Ins	Ins	Psh	Sh	S
36	Light Brown	290 – 300	60	Ins	Ins	Psh	Psh	S

S= Soluble, Ins=Insoluble, Psh=Partial soluble in hot solvent , Sh= Soluble in hot solvent

جدول (10) الصفات الفيزيائية للترايزولات الثنائية المحضرة [40-37]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
37	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	White	215 – 217	65	DMF
38	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	White	228 - 230	71	DMF
39	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	White	239 – 242	73	DMF
40	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	White	247 – 249	76	DMF

جدول (11) الصفات الفيزيائية للبوليمرات المحضرة باستعمال مشتقات الترايزول و ثنائي كلوريد حامض الاوكزاليك [44-41]

Comp. No.	Colour	Softening point °C	Yield %	Solubility				
				Ethanol	Benzene	Dioxane	DMF	DMSO
41	Light Yellow	233 – 245	50	Ins	Ins	Ins	Sh	S
42	Light orange	255 – 263	53	Ins	Ins	Ins	Psh	S
43	Light orange	244 – 254	55	Ins	Ins	Ins	Ins	S
44	White	263 – 275	59	Ins	Ins	Ins	Ins	S

جدول (12) الصفات الفيزيائية للبوليمرات المحضرة باستعمال مشتقات الترايزول و ثنائي كلوريد حامض المالونيك [45-48]

Comp. No.	Colour	Softening point °C	Yield %	Solubility				
				Ethanol	Benzene	Dioxane	DMF	DMSO
45	Light yellow	211 – 220	60	Ins	Ins	Ins	Sh	S
46	Light orange	271 – 279	63	Ins	Ins	Ins	Sh	S
47	Light orange	248 – 257	56	Ins	Ins	Ins	Sh	S
48	Pale yellow	263 – 275	61	Ins	Ins	Ins	Sh	S

جدول (13) الصفات الفيزيائية للبوليمرات المحضرة باستخدام مشتقات الترايزول و ثنائي كلوريد حامض الكلوتاريك [49-52]

Comp. No.	Colour	Softening point °C	Yield %	Solubility				
				Ethanol	Benzene	Dioxane	DMF	DMSO
49	Light yellow	197 – 110	53	Ins	Ins	Ins	Sh	S
50	Pale orange	244 – 256	58	Ins	Ins	Ins	Sh	S
51	Pale orange	269 – 280	65	Ins	Ins	Ins	Sh	S
52	Pale yellow	219 – 231	64	Ins	Ins	Ins	Sh	S

جدول (14) الصفات الفيزيائية للبوليمرات المحضرة باستخدام مشتقات الترايزول و ثنائي كلوريد حامض الاديبيك [56-53]

Comp. No.	Colour	Softening point °C	Yield %	Solubility				
				Ethanol	Benzene	Dioxane	DMF	DMSO
53	Pale yellow	262 – 271	59	Ins	Ins	Ins	Sh	S
54	Pale yellow	274 – 285	54	Ins	Ins	Ins	Psh	S
55	Pale orange	258 – 270	55	Ins	Ins	Ins	Sh	S
56	Pale yellow	285 – 292	57	Ins	Ins	Ins	Sh	S

جدول (15) الصفات الفيزيائية للمشتقات المحضرة من الترايزولات الثنائية مع الباراميثوكسي حامض السيناميك [57-60]

Comp. No.	Molecular Formula	Colour	M.P °C	Yield %	Recrystallization Solvent
57	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	White	214 – 217	80	DMF 80% + Ethanol 20%
58	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	White	238 – 240	79	DMF 75% + Ethanol 25%
59	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	White	274 – 277	82	DMF 75% + Methanol 25%
60	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	White	266 – 269	85	DMF 70% + Methanol 30%

جدول (17): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) للهيدرازيدات المحضرة [5-1]

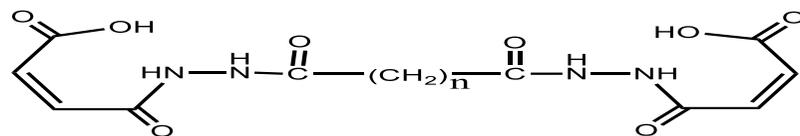
Comp. No.	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$						
	$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(NH <sub>2</sub> )Str. Asy. Sy.	(N-H Str.)	(N-H ben)	(C-N Str)	(C=O Str.)	(C-H Str.)	Other
1	240 290	3290 3186	3055	1587	1257	1653	--	--
2	230 280	3271 3250	3045	1605	1339	1629	2886	(C-H)ben. 1427
3	207 270	3332 3207	3043	1546	1369	1668	2943 2910	(C-H)ben. 1421
4	250 355	3315 3227	3047	1593	1327	1635	2931 2860	(C-H)ben. 1492
5	230 270	3346 3300	3236	1545	1317	1646	--	(C-H)Ar.3034 (C=C)Ar.1504,1604 (=C-H)1,4-disub.840

Asy=Asymmetrical , Sy=Symmetrical , ben=bending , Str=Stretching

جدول (18): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) للأمينات المحضرة [10-6]

Comp. No.	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$						
	$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(NH <sub>2</sub> )Str. Asy. Sy.	(C-S-C)Str.	(N-H)ben.	(C=N Str.) (C-N Str.)	Ar. Str. (C=C)	Ar. Str. (C-H)	Other
6	225 320	3335 3280	1250 1100	1620	1650 --	--	--	--
7	222 318	3318 3258	--	1617	1644 --	--	--	(C-O-C) 1030,1235
8	230 348	3350 3308	1172 1116	1602	1653 --	3130	3130	(S-H)2675 1,4-disub.(844)
9	232 310	3389 3331	1245 1160	--	1599 1132	3047	3047	1,4-disub.(840)
10	269 338	3385 3273	1176 1095	1627	-- 1300	3136	3136	(C=O)Amid 1678 (C-H)2926/(N-H)3180 (=C-H)1,4-disub.823

جدول (19): نتائج امتصاص اطياف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمشتقات الأميك [14-11]

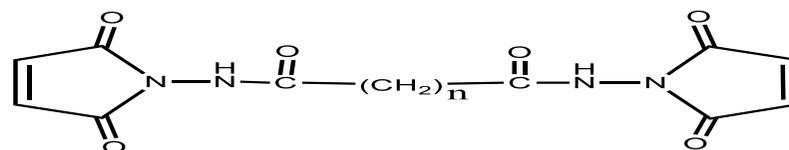


Comp. No.	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$					
	$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(O-H Str.) (O-H ben. inp) (O-H ben.oop)	(N-H Str.) (N-H ben. inp) (N-H ben. oop)	Acid (C = O) (C - O)	Amide (C = O) (C - N)	Vinyl (C = C) (=C-H Cis Str.) (=C-H Cis ben.)	CH <sub>2</sub> Str. Ben.
11	235 325	3221 1341 862	3167 1543 730	1724 1166	1657 1247	1601 3061 672	--
12	272 330	3271 1336 899	3190 1529 720	1733 1162	1630 1220	1603 3045 680	2960 2850 1427
13	244 337	3182 1327 850	3053 1550 731	1710 1173	1668 1230	1608 3009 636	2943 2861 1415
14	261 352	3196 1322 848	3057 1546 728	1716 1165	1678 1269	1604 3003 647	2937 2872 1414

جدول (20): نتائج امتصاص اطياف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمشتقات الأميك [20-15]

Comp. No.	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm),EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$						
	$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(O-H Str.) (O-H ben. inp) (O-H ben. oop)	(N-H Str.) (N-H ben.inp) (N-H ben. oop)	Acid (C = O) (C - O )	Amide (C = O) (C - N )	Vinyl (C = C) (=C-HCis Str.) (=C-HCisben.)	Ar. (C = C) (=C - H)	Other
15	240 315	3198 1255 1020	3151 1566 750	1701 1070	1675 1166	1610 3066 700	--	(C - H)3006
16	243 320	3202 1365 1011	3169 1583 732	1704 1117	1668 1234	1615 3041 696	--	(C - H)3010
17	256 337	3423 1369 1022	3225 1510 771	1691 1247	1680 1307	1595 3068 705	1585 1473 3150	(C=N)1635 1,4-disub. 844
18	271 354	3489 1408 972	3317 1591 773	1695 1288	1695 1319	1591 3003 658	1541 1423 3064	(C=N)1627 1,4disub. 852
19	263 347	3385 1369 900	3180 1570 617	1690 1298	1604 1176	1690 3001 658	1518 1411 3090	CH <sub>2</sub> Str.2878 (NH <sub>2</sub> ) 3271,3180
20	280 360	3208 1290 974	3208 1561 736	1712 1143	1651 1218	1640 3010 769	1570 1448 3041	(CH <sub>3</sub> )2870

جدول (21): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمشتقات المايناميد المحضرة [24-21]

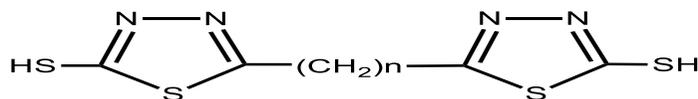


Comp. No.	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$							
	$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	Imide (C=O Str.)	(C-N Str.)	Vinyl (=C-H Str.)	Cis (C-H ben.)	Vinyl (C=C Str.)	Amide (N-H Str.)	Asy.&Sy. (CH <sub>2</sub> Str.)	Note
21	220 300	1669	1288	3077 686	--	1606	3111	--	--
22	230 315	1674	1274	3084 648	1423	1597	3186	2950 2881	--
23	224 332	1677	1279	3057 702	1415	1611	3172	2911 2849	--
24	240 320	1682	1270	3068 699	1433	1617	3153	2904 2835	--

جدول (22): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمشتقات المايليثاميد المحضرة [25-30]

Comp. No.	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$						Note
	$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	Imide (C=O Str.)	(C-N Str.)	Vinyl (=C-H) Str. ben .	Vinyl Str. (C = C)	Ar. Str. (C = C)	Ar. Str. (=C - H)	
25	225 300	1680	1264	3017 842	1631	--	3097	(C=N)Str. 1562
26	235 325	1688	1255	3005 949	1661	--	3086	(C=N)Str. 1566
27	228 310	1677	1291	3035 703	1612	1551 1466	3098	(C=N)Str. 1574 1,4-disub. 843
28	240 320	1674	1298	3022 698	1610	1523 1427	3100	(C=N)Str. 1595 1,4-disub. 840
29	230 340	1672	1288	3066 651	1602	1579 1519	3008	CH <sub>2</sub> Str. (2973,2901) NH <sub>2</sub> Str. (3265,3303)
30	240 350	1649	1303	3034 696	1612	1587 1494	3098	CH <sub>3</sub> Str. (1454)

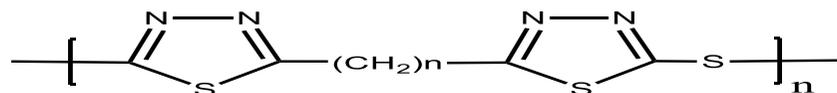
جدول (23): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق بنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمركبات البس ثايدايازول -2- ثايول المحضرة [32,31 ]



Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$					
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(N=H Str.)	(N=H ben.)	(S-H Str. )	(C = S Str.)	(C=N Str. )	(C - H ) Str. Asym. Sym.
31	0	228 318	3277 s	1543	2534	1147 s 1057 s	1656 m	--
32	1	236 320	3100 m	1523	2364	1163 m 1058 s	1680 m	2900 w 2816 w

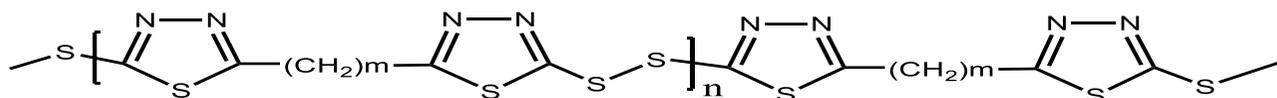
S=strong , m=medium , w=week

جدول (24): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لبوليمرات البس ثايدايازول المحضرة باستعمال كلوريد الثايونيل [34,33]



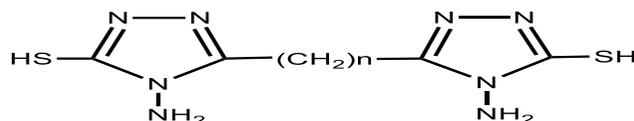
Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$		
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(C-S-C) Str.	(C=N) Str.	(CH <sub>2</sub> ) Str. Asym. Sym.
33	0	220 288	1140 1052	1650	--
34	1	222 295	1157 1055	1666	2882 2818

جدول (25): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لبوليمرات البس ثايدايازول المحضرة باستعمال البروم [36,35]



Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$		
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(C-S-C) Str.	(C = N) Str.	(CH <sub>2</sub> ) Str. Asym. Sym.
35	0	225 290	1137 1044	1655	--
36	1	228 300	1150 1045	1661	2871 2793

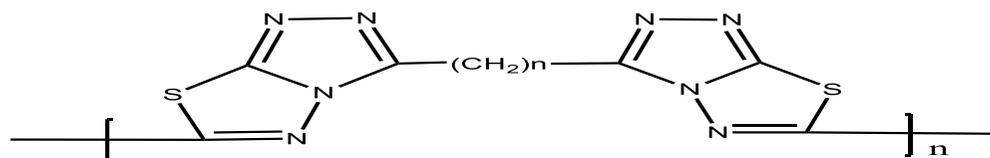
جدول (26): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمركبات البس 1 - أمينو - 4,3,1 - ترايزول - 2 - ثايول المحضرة [40-37]



Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm),DMF	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$						
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(NH <sub>2</sub> Str.) Asym. Sym.	(N-H Str.)	(S-H Str.)	(C=N Str. )	(N-H ) Ben. Oop.	(C=S Str. )	(C-H Str.) ASym. Sym.
37	0	234 325	3294 s 3211 m	3130 m	2619 w	1647 s	1620 s 721 s	1344 s 1091 m 1134 s	--
38	1	246 350	3284 m 3203 s	3111 m	2390 w	1640 s	1610 s 773 s	1330 s 1087 s 1161 m	2943 m 2771 w 1481 s
39	3	240 335	3263 s 3207 m	3037 m	2759 w	1643 s	1597 s 968 s	1321 s 1087 m 1159 m	2943 m 2859 m 1496 s
40	4	230 318	3279 3111	3055 m	2563 w	1621 s	1635 s 797 s	1354 s 1066 m 1232 m	2941 s 2788 w 1481 s

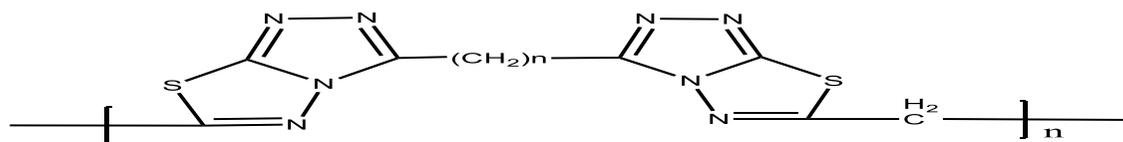
Oop. = out of plane

جدول (27): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) للبوليمرات المشتقة من الترايزولات المحضرة مع ثنائي كلوريد الاوكزاليك [44-41]



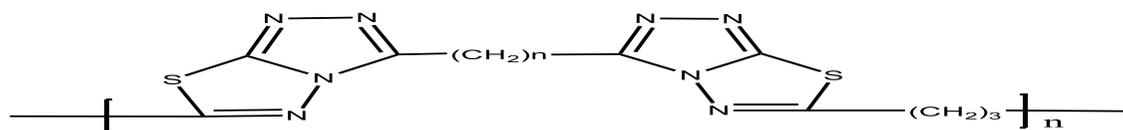
Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), DMF $\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$				
			(C=N)Str.	(C-N)Str.	(C-H)Str.	C-H)ben.	(C-S-C)
41	0	247 338	1641	1406	--	--	1082 1157
42	1	245 353	1650	1420	2999 2958	1420	1043 1228
43	3	262 363	1662	1401	3003 2963	1433	1055 1219
44	4	253 359	1648	1411	3011 2971	1457	1091 1238

جدول (28): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) وتحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لبوليمرات مشتقة من الترايزولات المحضرة مع ثنائي كلوريد حامض المالونيك [48-45]



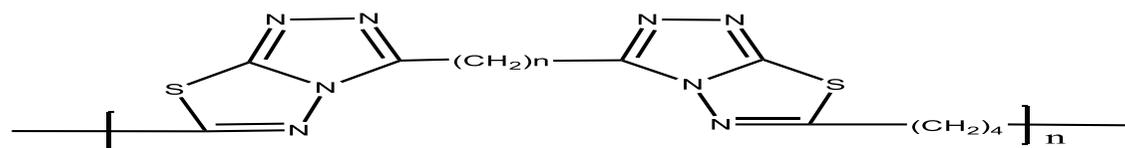
Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), DMF	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$				
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(C=N)Str.	(C-N)Str.	(C-H)Str.	(C-H)ben.	(C-S-C)Str.
45	0	238 342	1643	1325	3018 2937	1413	1033 1212
46	1	245 330	1643	1330	3020 2935	1442	1045 1236
47	3	255 350	1652	1302	3008 2911	1440	1022 1219
48	4	260 365	1628	1292	2991 2944	1455	1055 1132

جدول (29): نتائج امتصاص أطيايف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لبوليمرات مشتقة من الترايزولات المحضرة مع ثنائي كلوريد حامض الكلوتاريك [52-49]



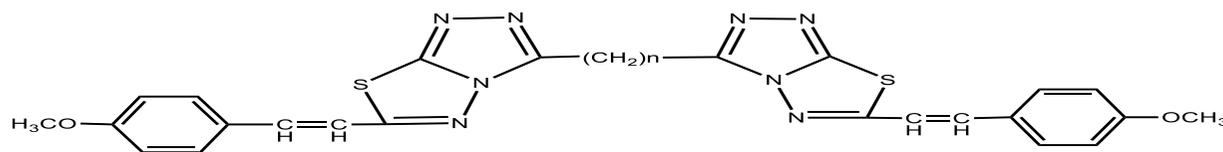
Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), DMF	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$				
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(C=N)Str.	(C-N)Str.	(C-H)Str.	C-H)ben.	(C-S-C)Str.
49	0	240 336	1633	1350	2974 2935	1450	1092 1183
50	1	261 345	1673	1333	2972 2909	1431	1087 1157
51	3	253 350	1660	1317	2953 2861	1428	1077 1157
52	4	258 370	1648	1295	2969 2882	1452	1065 1184

جدول (30): نتائج امتصاص أطيايف الأشعة فوق البنفسجية (nm) وتحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لبوليمرات مشتقة من الترايزولات المحضرة مع ثنائي كلوريد حامض الاديبيك [56-53]



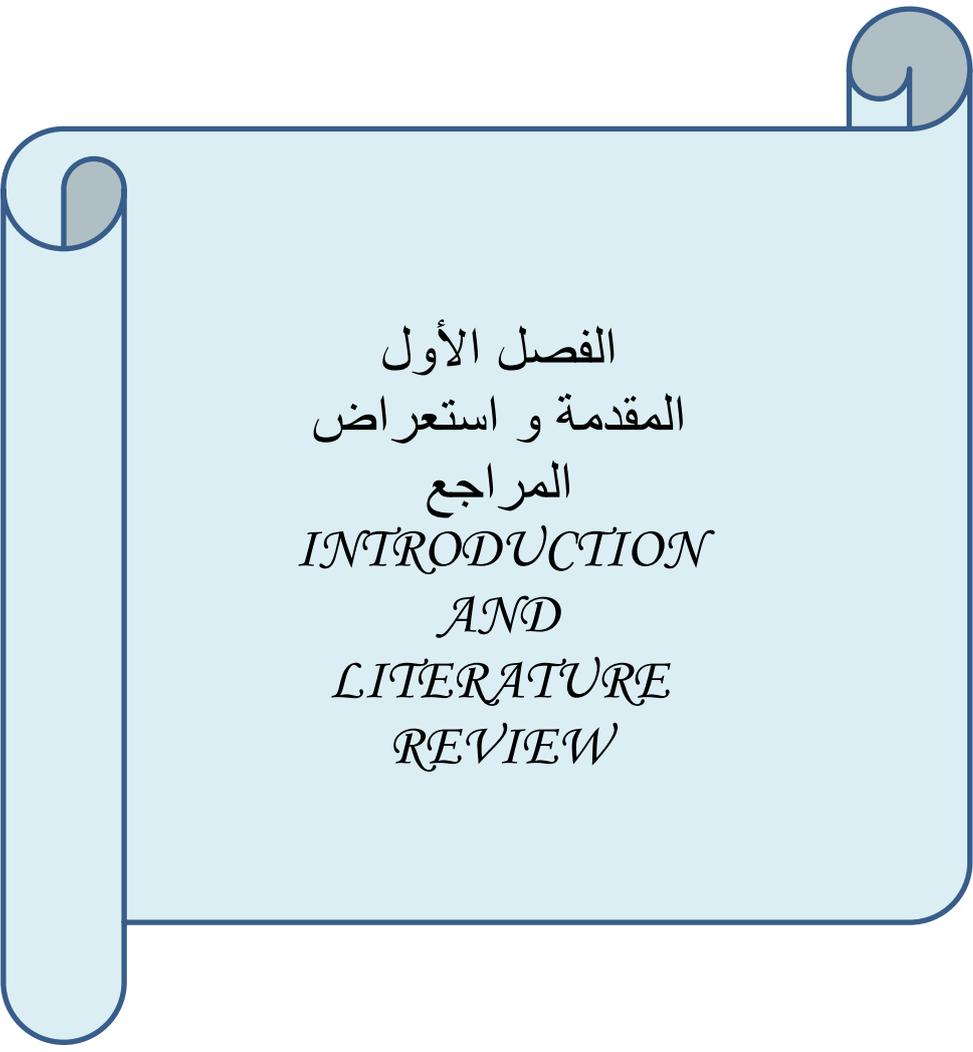
Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), DMF	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$				
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(C=N)Str.	(C-N)Str.	(C-H)Str.	(C-H)ben.	(C-S-C)
53	0	245	1695	1280	2956	1462	1043
		340			2927		1198
54	1	250	1610	1301	3007	1429	1082
		345			2924		1157
55	3	255	1635	1290	2971	1442	1052
		360			2902		1177
56	4	260	1626	1273	2942	1438	1072
		365			2875		1185

جدول (31): نتائج امتصاص أطيف الأشعة فوق البنفسجية (nm) و تحت الحمراء ( $\text{cm}^{-1}$ ) لمركبات مشتقة من الترايزولات المحضرة مع باراميثوكسي حامض السيناميك [60-57]



Comp. No.	n	UV, $\lambda_{\text{max}}$ (nm), EtOH	IR, (KBr) $\text{cm}^{-1}$						
		$\lambda_{\text{max.1}}$ $\lambda_{\text{max.2}}$	(C=C) olivinic	(C=C) Ar.	(=C-H) oli. (=C-H) Ar.	(C-H) Alkan.	(C-O-C) Str.	(C=N) (C-N)	Other
57	0	248 325	1681	1597 1510	2960 3057	2937 2841	1315 1217	1626 1315	(CH3ben.)1437 (1,4-disub.)825
58	1	265 346	1673	1595 1510	2971 3041	2937 2843	1312 1255	1622 1312	(CH3ben.)1442 (1,4-disub.)822
59	3	284 368	1678	1593 1512	2965 3050	2935 2841	1314 1237	1625 1313	(CH3ben.)1440 (1,4-disub.)826
60	4	258 350	1680	1596 1511	2973 3055	2938 2844	1313 1220	1623 1315	(CH3ben.)1441 (1,4-disub.)824

Oli=Olivinic



الفصل الأول  
المقدمة و استعراض  
المراجع  
*INTRODUCTION  
AND  
LITERATURE  
REVIEW*

## Introduction

## 1- المقدمة

### Heterocyclic five membered

### 1-1- الحلقات الخماسية غير المتجانسة

تتصف الحلقات الخماسية غير المتجانسة باحتوائها على ذرة واحدة مختلفة أو أكثر داخل النظام الحلقي ومن أكثر الذرات غير المتجانسة شيوعاً "الأوكسجين و النيتروجين و الكبريت فضلاً عن ذرات الكربون و هي إما تكون حلقات أروماتية أو غير أروماتية<sup>(1)</sup>.

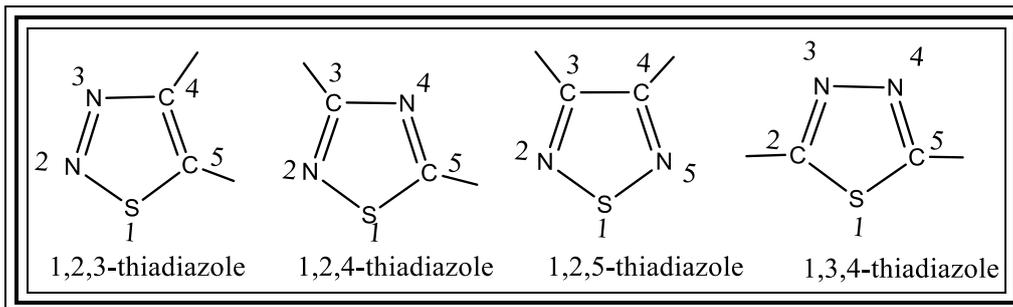
ونظراً لأهمية المركبات الحلقية غير المتجانسة من حيث استعمالها في مجالات مختلفة و وجودها في الطبيعة فقد لاقى اهتماماً كبيراً من الباحثين، إذ تمت دراسة تراكيبها و طرائق تحضيرها حيث تدخل هذه المركبات في كثير من المواد الصيدلانية و الكيمو علاجية و الطبية، و تدخل أيضاً في تركيب الكلوروفيل في النباتات الخضراء و الهيموكلوبين الحاوي على البايروكس و في تركيب معظم الفيتامينات مثل فيتامين (C) و مجموعة فيتامين (B)<sup>(2,3)</sup>.  
لقد أمكن الحصول على العديد من مشتقات الحلقات الخماسية غير المتجانسة عن طريق التحضير المختبري و لها تطبيقات صناعية كالبوليمرات المشتركة و صناعة الصبغات و المطاط و الأدوية و عوامل المعالجات الكيماوية<sup>(4)</sup>.

إن الدراسات الحديثة أثبتت أن الحلقات الخماسية غير المتجانسة مثل مركبات (الثياديازول والاكساديازول والترايازول) وبعض مشتقاتها تتصف بخصائص دوائية وبيولوجية مهمة<sup>(5,6)</sup>، فضلاً عن أن بعض هذه المشتقات تعمل على تنظيم نمو النباتات<sup>(7)</sup>.

### Thiadiazole compounds

### 2-1- مركبات الثياديازول

الثياديازول أحد أصناف المركبات الحلقية الخماسية غير المتجانسة الأروماتية و يحتوي في تركيبه على ذرتي نيتروجين و ذرة كبريت و يكون توزيع ذرتي النيتروجين كما في الأشكال الآتية :



و ظهر الاهتمام بحلقة 4,3,1- ثياديازول في نهاية القرن التاسع عشر و ذلك بعد تحضير كل من المركبين الهيدرازين و فنييل هيدرازين<sup>(1)</sup> و ان اول حلقة 4,3,1- ثياديازول حضرت في عام 1882 ولكن البنية التركيبية لنظام الحلقة تم اثباتها في عام 1890 و قد ازداد الاهتمام بهذه الحلقة في بداية القرن العشرين حيث اعيد الاهتمام بها نتيجة لاكتشاف علاجات السلفا في مجاميع الثياديازول و على هذا الاساس تم تحضير الكثير من مشتقات هذه الحلقة<sup>(8)</sup> .

و يعد 4,3,1- ثياديازول من أكثر هذه الايزومرات أهمية وانتشارا في المجالين الصيدلاني والصناعي و خاصة مشتقات الامينو و السلفا<sup>(9)</sup> .

### 3-1- طرائق تحضير مشتقات الأمينو – ثياديازول

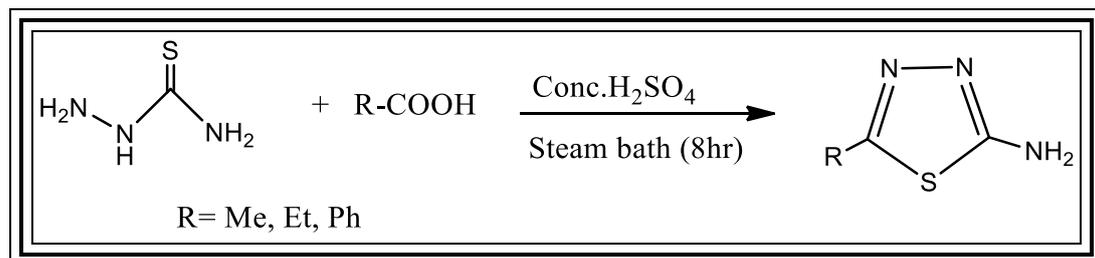
#### Methods of Synthesis of Amino- Thiadiazole Derivatives

وجد أن مشتقات الأمينو 1 , 3 , 4 - ثياديازول هي الاكثر انتشاراً في الادبيات لما لها من أهمية و تحضر باستعمال طريقتين مهمتين هما :

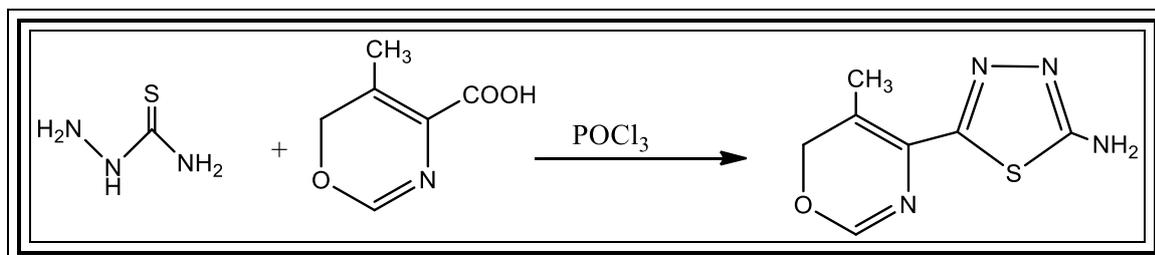
#### 1-3-1- الطريقة المباشرة :

وتتضمن التفاعل المباشر بين الثايوسيميكاربازايد و كلوريدات الحوامض او الحوامض الكاربوكسيلية باستعمال كواشف مختلفة لعملية الغلق الحلقي و كما يأتي :

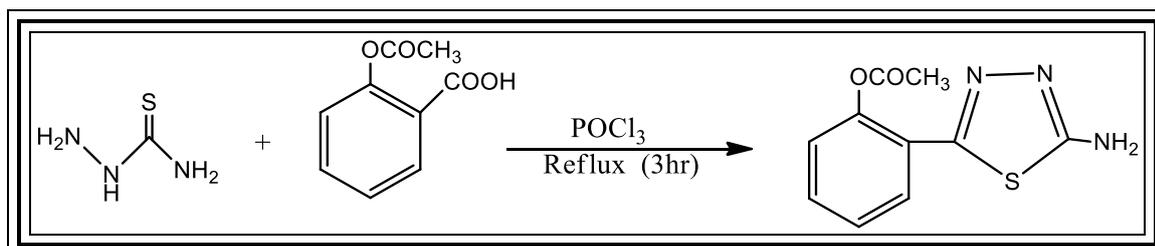
تمكن الباحثان ( Potts & Husbey )<sup>(10)</sup> من تحضير 2 – أمينو - 5 - فنييل - 1 - 3 , 4 - ثياديازول من تفاعل الثايوسيميكاربازايد مع حامض البنزويك بوجود حامض الكبريتيك المركز كساحب لجزيئة الماء وبالطريقة نفسها تم تحضير بعض مشتقات 2 – أمينو - 5 - معوضات - 1 , 3 , 4 - ثياديازول<sup>(11)</sup> او باستخدام تقنية المايكرويف بوجود الالومينا الحامضية كعامل مساعد<sup>(12)</sup> .



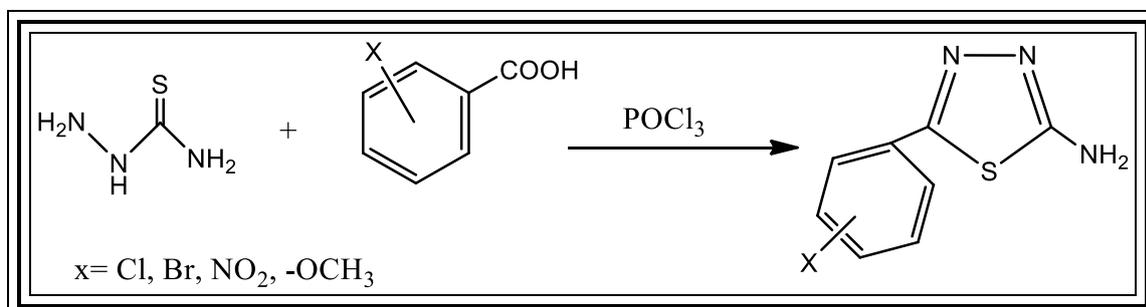
ويمكن تحضير مشتقات الأمينو - 1, 3, 4 - ثياديازول من تفاعل الثاوسيميكاربازيد مع الحوامض الكربوكسيلية بوجود أوكسي كلوريد الفسفور إذ تم تحضير المركب 2 - أمينو - 5 - (5 - مثل - 3,1 - أوكسازين) - 1, 3, 4 - ثياديازول بهذه الطريقة (13).



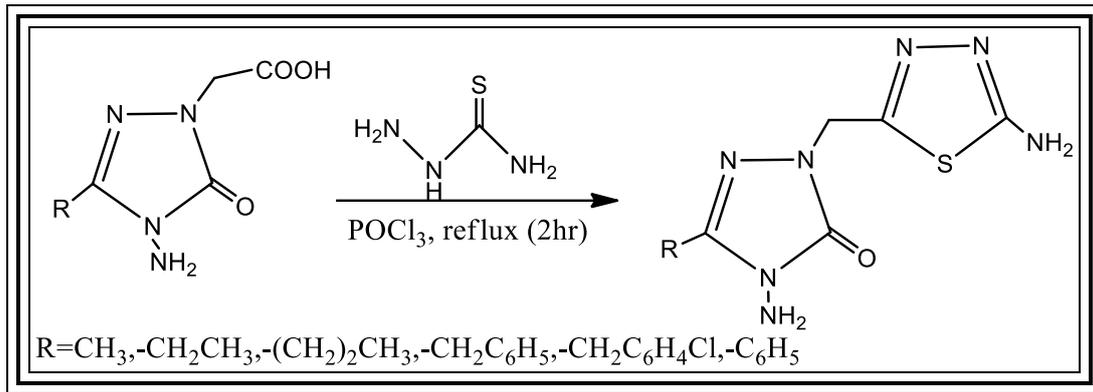
و تمكن الباحثان (Saleh & Hameed) (14) عام (2002) من تحضير مشتق الأمينو 1, 3, 4 - ثياديازول باستعمال أوكسي كلوريد الفسفور أيضا من خلال عملية الغلق الحلقي.



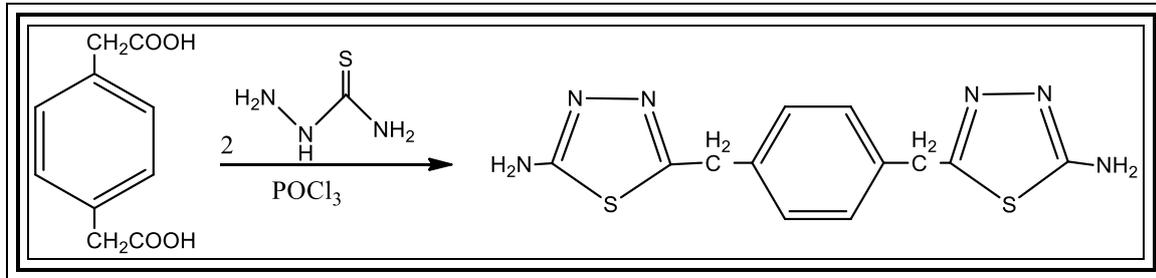
و في عام (2003) استطاع فريق من الباحثين تحضير 2 - أمينو - 5 - أريل - 1, 3, 4 - ثياديازول من تفاعل معوضات حامض البنزويك مع الثاوسيميكاربازيد بوجود أوكسي كلوريد الفسفور (15).



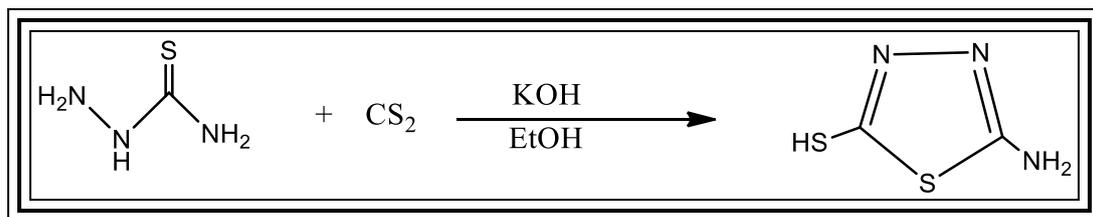
و كذلك تم الحصول على ناتج التفاعل الآتي بالطريقة نفسها و بتصعيد المزيج لمدة ساعتين (16).



وتم تحضير مركبات ثنائية لمشتقات الثياديازول من تفاعل بارافينين ثنائي حامض الخليك مع الثايسيميكاربازيد بوجود POCl<sub>3</sub> (17).



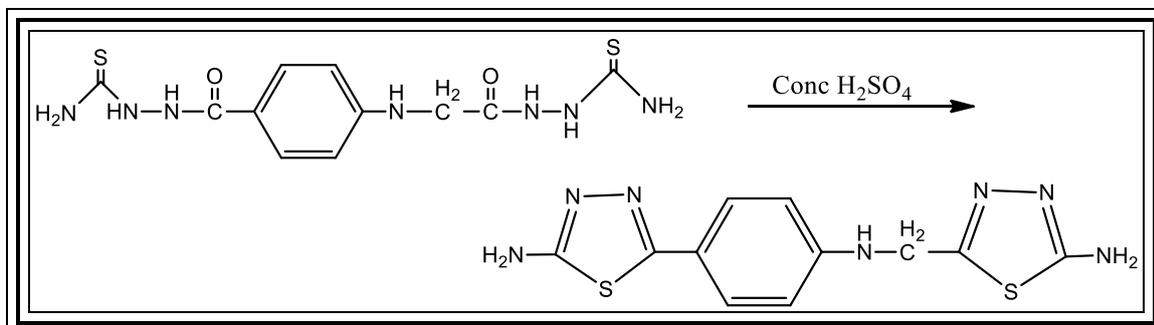
و تم تحضير المركب 2 - أمينو - 5 - مركبتو - 1, 3, 4 - ثياديازول من تفاعل الثايسيميكاربازيد مع ثنائي كبريتيد الكربون باستعمال وسط قاعدي كحولي من KOH و بنسبة منتج جيدة (18).



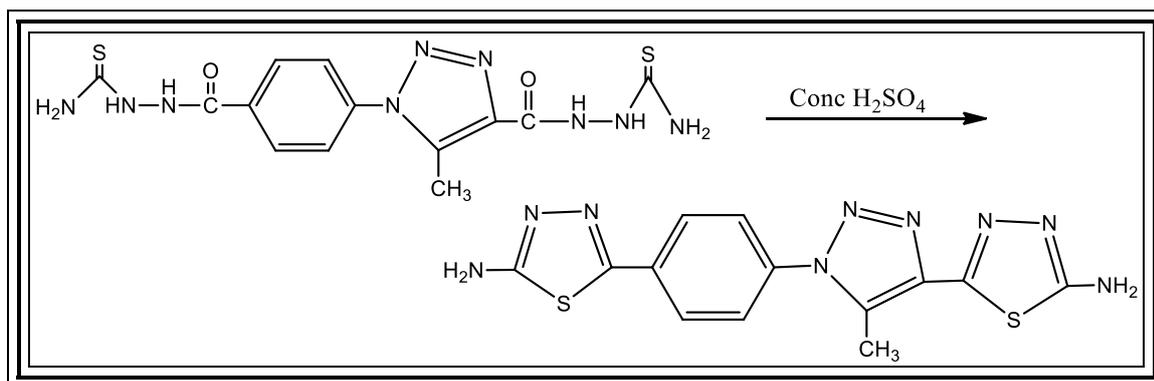
### 1-3-2- الطريقة غير المباشرة :

و تتضمن تحضير مشتقات الثايسيميكاربازيد ثم الغلق الحلقي لهذه المشتقات باستعمال كواشف مختلفة ساحبة لجزيئة الماء ( Dehydrating Agent ) مثل حامض الكبريتيك المركز وحامض الفسفوريك و حامض ميثيل السلفونيك و متعدد حامض الفسفوريك (19,20) و تعد هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعاً لتحضير مركبات 1, 3, 4 - ثياديازول .

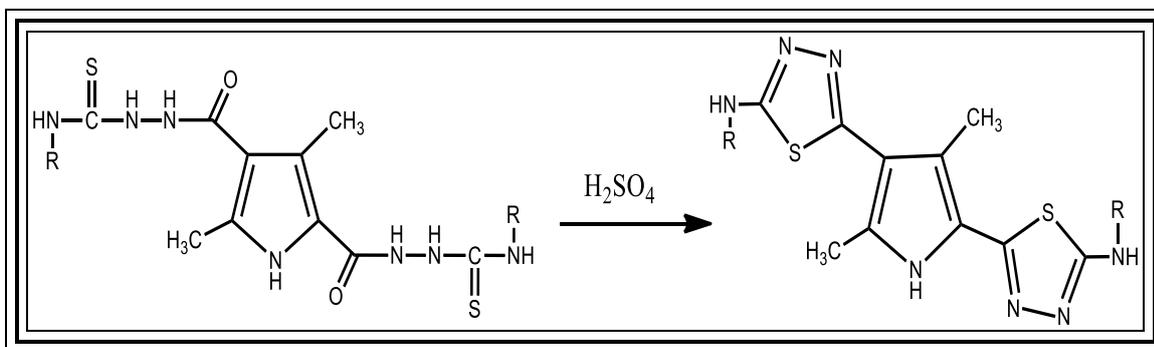
تم تحضير مركبات ثنائية الحلقة غير المتجانسة لمركبات الثياديازول من الغلق الحلقي لمشتقات الثاوسيميكاربازيد باستعمال حامض الكبريتيك المركز (22,21).



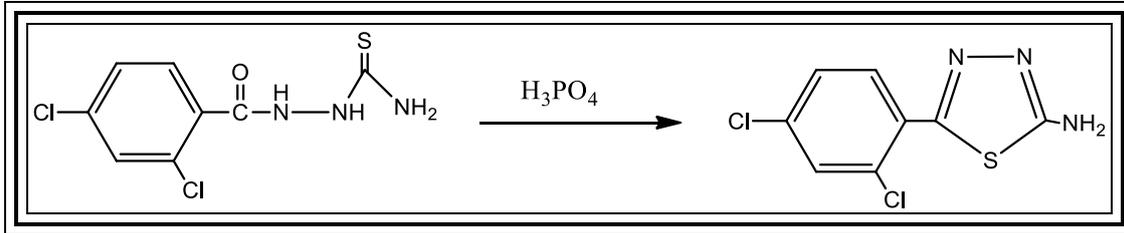
و بالطريقة نفسها تم تحضير مركبات الأmino ثياديازول الحاوية على حقتين (23) و كما يأتي :



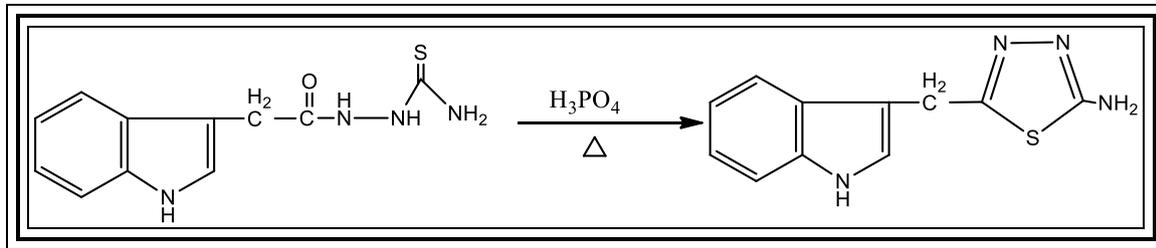
و في عام (2012) حضر مجموعة من الباحثين مشتق 4,2 - بس ( 5 - فنيل أمينو - 3,1 - 4 - ثياديازول - 2 - يل ) 3 , 5 - ثنائي مثيل -H1 بايرول ايضا من خلال مفاعلة مشتقات الثاوسيميكاربازيد مع اقل كمية ممكنة من حامض الكبريتيك المركز (24) كما في التالي :



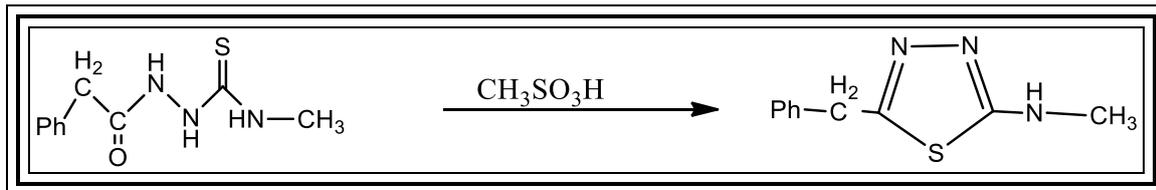
واستعمال حامض الفسفوريك أيضا كعامل غلق لمشتقات الثايوسيميكاربازيد للحصول على الثايديازولات المعوضة (25).



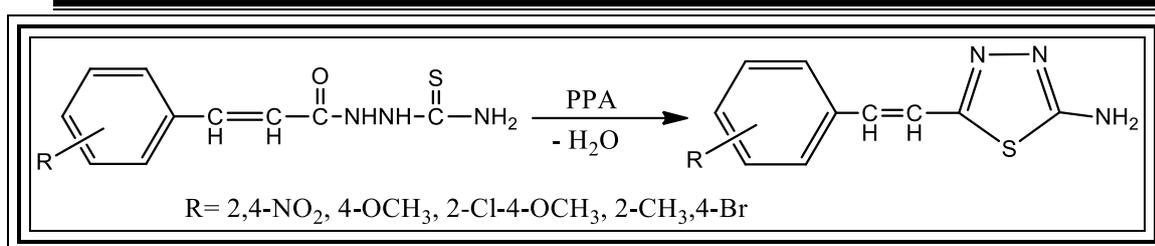
و تم تحضير مشتق الثايديازول الحاوي على نواة الاندول باستعمال الطريقة السابقة للحصول على 2 - أمينو - 5 - (3 - أندوليل مثيل ) - 1, 3, 4 - ثايديازول (26) .



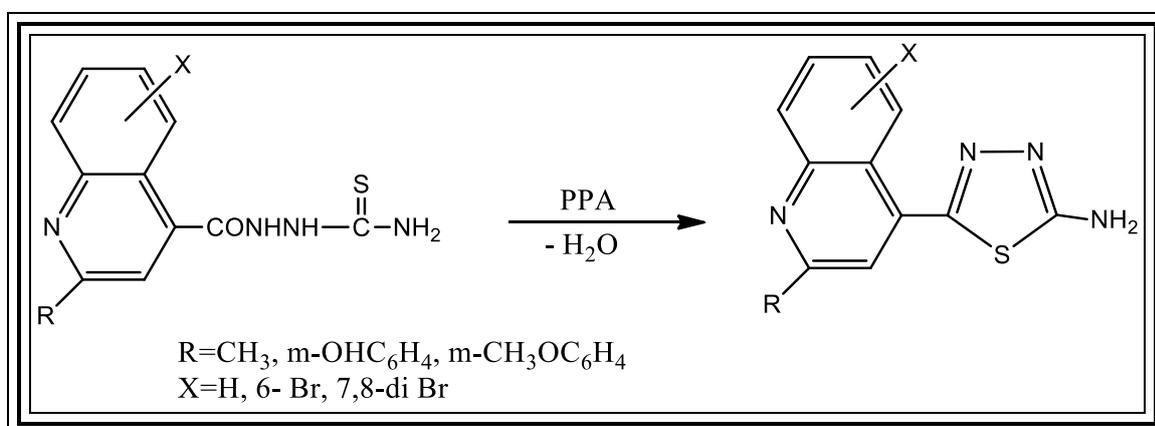
وقد قام الباحثان ( Costantino & Kress ) (27) بتحضير مشتق 2 - أمينو مثيل - 5 - بنزيل - 1, 3, 4 - ثايديازول من تحلق معوضات الثايوسيميكاربازيد باستعمال حامض المثل سلفونيك و كما يأتي :



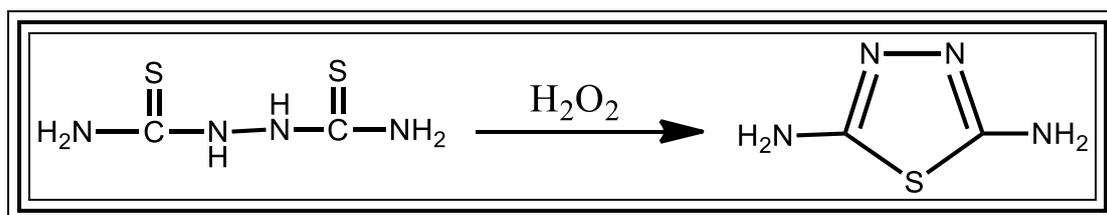
و في عام (1986) حضر (Ahmed) (28) مشتقات 2 - أمينو - 5 - معوضات ستايريل 4 - 1, 3 - ثايديازول من تفاعل مشتق الثايوسيميكاربازيد مع متعدد حامض الفسفوريك (PPA) كما في المعادلة الآتية :-



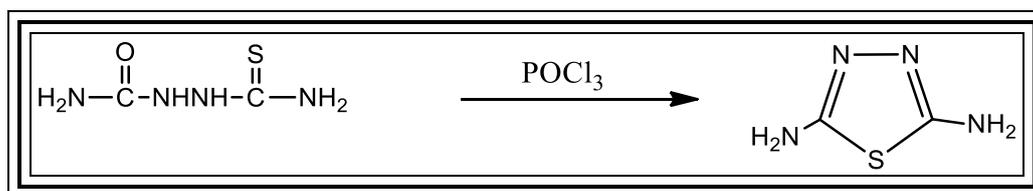
و تمكن الباحثان ( Matti & Sarkis )<sup>(29)</sup> من تحضير مجموعة من مشتقات الثايوسيميكاربازايد لحمض السنكونيك , إذ تم تحويلها الى الثايديازولات المقابلة من خلال تفاعل الغلق الحلقي و باستعمال (PPA) .



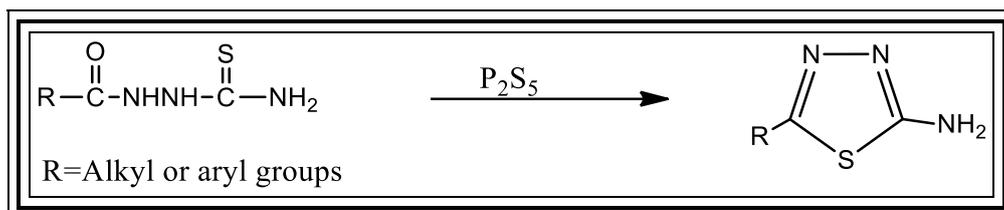
و كذلك تم تحضير مشتق 2, 5 - ثنائي أمينو - 4,3,1 - ثايديازول من خلال مفاعلة الباي ثايوريام مع بيروكسيد الهيدروجين كعامل مساعد<sup>(30)</sup> .



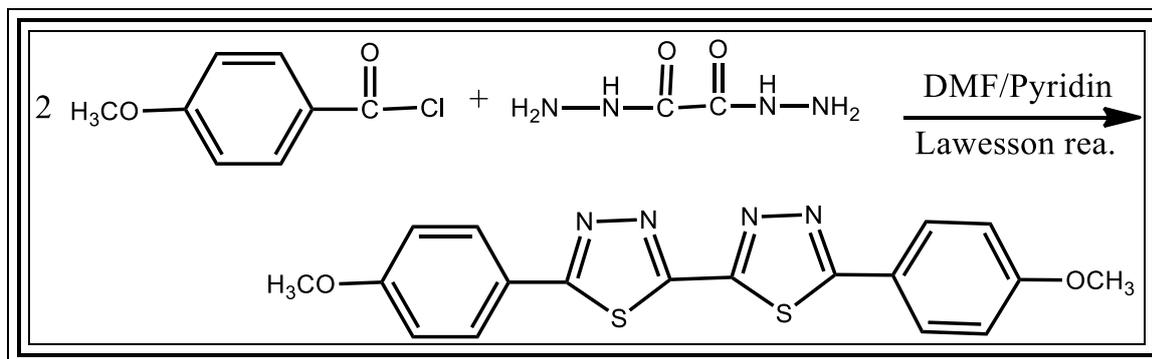
و تم تحضير المركب 2 , 5 - ثنائي أمينو - 1 , 3 , 4 - ثايديازول من تفاعل اوكسي كلوريد الفسفور مع 1 - كربامويل ثايوسيميكاربازايد و كما يأتي<sup>(31)</sup> .



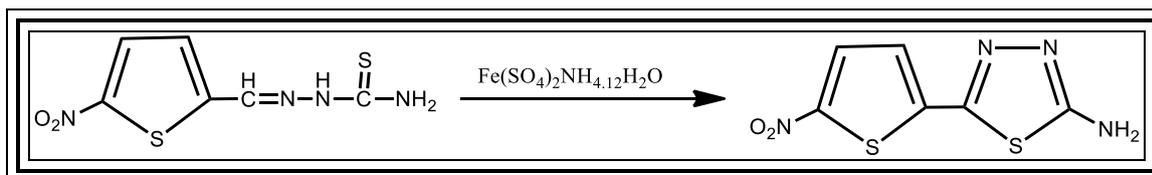
و تم تحضير المركب 2 - أمينو - 5 - معوضات - 1, 3, 4 - ثايديازول من خلال الغلق الحلقي لمشتق الثايسيميكاربازيد باستعمال خماسي كبريتيد ثنائي الفسفور (P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)<sup>(32)</sup>.



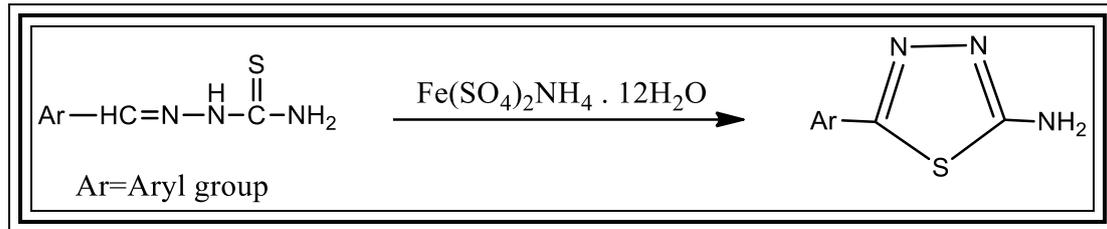
ايضا حضر Moriyuki<sup>(33)</sup> و جماعته مشتق 5',5- بس ( 4 - ميثوكسي فنييل) - 2',2 - بس ( 1,3,4 - ثايديازول ) باستخدام الباراميثوكسي بنزويل كلورايد و الاوكزالو ثنائي هيدرازيد مع وجود كاشف لوسون و كما يأتي :



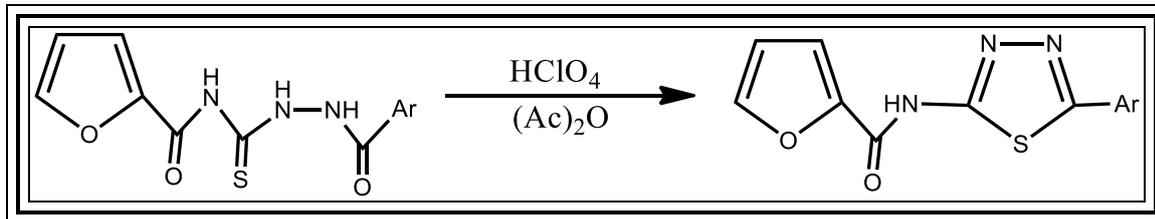
و في عام (2003) تم تحضير مشتقات أخرى للثايديازول من الهيدرازونات , إذ تم تفاعل 5 - نايثروثايفين - 2 - كاربوكسالديهايد ثايسيميكاربازون مع كبريتات الحديدوز الأمونياكية المائية ليعطي 2 - أمينو - 5 - (5 - نايثروثايفين - 2 - يل) - 1, 3, 4 - ثايديازول<sup>(34)</sup>.



و في عام (2004) تم تحضير مشتق آخر للثياديازول باستعمال كبريتات الحديدوز  
الأمونياكية أيضا و كما يأتي (35) .



و ايضا قام الباحثان (Vijay & Bharat) (36) بتحضير 2 - ( فيورويل أمينو) - 5 -  
معوض أريل ) - 1, 3, 4 - ثياديازول باستعمال حامض البركلوريك و حامض الخليك  
اللامائي و كما ياتي :



#### 4-1- التطبيقات الصناعية لمشتقات الأمينو - ثياديازول

##### Industrial Applications of Amino- Thiadiazole Derivatives

يعد الثياديازول و مشتقاته الامينية من المركبات التي جذبت انتباه الكيميائيين في مجال  
الكيمياء العضوية لما لها من طيف واسع من الاستعمالات وخاصة في المجال الصناعي , اذ ان  
مركب الثياديازول عندما يعوض في الموقعين 2 , 5 بمجموعة أمين او ثايول أو كليهما تكون  
الاقوى في هذا المجال , لذلك فقد استعملت راتنجات التبادل الايوني و البوليمرات التي تمثل  
الجزء الرئيس في تركيبها مشتقات 1,3,4 - ثياديازول في فصل الفلزات مثل الفضة و الحديد  
و الزئبق و الكاديوم و الموليبدنيوم و البلاتين من النحاس و الكوبلت و النيكل و الزنك و قد

أمكن ازالة بعض الفلزات من الراتنج بنسبة 100% وذلك باستعمال كواشف انتزاع مثل سيانيد البوتاسيوم بتركيز (0.1 M) (37) .

وكذلك دخلت في تركيب عدد من البوليمرات المرنة القابلة للتقوالب الحراري (Thermal moldability) (38) .

استعملت ايضا مركبات 2 - امينو - 1 , 3 , 4 - ثايديازول في مجال الحماية الأثرية كأحد مثبطات التآكل اذ تتفاعل مع العديد من الفلزات مثل النحاس و الرصاص و الفضة و النيكل

و الخارصين و الزئبق و الكادميوم و الكوبلت و الحديد و بشكل معقدات عن طريق (SH , NH<sub>2</sub>) (39) .

و تستعمل مركبات الثايديازول كوحدة بنائية تركيبية في تحضير المركبات البلورية السائلة (Liquid Crystal) و تكوينها , و هي تستعمل في المجالات الكهربائية المتعددة , اذ تدخل في تركيب شاشات التلفاز و الكمبيوتر و شاشات العرض السينمائية (40) .

وقد قامت الشركة العالمية ( R.T . Vanderbilt Company ) باضافة مشتقات 1 , 3 , 4 - ثايديازول الى زيوت التشحيم اذ تعطيها هذه المشتقات خاصية تحمل الضغوط الفائقة عندما تواجه زيادات فجائية في الضغط كما أنها تصلح للاستعمال عند وجود الماء فضلا عن مقاومة التآكسد و تعود نظرية فعل الثايديازولات في هذه الشحوم الى نوع الارتباط بين اجزاء المركب و سطح المعدن ( الحديد ) الذي يشبه تكون المعقد (41) .

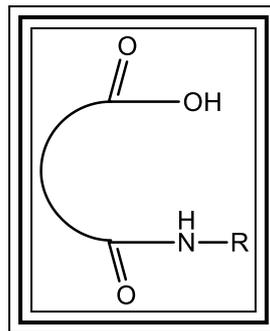
كذلك استعملت مشتقات الثايديازول بكثرة في مجال كيمياء الصبغات و من الامثلة على ذلك صبغات الأزو الأحادية ( كصبغات التشتت القاعدية ) Disperse based dyes التي تتركز في تحضيرها على المركب ( 2 - أمينو - 5 - مركبتو - 1 , 3 , 4 - ثايديازول ) , اذ تم تحضير هذه الصبغات عن طريق الازدواج مع مشتقات ( N-Arylmalesimides ) المتنوعة و تطبيقها على نسيج النايلون (42-44) .

وقد استعملت مركبات 2 - أمينو - 1 , 3 , 4 - ثايديازول في تحضير مركبات السلفامات غير المتجانسة ( Heterosulfamates ) (45) .

ومن خلال ما تقدم نرى أن مشتقات حلقة الثايديازول تعد صنفا " مهما " من اصناف المركبات العضوية ذات الأهمية التطبيقية الواسعة في مجالات متعددة (46) .

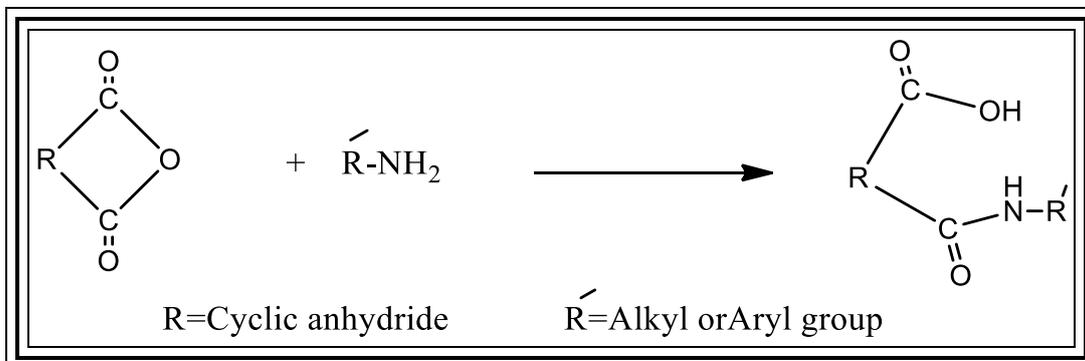
### 5-1- حوامض الأميك *Amic Acids*

حوامض الأميك هي مركبات عضوية تحتوي في تركيبها على مجموعة الكربوكسيل (-COOH) ومجموعة الأمايد (-CONHR) و تمتلك صيغة عامة يعبر عنها بالشكل الآتي :



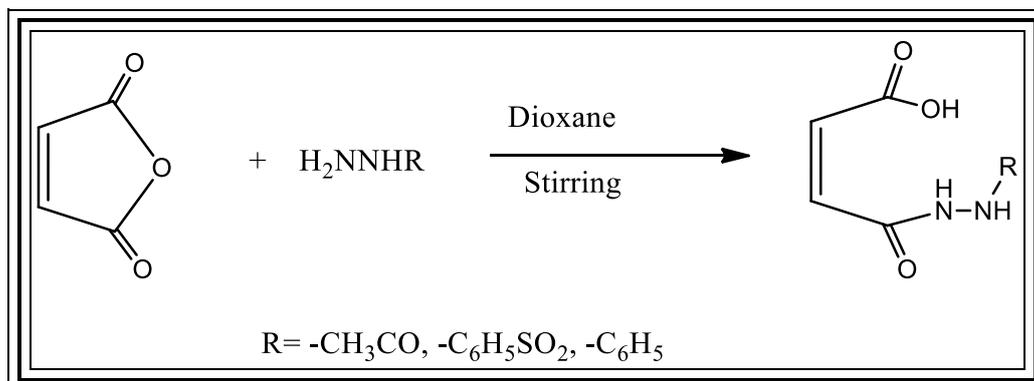
### 6-1- تحضير حوامض الأميك *Synthesis of Amic Acids*

تحضر حوامض الأميك من خلال تفاعل الأمين مع الانهيدريد الحلقي (47-49) و حسب التفاعل العام الآتي :



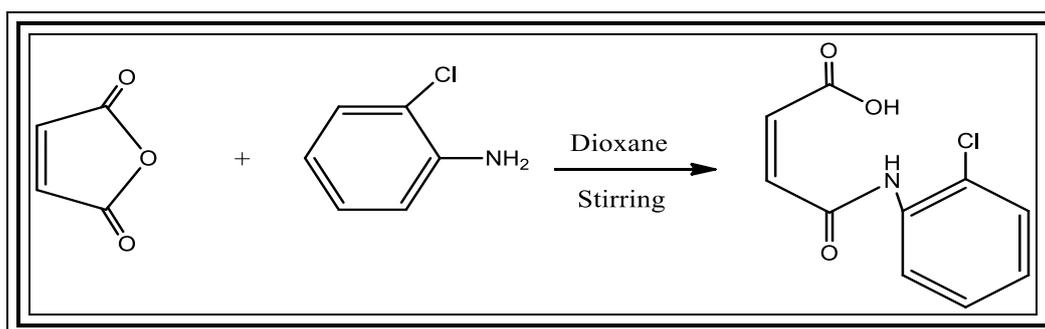
فقد تمكن (Asunskis & Feuer)<sup>(50)</sup> من تحضير معوض حامض المالباميك من خلال

تفاعل حامض المالبك اللامائي مع معوضات الهيدرازين في الداوكسان و كما يلي :



و حضر الباحثان (Brit & Drukker)<sup>(51)</sup> 2-N - كلوروفنيل حامض المالباميك من

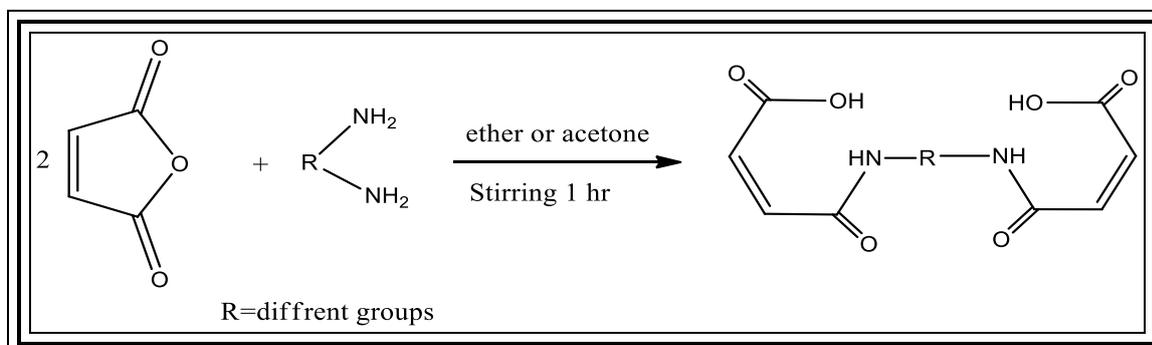
خلال معاملة حامض المالبك اللامائي مع 2 - كلوروانلين و كما يلي :



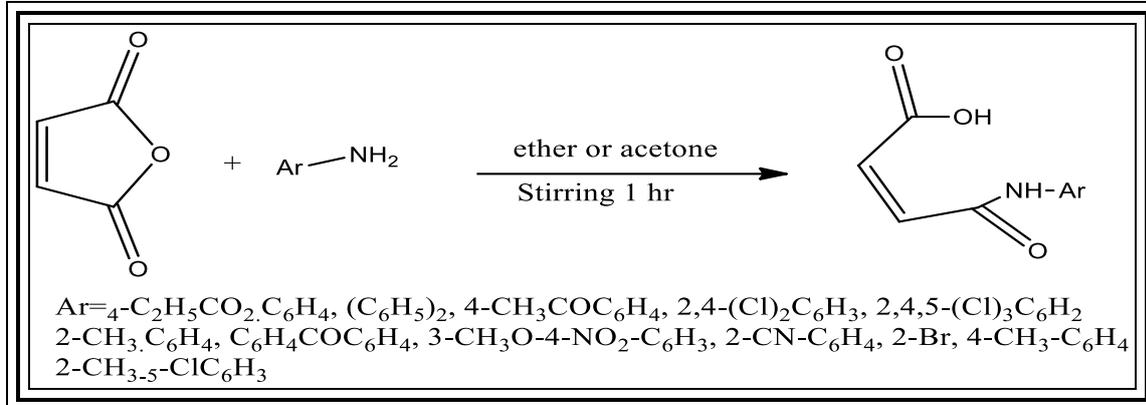
و حضر الباحثان (Fraih & Pyriadi)<sup>(52)</sup> بعض مشتقات بس - حامض المالباميك من

خلال معاملة امينات ثنائية مختلفة مع مولين من حامض المالبك اللامائي مع تحريك المزيج و

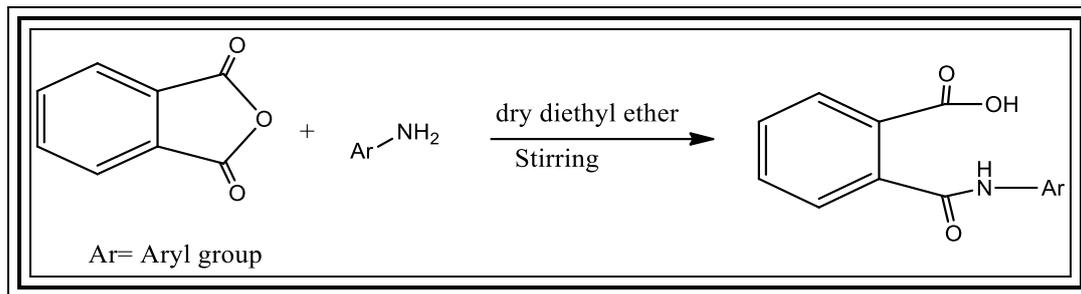
كما يلي :



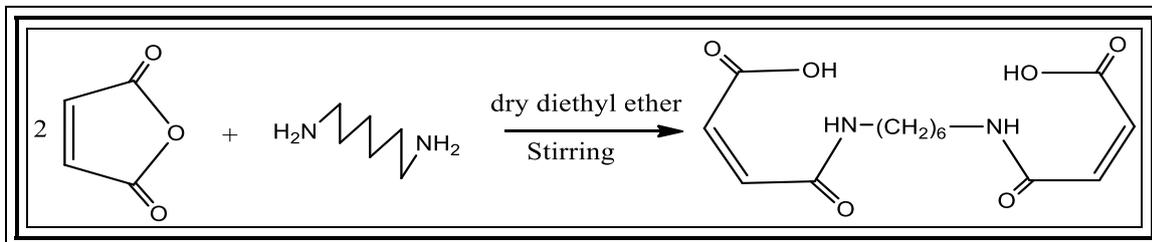
و تمكن ( Ahmad )<sup>(53)</sup> من تحضير بعض مشتقات حامض الماليميك من خلال تفاعل حامض الماليك اللامائي مع امينات اروماتية احادية مختلفة في مذيب (ثنائي اثير او الاسيتون) مع التحريك لمدة ساعة واحدة و كما يلي :



في حين تمكن الباحثان ( Al-azzawi & Pyriadi )<sup>(54)</sup> من تحضير حامض الفثالاميك من خلال تفاعل انهدريد الفثاليك مع الامينات الاروماتية و كما يلي :

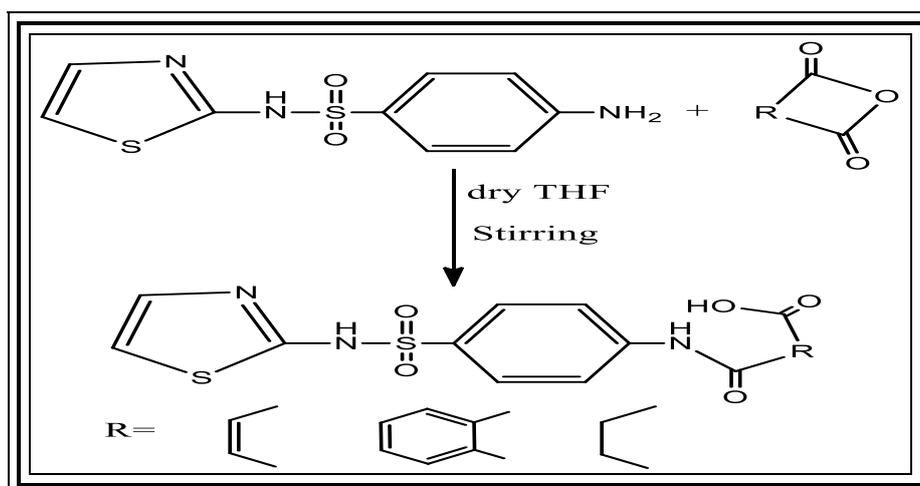


و تمكنت ( Al-azzawi )<sup>(55)</sup> من تحضير بس حامض الماليميك من خلال تفاعل حامض الماليك اللامائي مع هكسامثلين ثنائي الامين Hexa Methylene Diamine مع التحريك و كما في التفاعل الاتي :

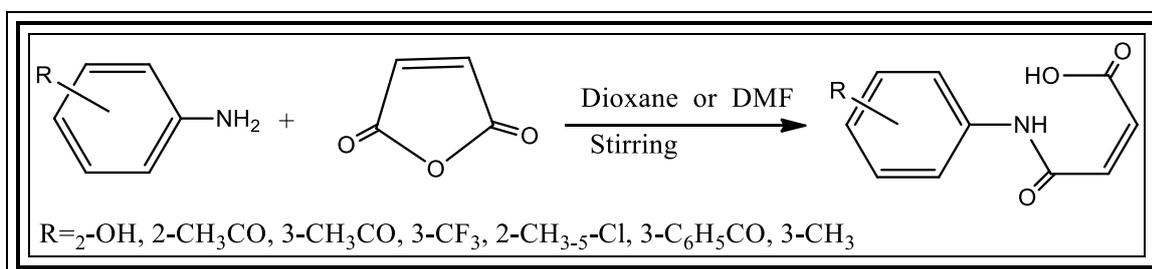


و حضر الباحث ( Zaki )<sup>(56)</sup> بعض مشتقات حامض الاميك و ذلك من خلال تفاعل انهدريدات مختلفة مع 2 - سلفوناميد الثيازول و باستخدام مذيب رباعي هيدروفيوران الجاف

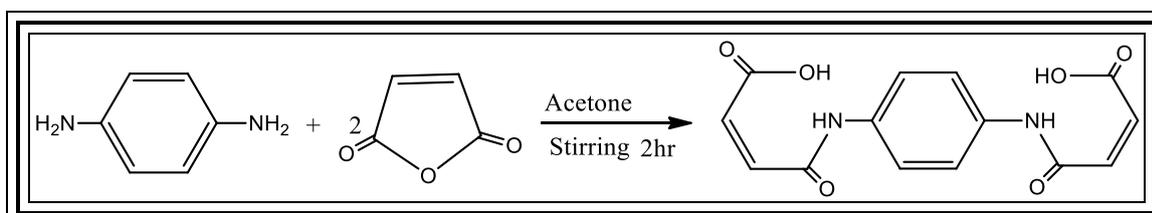
مع Tetrahydrofuran (THF) التحريك :



و حضرت ( Iman )<sup>(57)</sup> بعض مشتقات حامض المالمياميك من خلال تفاعل حامض المالميك اللامائي المذاب في الدايبوكسان او DMF مع معوضات الانلين المذاب في نفس المذيب مع التحريك المستمر و كما يلي :



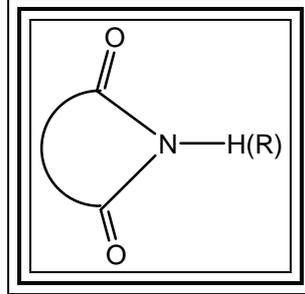
و حضر ( Mustafa )<sup>(58)</sup> بعض مشتقات حوامض المالمياميك من خلال معاملة حامض المالميك المذاب في الاسيتون مع معوضات الامين المذاب في المذيب نفسه مع التحريك لمدة 2 ساعة و كما يلي :



## 7-1- مركبات المالمياميدات و طرائق تحضيرها

## Maleimide Compounds and Synthesis Methods

هي مركبات عضوية حلقية مشتقة من حامض المالك اللامائي تحتوي صيغتها العامة على مجموعتي كربونيل و ذرة نيتروجين واحدة متصلة بهما و كما مبين بالشكل الآتي :

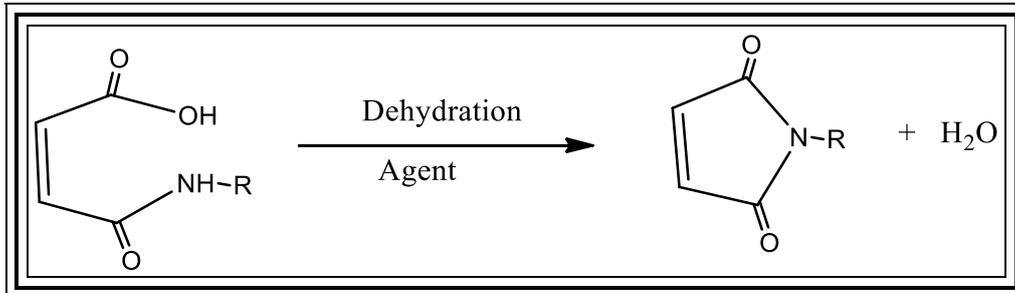


و تحضر مركبات المالنيميد بعدة طرق أهمها :

أ- سحب جزيئة ماء من حوامض المالياميك (59-61)

### Dehydration of Maleamic Acid

تحضر المالنيميدات بعملية سحب جزيئة ماء و الغلق الحلقي لحوامض المالياميك باستخدام الكواشف الساحبة للماء و كما في المعادلة الآتية :



وتعد هذه الطريقة من أسهل طرق تحضير المالنيميدات و أقلها كلفة و ذلك لظروفها غير القاسية التي تمنع حصول تفاعلات جانبية و ان هذه الطريقة تعتمد على عدة عوامل أهمها :

- 1- نوع الكاشف الساحب للماء
- 2- زمن التفاعل
- 3- درجة الحرارة اثناء التفاعل
- 4- وجود العامل المساعد القاعدي

5- طبيعة الحامض المالياميك المتفاعل

و لقد استعملت أنواع مختلفة من الكواشف الساحبة لجزيئة الماء لتحويل حوامض المالياميك الى المالنيميدات المقابلة و منها :

1- كلوريد الاستيل بوجود ثلاثي أثيل أمين

2- حامض الخليك اللامائي بوجود خلاص الصوديوم اللامائية

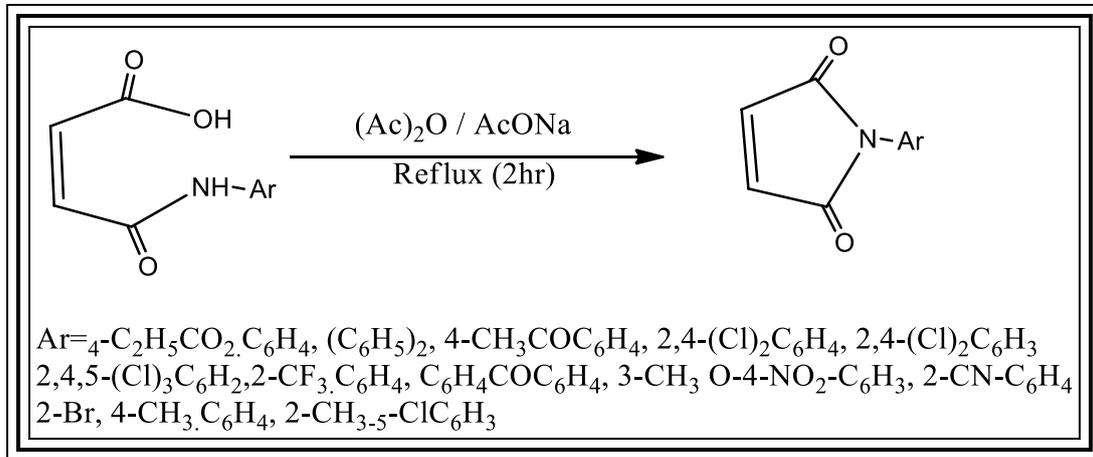
3- اوكسي كلوريد الفسفور (POCl<sub>3</sub>)

4- ثلاثي كلوريد الفسفور (PCl<sub>3</sub>)

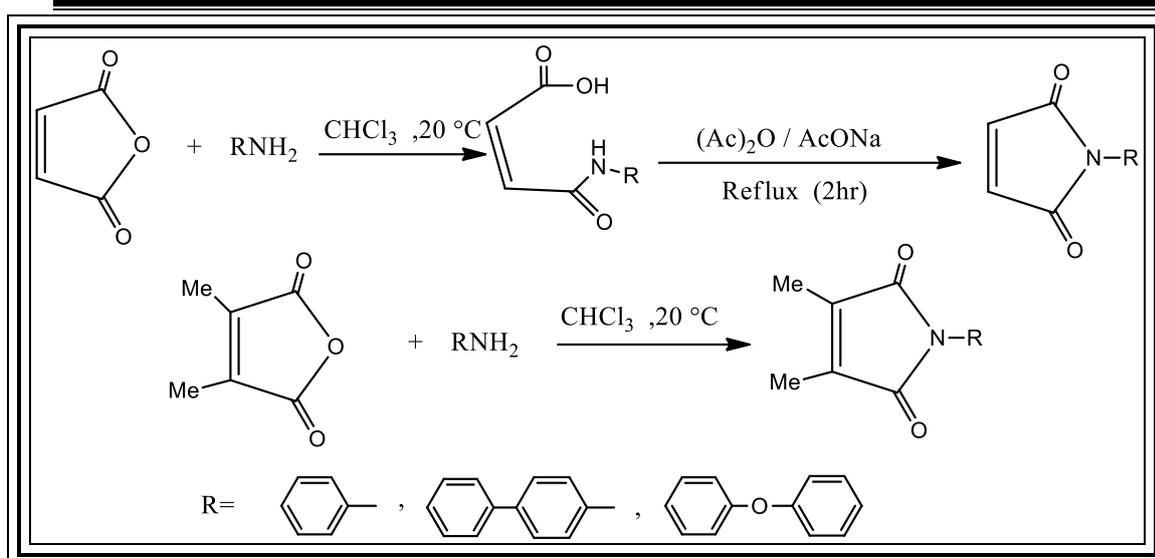
5- كلوريد الثايونيل (SOCl<sub>2</sub>)

6- خماسي اوكسيد الفسفور (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

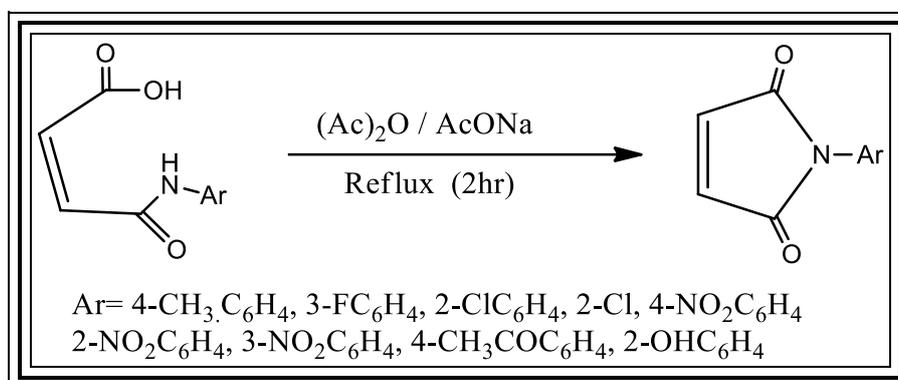
وقد أمكن تحضير *N* - أريل مالنيمايدات من خلال تفاعل *N* - أريل حامض المالياميك مع حامض الخليك اللامائي و خلاص الصوديوم و تصعيد المزيج مع التحريك لمدة ساعتين (53) و كما يأتي :



و حضرت مركبات *N* - أريل مالنيمايد و *N* - أريل 2 , 3 - ثنائي مثيل مالنيمايد من تكاثف الأمينات الأولية مع حامض المالك اللامائي و 2 , 3 - ثنائي مثيل حامض المالك اللامائي على التوالي و ذلك من خلال تكوين حامض المالياميك المقابل للمركب الاول ثم الغلق بعامل السحب لجزيئة الماء , أما المركب الثاني فقد لوحظ أنه يتكون بخطوة واحدة (62) و كما يأتي :



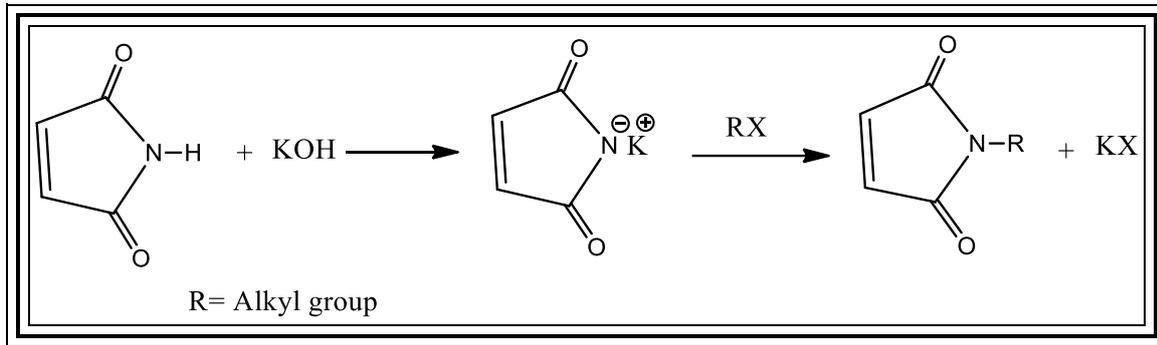
في عام (2007) حضرت مشتقات المالنيميدات من خلال معاملة  $N$  - معوض حامض المالميك مع حامض الخليك اللامائي و خلات الصوديوم و تصعيد المزيج على حمام مائي لمدة ساعتين و كما يأتي (63) :



### ب- تفاعل جبرئيل (64) Gabriel Reaction

يتضمن التفاعل تحضير المالنيميدات المعوضة على ذرة النتروجين من المالنيميد غير المعوض و يمكن استعمال هذا التفاعل كطريقة بديلة عندما لا يمكن استعمال الطرق الأخرى , إذ يتم تحويل المالنيميد الحلقي الى ملح البوتاسيوم من خلال تفاعله مع هيدروكسيد البوتاسيوم

ثم تتم عملية ألكلة النايتروجين بتفاعل هاليد الكيل ملائم ليعطي المالمياميد المعوض و كما  
موضح في أدناه :

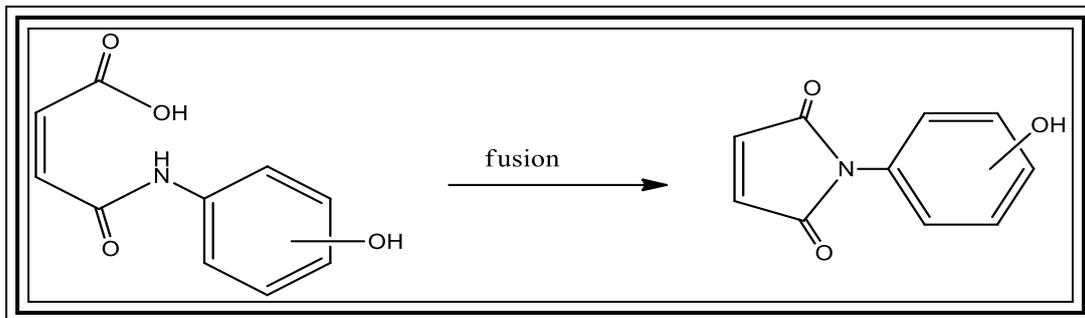


### ج- سحب جزيئة ماء من حوامض المالمياميك بطريقة الصهر

#### Dehydration of Maleamic Acid (Fusion Method)

تستعمل هذه الطريقة لتحضير المالمياميدات عندما تفشل الكواشف الساحبة للماء من تحقيق ذلك الغرض و هي تتضمن صهر حوامض المالمياميك المقابلة عند درجة حرارة انصهارها و

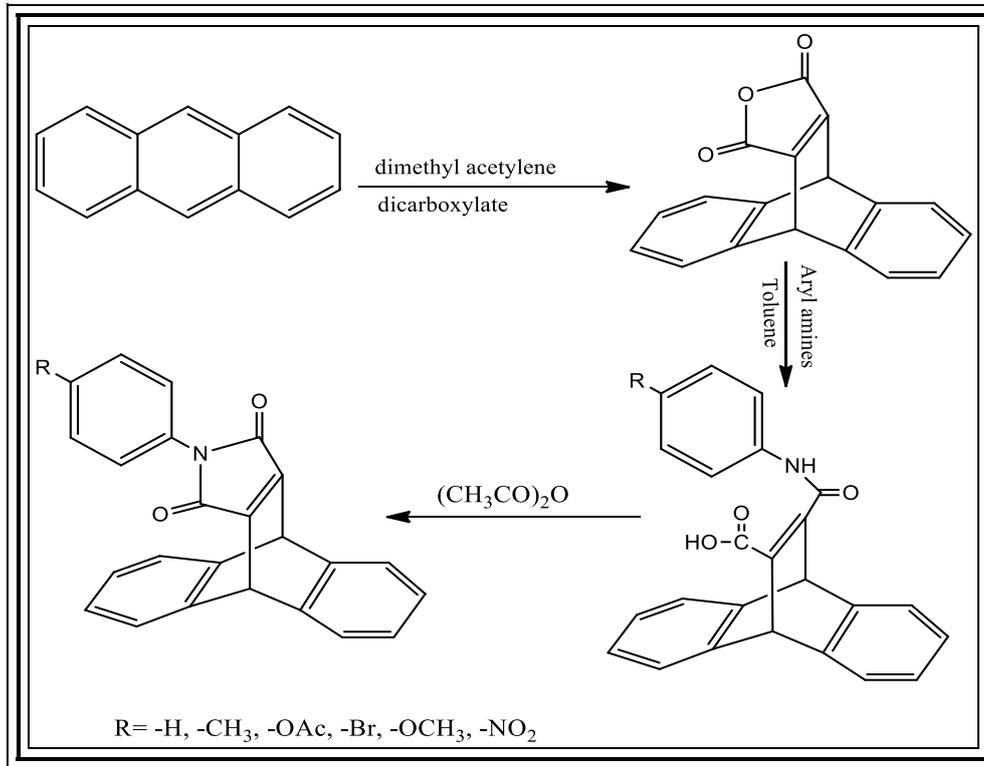
لمدة ( 30 – 60 ) دقيقة و استعملت هذه الطريقة بنجاح في تحضير N – (هايدروكسي فنييل ) مالمياميد و بنسبة منتوج عالية و نقاوة جيدة (65) و كما يأتي :



### د- تفاعل ديلز – الدر Diels – Alder Reaction

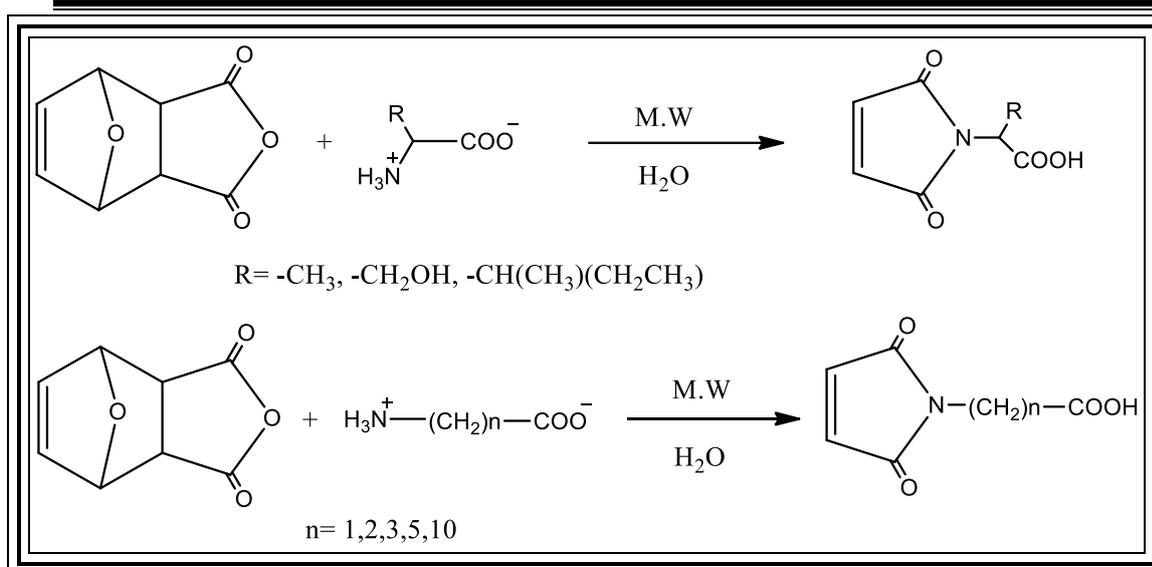
تم تحضير مشتقات ثنائي بنزوباريلين مالمياميد ( Dibenzobarrelene Maleimide ) من خلال تكاثف أنهدريد المالميك الجسري مع الأمينات , أنهدريد المالميك الجسري حضر بمنتوج جيد من معاملة الأنتراسين مع ثنائي مثيل أستلين ثنائي الكربوكسيلات بواسطة تفاعل ديلز- الدر (66-68) و تم معاملة الأنهدريد الجسري مع أريل أمين ليعطي حامض المالمياميك المقابل و

الذي يغلق مباشرة باستعمال حامض الخليك اللامائي لينتج المالثيمايد المقابل و كما موضح في المخطط الآتي :

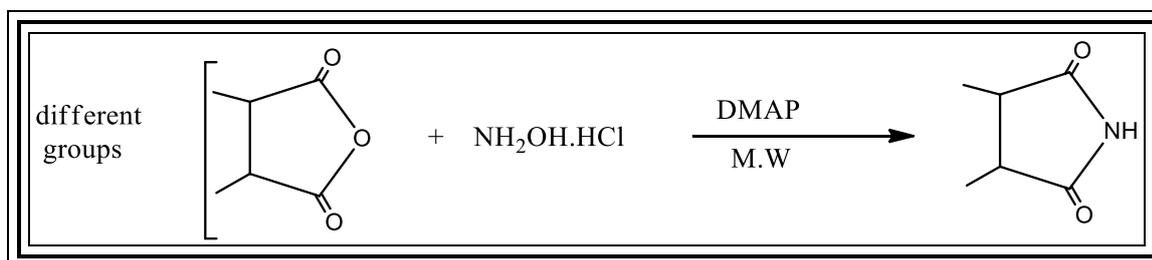


### هـ - تقنية الأمواج الدقيقة *Microwaves Techniques*

استعملت حديثا تقنية المايكرويف و هي طريقة بسيطة و رخيصة و سريعة في تحضير سلسلة من المالثيمايدات الكيرالية و غير الكيرالية و ذلك عن طريق تفاعل ديلز- الدر بين الفيوران و انهديد المالك و المركب الناتج يعامل مع حوامض امينية مختلفة و بوجود الماء مذيبا" وبتسليط إشعاع المايكرويف على المزيج مع فقدان جزيئة الفيوران , إذ تنتج المالثيمايدات بنسبة منتج ممتازة (69) و كما يأتي :



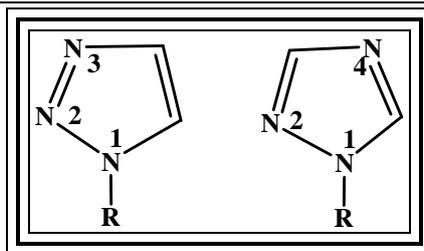
و استخدمت تقنية M.W في تحضير المائيميدات غير المعوضة من خلال استخدام سلسلة من الانهريدات مع هيدروكسيل الأمين و بوجود ثنائي مثيل أمينو بيريدين (DMAP) (4-N,N-Dimethylamino Pyridine) كعامل مساعد قاعدي و إن هذه الطريقة أعطت نسبة منتج عالية (84 – 97 %) (73-70).



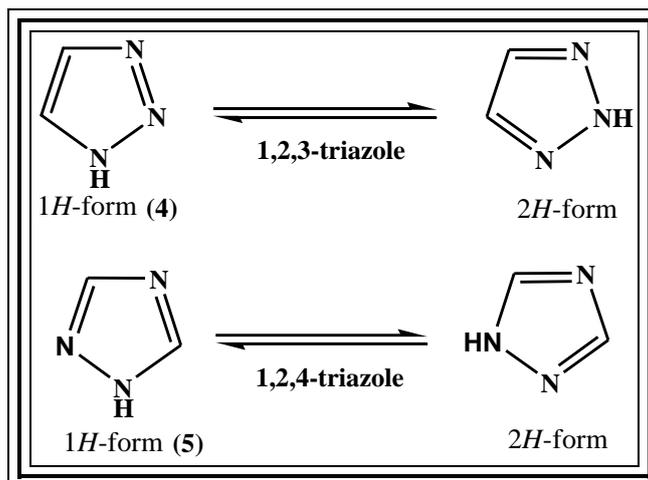
### Triazols Compound

### 8-1- مركبات التريازول

التريازولات مركبات حلقيّة خماسية اروماتية غير متجانسة تحتوي على ثلاث ذرات نايتروجين و ذرتي كاربون و يكون توزيع الذرات النايتروجين كما في الأشكال التالية :



كلا الأيزومرين الموضحة في اعلاه لديها القابلية لتكوين شكل توتومري كما موضح ادناه (74):



بصورة عامة الترايزولات تمتلك نظاما "كيميائيا" مستقرا" وذلك لأن جميع ذرات الحلقة ذات تهجين  $SP^2$  و الألكترونات تدور بصورة مستمرة و ضمن اوربيتالات  $\pi$  للجزيئة (75) .  
إن اهمية مركبات الترايزول بشكل خاص يظهر في المجال الطبي حيث استعمل العديد منها كمركبات نشطة في المجال الصيدلاني او كنماذج اولية لتحضير مواد مهمة في صناعة الأدوية (76)

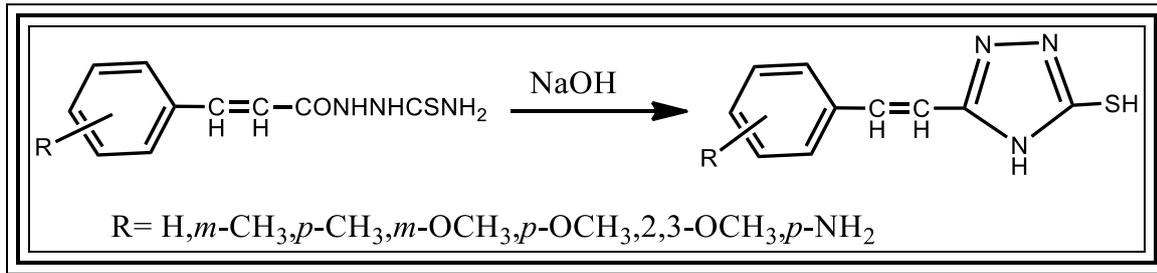
### Preparation of Triazoles

### 9-1- تحضير الترايزولات

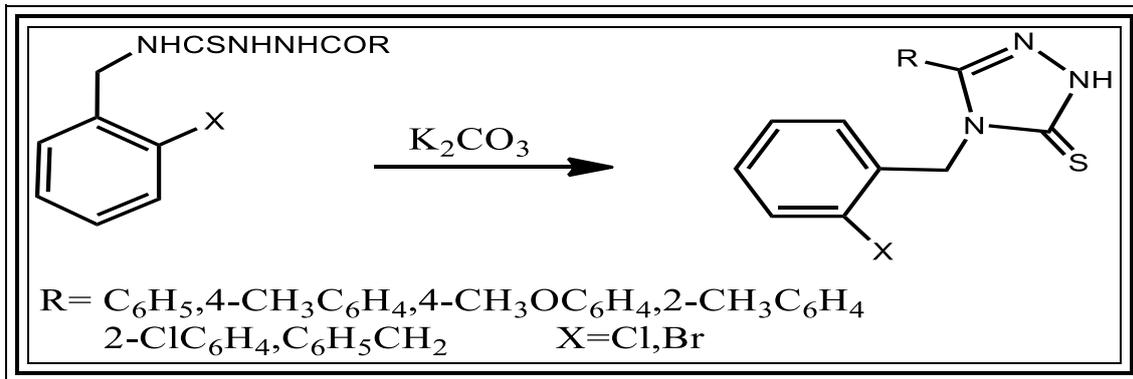
بدأ تحضير الترايزولات في سنة 1912 من الباحثين جونسون و جيرنوف (77) و ذلك بتفاعل مولات متساوية من بنزويل ايزو ثايوسيانات مع فنيل هيدرازين , و تكمن صعوبة هذه الطريقة في عدم امكانية تنقية النواتج باعادة البلورة .

في سنة 1949 تمكن العالم هوكارث (78) من تحضير الترايزولات باتباع نفس طريقة جونسون و جيرنوف و ذلك بالاضافة التدريجية لبنزويل ايزو ثايوسيانات الى زيادة من الهيدرازين المائي في درجات حرارية منخفضة ليتكون مزيج من 3 - فني - 1, 3, 4 - ترايزول - 5 - ثايول وبنزويل هايدرازيد, والاخير ذائب في المحيط الحامضي و يشير العالم هوكارث الى تكون الثاوسيميكاربازيدات تتبعه عملية لفظ جزيئة ماء لتكوين حلقة الترايزول - 5 - ثايول .

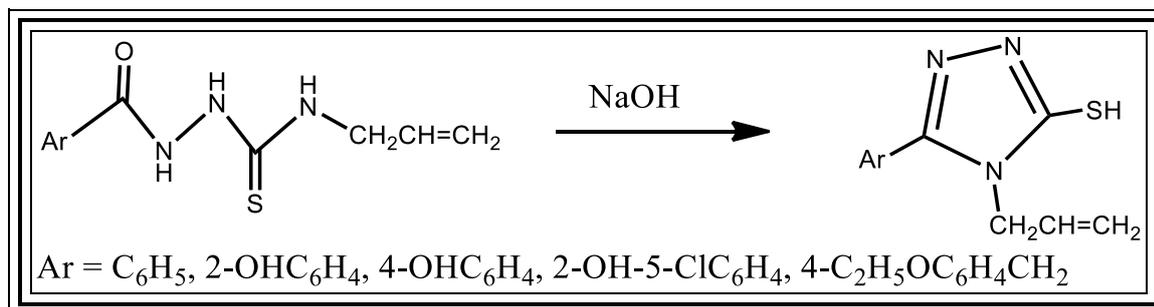
حضر الباحث (George & Ahmed) (79) المركب 5-معوض - 1, 3, 4 - ترايزول - 2 - ثايول من خلال مفاعلة المركب السينامويل ثاوسيميكاربازيد مع محلول 2 عياري من هيدروكسيد الصوديوم و كما يأتي :



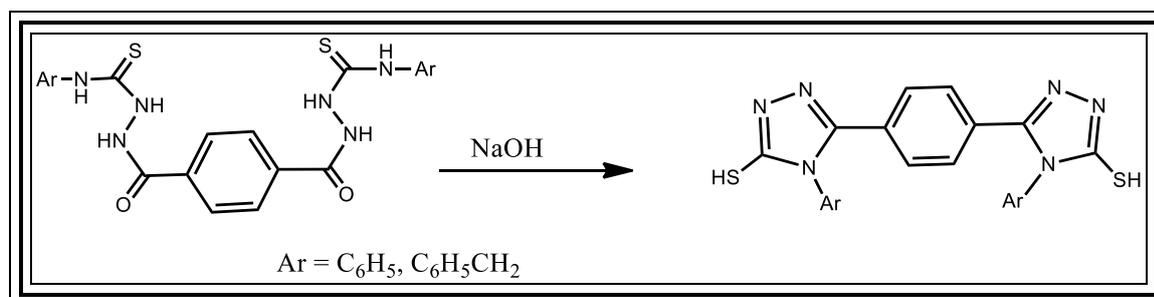
و كذلك حضر المشتق 4 - (2 - هالو بنزائل ) - 1, 2, 4 - ترايزول - 3 - ثايون عند معاملة مشتق الثاوسيميكاربازيد مع كربونات البوتاسيوم و كما مبين في المعادلة الاتية (80) :



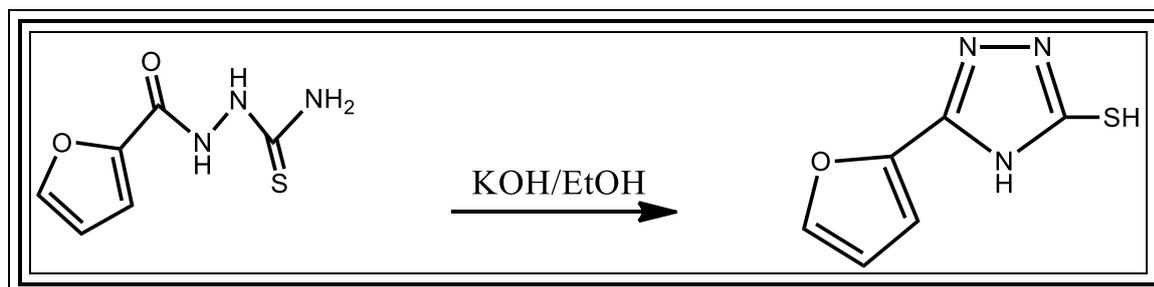
و في سنة 2002 تم تحضير مشتق 4,3,1 - ترايزول من مجموعة من الباحثين من خلال تفاعل مشتق الثايوسيميكاربزايد مع هايدروكسيد الصوديوم و تصعيد المزيج و كما يلي (81) :



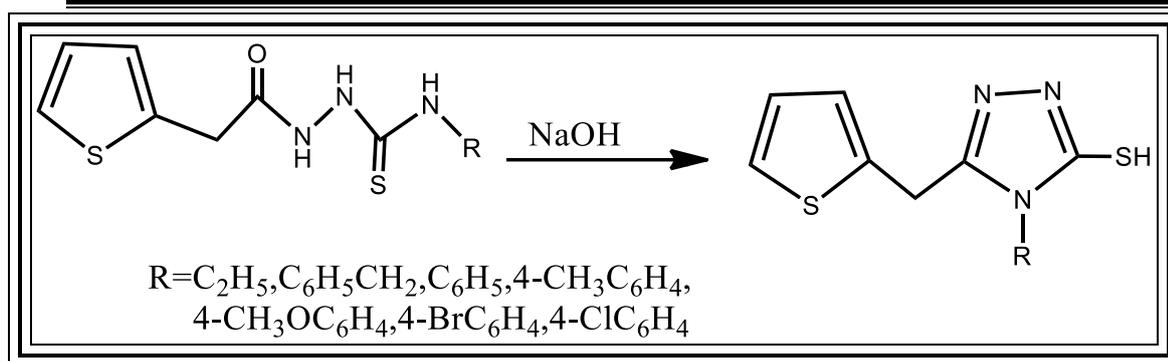
حضر الباحث (Shaker) (82) و جماعته 5,5' - (1, 4 - فنلين) بس (4 - اريل - 3 - مركبتو - 1, 2, 4 - ترايزول) من خلال معاملة مشتق الثايوسيميكاربزايد 1, 4 - فنلين - بس - ثايوسيميكاربزايد مع هايدروكسيد الصوديوم و كما في التفاعل الاتي :



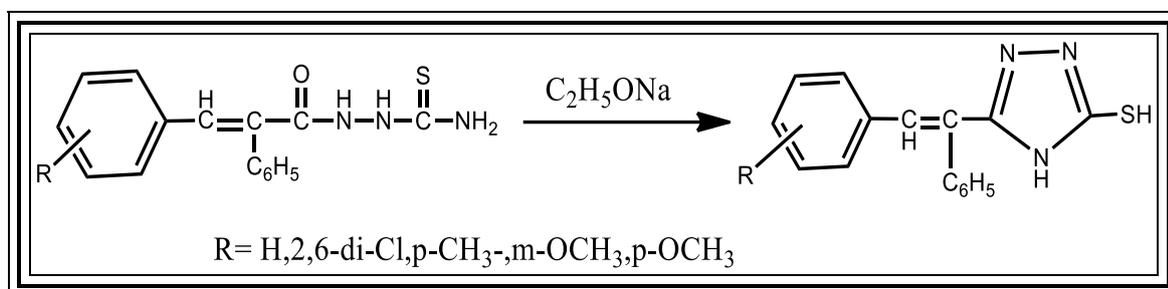
و قام مجموعة من الباحثين بتحضير 5 - فيوران - 2 - يل - 4 (H) - 1, 2, 4 - ترايزول - 3 - ثايول من خلال معاملة 2 - فيورويل - ثايوسيميكاربزايد مع هايدروكسيد البوتاسيوم و استعمل الأيثانول كمذيب و كما يلي (83) :



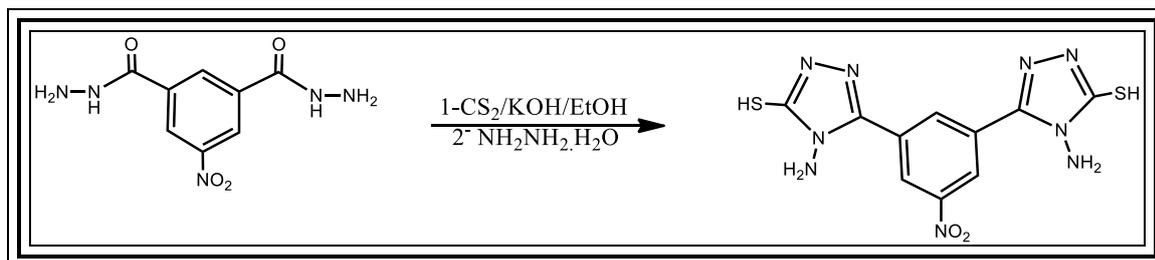
و كذلك حضرت مشتقات اخرى من الترايزولات تحتوي على معوضات على ذرة رقم واحد في حلقة الترايزول و ذلك بمعاملة مشتقات الثايوسيميكاربزايد مع هايدروكسيد الصوديوم و كما موضح ادناه (84) :



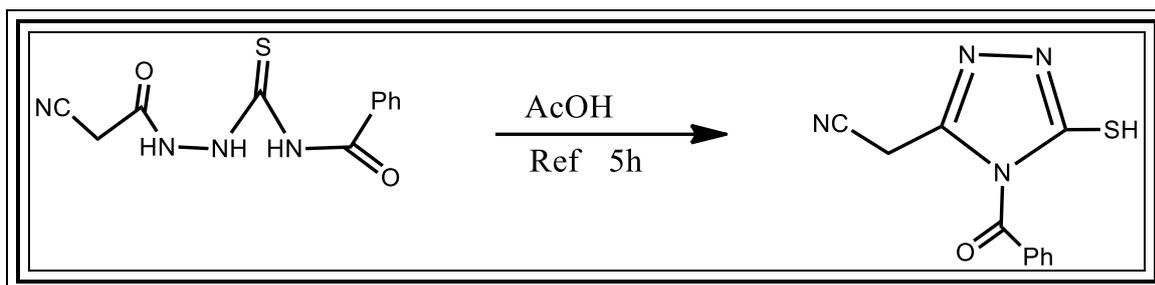
ايضا حضر عام 2010 المشتق 5 - معوض الفا فنيل ستايريل - 1, 3, 4 - ترايزول  
 - 2 - ثايول و ذلك بتفاعل المركب الفا فنيل سينامويل ثاوسيميكاربزايد مع ايثوكسيد الصوديوم  
 و كما مبين ادناه (85):



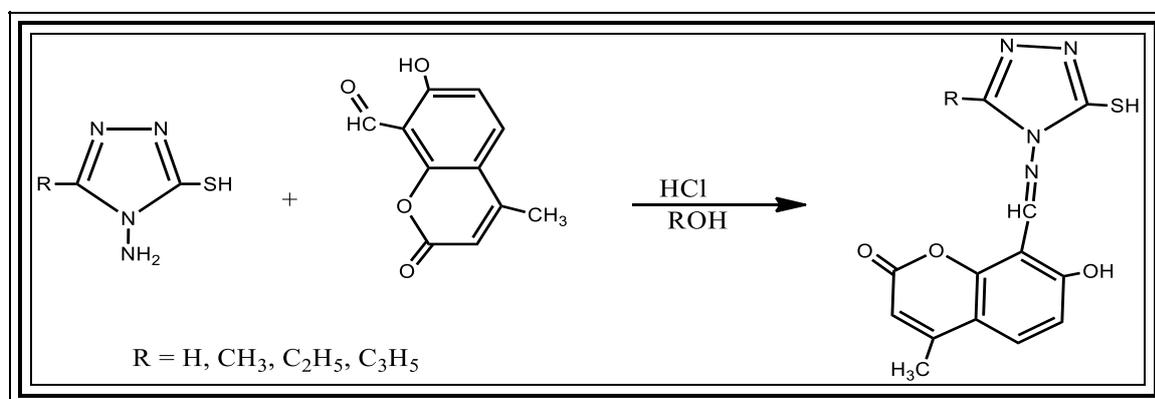
و في سنة 2012 قام (Shridhar) (86) و جماعته بتحضير 5', 5 - (5 - نايترو بنزين  
 - 1, 3 - ثنائي يل) ثنائي (4 - أمينو - 1, 2, 4 - ترايزول - 3 - ثايول) و ذلك بتفاعل 5 -  
 نايترو ايزو فتاليك ثنائي الهيدراز ايد مع ثنائي كبريتيد الكاربون بوسط قاعدي و من ثم مع  
 الهايدرازين المائي و كما يلي:



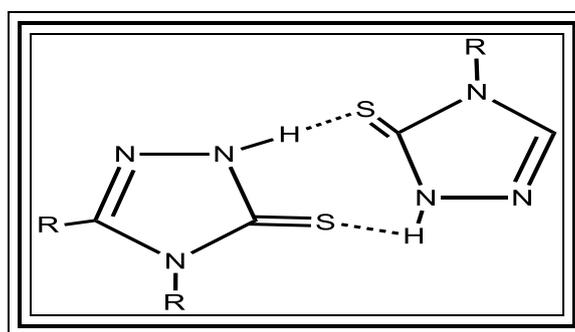
و ايضا" في عام 2007 حضر مشتق الترايزول 4 - بنزويل - 3 - سيانو مثيل  
 - 1, 2, 4 - ترايزول - 5 - ثايول من خلال تفاعل سيانو استيك - 2 - ( بنزويل أمين )  
 ثايوكسي مثيل [ هايدراز ايد مع حامض الخليك الثلجي و كما يلي (87):



و ايضا" قام مجموعة من الباحثين بتحضير مجموعة من مشتقات 4 - أمينو 1, 2, 4 -  
 - ترايزول و من ثم مفاعله مع 8 - فورميل - 7 - هايدروكسي - 4 - مثيل كومارين مع  
 قليل من حامض الهايدروكلوريد المركز و استخدام الكحول كمذيب و كما يلي (88) :



إن الدراسات التي اجراها مجموعة من الباحثين على كثير من الترايزولات توصلت الى ان  
 لهذه المركبات شكلا" ثنائي الجزيئة نتيجة للتأصر الهيدروجيني و هو السبب في تفسير ارتفاع  
 درجات انصهار اغلبية الترايزولات كما في الشكل ادناه .



## Aims of the Study

## اهداف الدراسة

تكتسب مركبات 4,3,1 - ثياديازول و 4,3,1 - ترايزول اهمية كبيرة و ذلك من خلال تطبيقاتها البيولوجية و الدوائية و الصناعية الواسعة . و لهذا فقد قام العديد من الباحثين خلال السنوات الماضية بتحضير عدد كبير من مشتقاتها .

و بناء على ماتقدم فقد قمنا بتحضير بعض المركبات ذات التعاقب العالي التي تحتوي على مجاميع فعالة مختلفة و توقع امتلاكها صفات البلورات السائلة و تطبيقات طبية و صناعية مهمة و كما يلي :

- 1- تحضير بعض المشتقات البارافينية والحلقات غير المتجانسة التي تحتوي على مجموعة امين.
- 2- تحضير بعض مشتقات حامض المايلاميك الاحادية و الثنائية .
- 3- تحضير بعض مشتقات المايلاميد الاحادية و الثنائية التي لها القابلية على البلمرة ذاتيا" و مشتركا" مع معوضات الفايثيل و هذه البوليمرات الذاتية و المشتركة لها صلادة قوية و لها القابلية في تحسين زيوت المحركات ذات الاحتراق الداخلي .
- 4- تحضير بعض مشتقات 4,3,1 - ثياديازول الثنائية و ثم بلمرتها باستعمال كلوريد الثايونيل و البروم و هذه البوليمرات يمكن أن تدخل في تفاعلات تشابك مع أيونات العناصر الانتقالية ثنائية التكافؤ.
- 5- تحضير بعض مشتقات 4,3,1 - ترايزول الثنائية و ثم بلمرتها باستعمال كلوريدات الحوامض الثنائية للحصول على بوليمرات تحتوي على حلقات مندمجة و نعتقد أن لها صفات بلورية سائلة, وكذلك تم تفاعلها مع بارا-ميثوكسي حامض السيناميك.



الفصل الثاني  
الجزء العملي  
*EXPERIMENTAL*  
*PART*

Chemical Practical Part2- الجزء العملي الكيميائيThe used instruments1-2- الاجهزة المستعملة

تم اجراء القياسات الفيزيائية و الطيفية باستعمال الاجهزة الآتية :

1- جهاز قياس درجة الانصهار

تم قياس درجة الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال جهاز الكهروحراري Electrothermal Engineering LMS - 1003 في مختبرات فرع الكيمياء الصيدلانية- كلية الصيدلة-جامعة كربلاء و ان درجات الانصهار غير مصححة.

2- جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR)

سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) للمركبات المحضرة باستعمال الاجهزة التالية :

1-BRUKER TENSOR 27 FT-IR Spectrophotometer , KBr dick,  
Scale 400-4000 (cm<sup>-1</sup>)  
في مختبرات فرع الكيمياء الصيدلانية-كلية الصيدلة-جامعة كربلاء

2-SHIMADZU FTIR – 8400s Spectrophotometer , KBr dick,  
Scale 400-4000 (cm<sup>-1</sup>)  
في مختبرات قسم الكيمياء –كلية العلوم- جامعة كربلاء

3- جهاز الأشعة فوق البنفسجية (UV)

سجلت اطيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات المحضرة باستعمال جهاز SHIMADZU UV-1800 في مختبرات فرع الكيمياء الصيدلانية –كلية الصيدلة-جامعة كربلاء.

4- مطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (H<sup>1</sup> NMR)

سجلت اطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون باستعمال جهاز BRUKER 400 MHz , في المختبرات البحثية في جامعة كاشان – جمهورية ايران .

## 5- جهاز التحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S.O.

سجلت نتائج التحليل الدقيق للعناصر باستخدام جهاز EURO – EA – ITALIA في مختبرات الأبحاث في جامعة الكوفة .

## 6- استخدام صفائح كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة

## TLC: Thin layer chromatography

تم اجراء فحص TLC في مختبر البحوث – كلية الصيدلة – جامعة كربلاء .

Chemical Materials2-2- المواد الكيميائية

تم استعمال المواد الكيميائية الآتية في البحث و المجهزة من الشركات المبينة إزاء كل منها :

الشركة	الصيغة الكيميائية	المادة	التسلسل
BDH	KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم	1
=	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCHO	ثنائي مثيل فورماميد	2
=	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	ثنائي مثيل سلفوكسيد	3
=	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (80%)	هيدرازين مائي	4
=	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	إيثانول مطلق	5
=	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	إيثانول 95%	6
=	NaHCO <sub>3</sub>	بيكاربونات الصوديوم	7
=	HCl	حامض الهيدروكلوريك	8
=	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	بنزين	9
Fluka	CH <sub>3</sub> OH	ميثانول	10
=	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	اسيتون	11
=	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	إيثر	12
=	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	4,1- دايوكسان	13
=	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	تترا هايدرو فيوران	14
=	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na	خلات الصوديوم اللامائية	15
=	(CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	حامض الاوكزاليك	16
=	CH <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	حامض المالونيك	17
=	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>	حامض الكلوتاريك	18

=	$(\text{CH}_2)_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	حامض الأديبيك	19
=	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	حامض الماليك اللامائي	20
=	$\text{H}_2\text{SO}_4$	حامض الكبريتيك	21
Merck	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	حامض الخليك اللامائي	22
=	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	4 - أمينو حامض البنزويك	23
=	$\text{CH}_5\text{N}_3\text{S}$	ثايوسيمي كاربزايد	24
=	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	4-ميثوكسي حامض السيناميك	25
=	$\text{CS}_2$	ثنائي كبريتيد الكربون	26
=	$\text{SOCl}_2$	كلوريد الثايونيل	27
=	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$	حامض الثايو خليك	28
=	$\text{Br}_2$	بروم	29

### Preparation methods 3-2- طرق التحضير

#### 1-3-2- تحضير هيدرازيدات الحوامض الكربوكسيلية [5-1]

##### Synthesis of Carboxylic Acid hydrazides

صعد مزيج من ( 0.1 مول ) من استر الحامض الثنائي الكربوكسيل مع ( 0.3 مول ) من الهيدرازين المائي ( 80 % ) في ( 30 مل ) من الايثانول المطلق لمدة ( 5 - 6 ساعة ) , برد المزيج حيث ترسب مشتق الهيدرازيد المقابل رشح الراسب و اعيدت بلورته من الأيثانول (89)

الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (1).

ملاحظة : في حالة استعمال استرات الحوامض الاحادية تم اضافة ( 0.15 مول ) من الهيدرازين المائي (80%) .

### Synthesis of amins 2-3-2- تحضير الأمينات (90-93)

#### 1-2-3-2- تحضير 2 - أمينو - 1,3,4,thiadiazole [6]

##### Synthesis of 2 - amino - 1,3,4,thiadiazole

اضيف ( 25 مل ) من حامض الفورميك تدريجيا" الى ( 0.1 mol , 9.1 g ) من الثايوسيميكاربزايد , ثم اضيف (10) قطرة من الحامض الكبريتيك المركز الى المزيج , صعد

المزيج لمدة 5 ساعة . بعد انتهاء عملية التصعيد برد المزيج و تمت معادلته بمحلول بيكاربونات الصوديوم المخفف , رشح الراسب و اعيدت بلورته من الداويوكسان .  
الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (2).

### **2-2-3-2- تحضير 2 – أمينو- 1, 3, 4 – اوksادايازول [7]**

#### **Synthesis of 2 – amino –1,3,4,oxadiazole**

اضيف (25 مل ) من حامض الفورميك تدريجيا" الى (0.1 mol , 9.1 g ) من السيميكاربازيد , ثم اضيف (10) قطرة من الحامض الكبريتيك المركز الى المزيج , صعد المزيج لمدة 5 ساعات . بعد انتهاء عملية التصعيد برد المزيج و تمت معادلته بمحلول بيكاربونات الصوديوم المخفف , رشح الراسب و اعيدت بلورته من الداويوكسان .  
الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (2).

### **2-3-2-3-2- تحضير 5 – [بارا - أمينو فنيل] – 4, 3, 1 – ثايدايازول – 2 – ثايول [8]**

#### **Synthesis of 5 – [p – aminophenyl] – 1,3,4,thiadiazole – 2 – thiol**

اضيف الى (14.1 g, 0.1 mol) من مشتق الهيدرازيد المحضر [5] المذاب في الكحول (5.6 g, 0.1 mol) من هيدروكسيد البوتاسيوم الذائب في المذيب نفسة , ثم اضيف (8 مل ) من ثنائي كبريتيد الكربون تدريجيا" الى المزيج مع التحريك المستمر لمدة 3 ساعات . و بعد ذلك تم اضافة (20 مل ) من حامض الكبريتيك المركز الى الملح المتكون و مع التحريك المستمر لمدة 10 ساعات , صب المزيج على جريش الثلج تدريجيا" حيث ترسب الأمين المقابل , رشح و غسل بالماء المقطر البارد عدة مرات , خفف و اعيدت بلورته .  
الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (2) .

### **2-4-2-3-2- تحضير 2 – أمينو- 5 – [بارا - أمينو فنيل] – 4,3,1 – ثايدايازول [9]**

#### **Synthesis of 2 – amino – 5 – [P – aminophenyl] – 1,3,4,thiadiazole**

اذيب ( 0.05 mol , 6.85 g ) من بارا- أمينو حامض البنزويك في ( 12 ملتر ) حامض الكبريتيك المركز. ثم اضيف اليه تدريجيا ( 4.55 g , 0.05 mol ) من مسحوق الثايوسيميكاريزايد . و بعد انتهاء عملية الأضافة صعد المزيج لمدة ( 8 ) ساعات مع التحريك المستمر. برد المزيج و اضيف الى جريش الثلج , حيث ترسب الأمين الثنائي المقابل. رشح و غسل بالماء المقطر البارد عدة مرات, جفف و اعيدت بلورته من الميثانول. الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (2).

### **5-2-3-2-1- تحضير 1-(2-(4-أمينو فنيل)-4-اوكسو ثايازوليدين-3-يل) ثايورييا [10]**

#### **Synthesis of 1-(2-(4-aminophenyl)-4-oxothiazolidin-3-yl)thiourea**

اضيف ( 9.1 g, 0.1 mol ) من الثايوسيمي كاريزايد المذاب في ثنائي مثيل فورمامايد تدريجيا" الى محلول ( 12.1 g, 0.1mol ) البارا أمينو بنزالديهايد الذائب في نفس المذيب, ثم اضيف ( 10 ) قطرات من حامض الخليك الثلجي الى المزيج , صعد المزيج لمدة 3 ساعة. بعد انتهاء عملية التصعيد قطر المذيب الزائد. برد المزيج و اضيف له ( 20 مل ) من حامض الثايو خليك و ( 30 مل ) من البنزين الجاف, ثم صعد المزيج لمدة 10 ساعات . قطر المذيب الزائد ثم برد و تمت معادلته بمحلول بيكاربونات الصوديوم المخفف , رشح الراسب و اعيدت بلورته من الأسيتون . الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول ( 2 ) .

### **3-3-2- تحضير مشتقات حوامض المالاميك [20-11]**

#### **Synthesis of amic acid derivatives**

اذيب ( 0.01 مول ) من مشتقات الأمين المحضرة في الدايبوكسان او الأسيتون ثم اضيف ( 0.01 مول ) من حامض الماليك اللامائي المذاب في المذيب نفسة و بشكل قطرات على المحلول , بعد انتهاء الاضافة, حرك المزيج لمدة ( 2 ) ساعة حيث ترسب مشتق الحامض المقابل , رشح و غسل الراسب بالماء المقطر ثم اعيدت بلورته من مذيب مناسب (94-95) . ملاحظة : في حالة استعمال مشتقات الأمين الثنائية تم اضافة ( 0.02 مول ) من حامض الماليك اللامائي .

الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (4,3).

### **4-3-2- تحضير مشتقات المالميناميد [30-21]**

#### **Synthesis of maleimide derivatives**

اذيب (0.01 مول) من مشتقات حامض المالمياميك المحضرة في حامض الخليك اللامائي مع اضافة (10 – 20 %) من وزن الحامض خلات الصوديوم اللامائية , سعد المزيج مع التحريك المستمر لحين تغير لون المحلول برد المزيج ثم اضيف إلى جريش الثلج مع التحريك المستمر بقوة. لوحظ ترسب مشتق المالميناميد المقابل , رشح الراسب و غسل بالماء المقطر ثم بمحلول مخفف من بيكاربونات الصوديوم ثم اعيدت بلورته من مذيب مناسب (95-96) .  
الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (6,5).

### **5-3-2- تحضير مركبات بس [2- ثايول - 4,3,1- ثياديازول -5- يل] [32,31]**

#### **Synthesis of bis [2 – thiol – 1,3,4 – thiadiazole – 5 – yl ]**

تم تحضير هذه المركبات من خلال تفاعل ملح الزانثات مع حامض الكبريتيك المركز. حضر ملح الزانثات حسب الطريقة الموضحة في الفقرة 1 اعلاه .  
قطر تدريجيا حامض الكبريتيك على (0.05 mol) من ملح الزانثيت الثنائي في حمام ثلجي مع التحريك المستمر. و بعد انتهاء عملية الأضافة حيث اذيب الملح في الوسط الحامضي . ترك المزيج تحت التحريك بدرجة حرارة الغرفة لليوم التالي . اضيف المزيج على جريش الثلج مع التحريك المستمر حيث ترسب مشتق الثياديازول الثنائي المقابل. رشح وغسل بمحلول مخفف من بيكاربونات الصوديوم ثم بالماء البارد و الإيثانول و اعيدت بلورته من الدايبوكسان.  
الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (7).

### **6-3-2- تحضير بوليمرات الثياديازول باستخدام كلوريد الثايونيل [34,33]**

#### **Synthesis of thiadiazole polymer by used thionyl chloride**

اضيف (10 ml) من كلوريد الثايونيل تدريجيا الى ( 0.5 g ) من مشتقات بس- ثيادايازول مع التحريك المستمر. و بعد انتهاء عملية الاضافة صعد المزيج على حمام مائي لمدة ساعتين او لحين انتهاء خروج غاز H<sub>2</sub>S , حيث ترسب البوليمر المقابل . رشح الراسب , غسل بالإيثانول المطلق ثم بالإيثر, و جفف تحت ضغط مخلخل (97) .

الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (8).

### **7-3-2- تحضير بوليمرات الثيادايازول باستخدام البروم [36,35]**

#### **Synthesis of thiadiazole polymer by used brome**

اذيب ( 0.5 g ) من مشتقات بس- ثيادايازول في ( 50 ml ) من الكحول الايثيلي مع التحريك المستمر ثم اضيف اليه ( 5 ml ) من البروم المذاب في الايثانول قطرة قطرة فتكون الراسب , استمرت الاضافة حتى انتهاء التفاعل كليا" رشح الراسب ثم غسل بالايثانول و الايثر و جفف تحت ضغط مخلخل (98) .

الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (9) .

### **8-3-2- تحضير مشتقات ثنائي [1-أمينو-2-ثايول-4,3,1-ترايزول-5-يل][37-40]**

#### **Synthesis of bis [1-amino -2- thiol -1,3,4- triazole- 5yl]derivatives**

حضرت هذه المشتقات من تفاعل ملح الزانثات مع الهيدرازين .

اضيف (25 مللتر) من ثنائي كبريتيد الكربون تدريجيا الى مزيج من (0.01 مول) ثنائي هيدرازيد حامض الأوكزاليك او المالونيك مع (0.03 مول) هيدروكسيد البوتاسيوم المذابة في 30 مللتر) من الأيثانول المطلق , مع تحريك المزيج بدرجة حرارة الغرفة لمدة نصف ساعة . خفف المزيج باضافة (20 مللتر) من الأيثانول و استمر التحريك لمدة ثلاث ساعات. اضيف اليه الأيثر الجاف حيث ترسب ملح الزانثات المقابل . رشح و غسل بالايثر و جفف تحت ضغط مخلخل. اضيف (20 مللتر) من الهيدرازين المائي الى ملح الزانثات و صعد المزيج لمدة (5 ) 4 - ساعة برد المزيج بدرجة حرارة الغرفة ثم خفف المحلول بالماء البارد او جريش الثلج ثم تمت معادلته بمحلول حامض الهيدروكلوريك حيث ترسب مشتق ثنائي الترايزول المقابل, رشح ثم غسل بالماء البارد و الكحول (99) .

الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (10) .

**2-3-9- تحضير بوليمرات الترايزول مع الحوامض ثنائية الكربوكسيل [41-56]*****Synthesis of poly triazole with dicarboxylic acids***

حضرت من خلال تفاعل كلوريدات الحوامض الثنائية مع مشتقات الترايزول الثنائية .  
 اضيف كلوريد الثايونيل (10 ml) تدريجيا الى (0.01 mol) من الحوامض ثنائية الكربوكسيل , وبعد انتهاء عملية الاضافة صعد المزيج على حمام مائي لحين انتهاء خروج غاز  $SO_2$  , HCl , حيث تكون كلوريد الحامض المقابل . قطر كلوريد الثايونيل الزائد تحت ضغط مخلخل , ثم برد المزيج الى درجة حرارة الغرفة. يعلق كلوريد الحامض المتكون في البنزين الجاف , ثم قطر تدريجيا على محلول الترايزول (0.01 mol) المذاب في ثنائي مثيل سلفوكسايد الجاف . صعد المزيج لمدة ساعتين . برد ثم اضيف على كمية من الماء حيث ترسب البوليمر المقابل , رشح و غسل بالإيثانول ثم بالإيثر و جفف تحت ضغط مخلخل.  
 الصفات الفيزيائية موضحة في الجدول (11,12,13,14) .

**2-3-10- تحضير مشتقات الترايزول مع الباراميثوكسي حامض السيناميك*****Synthesis of triazole with P-mithoxycinamic acid derivatives***

حضر كلوريد حامض باراميثوكسي سناميك بنفس الطريقة اعلا . ثم اضيف تدريجيا الى مشتق الترايزول المذاب في ثنائي مثيل سلفوكسايد ثم صعد المزيج لمدة ثلاث ساعات , برد المزيج و اضيف الية الماء المقطر حيث ترسب الناتج, رشح و غسل الراسب بالماء المقطر ثم بالإيثانول و جفف تحت ضغط مخلخل .  
 الصفات الفيزيائية موضحة بلجدول (15) .







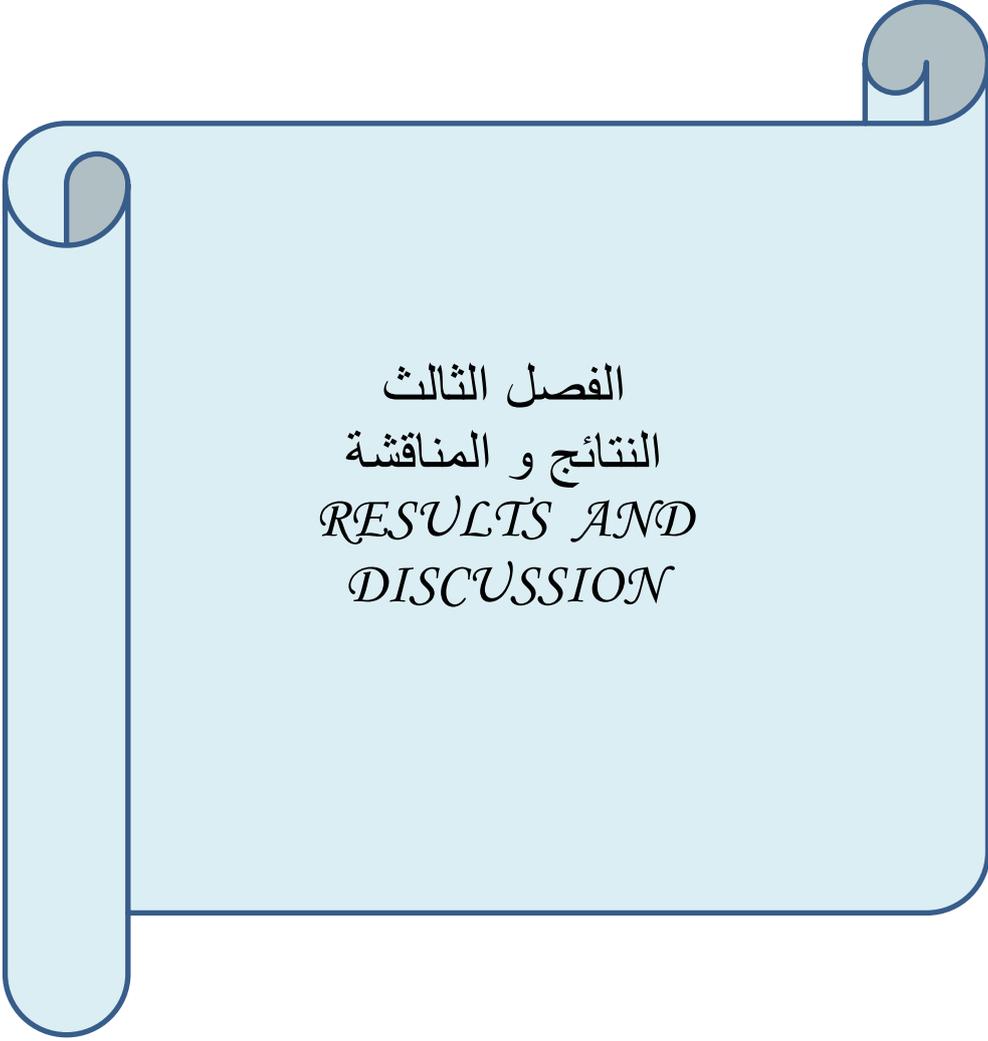












الفصل الثالث  
النتائج و المناقشة  
*RESULTS AND  
DISCUSSION*



### 3-1- طرق التحضير *Synthesis Methods*

#### 3-1-1- تحضير استرات الحوامض الكربوكسيلية (الاسترة) (102)

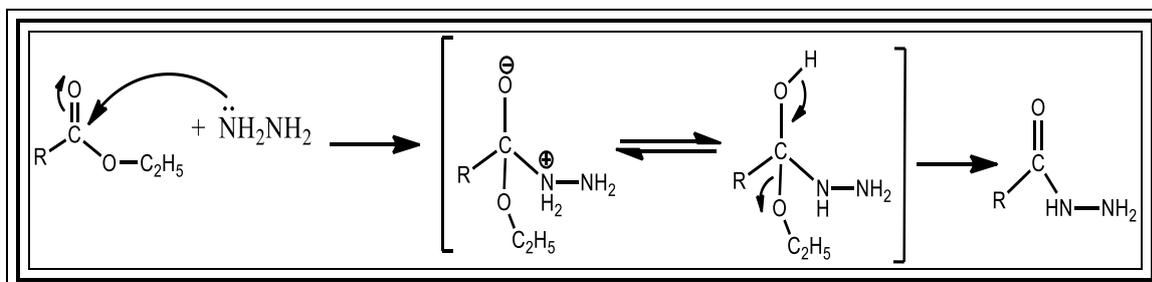
##### Preparation of Carboxylic Acid Esters (Esterification)

حضرت استرات الحوامض الكربوكسيلية الاحادية و الثنائية بطريقة الاسترة الاعتيادية و كانت درجات انصهارها و غليانها مطابقة لما موجود في الادبيات . و قد تم التأكد من حصول التفاعل من خلال متابعة تغيرات الصفات الفيزيائية من درجات الغليان او الانصهار و اللون و كذلك عن طريق كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة .

#### 3-1-2- تحضير هيدرازيدات الحوامض الكربوكسيلية (103,89) [5-1]

##### Preparation of Carboxylic Acid Hydrazides

لقد نجحت الطريقة الاعتيادية في تحضير جميع الهيدرازيدات من خلال مفاعلة استرات الحوامض الاليفاتية و الاروماتية مع الهيدرازين المائي 80% في الايثانول المطلق و تصعيد مزيج التفاعل حوالي ( 5 – 6 ) ساعة و تم التفاعل من خلال الاستبدال النيوكليوفيلي على مجموعة الاسيل و كما يأتي :



و قد تم التأكد من حصول التفاعل من خلال متابعة تغير الصفات الفيزيائية من درجة الانصهار الحادة و اللون .

و عند دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمركبات المحضرة [5-1] باستخدام الايثانول 95% كمذيب و بتركيز تراوح (  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  ) مولاري للمركبات المحضرة لوحظ احتواء هذه المركبات على أصرة باي (  $\pi$ -bond ) و ازواج الكترونية غير مشاركة على ذرات النايتروجين و الاوكسجين لذلك ظهرت حزم امتصاص الاولى ذات شدة عالية و طول

موجي قصير في المنطقة ( 207 – 250 ) نانوميتر تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها اواصر مجموعة الكربونيل ( C=O ) وكذلك ( C=C ) الاروماتية .

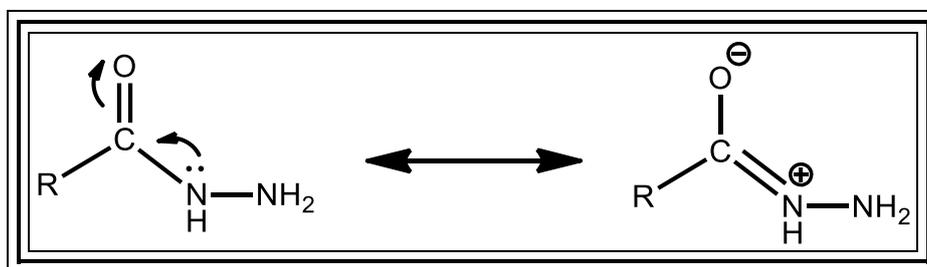
اما الحزمة الثانية ذات الشدة الواطنة و الطول الموجي الاطول فظهرت في المنطقة ( 270 – 355 ) نانوميتر تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها الازواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات الاوكسجين و النايتروجين .

لوحظ من الطيف ايضا" بان هذه الامتصاصات مزاحة نحو طول موجي الاطول ( ازاحة حمراء Red Shift ) بسبب وجود مجموعة الاوكسوكروم في نظام الهيدرازيدات (104).

و عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) للهيدرازيدات المحضرة [5-1] و كما في الجدول (16) لوحظ اختفاء حزمة مجموعة الكربونيل الاسترية (C=O) و ظهور ثلاث حزم امايدية اساسية الاولى في المنطقة ( 1629 – 1668  $\text{cm}^{-1}$  ) و التي تعود الى تردد مط مجموعة الكربونيل ( C=O ).

و الثانية في المنطقة ( 1545 – 1605  $\text{cm}^{-1}$  ) تعود الى انحاء مجموعة (NH) و الثالثة في المنطقة ( 1257 – 1369  $\text{cm}^{-1}$  ) تعود الى حزمة مؤتلفة للمجموعتين ( C – N ) , (NH) اضافة الى ذلك ظهور حزمتي مجموعة (NH<sub>2</sub>) الاولى حزمة المط المتناظر ( Symmetrical Stretching ) في المنطقة ( 3186 – 3346  $\text{cm}^{-1}$  ) و الثانية حزمة المط غير المتناظر ( Asymmetrical Stretching ) في المنطقة ( 3271 – 3429  $\text{cm}^{-1}$  ) للهيدرازيدات الاحادية و الثنائية المحضرة و كانت النتائج مقاربة للادبيات (105,63).

و قد اظهرت مجموعة كاربونيل الامايد ( C=O ) ترددات في موقع اقل من الموقع الطبيعي لمجموعة الكاربونيل وهذا يعزى الى وجود ظاهرة الرنين التي تعمل على تقليل صفة الاصرة المزدوجة ( C=O ) فيقل ثابت قوة الاصرة و ينخفض ترددها حسب قانون هوك .



اضافة الى ذلك لوحظ من الجدول (17) ظهور بعض الحزم الاساسية الاخرى و من هذه الحزم ظهور حزمتي امتصاص الاولى في المنطقة (  $1604 \text{ cm}^{-1}$  ) و الثانية في المنطقة (  $1504 \text{ cm}^{-1}$  ) للاصرة المزدوجة (  $\text{C}=\text{C}$  ) الاروماتية في الهيدرازيد الاحادية التي تحتوي على حلقة البنزين [5].

في حين ظهرت حزمتان واضحتان الاولى (  $2866 - 2910 \text{ cm}^{-1}$  ) حزمة المط المتناظر و الثانية (  $2886 - 2943 \text{ cm}^{-1}$  ) حزمة المط غير المتناظر لمجموعة المثليين ( $-\text{CH}_2-$ ) ( في الهيدرازيديات الثنائية التي تحتوي على مجموعة اليقاتية [2-4], اضافة الى ذلك لوحظ ظهور حزمة امتصاص عند (  $3034 \text{ cm}^{-1}$  ) تعود لمجموعة مط (  $\text{C}=\text{H}$  ) الاروماتية.

الشكل (2,1) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات [4,1]

الجدول (17) الصفحة (69) يبين نتائج امتصاص طيف الاشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء للهيدرازيديات المحضرة [1-5].

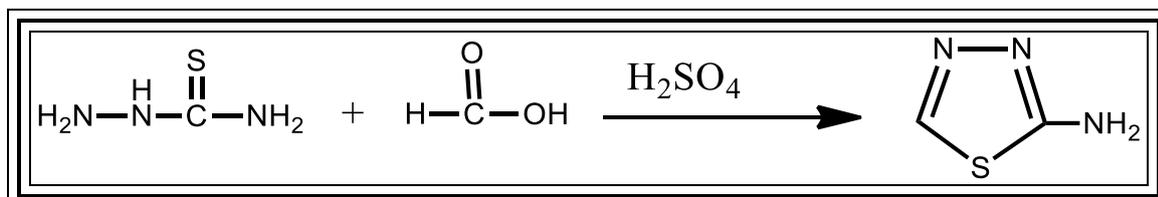
شكل (2,1) الصفحة (85) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات [4,1].

### 3-1-3- تحضير مشتقات الامين Preparation of Amine Derivatives

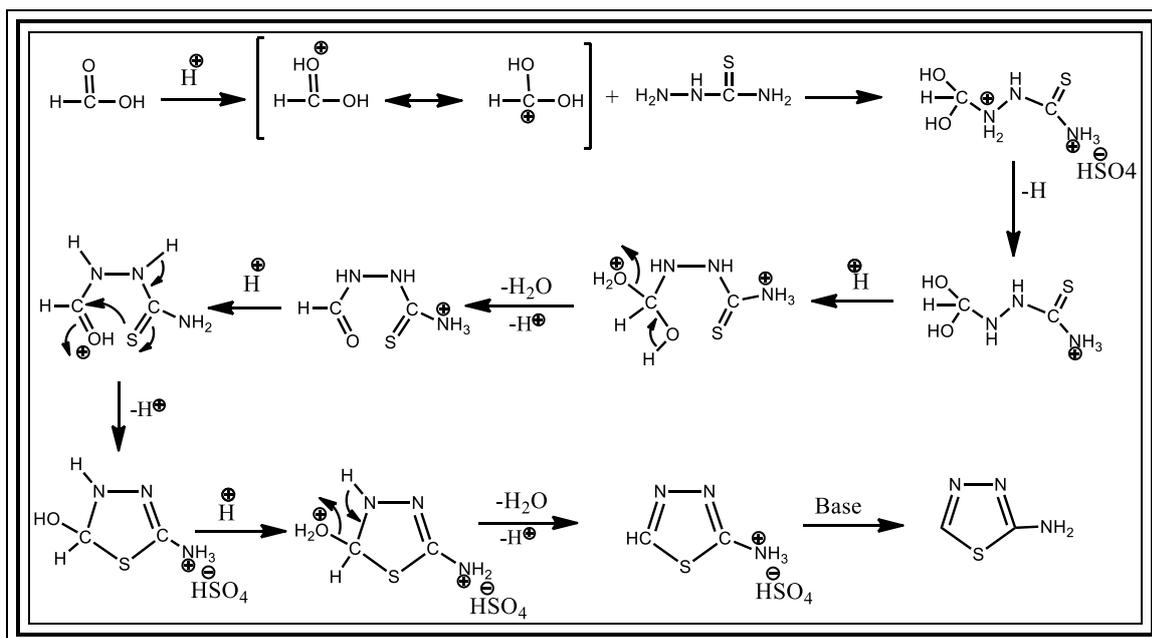
#### 3-1-3-1- تحضير مشتق 2 - امينو - 4,3,1 - ثايديازول (12)

#### Synthesis of 2 - amino - 1,3,4 - thiadiazole

حضر هذا المركب [6] بطريقة التفاعل المباشر بين الثايسيميكاربازيد مع حامض الفورميك , اذ تفاعلت مولات متساوية منهما بوجود حامض الكبريتيك المركز وتعد هذه الطريقة جيدة ومناسبة في تحضير مشتقات الأمينو ثايديازول , لأنها سريعة و تعطي ناتجا " جيدا" وبخطوة واحدة و يتم حسب المعادلة الآتية :



إن التفاعل اعلاه تسلك الميكانيكية الآتية (107,106) :



تم التأكد من حصول التفاعل من خلال ملاحظة التغيرات التي حصلت على الصفات الفيزيائية من درجة الانصهار الحادة و اللون فضلا عن اجراء اختبار قياس معدل سرعة الجريان على ناتج هذا التفاعل و التي اظهرت بقعة مفردة وواضحة على صفيحة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC).

و عند دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية لهذا المشتق و باستخدام الكحول المطلق لوحظ ظهور حزمتي امتصاص, الاولى حزمة ذات الطول الموجي الاقصر و الشدة الاكبر عند (225) نانوميتر و التي تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  و تسببها الاواصر المزدوجة الموجودة في المركب و الثانية ذات الطول الموجي الاكبر و الشدة الاقل عند (320) نانوميتر و التي تعود الى الانتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  و تسببها الازواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات النيتروجين و الكبريت (108).

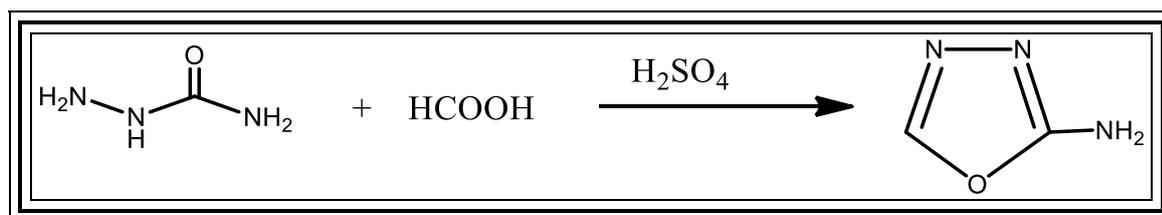
عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب [6] لوحظ ظهور حزمتي امتصاص اساسيتين الأولى عند  $(1100 \text{ cm}^{-1})$  حزمة المط المتناظر و الثانية عند  $(1250 \text{ cm}^{-1})$  حزمة المط غير المتناظر لمجموعة (C – S – C) و التي تؤكد تكوين حلقة الثايديازول . و لوحظ ظهور حزمة مميزة و قوية عند  $(1650 \text{ cm}^{-1})$  تعود لمط مجموعة (C=N) أما مجموعة (NH<sub>2</sub>) الأمينية فقد ظهر لها حزمتا امتصاص الأولى حزمة مط متناظر في المنطقة

(3280  $\text{cm}^{-1}$ ) و الثانية حزمة مط غير متناظر في المنطقة ( $3335 \text{ cm}^{-1}$ ) فضلا عن ظهور حزمة انحاء مجموعة (NH) في المنطقة ( $1620 \text{ cm}^{-1}$ ) للأمين الاولي .  
جدول (18) الصفحة (70) يبين نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء للمركب [6].

### 3-1-3-2- تحضير مشتق 2-أmino-4,3,1- اوكساديازول [7]

#### Synthesis of 2-amino-1,3,4-oxadiazole

تم تحضير هذا المشتق [7] كما في الفقرة السابقة من خلال تفاعل مولات متساوية من حامض الفورميك و السيميكاربازيد في محيط حامضي من حامض الكبريتيك المركز و كما موضح في المعادلة التالية (107) :



ويسلك التفاعل نفس الميكانيكية المذكورة في الفقرة السابقة.  
تم التأكد من حصول التفاعل من خلال ملاحظة التغيرات التي حصلت على الصفات الفيزيائية مثل اللون و درجة الانصهار .  
و ايضا تم التأكد من خلال قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية لهذا المركب حيث وجد ظهور حزمتين مميزتين الاولى ذات الطول الموجي الاقصر والشدة الاعلى التي تقع عند (222) نانوميتر و التي تعود الى الاواصر الموجودة في المركب, و الحزمة الثانية ذات الطول الموجي الاكبر و الشدة الاقل تكون نتيجة المزدوجات الالكترونية غير المشاركة على الذرات ضمن (318) نانوميتر (108) .

و تمت دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المشتق [7] حيث وجد ظهور عدة حزم اساسية, الاولى عند ( $1644 \text{ cm}^{-1}$ ) و هي حزمة مط مجموعة (C=N) , اما الثانية فتظهر على شكل حزمتين مط اساسيتين تعودان الى مجموعة (NH<sub>2</sub>) و هي حزمة المط المتناظر و غير المتناظر و تقعان عند ( $3258 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $3318 \text{ cm}^{-1}$ ) على التوالي , والحزمة

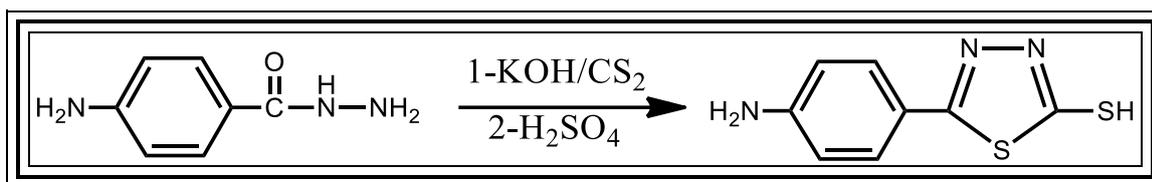
الثالثة التي تعود الى مجموعة الايثر (C-O-C) تظهر على شكل حزميتين الاولى حزمة المط المتناظر عند (1030 cm<sup>-1</sup>) و الثانية حزمة المط غير المتناظر عند (1235 cm<sup>-1</sup>) و التي تؤكد تكون حلقة الاوكساديازول (109,108).

الجدول (18) الصفحة (70) يبين نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء للمركب [7]

### 3-3-1-3- تحضير مشتق [5 بارا-أمينو فنيل]-[4,3,1- ثايديازول-2- ثايول] [8]

#### Synthesis of 5 – [p-aminophenyl] – 1,3,4,thiadiazole – 2 thiole

تم تحضير هذا المركب [8] من خلال تفاعل 4 – أمينو بنزو هيدرازيد مع ثنائي كبريتيد الكربون في وسط قاعدي ومن ثم اجراء عملية غلق ملح الزانثيت الناتج في وسط حامضي من حامض الكبريتيك المركز باستخدام التحريك لمدة 24 ساعة وحسب التفاعل التالي :



تم التأكد من حصول التفاعل من خلال ملاحظة التغيرات الفيزيائية التي طرأت على الناتج من درجة انصهار و اللون و سير التفاعل من خلال TLC .

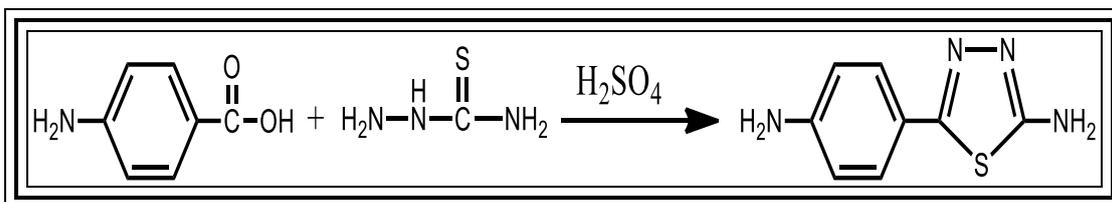
و تم التأكد ايضا" من حصول التفاعل من خلال دراسة أطيف الاشعة فوق البنفسجية لهذا المشتق [8] , اذ لوحظ ظهور حزمتي امتصاص, الاولى حزمة ذات الطول الموجي القصير و الشدة الاكبر التي ظهرت عند (230) نانوميتر تعزى الى انتقالات الكترونية \*π→π و سببها الاواصر المزدوجة الموجودة في المركب , اما الحزمة الثانية الاقل شدة و ذات الطول الموجي الاكبر التي ظهرت عند (348) تعزى الى الانتقالات الالكترونية \*π→n و التي سببها الازواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات النيتروجين و الكبريت و نتائج هذا الطيف موضحة في الجدول (18) الصفحة (70) .

كذلك تمت دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب [8], إذ لوحظ اختفاء حزمتين رئيسيتين الاولى حزمة مط مجموعة (C=O) الامايدية و الثانية حزمة مط (NH), و ظهور حزمة المط الاساسية لمجموعة (C=N) التي ظهرت عند (1653 cm<sup>-1</sup>) وايضا" ظهور حزمة اخرى تعود الى مجموعة (SH) عند (2675 cm<sup>-1</sup>), و المجموعة الثالثة هي مجموعة الثايو ايثر (C-S-C) التي تظهر حزمتين متوسطتي الشدة عند (1172 و 1116 cm<sup>-1</sup>) و هي الدلالة على تكوين حلقة الثياديازول .  
الشكل رقم (3) الصفحة (86) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [8] .

### 3-1-3-4- تحضير مشتق 2-أmino-5-[بارا-أmino فنيل]-4,3,1-ثياديازول [9]

#### Synthesis of 2 – amino – 5 – [P – aminophenyl] – 1,3,4,thiadiazole

تم تحضير هذا المركب [9] من خلال تفاعل الثايوسيميكاربازيد مع البارا-أmino بنزويك اسيد و بوسط حامضي من حامض الكبريتيك المركز و التحريك ليوم واحد و حسب التفاعل التالي (112,95) :



يتم التفاعل حسب ميكانيكية تحضير 2 – أmino-5-[بارا-أmino فنيل]-4,3,1-ثياديازول .

تم التأكد من حصول التفاعل من خلال ملاحظة التغيرات الفيزيائية من درجة الانصهار و طبيعة الراسب المتكون فضلا" عن اجراء قياس معدل سرعة الجريان على الناتج التي اظهرت بقعة مفردة واضحة على صفيحة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) .

وتم التأكد ايضا" من حصول التفاعل من خلال دراسة أطيايف الاشعة فوق البنفسجية لهذا المشتق [9] , إذ لوحظ ظهور حزمتي امتصاص الاولى, حزمة ذات الطول الموجي القصير و الشدة الاكبر عند (232) نانوميتر تعزى الى انتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  و سببها الاواصر المزدوجة (C=C),(C=N), أما الحزمة الثانية الاقل شدة و ذات الطول الموجي الأكبر التي

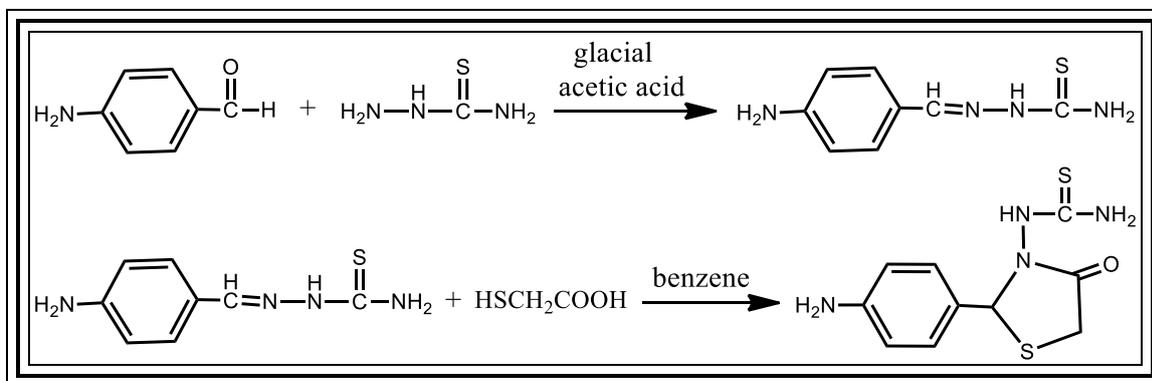
ظهرت عند (349) نانوميتر , تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و التي سببها الازواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات النيتروجين و الكبريت.

وكذلك تم التأكد من خلال ملاحظة طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب [9] حيث تظهر حزمة مط اساسية لمجموعة (C=N) عند  $(1599 \text{ cm}^{-1})$  , وحزمتان اساسيتان لمجموعة (C-S-C) هما حزمة المط المتناظر التي تقع عند  $(1160 \text{ cm}^{-1})$  , و حزمة المط غير المتناظر عند  $(1245 \text{ cm}^{-1})$  , وكذلك ظهرت حزمة مط اساسية لمجموعة (C=C) لحلقة البنزين تقع عند  $(1541 \& 1448 \text{ cm}^{-1})$  , و ظهور حزم مجموعة (NH<sub>2</sub>) المتناظرة و غير المتناظرة التي تقعان عند  $(3331 \text{ cm}^{-1})$  و  $(3389 \text{ cm}^{-1})$  على التوالي <sup>(108)</sup> و نتائج هذا الطيف و طيف الاشعة فوق البنفسجية موضحة في الجدول (18) الصفحة (70) .

### 5-3-1-3- تحضير المشتق 1(2(4-أمينوفينيل)4-اوكسو ثيازوليدين-3-يل) ثايوريا [10]

#### *Synthesis of 1-(2-(P-aminophenyl)-4-oxothiazolidin-3-yl)thiourea*

حضر هذا المركب [10] بخطوتين الاولى, التفاعل المباشر بين الثايوسيميكاربازيد و البارامينو بنزالديهايد بوجود حامض الخليك الثلجي , اما الثانية, فهي اضافة حامض الثايو خليك الى محلول قاعدة شيف المتكون ويتم التفاعل حسب المعادلات الاتية <sup>(113)</sup> :



وتم التأكد من حصول التفاعل من خلال ملاحظة التغيرات الفيزيائية من درجة الانصهار و طبيعة الراسب المتكون فضلا عن اجراء قياس معدل سرعة الجريان على الناتج و التي اظهرت بقعة مفردة واضحة على صفيحة كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) .

كذلك تمت دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذا المركب , إذ لوحظ ظهور حزمتي الامتصاص الأساسيتين الأولى, حزمة تقع عند (269) نانوميتر ذات الطول الموجي القصير و الشدة الأكبر تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  وسببها الاواصر المزدوجة  $(C=S), (C=C), (C=O)$  أما الحزمة الثانية الاقل شدة و ذات الطول الموجي الأكبر التي ظهرت عند (338) نانوميتر تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و التي سببها الأزواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات الاوكسجين و النيتروجين و الكبريت .

و تم التأكد أيضا من حصول التفاعل من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر [10] , إذ لوحظ ظهور حزمة المط الأساسية لمجموعة  $(C=O)$  الامايدية الحلقية (لاكتام ) عند  $(1678 \text{ cm}^{-1})$  و ايضا" ظهور حزمتين جديدتين متوسطتي الشدة عند  $(1176 \& 1095 \text{ cm}^{-1})$  تعودان الى مط مجموعة الثايوايثر  $(C - S - C)$ .

وحزمتين اساسيتين لمجموعة  $(NH_2)$  عند  $(3385 \& 3273 \text{ cm}^{-1})$  هما حزم مط المتناظر و غير المتناظر على التوالي.

و عند دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1H \text{ NMR}$  لهذا المركب [10] لوحظ ظهور حزمتين منفردتين عند  $(9.3 \text{ ppm})$  و  $(6.5 \text{ ppm})$  و اللتين تعودان الى مجموعة  $(NH_2)$  للثايويوريا و الاخرى المرتبطة بحلقة البنزين على التوالي في المركب المحضر <sup>(114)</sup> .

و كذلك ظهور حزمة ضمن المدى  $(8.5 - 7.5 \text{ ppm})$  و التي تعود الى  $(=C - H)$  لحلقة البنزين و ايضا" ظهرت حزمة منفردة عند  $(5.7 \text{ ppm})$  وهي تعود الى مجموعة  $(C - H)$  , وكذلك ظهور حزمة عند  $(3.3 \text{ ppm})$  تعود الى مجموعة  $(CH_2)$  , و الحزمة الاخيرة الظاهرة في طيف الرنين النووي المغناطيسي هي حزمة منفردة عند  $(2.5 \text{ ppm})$  و التي تعود الى مجموعة  $(NH)$  .

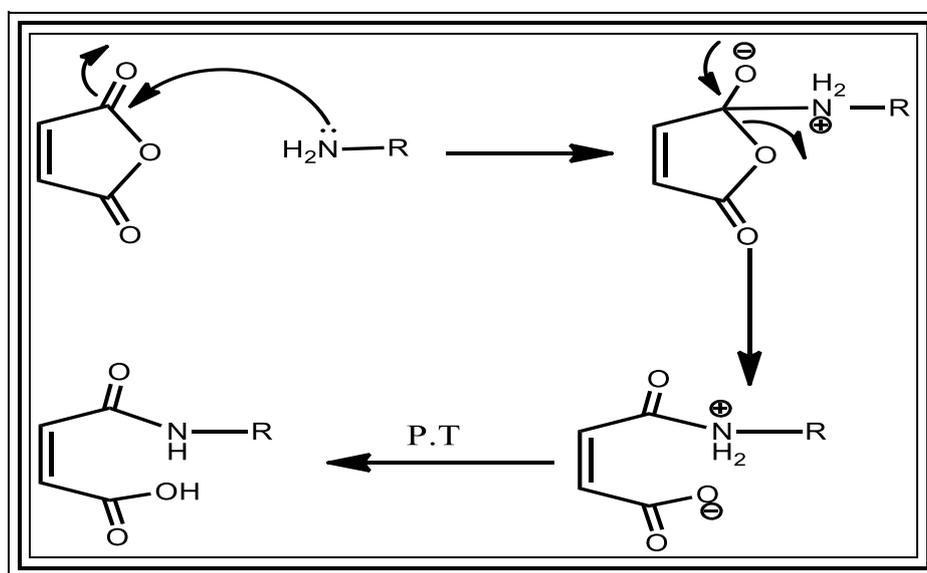
الجدول (18) الصفحة (70) يبين نتائج امتصاص الأشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء للمركب [10]

الشكل (22,4) الصفحة (86 & 95) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء و الرنين النووي المغناطيسي للمركب [10].

**3-1-4- تحضير مشتقات حامض المايلاميك [20-11]****Preparation of Maleamic Acid Derivatives**

تم تحضير مشتقات حامض المايلاميك الاحادية [15,16,17,19,20] من خلال اضافة حامض المايليك اللامائي المذاب في مذيب مناسب اضافة تدريجية و بشكل قطرات الى مشتقات الامين المحضرة [6,7,8,10] المذابة في المذيب نفسة و باستخدام مولات متساوية من كلتا المادتين في حين استخدم (2 مول ) من حامض المايليك اللامائي مع مول واحد من مشتقات الامين الثنائية [1,2,3,4,9] عند تحضير مشتقات حامض المايلاميك الثنائية [11,12,13,14,19] مع التحريك المستمر لحين ترسب مشتق حامض المايلاميك المقابل و بنسبة منتج جيدة (115,116) .

ان ميكانيكية التفاعل بشكل عام تتضمن هجوم نيوكليوفيلي ( Nucleophile Attack ) لمجموعة الامين على ذرة كاربون احدى مجموعتي الكربونيل لحامض المايليك اللامائي و يصاحب ذلك فتح الحلقة ثم يعقبه انتقال هيدروجين بين ذرتي النايتروجين و الاوكسجين لتكوين مشتق حامض المايلاميك المقابل (58) و كما يلي :-



PT = proton transfer

تم الكشف عن حوامض المالمياميك المحضرة [11-20] و تنقيتها من خلال اذابتها في محلول ( 5 % ) بيكاربونات الصوديوم و التي اعطت كشافا " موجبا" ثم رشح و اعيد ترسيب الحامض من الراشح بالتحميض باستعمال حامض الهيدروكلوريك و اعيدت عملية الترشيح للراسب و غسل ثم جفف و اعيدت بلورته من مذيب مناسب.

كما تم التأكد من نقاوة المشتقات المحضرة عن طريق درجات انصهارها الحادة و الوانها المختلفة عن مركباتها الاصلية و بنسبة منتوج جيدة .

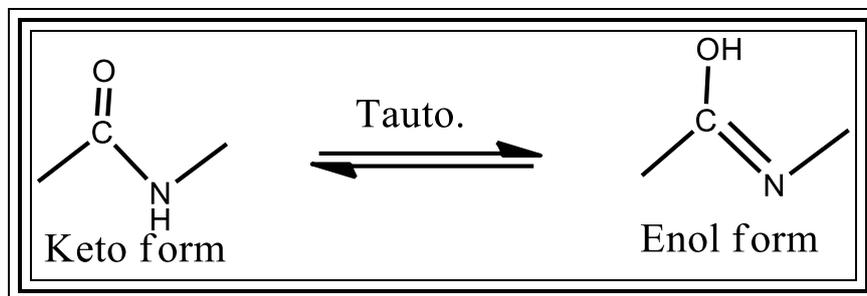
وعند دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية UV لمشتقات حامض المالمياميك المحضرة [11-20] لوحظ ظهور حزمتي امتصاص الحزمة الاولى ذات الشدة الاكبر و الطول الموجي الاقل تعزى الى انتقالات الاكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها اواصر ( C=C ) , ( C=N ) , ( C=O ) و تظهر في مشتقات حامض المالمياميك المحضرة ضمن مدى ( 240-280 ) نانوميتر.

اما الحزمة الثانية ذات الطول الموجي الاطول و الشدة الاقل فتعزى الى انتقالات الاكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  التي تسببها الازواج الاكترونية غير المشاركة على ذرات الكبريت والنايتروجين والاكسجين , تظهر هذه الحزم في المشتقات المحضرة بسبب وجود مجاميع الاوكسو و التعاقب (Conjugation) ضمن المدى ( 320 - 360 ) نانوميتر .

وعند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمشتقات المحضرة لوحظ اختفاء حزمتي مط مجموعة (NH<sub>2</sub>) مع ظهور عدة حزم جديدة الاولى تقع ضمن المدى ( 3182 - 3489 cm<sup>-1</sup> ) تعزى الى حزمة مط أصرة ( OH ) اما الحزمة الثانية فهي حزم مط ( NH ) الامايدية و التي تظهر في مدى ( 3053 - 3317 cm<sup>-1</sup> ) , كما ظهرت الحزمة الثالثة في المنطقة ( 3001 - 3068 cm<sup>-1</sup> ) و تعزى الى حزمة ( =C-H ) لمجموعة الفاينيل , اما الحزمتان الرابعة والخامسة فتظهران في المناطق ( 1690-1733 cm<sup>-1</sup> ) و ( 1604-1695 cm<sup>-1</sup> ) و التي تعود الى تردد مط مجموعة الكاربونيل الحامضية و الامايدية على التوالي. في حين تظهر الحزمة السادسة في مدى ( 1591 - 1690 cm<sup>-1</sup> ) و تعزى الى تردد مط أصرة ( C=C ) الاولييفينية و ان هذه الحزم مطابقة للاديبات (53,58).

اما حزم انحناء مجموعة ( OH ) , ( NH ) فقد ظهرت في المناطق ( 899 - 974 cm<sup>-1</sup> ) و ( 1529 - 1591 cm<sup>-1</sup> ) على التوالي .

لوحظ انخفاض مدى تردد مجموعة كاربونيل الامايد و قد يعزى ذلك الى الاشكال التوتومرية (Tautomeric forms) الاتية :



و من جهة اخرى امكانية تكوين اواصر هيدروجينية ضمنية (Intramolecular Hydrogen Bonding) و اواصر هيدروجينية بينية (Intermolecular Hydrogen Bonding) في الامايد الثانوي (118,117,114) .

و عند دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي  $H^1$  NMR للمركب [12] لوحظ ظهور حزمة منفردة تظهر عند (10.9 ppm) و التي تعود الى مجموعة (OH) الحامضية , و الحزمة المنفردة الاخرى التي تظهر في المجال الواطئ عند (8.3 ppm) تعود الى مجموعة (NH) , اما الحزمة الظاهرة في المدى (6.7 – 6.1 ppm) تعود الى مجموعة (=C – H) الفايينيلية , و الحزمة الاخيرة التابعة للمركب هي حزمة المجموعة ( $CH_2$ ) و التي تظهر بصورة منفردة عند (3.5 ppm) .

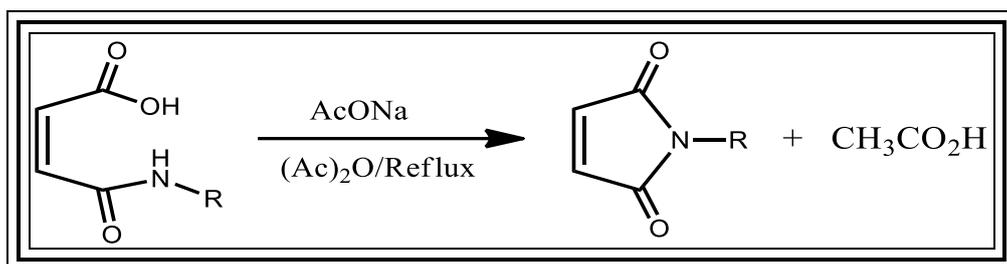
اما الحزم الاخرى الظاهرة في الطيف تعود الى المذيب المستخدم . جدول (20,19)الصفحة (72&71) يبين نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء للمركبات [20-11].

جدول (32) الصفحة (84) يبين ناتج طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [12] الاشكال (8-5) الصفحة (87 & 88) يبين اطيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات [18,15,14,12].

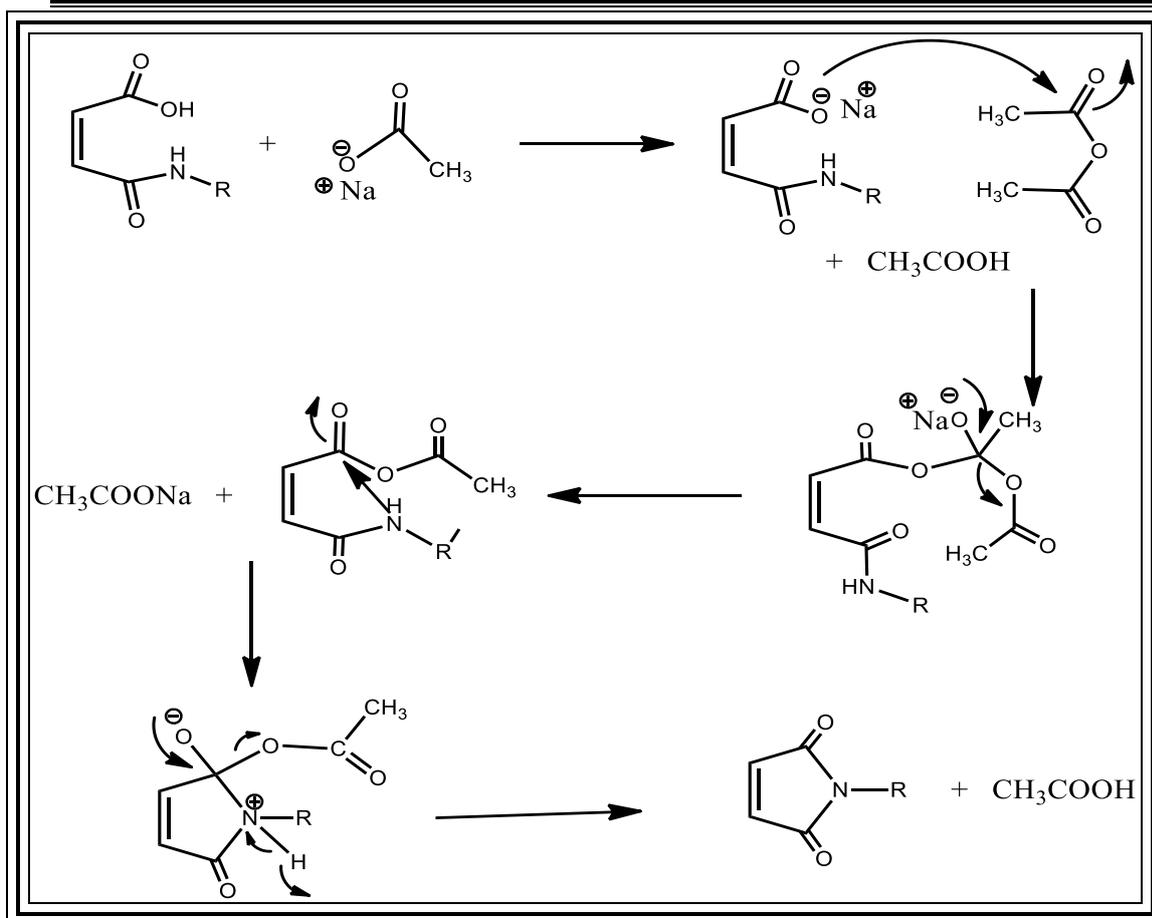
### 3-1-5- تحضير مشتقات المايميد [30-21]

Preparation of Maleimide Derivatives

تم تحضير مشتقات المالميميد من خلال الغلق الحلقي لمشتقات حامض المالمياميك باستخدام حامض الخليك اللامائي و خلات الصوديوم اللامائية و تصعيد المزيج مع التحريك المستمر ثم تبريد المحلول و سكبته على جريش الثلج حيث ترسب مشتق المالميميد المقابل , و تعتبر هذه الطريقة من الطرق الناجحة و الجيدة لتحضير معظم المالميميدات (119,96,95) و حسب المعادلة الاتية:



ان ميكانيكية الغلق الحلقي تتضمن سحب خلات الصوديوم اللامائية لبروتون مجموعة الكربوكسيل و محفزة لها على الهجوم النيوكليوفيلي على احدى ذرتي كربون مجموعتي الكربونيل في حامض الخليك اللامائي بواسطة الانيون المتكون و منتجة الانهيدريد المختلط مع مغادرة مجموعة الخلات من خلال مهاجمة ذرة النايتروجين للامايد الثانوي على نفس ذرة كربون مجموعة كربونيل الكربوكسيل مكونة حلقة الايميد المقابلة (120) و كما يلي :



تم دراسة الصفات الفيزيائية للمالئيميدات مقارنة مع حوامض المالباميك و اظهرت اختلافات واضحة من حيث اللون و درجة الانصهار التي انخفضت بشكل ملحوظ , كما تم التاكيد من نقاوة الايميدات المحضرة [21-30] بملاحظة بقعة واضحة على صفيحة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ( TLC ) باستعمال EtOH/DMF كمذيب , اضافة الى ذلك تم اعادة اختبار كشف بيكاربونات الصوديوم ( 5% ) الذي اعطى نتيجة سالبة دلالة على عدم وجود بقايا لحامض المالباميك غير المتفاعلة.

لقد وجد بان المالئيميدات المحضرة تتكون بنسب منتج جيدة و هذا قد يعزى الى عملية الغلق الحلقي السريعة لحوامض المالباميك و تحولها الى المالئيميدات المقابلة لثباتها من الناحية الثرموديناميكية (121) .

و عند دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية UV لمشتقات المالمياميد المحضرة [21-30] لوحظ ظهور حزمتي امتصاص الأولى حزمة ذات الشدة الأكبر و الطول الموجي الأقل و تعزى إلى الانتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها وجود الأواصر المزدوجة ضمن مدى (220 – 250) نانوميتر .

أما الحزمة الثانية ذات الشدة الأقل و الطول الموجي الأكبر و التي ظهرت في مدى (295 – 350) nm و تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها الأزواج الإلكترونية غير المشاركة على ذرة الأوكسجين و النايتروجين , كما لوحظ من الجدول (20,21) بان هذه الحزمة مزاحة أزاحة زرقاء ( Blue Shift ) عن مشتقات حامض المالمياميك . كما ان مديات هذه الحزم مقاربة لما هو في الأدبيات (58,53) .

و عند دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمشتقات المحضرة لوحظ اختفاء حزم مط مجموعة ( C=O ) الحامضية و الأمايدية و كذلك حزم مط و انحناء ( OH ) الحامضية و ( NH ) الأمايدية مع ظهور حزمة جديدة و مميزة تعود إلى مجموعة ( C=O ) الأيمايدية ( Imide ) في المنطقة (  $1700 - 1649 \text{ cm}^{-1}$  ) كحزمة واضحة و قوية كما ظهرت الحزم الأساسية الأخرى كحزمة مط ( C=N ) , ( C=C ) الفايثيلية و كذلك (=C-H) الأولفينية و في مواقع قريبة من مواقعها في أطيف مشتقات حامض المالمياميك هذا بالإضافة إلى احتفاظ بقية الحزم الأخرى بمواقعها الاعتيادية مع تغير بسيط في مدياتها على طول السلسلة المحضرة .

جدول (21,22) الصفحة (72&73) نتائج امتصاص الأشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء للمركبات [21-30] .

شكل (9,10,11) الصفحة (89&90) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات [22,28,29] .

و عند دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H NMR}$  للمركب [28] وجد ظهور حزمة عند (6.3 ppm) و التي تعود إلى مجموعة (=C – H) الفايثيلية , و كذلك ظهور حزمة ضمن المدى (7.2 – 7.8 ppm) تعود إلى مجموعة (=C – H) الأروماتية .

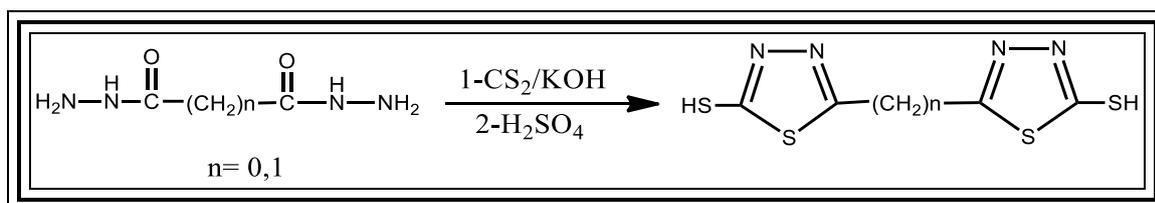
و كما موضح في الجدول (32) الصفحة (84) .

شكل (24) الصفحة (96) يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [28] .

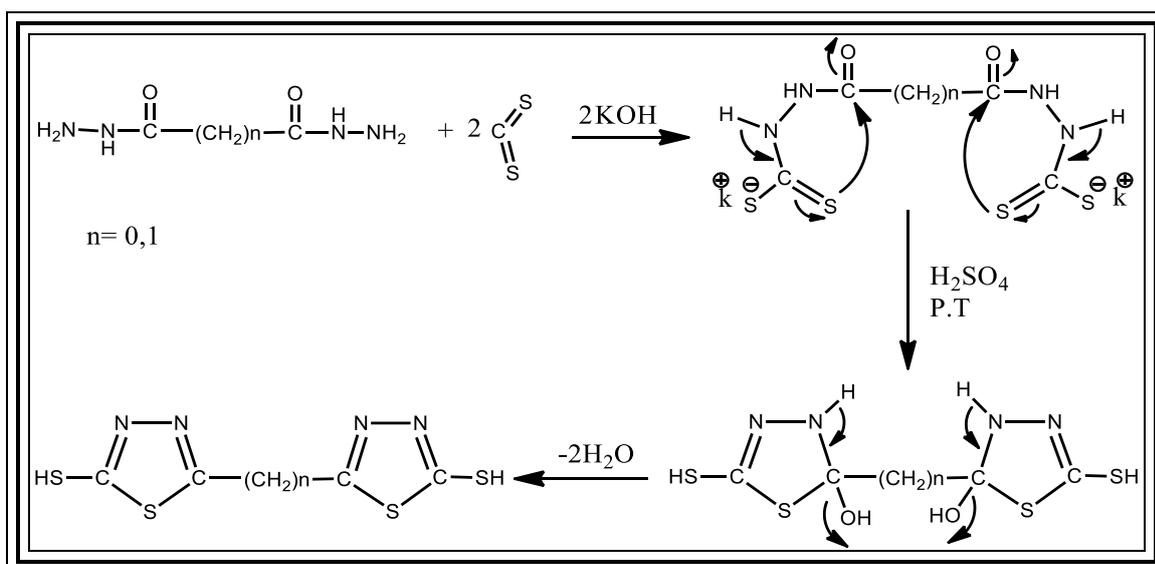
6-1-3- تحضير مشتقات البس - 4,3,1 - ثايديازول - 5'5 - ثنائي ثايول [32,31]

Preparation of bis(1,3,4-thiadiazole)5,5'-dithiol Derivatives

حضرت مشتقات البس ثايديازول [32,31] من خلال التفاعل المباشر لهيدرازيدات الحوامض الكربوكسيلية مع ثنائي كبريتيد الكربون في وسط قاعدي ومن ثم اضافة حامض الكبريتيك المركز الى ملح الزانثيت المتكون لاجراء عملية الغلق و ذلك في درجة حرارة الغرفة و تعد هذه الطريقة جيدة و مناسبة في تحضير هذه المشتقات (18) و يتم التفاعل حسب المعادلة الآتية :



إن التفاعل اعلاه يسلك الميكانيكية الآتية :



تم التأكد من حصول التفاعلات من خلال ملاحظة التغيرات التي حصلت على الصفات الفيزيائية من درجة الانصهار الحادة و اللون فضلا عن اجراء اختبار قياس معدل سرعة الجريان على نواتج هذه التفاعلات و التي اظهرت بقعة مفردة وواضحة على صفيحة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC).

و عند دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية لهذه المشتقات لوحظ ظهور حزمتي امتصاص, الأولى حزمة ذات الطول الموجي الاقصر و الشدة الأعلى ضمن مدى (228 – 236) nm و التي تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  و تسببها الاواصر المزدوجة (C=N) في هذه المركبات.

أما الحزمة الثانية الاقل شدة و ذات الطول الموجي الاطول ضمن مدى (308 – 320) nm وتعزى الى الانتقالات الالكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها الازواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات النيتروجين و الكبريت و قد كانت هذه الحزم مطابقة للادبيات .

عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لهذه المركبات لوحظ ظهور حزمتين اساسيتين الاولى حزمة ضعيفة الشدة تظهر في مدى ( $2534 - 2364 \text{ cm}^{-1}$ ) تقريبا" تعود الى مط مجموعة SH و اخرى متوسطة الشدة تظهر في مدى ( $3277 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ ) و التي تعود الى مط مجموعة NH التي تكون في حالة توتومرية مع مجموعة الثايول. و ايضا" ظهور حزمة واضحة عند ( $1680 - 1656 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة C=N, و كذلك ظهرت حزمتان مميزتان ضمن مدى ( $1163 - 1147 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $1058 - 1057 \text{ cm}^{-1}$ ) هما حزمة المط غير المتناظر و المتناظر لمجموعة (C-S-C) على التوالي و التي تؤكدان تكوين حلقة الثياديازول.

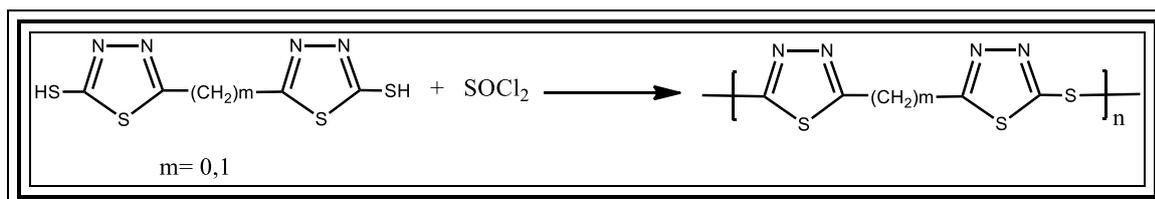
جدول (23) الصفحة (75) نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء للمركبات [32,31].

شكل (12) الصفحة (90) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [32].

### 3-1-7- تحضير بوليمرات البس 1,3,4-ثياديازول-5,5'-سلفايد [34,33]

#### *Synthesis of Poly bis(1,3,4 – thiadiazole) – 5,5' – sulphide Derivatives*

تم تحضير هذا البوليمرات اعتمادا" على طريقة (Gire & Nizamuddin) (97) و ذلك من تفاعل المركبات [32,31] مع كلوريد الثيونيل و بدرجة حرارة الغرفة و حسب المعادلة الاتية:



تم التأكد من حصول التفاعلات من خلال ملاحظة التغيرات التي حصلت على الصفات الفيزيائية .

استعملت البوليمرات كليكندات قوية الارتباط مع العناصر الانتقالية ثنائية التكافؤ و ذلك لانها تحتوي على مجموعة الثايو ايثر-S - فضلا عن حلقة الثياديازول لذلك يمكن ان يرتبط مع ايونات الفلزات من خلال ذرتي النتروجين و الكبريت و على طول السلسلة البوليمرية لليكاند لتكوين بوليمرات متشابكة مع أيون الفلز .

لا تذوب هذه البوليمرات في الماء ولا في المذيبات العضوية (ميثانول , ايثانول , اسيتون) ولكنه يذوب بصورة معتدلة في ثنائي مثيل سلفوكسايد.

لوحظ في دراسة طيف FT-IR للمركبات و مقارنتها مع طيف FT-IR للمادة الاولية لوحظ التغيرات الاتية :

اختفاء كافة حزم المط و الانحناء العائدة لمجموعة S - H , N - H في طيف IR للمركبات [32,31] دلالة على ارتباط حلقات البس ثياديازول من خلال ذرة الكبريت و تكوين البوليمرات (97) مع بقاء بقية الحزم في مواقعها او تنحرف قليلا عن مواقعها .

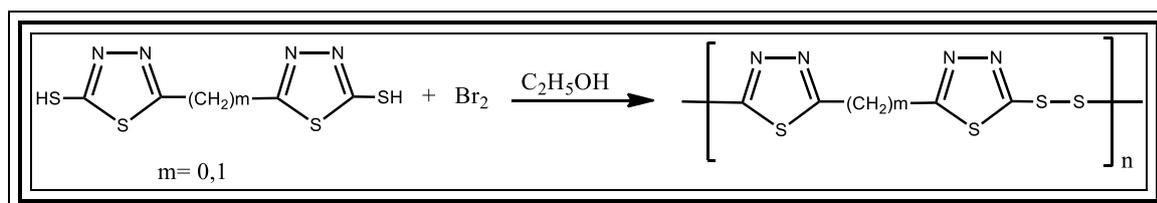
جدول (24) الصفحة (76) نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء للبوليمرات [34,33].

شكل (13) الصفحة (91) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [33] .

### **3-1-8- تحضير بوليمرات ثنائي(1,3,4-ثياديازول-5,5'-ثنائي الكبريتيد) [36,35]**

#### ***Synthesis of poly bis(1,3,4 - thiadiazole - 5,5' - disulphide)***

حضرت هذه البوليمرات من تفاعل المركبات الاساسية [32,31] مع البروم اعتمادا على طريقة (Gire) (98) و جماعته و ذلك من الاضافة التدريجية لمحلول البروم في الايثانول الى محلول المركبات [32,31] حيث يترسب البوليمر مباشرة وبناتج جيد حسب المعادلة الاتية:



تم التأكد من حصول التفاعلات من خلال ملاحظة التغيرات التي حصلت على الصفات الفيزيائية .

و عند دراسة ذوبانية هذه البوليمرات [36,35] وجد انها لا تذوب في الماء و لا في المذيبات العضوية المعروفة كالايثانول و الميثانول و الاسيتون , ولكنه معتدل الذوبان في ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) .

كما ان هذه البوليمرات تكون مستقرة لان اصرة S – S تكون مستقرة و اقوى من اصرة O–O لذلك تعد مركبات ثنائي الكبريتيد R–S–S–R اكثر استقرارا من البيروكسايد R–O–O–R<sup>(122)</sup> .

هذه البوليمرات [36,35] لها القابلية على ان تتشابك السلاسل البوليمرية لها مع بعضها عن طريق التناسق و الارتباط مع ايونات العناصر ثنائية التكافؤ.

عند دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للبوليمرات نلاحظ ظهور ثلاث حزم الاولى عند (245) نانوميتر و الثانية, تظهر بشكل حزمة منشطرة عند قمتها الى شطرين تظهر الاولى عند 260 نانوميتر و الاخرى عند (270) نانوميتر . اما الحزمة الثالثة فتظهر بشكل حزمة عريضة عند (345) نانوميتر .

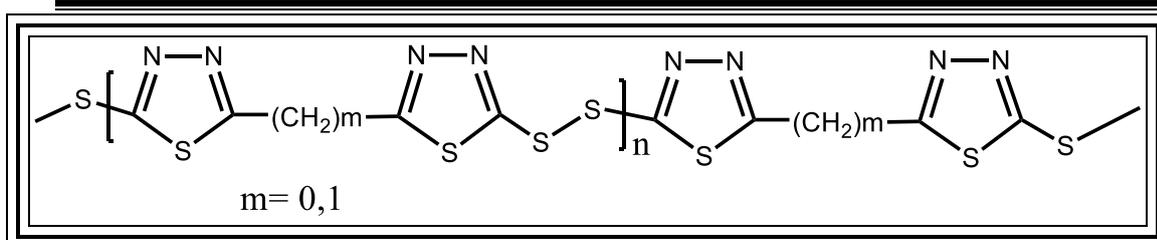
عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لهذه البوليمرات و مقارنتها مع طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات [32,31] نلاحظ الفروقات الاتية :

اختفاء كافة حزم المط و الانحناء العائدة لمجموعة S – H , N – H في طيف FT-IR للبوليمرات التي كانت موجودة في طيف المركبات [32,31] دلالة على ارتباط حلقات البس ثايديازول مع بعضها عن طريق ذرة الكبريت لتكوين البوليمر .

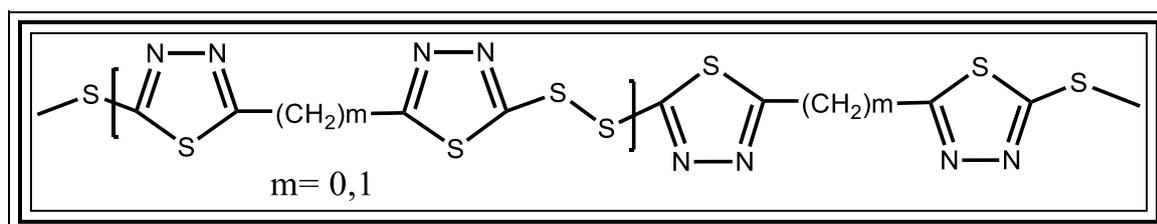
ازاحة حزمة مط C=N الى تردد اعلى و تظهر عند (1688,1665 cm<sup>-1</sup>) ولكن بشدة اقل مقارنة مع شدتها في طيف FT-IR للمركبات [32,31] .

ظهور حزمتين متوسطتي الشدة في المنطقة (1144–1137 cm<sup>-1</sup>) و (1150–1145 cm<sup>-1</sup>) تعودان الى مط مجموعة C–S–C غيرالمتناظر و المتناظر على التوالي . اما حزمة N=C –S فتظهر عند (1370 cm<sup>-1</sup>) .

و اعتمادا على نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمرات المحضرة نستطيع ان نستنتج الشكل التركيبي لهما على الوجه الاتي :



ان اصرة S – S هي اصرة منفردة لذلك لها القابلية على الدوران حول محورها و على هذا الاساس نتوقع الشكل الاتي للبوليمر ايضا .



و لأن اصرة C-S-S-C هي بشكل متعرج (Zig-Zag) و الزاوية هي 105 تقريبا و تهجين ذرة الكبريت هو  $SP^3$  (زاوي الشكل ) لذلك تكون ذرتا الكبريت و النتروجين مهيأة من ناحية الشكل الفراغي للارتباط مع ايون الفلز (98) .

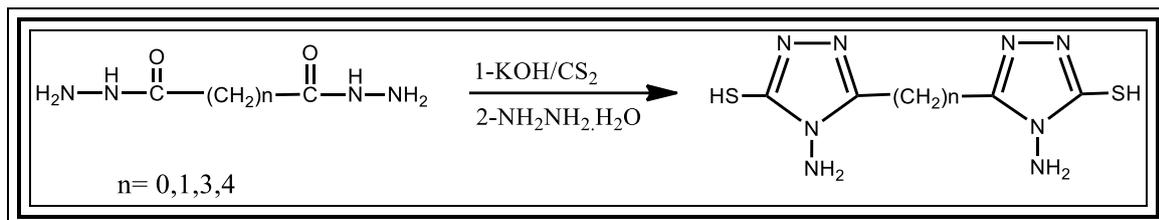
و اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [36] حزمة منفردة في الموقع (6 ppm) تعزى الى بروتون مجموعة  $(CH_2)$  و ظهرت بانها مزاحة نحو المجال الواطئ (down Field) .

جدول (25) الصفحة (77) يبين نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء و الرنين للبوليمرات [36,35].

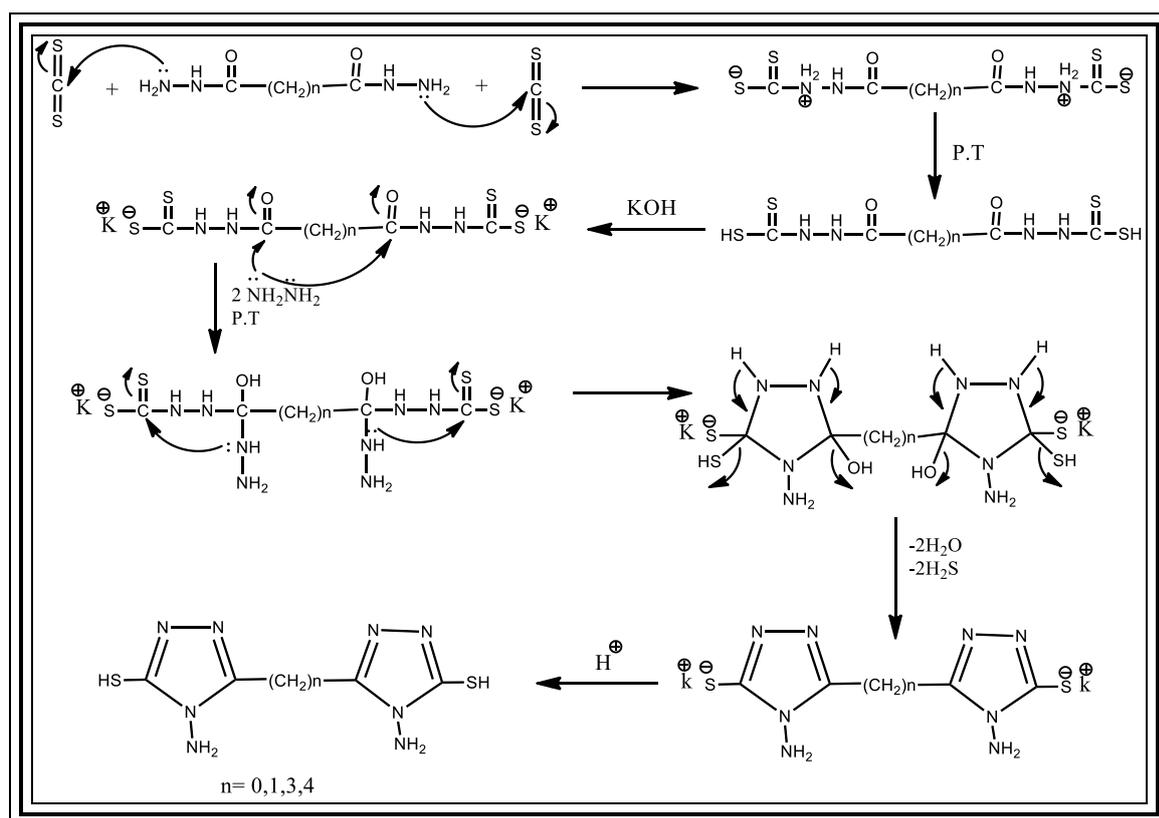
جدول (32) الصفحة (84) يبين نتائج طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [36] . شكل (25,14) الصفحة (97&91) طيف الاشعة تحت الحمراء و الرنين النووي المغناطيسي للمركب [36] .

**Synthesis of bis [1-amino-2-thiol-1,3,4-triazole-5yl ] derivatives**

حضرت هذه المشتقات بخطوتين الاولى تكوين ملح الزانثيت من الهيدرازيد المطلوب بتفاعله مع ثنائي كبريتيد الكربون في وسط قاعدي و الثانية تفاعل الملح المحضر مع الهيدرازين المائي و بنسبة 2:1 , بعد انتهاء التصعيد صب المزيج على جريش الثلج و من ثم حمض بحامض الهيدروكلوريك المركز لحين ظهور الراسب و هو الناتج المطلوب (99) و كما مبين في التفاعل ادناه :



و يسلك التفاعل اعلاء حسب الميكانيكية الاتية :



تم التأكد من حصول التفاعل من خلال ملاحظة التغيرات التي حصلت على الصفات الفيزيائية منها درجة الانصهار.

كما تم التأكد من نقاوة المشتقات المحضرة باستعمال صفائح (TLC) و باستعمال مذيب الايثانول و DMSO حيث اعطت بقعة مفردة واضحة.

و عند دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية U.V لمشتقات البس ترايزول لوحظ ظهور حزم امتصاص الحزمة الاولى ذات الشدة الاعلى و الطول الموجي الاقل تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها اواصر (C=S), (C=N) و تظهر ضمن مدى (230 – 246) نانوميتر .

اما الحزمة الثانية ذات الطول الموجي الاطول و الشدة الاقل فتعزى الى الانتقالات الالكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها الأزواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات النايتروجين و الكبريت و تظهر هذه الحزم ضمن مدى (318 – 350) نانوميتر بسبب وجود مجاميع الاوكسو و التعاقب (Conjugation) في المشتقات المحضرة .

و عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء IR للمشتقات المحضرة لوحظ اختفاء حزم مط مجموعة (C=O) الامايدية مع ظهور عدة حزم جديدة الاولى ضمن مدى ( $1621 - 1647 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى مط مجموعة (C=N) اما الحزمة الثانية فهي حزم مط (SH) و التي تظهر في المنطقة ( $2390 - 2759 \text{ cm}^{-1}$ ) نظريا", مع احتفاظ باقي حزم مجاميع (NH<sub>2</sub>), (NH), (CH<sub>2</sub>) بمواقعها الاعتيادية و ضمن مدياتها الطبيعية<sup>(99)</sup> و كما موضح في الجدول (26) الصفحة (78) .

شكل (15,16,17) الصفحة (92&93) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات [40,39,38] .

عند مناقشة طيف الرنين النووي المغناطيسي H<sup>1</sup> NMR للمركب [37] لوحظ ظهور حزمة احادية في المنطقة (7.3 ppm) تعزى الى بروتونات مجموعة (NH<sub>2</sub>) , اضافة الى ذلك لوحظ ظهور حزمة منفردة عند (3.0 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة (SH) في المنطقة, كما يظهر حزمة منفردة عند (1.7 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة (NH) التوتومرية كما يظهر طيف المركب [37] حزمة اخرى منفردة تعود الى بروتونات المذيب .

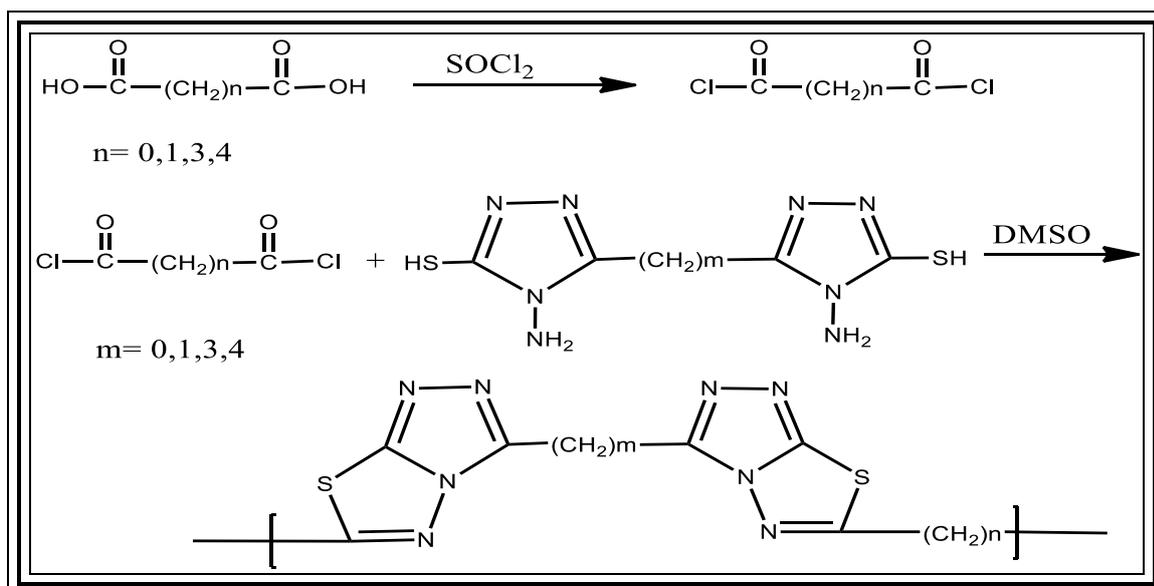
و كذلك تمت دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H NMR}$  للمركب [38] حيث وجد حزمة منفردة تظهر في المجال العالي عند (1.7 ppm) و التي تعود الى مجموعة  $(\text{CH}_2)$  , و ايضا" ظهرت حزمة مفردة اخرى عند (2.9 ppm) و التي تعود الى مجموعة  $(\text{SH})$  التوتومرية , و كذلك ظهرت حزمة مفردة في المجال الواطئ عند (7 ppm) و التي تعود الى مجموعة  $(\text{NH}_2)$  .

جدول (32) الصفحة (84) يبين نتائج طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات [38,37].  
شكل (27,26) الصفحة (98&97) يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات [38,37].

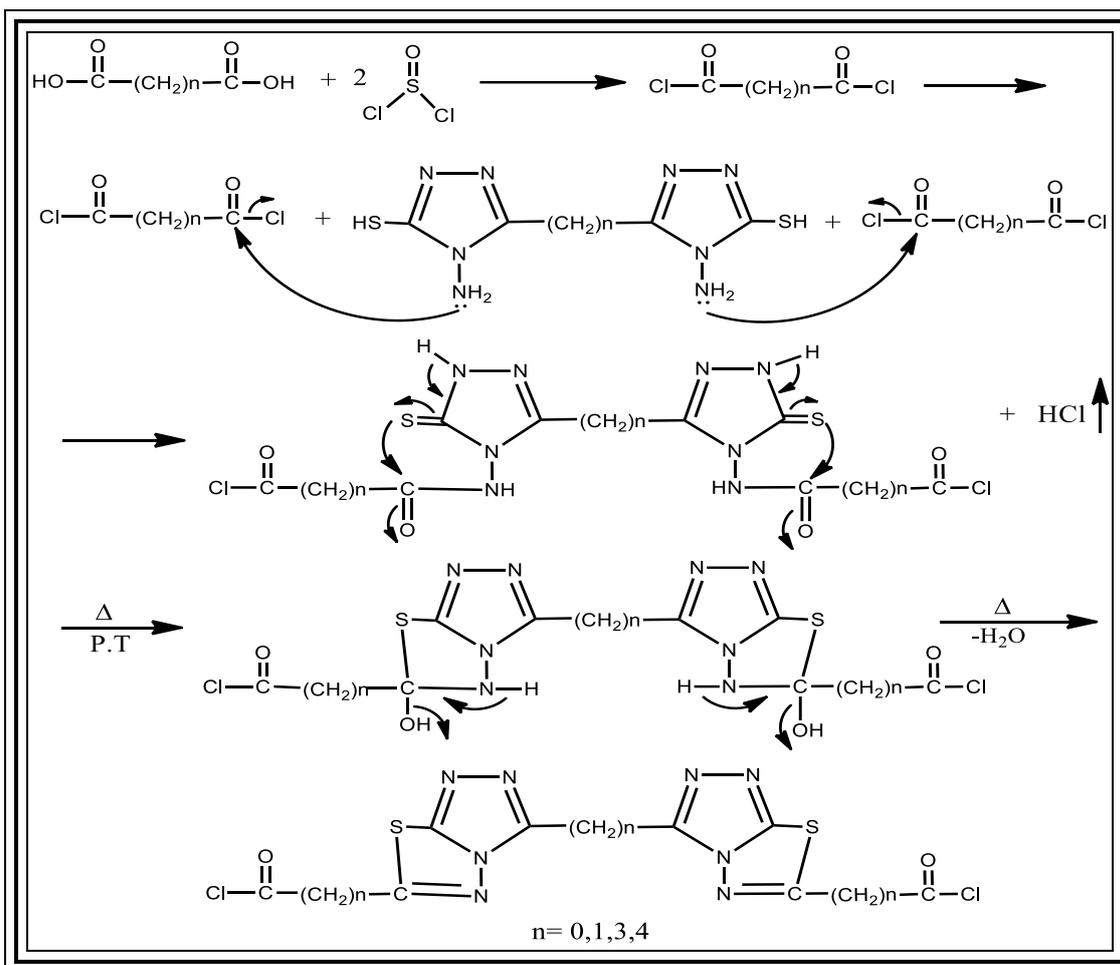
### 10-1-3- تحضير بوليمرات التريازول المندمجة مع حلقة الثياديازول [56-41]

#### Synthesis of polymer of triazole confused with thiadiazole

ان طريقة تحضير هذه البوليمرات تضمنت تحويل الحوامض ثنائية الكربوكسيل الى كلوريدات الحوامض في الخطوة الاولى من خلال تفاعل الحوامض مع كلوريد الثاينيل ثم يذاب كلوريد الحامض الناتج في البنزين الجاف ومن ثم اضافة الى محلول مشتق التريازول الذائب في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد ( $\text{DMSO}$ ) و من ثم تصعيد المزيج لفترة من الزمن , بعد انتهاء التصعيد يرسب البوليمر المقابل من الماء <sup>(100)</sup> , و كما في التفاعل الاتي :



و يتم التفاعل حسب الميكانيكية التالية :



وعند دراسة الصفات الفيزيائية للبوليمرات المحضرة وجد بان لها درجات تلين Softening Point تتراوح بين المتوسطة و العالية مع عدم ذوبانيتها في المذيبات الاعتيادية في حين ظهرت ذوبانية جيدة في المذيبات المستقطبة القوية . اضافة الى ذلك اظهرت البوليمرات المحضرة تغيرات في اللون تختلف عن المواد المكونة لها .

و كذلك تم دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية لهذه البوليمرات [41-56] حيث وجد ظهور حزمتين , الاولى حزمة ذات الشدة الاعلى و الطول الموجي الأصغر عند (266-238) نانوميتر التي تعود الى الاواصر المزدوجة الموجودة على طول سلسلة البوليمرات المحضرة , اما الحزمة الثانية ذات الشدة الاقل و الطول الموجي الاعلى تظهر عند (370-330) نانوميتر وذلك لوجود المزدوجات الالكترونية غير المشاركة على ذرات النايتروجين و الكبريت.

و عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمرات المحضرة وجد اختفاء حزم مط مجموعة (NH<sub>2</sub>) و حزم مط مجموعة (SH) الظاهرة في اطياف حلقات البس ترايزول و ظهور حزم مطي امتصاص اساسيتين, الأولى عند (1092-1033 cm<sup>-1</sup>) حزمة المط المتناظر و الثانية عند (1236-1132 cm<sup>-1</sup>) حزمة المط غير المتناظر لمجموعة (C-S-C) والتي تؤكد تكوين حلقة الثياديازول .

جدول (30,29,28,27) الصفحة (82,81,80,79) يبين نتائج امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية للبوليمرات [56-41].

شكل (19,18) الصفحة (94,93) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمرات [56,46] .

عند دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي للبوليمر [42] لوحظ ظهور حزمة احادية في المنطقة (2.5 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة (CH<sub>2</sub>) , اضافة الى ذلك لوحظ ظهور حزمتين في المجال العالي تعودان الى بروتونات المذيب .

و كذلك تمت دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي للبوليمر [45] وجد ظهور حزمة منفردة عند (2.4 ppm) تعزى الى بروتونات مجموعة (CH<sub>2</sub>) و التي تكون مندمجة مع حزمة المذيب الظاهرة في الطيف .

و كذلك عند دراسة هذا الطيف للبوليمر [49] لوحظ ظهور حزمة ثلاثية عند (1.5 ppm) تعود الى بروتونات مجموعة (CH<sub>2</sub>) الطرفية , و ايضا" ظهور حزمة متعددة في المجال العالي في المدى (2.6-2 ppm) تعزى الى بروتونات مجموعة (CH<sub>2</sub>) الوسطية كما موضح في جدول (32) .

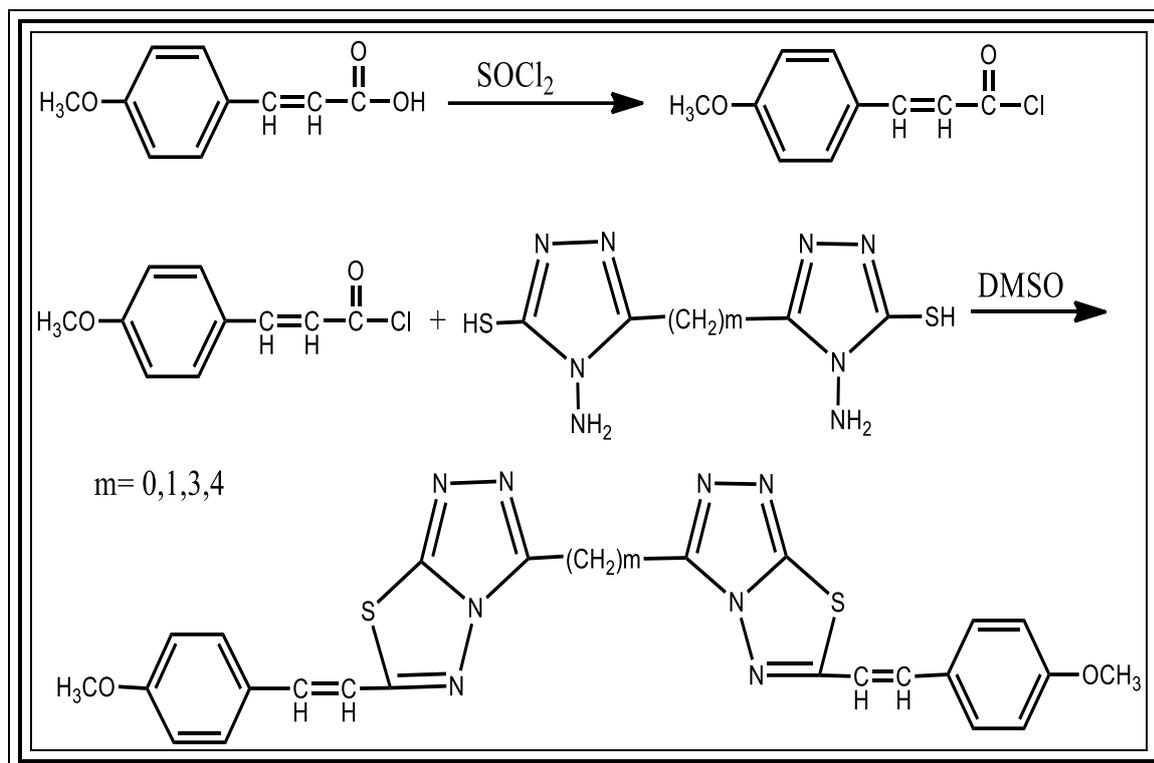
شكل (30,29,28) الصفحة (99,98) يبين اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبوليمرات [49,45,42] .

**11-1-3- تحضير مشتقات تحتوي حلقات الترايزول المندمجة مع الثياديازول باستخدام البار**

**ميثوكسي حامض السيناميك [60-57]**

***Synthesis of triazole rings confused with thiadiazole rings by used P-methoxy cynamic acid***

حضرت هذه المشتقات كما في الفقرة اعلاه بخطوتين , الاولى تحويل حامض البار ميثوكسي سيناميك الى كلوريد الحامض المقابل ومن ثم تفاعله مع مشتقات الترايزول الذائبة في ثنائي ميثيل سلفوكسايد (101) , كما موضح ادناه :



والتفاعل يسلك نفس الميكانيكية المذكورة في الفقرة السابقة.

تم التأكد من حصول التفاعل من خلال ملاحظة التغييرات الفيزيائية التي شهدت على النواتج من حيث الالوان و درجات الانصهار, كما تم التأكد من نقاوة المشتقات المحضرة [60-57] بملاحظة بقعة واضحة على صفيحة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ( TLC ) باستعمال Dioxan/DMF كمذيب.

وايضا تمت دراسة طيف الاشعة فوق البنفسجية UV للمشتقات المحضرة [57-60] حيث وجد ظهور حزم امتصاص الحزمة الاولى ذات الشدة الاعلى و الطول الموجي الاصغر تعزى الى الانتقالات الالكترونية  $\pi \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها اواصر (C=C) , (C=N) ضمن مدى ( 284 – 248 ) نانوميتر .

اما الحزمة الثانية ذات الطول الموجي الاطول و الشدة الاقل فتعزى الى الانتقالات الالكترونية  $n \rightarrow \pi^*$  و التي تسببها الازواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات النايتروجين و الكبريت و الاوكسجين تظهر هذه الحزم في المشتقات المحضرة بسبب وجود مجاميع الاوكسو و التعاقب (Conjugation) ضمن مدى (325 – 368) نانوميتر .

و كذلك تمت دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء لهذه المشتقات حيث وجد اختفاء حزم مط مجموعة (SH) , (NH<sub>2</sub>) الرئيسيتان في مشتقات الترايزول المحضرة , و ظهور حزم اخرى جديدة كحزم مط مجموعة (C=C) الفايينيلية و الاروماتية اللتين ظهرتتا عند  $(1681 - 1673 \text{ cm}^{-1})$  و  $(1597 - 1510 \text{ cm}^{-1})$  على التوالي , و ايضا حزم مط مجموعة (=C - H) الفايينيلية و الاروماتية ضمن مدى  $(2973 - 2960 \text{ cm}^{-1})$  و  $(3057 - 3041 \text{ cm}^{-1})$  على التوالي , و ايضا وجود حزم ضمن المدى  $(1255-1217 \text{ cm}^{-1})$  تعود لمجموعة (C-O-C) الايثرية التي هما حزم المط المتناظر و غير المتناظر لهذه المجموعة . كما ظهرت حزم ضمن المدى  $(1255-1166 \text{ cm}^{-1})$  وهي حزم تعود الى مجموعة (C-S-C) و التي تؤكد تكون حلقة الثايديازول المندمجة مع حلقة الترايزول.

جدول (31) يبين نتائج امتصاص اطيف الاشعة فوق البنفسجية و تحت الحمراء للمركبات [60-57] .

و عند دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [57] لوحظ حزمة احادية عند ( 3.7 ppm ) تعود الى بروتونات مجموعة (OCH<sub>3</sub>) , و كذلك ظهور حزمة متعددة ضمن المدى ( 7.8-6.9 ppm ) تعود الى بروتونات مجموعة (=C - H) الاروماتية , و حزمة منفردة عند ( 6.3 ppm ) تعود الى بروتونات مجموعة (=C - H) الاولييفينية, اما الحزم الاخرى الظاهرة تعود الى بروتونات المذيب .

جدول (32) الصفحة (84) و شكل (31) الصفحة (100) يبين طيف ناتج و طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [57] .

**نتائج قياسات C,H,N,S,O لبعض المشتقات المحضرة**

استخدمت هذه التقنية لتشخيص بعض المركبات المحضرة , و قد ادرجت نتائج هذه التحليل في الجدول و عند مقارنة القيم المستحصلة عمليا" مع تلك المحسوبة نظريا" تبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة المركبات المحضرة .

جدول رقم (16) يبين نتائج تحليل الدقيق للعناصر لبعض المشتقات

Comp. No.	C %		H %		N %		S %		O %	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
8	45.910	46.001	3.368	3.588	20.077	20.331	30.643	30.890	--	--
16	36.179	36.405	2.527	2.798	21.096	21.543	16.098	16.351	26.097	26.319
24	50.302	50.555	4.217	4.487	16.760	17.101	--	--	28.718	29.230
28	54.544	54.789	2.286	2.663	15.902	16.243	9.101	9.417	18.165	18.392
31	20.500	20.801	0.859	1.001	23.907	24.402	54.732	55.002	--	--
39	30.870	31.078	4.437	4.754	41.143	41.306	23.548	23.746	--	--
60	58.930	59.046	4.588	4.881	19.635	19.990	11.238	11.513	5.607	5.898

























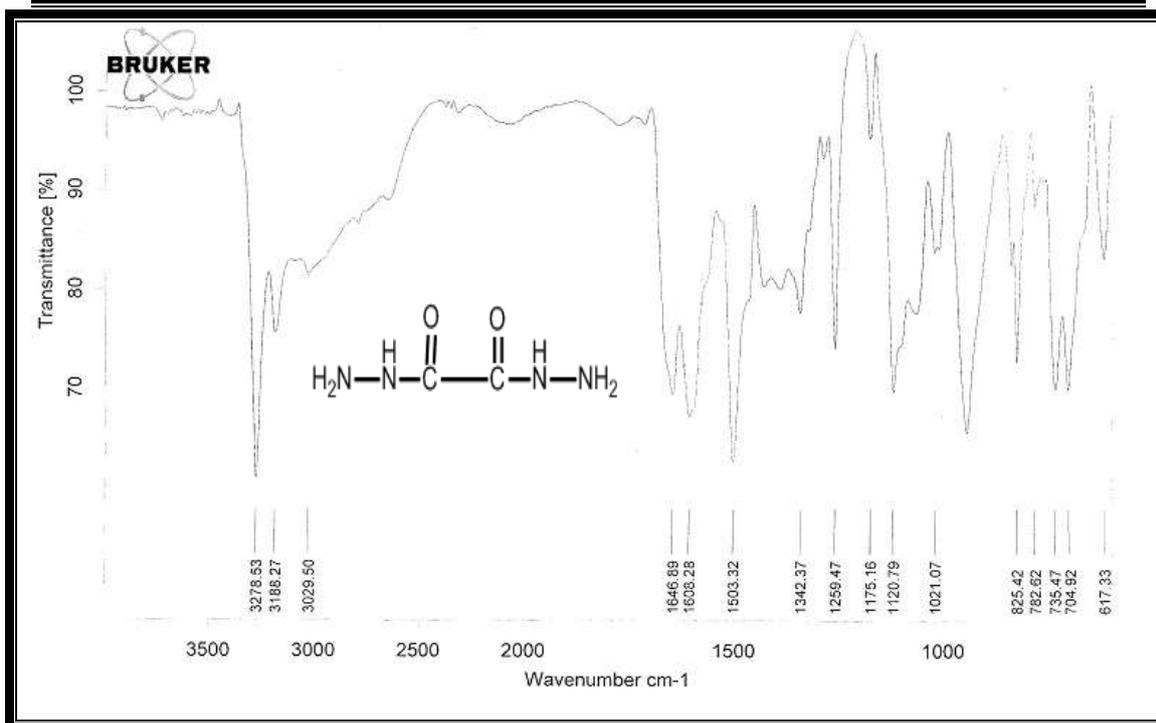




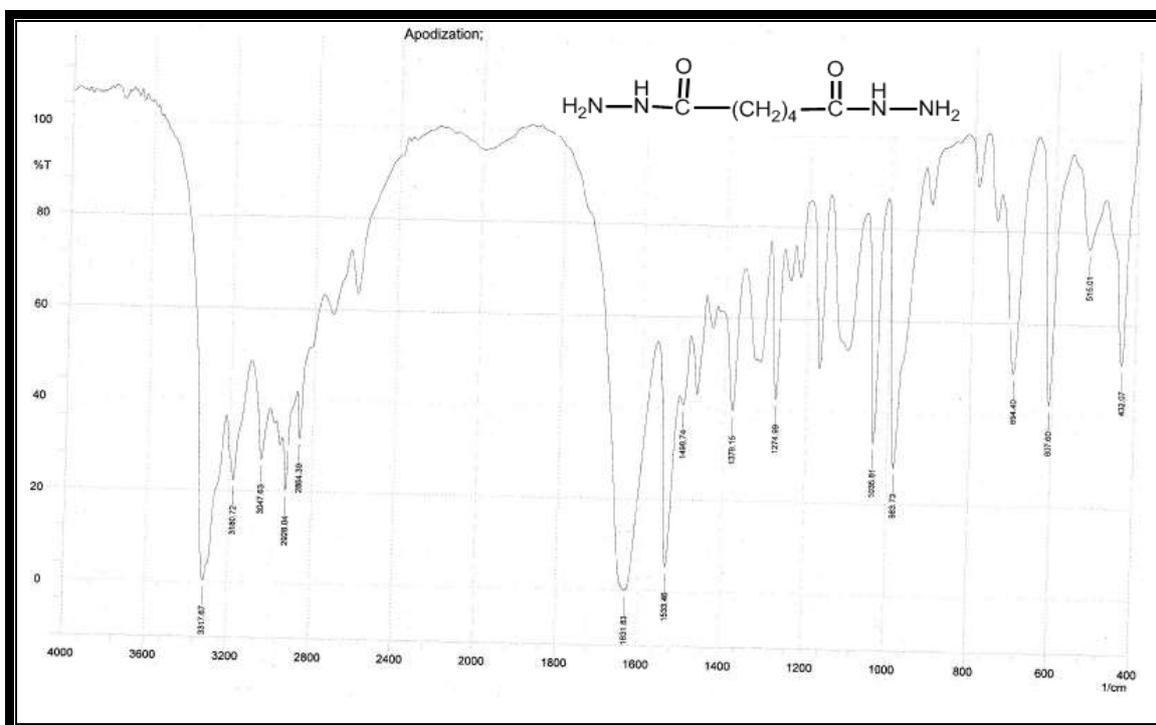


الجدول (32) يبين نتائج امتصاص اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $H^1$  NMR لبعض المشتقات المحظرة .

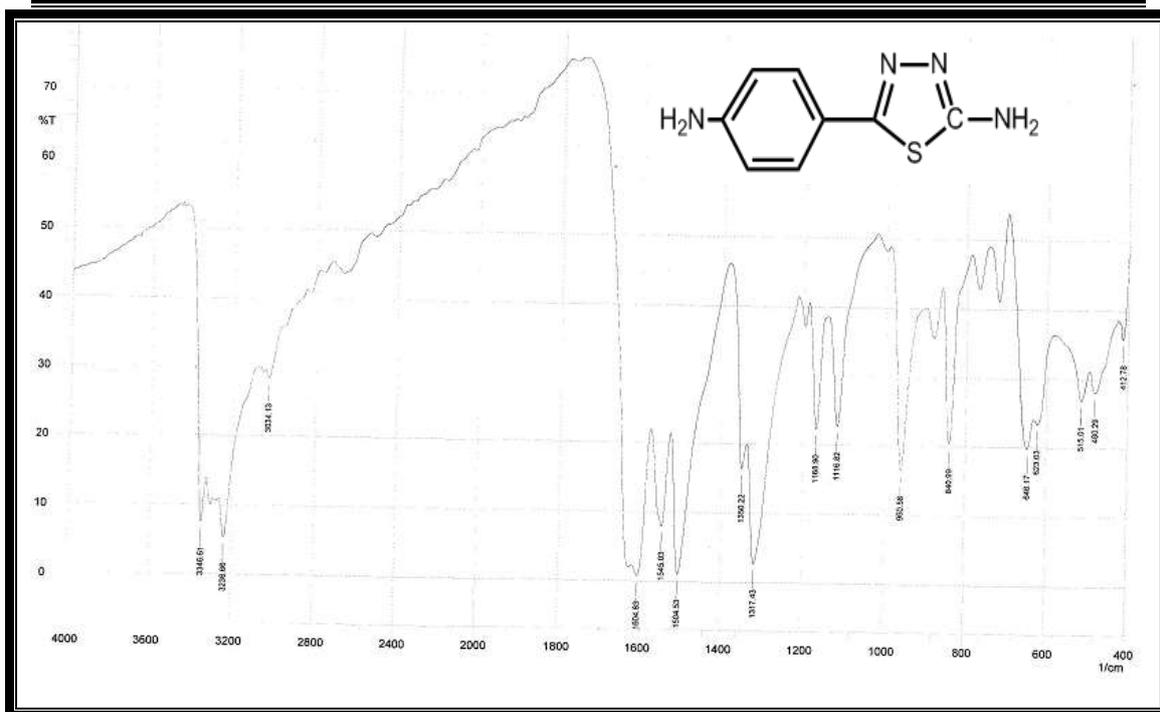
Comp. No.	H1-NMR Spectrum , ppm , 400 MHz
10	6.5 & 9.3(two s, NH <sub>2</sub> ), 8.5-7.5(dd,Ar-H), 5.7(s, C-H) 3.3 (s, CH <sub>2</sub> ), 2.5 (s, NH)
12	10.9 (s, OH), 8.3 (s, NH), 6.7-6.1 (dd, =C-H), 3.5 (s, CH <sub>2</sub> )
28	6.3 (s, =C-H), 7.8-7.2 (dd, Ar-H)
36	6 (s, CH <sub>2</sub> )
37	3.0 (s, SH), 7.3 (s, NH <sub>2</sub> ), 1.7 (s. NH)
38	2.9 (s, SH), 1.7 (s, CH <sub>2</sub> ), 7.0 (s, NH <sub>2</sub> )
42	2.5 (s, CH <sub>2</sub> )
45	2.4 (s, CH <sub>2</sub> )
49	1.5 (t, CH <sub>2</sub> ), 2-2.6 (m, CH <sub>2</sub> )
57	3.7 (s, OCH <sub>3</sub> ), 6.9,7.8 (dd, Ar-H), 6.3 (s, CH=CH)



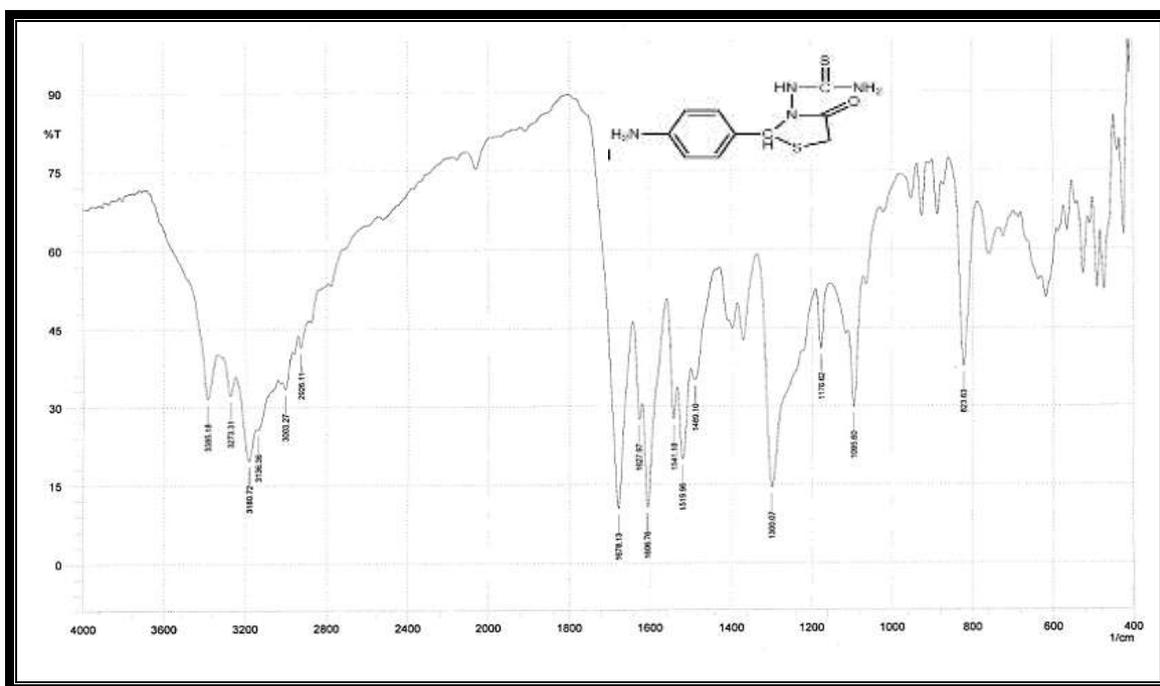
الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [1]



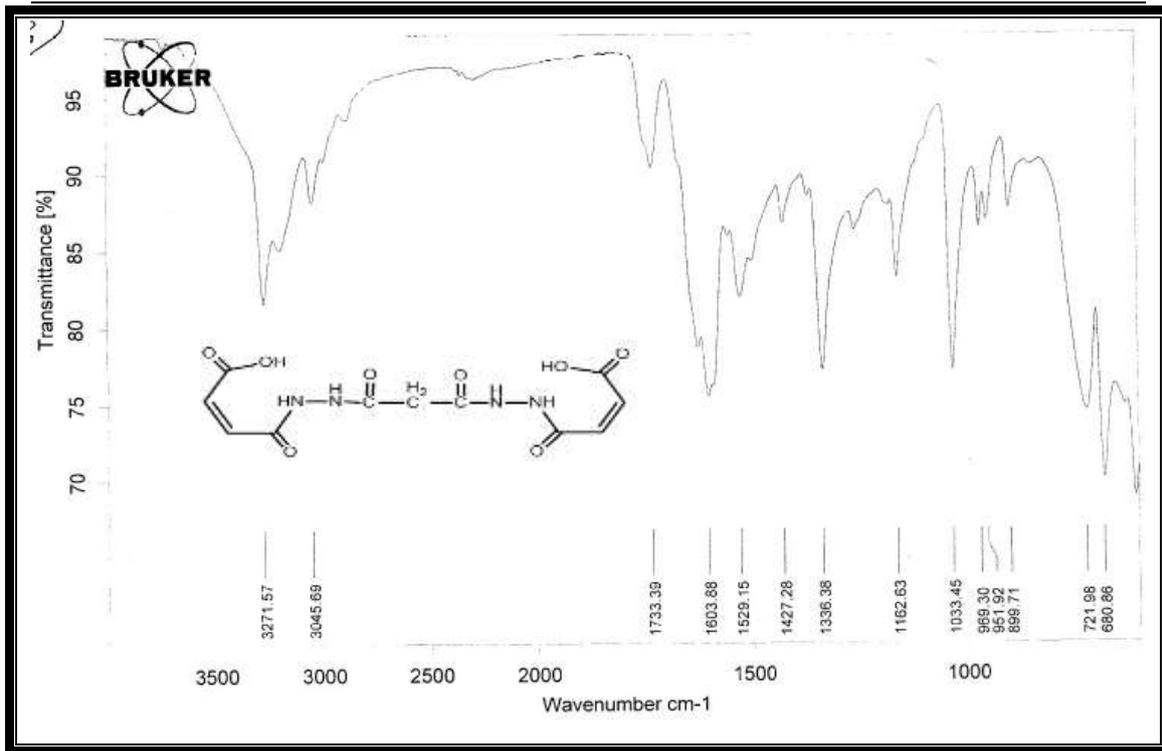
الشكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [4]



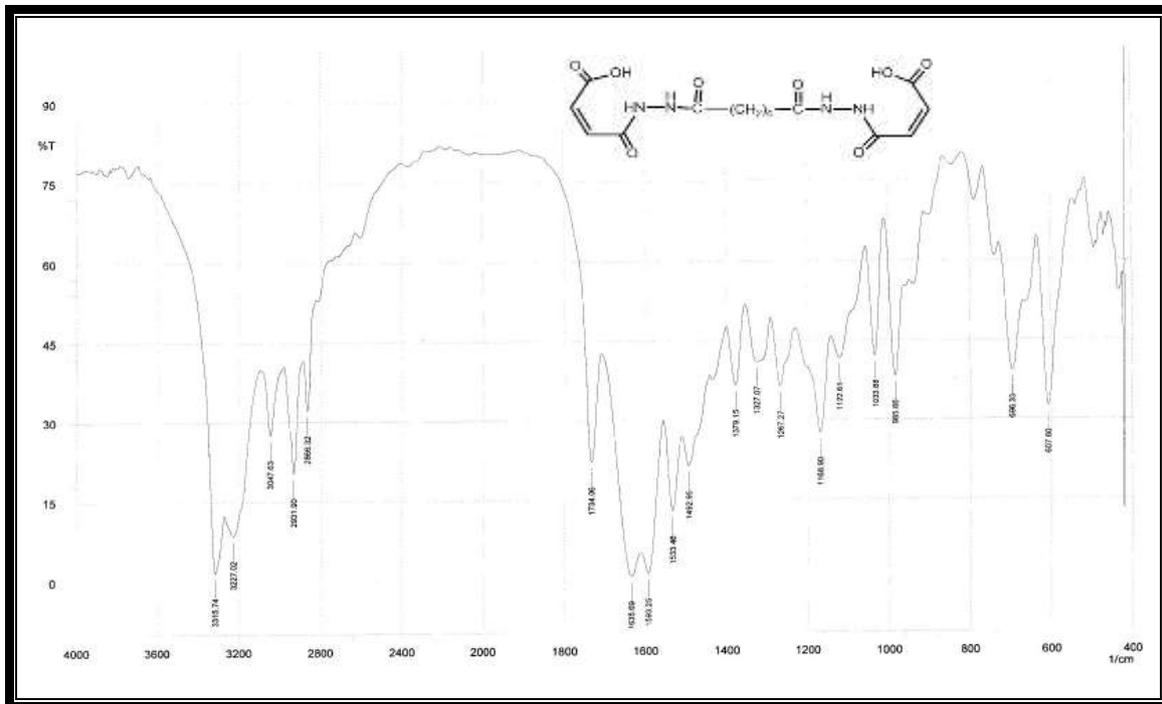
شكل (3) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [8]



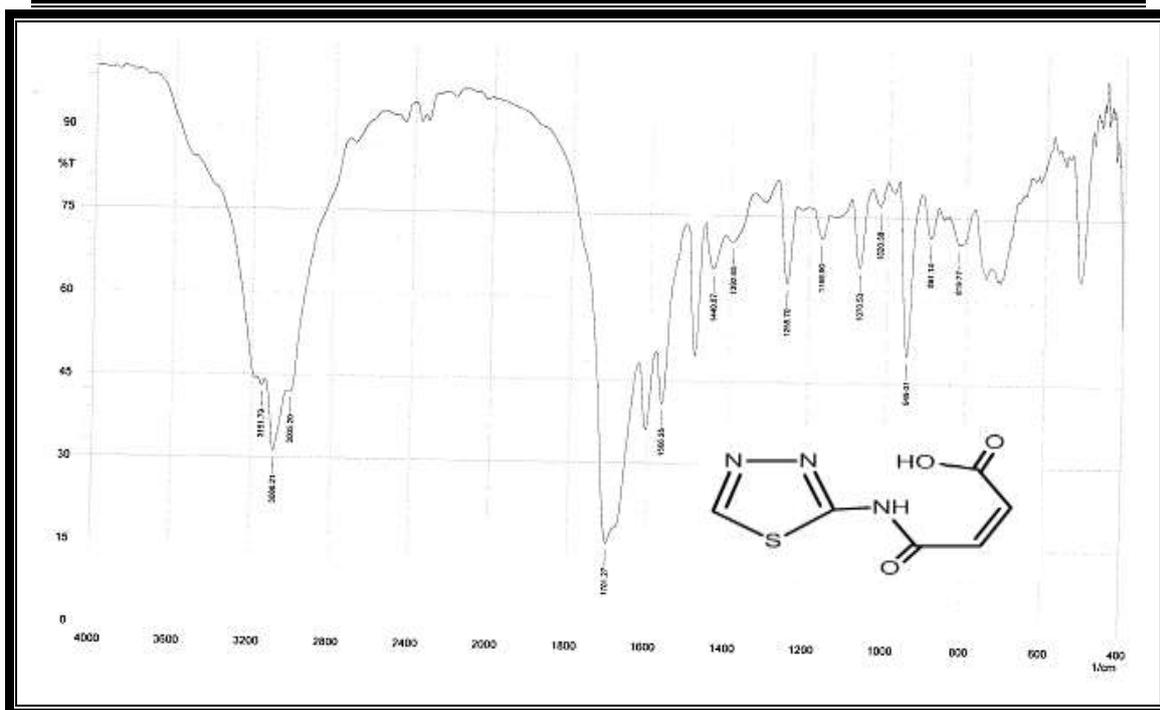
الشكل (4) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب رقم [10]



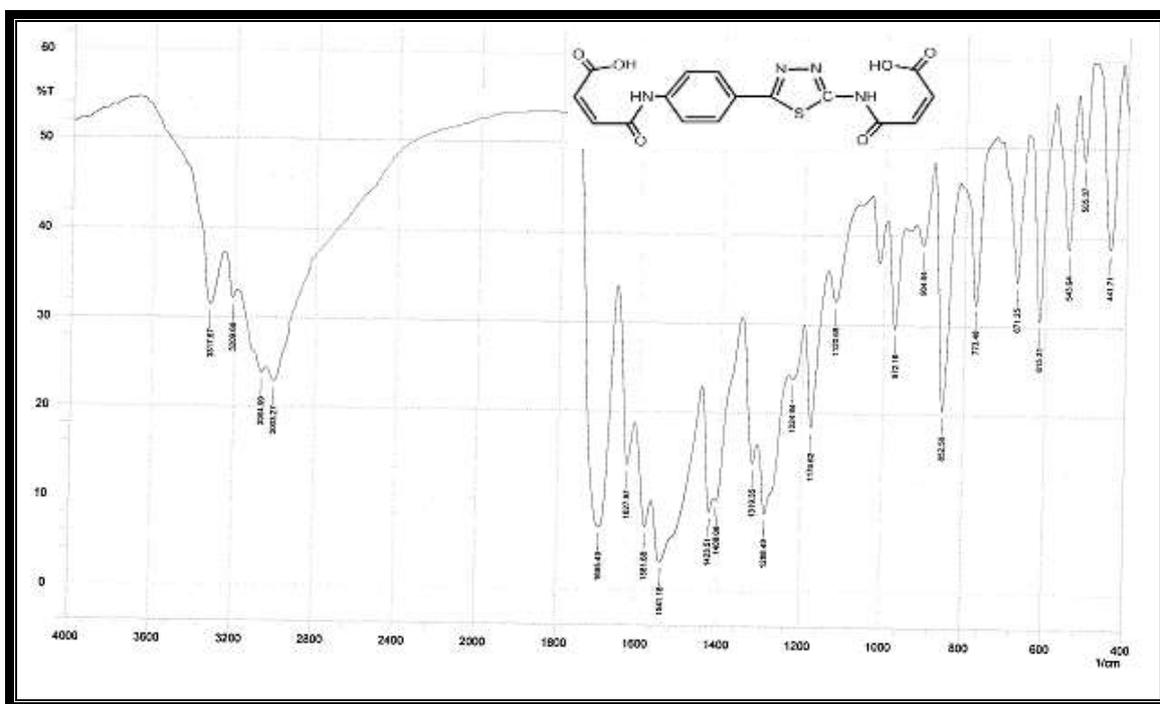
شكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [12]



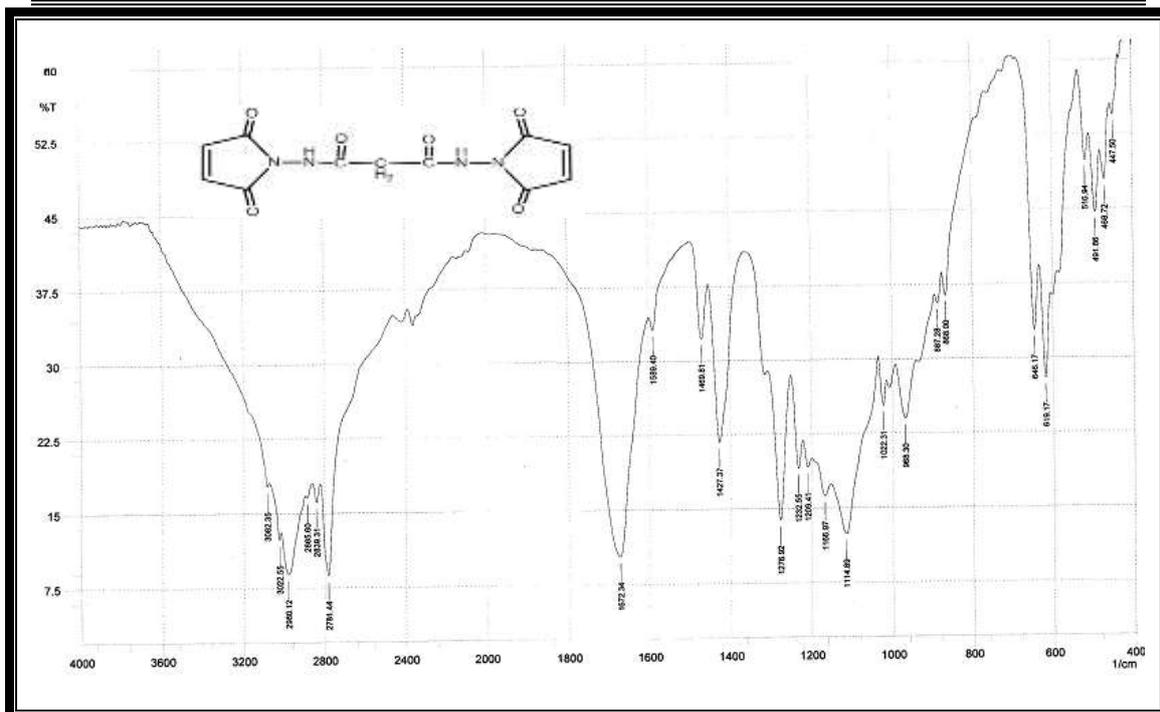
شكل (6) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [14]



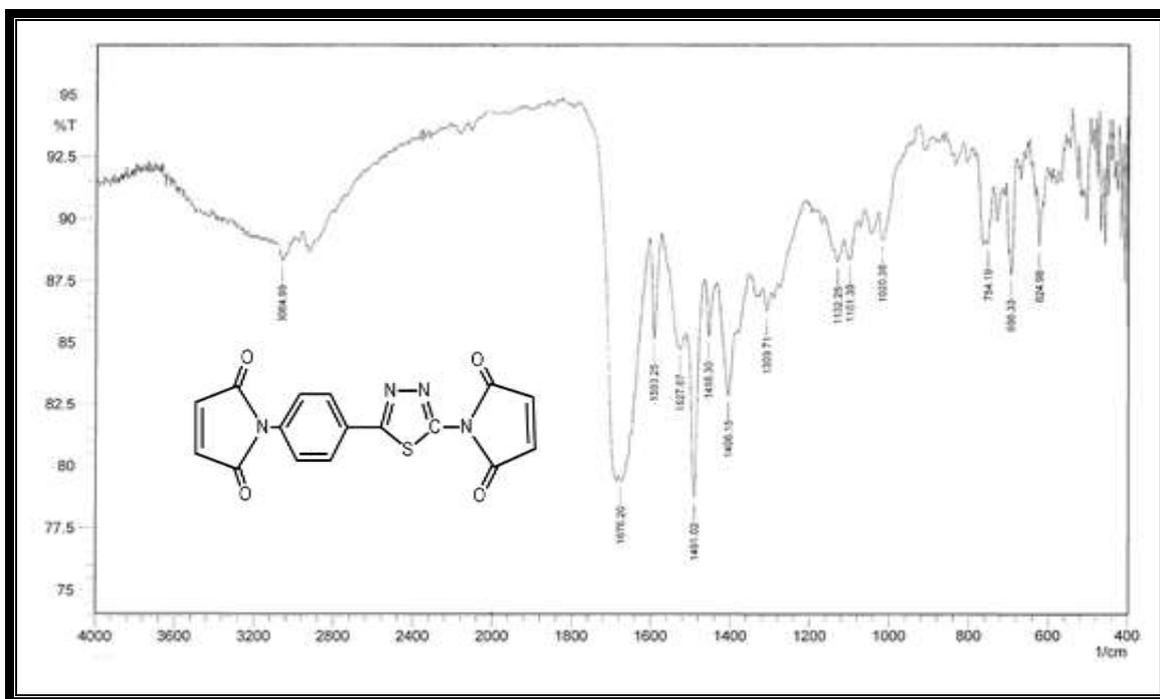
شكل (7) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [15]



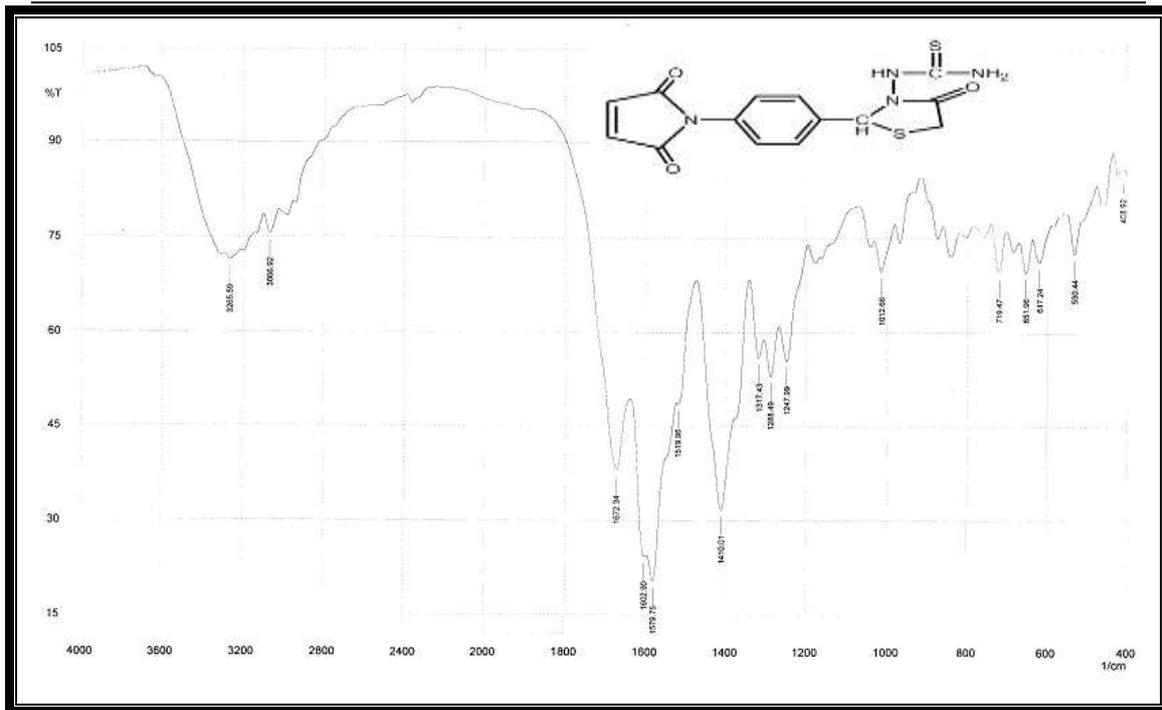
شكل (8) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [18]



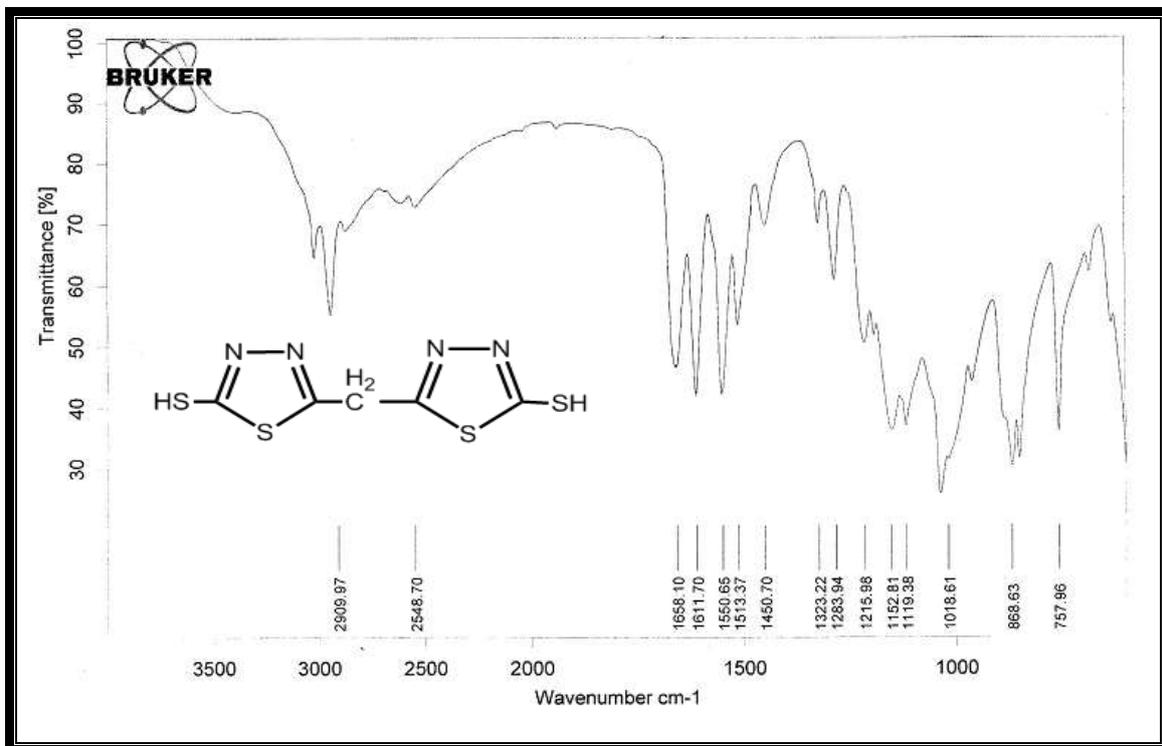
شكل (9) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [22]



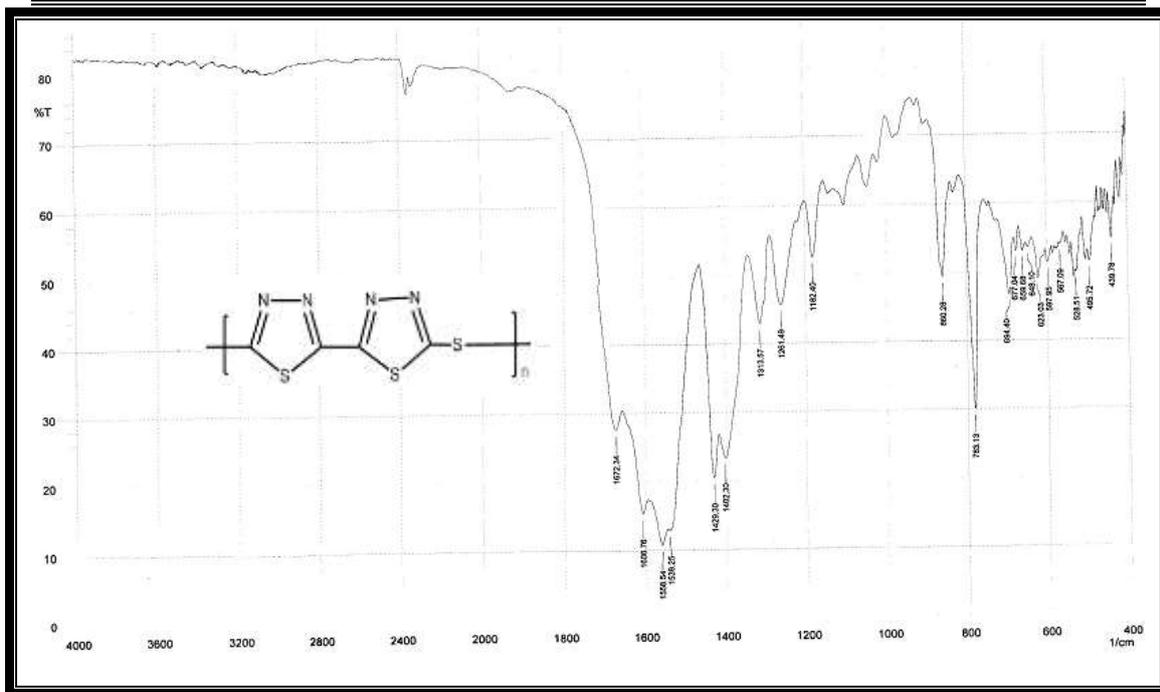
شكل رقم (10) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [28]



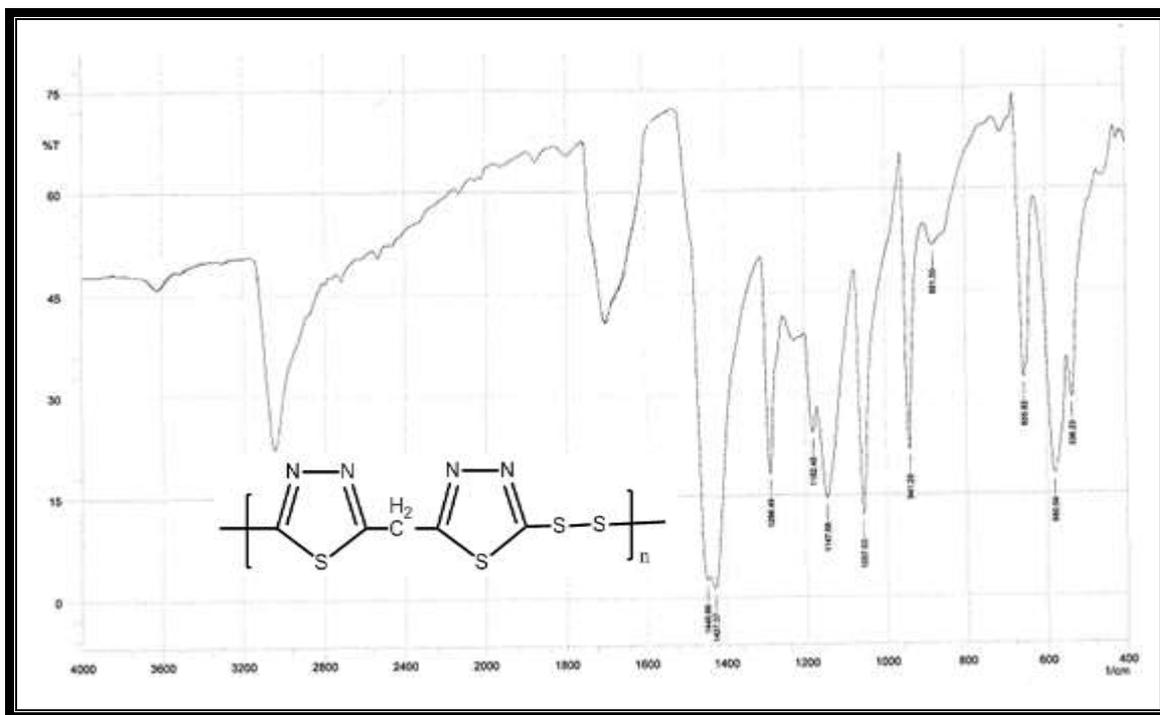
شكل (11) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [29]



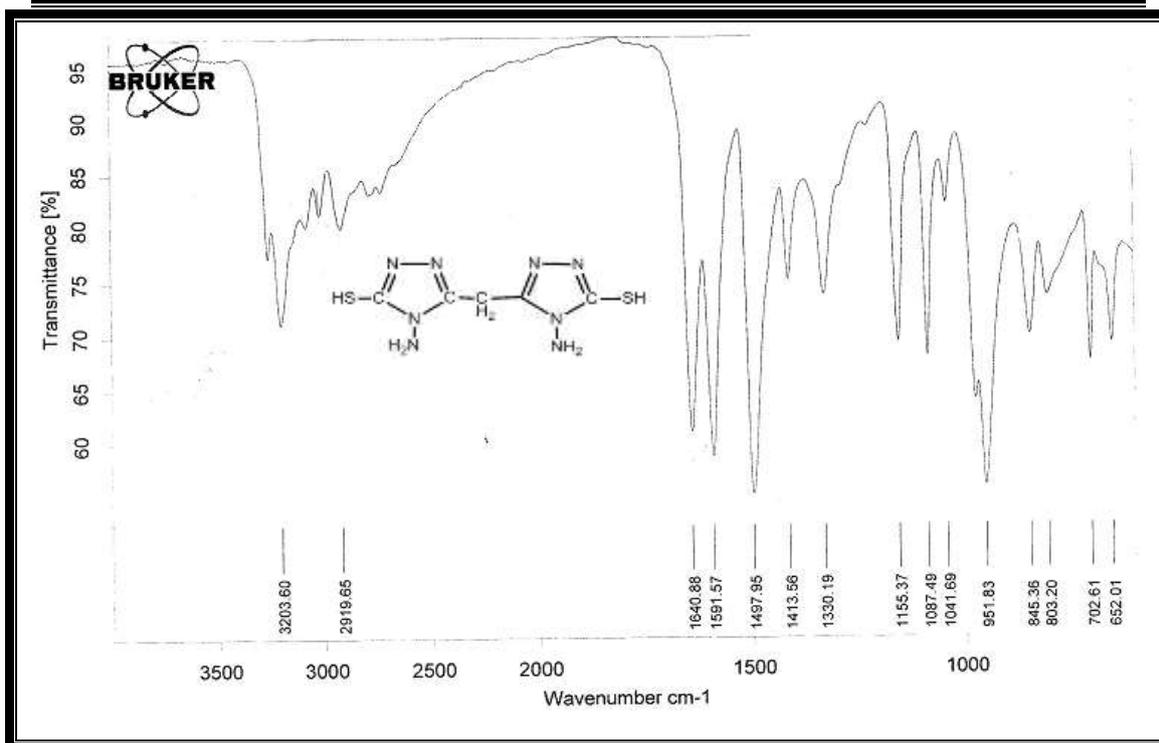
شكل (12) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [32]



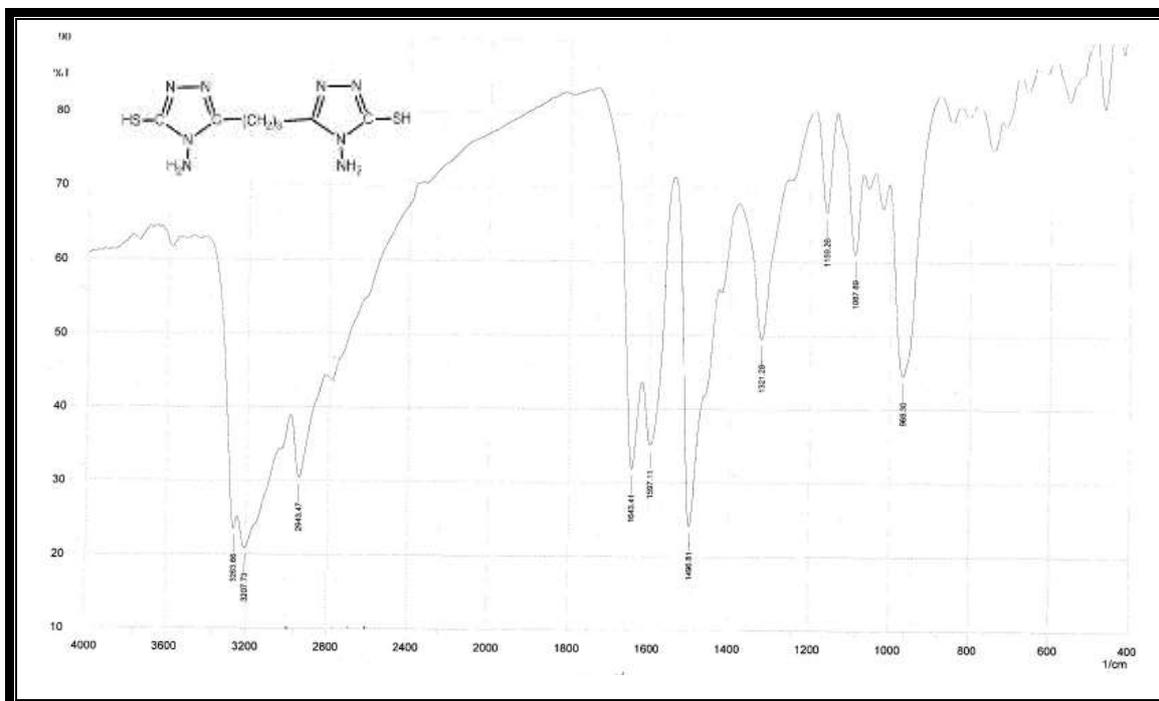
شكل (13) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [33]



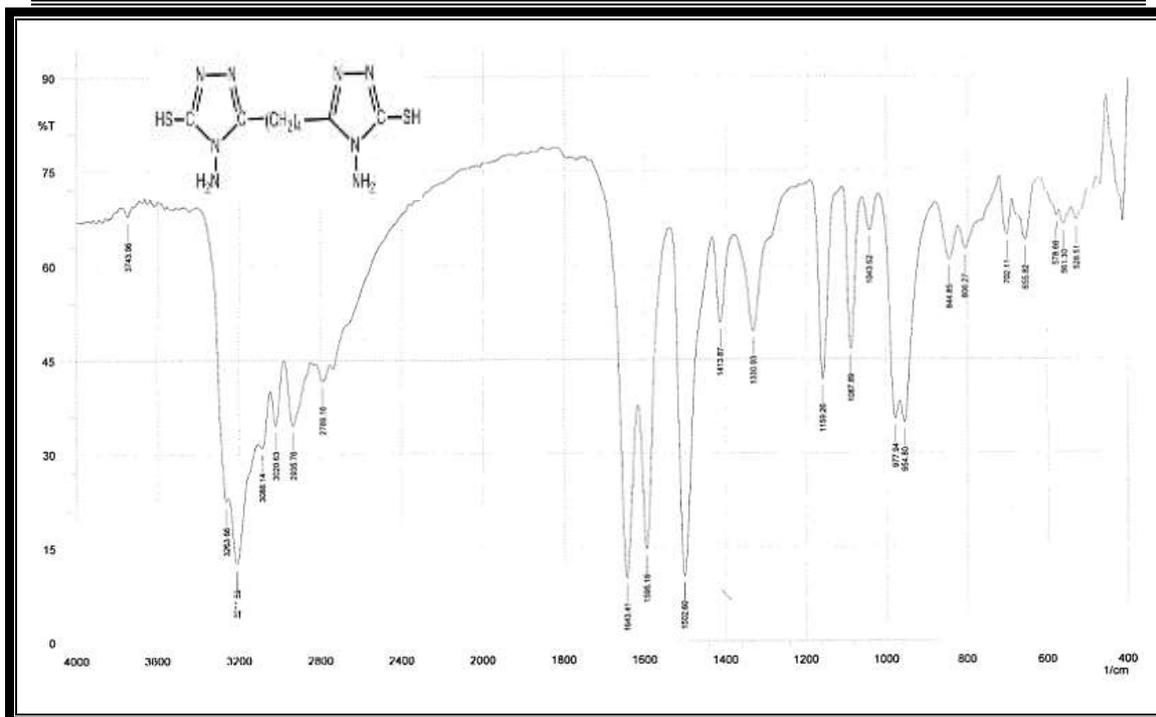
شكل (14) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [36]



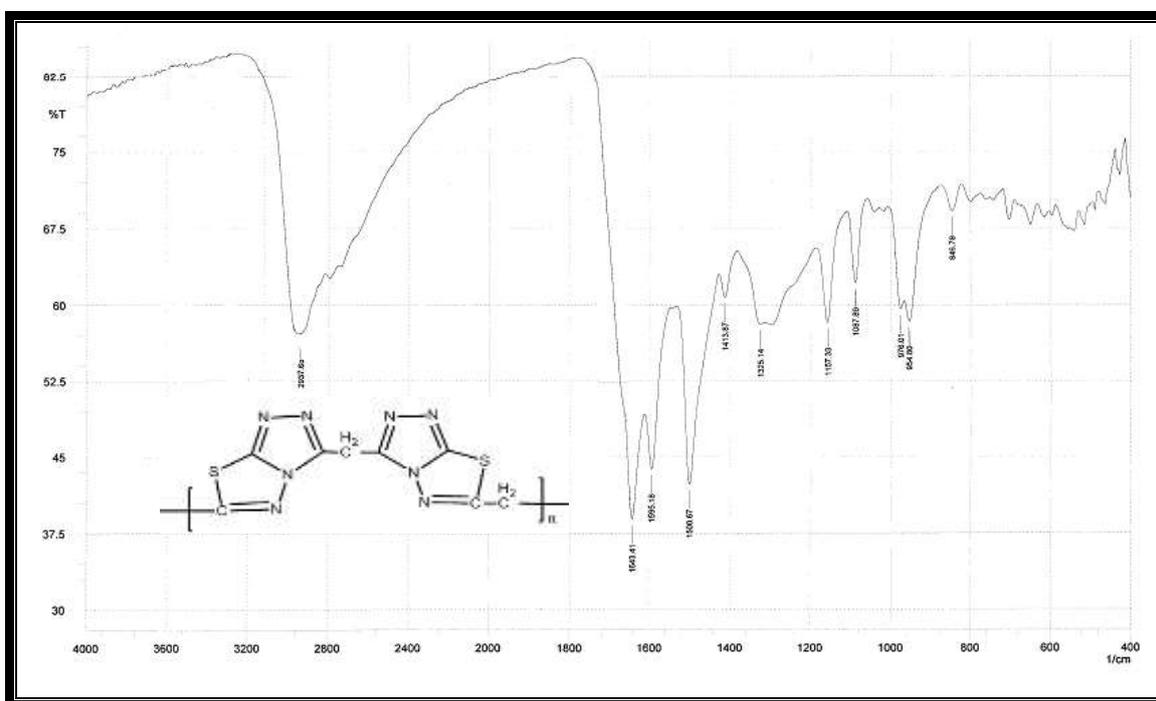
شكل (15) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [38]



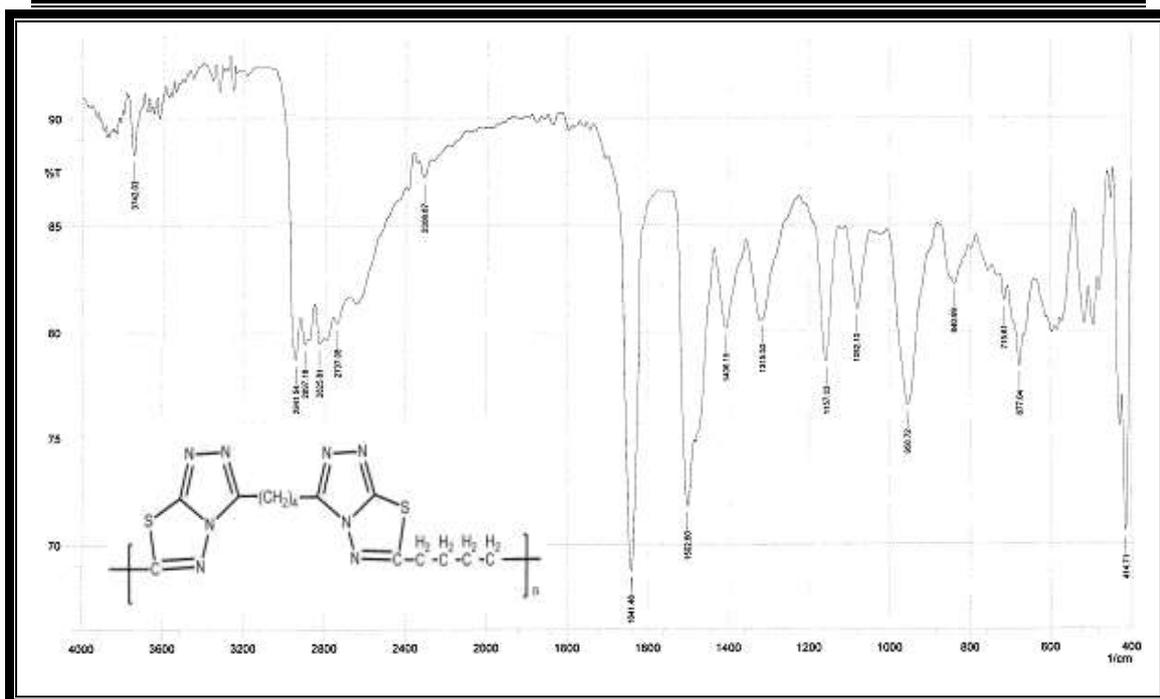
شكل (16) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [39]



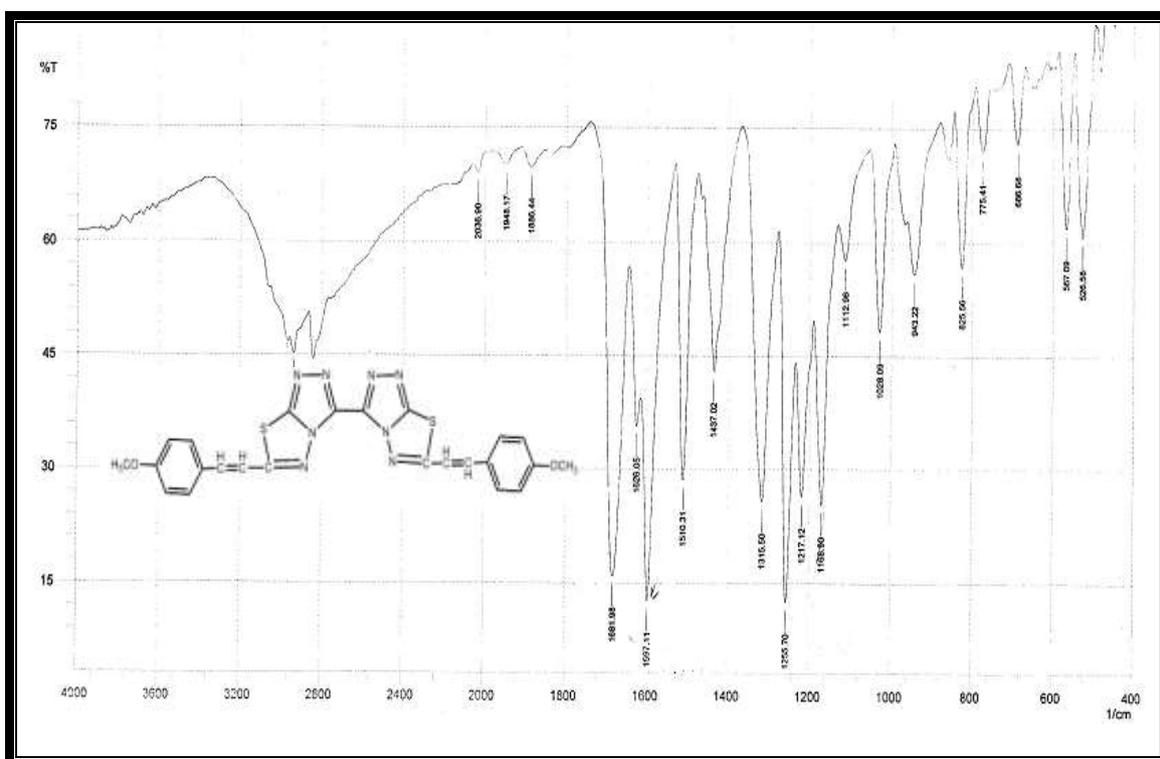
شكل (17) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [40]



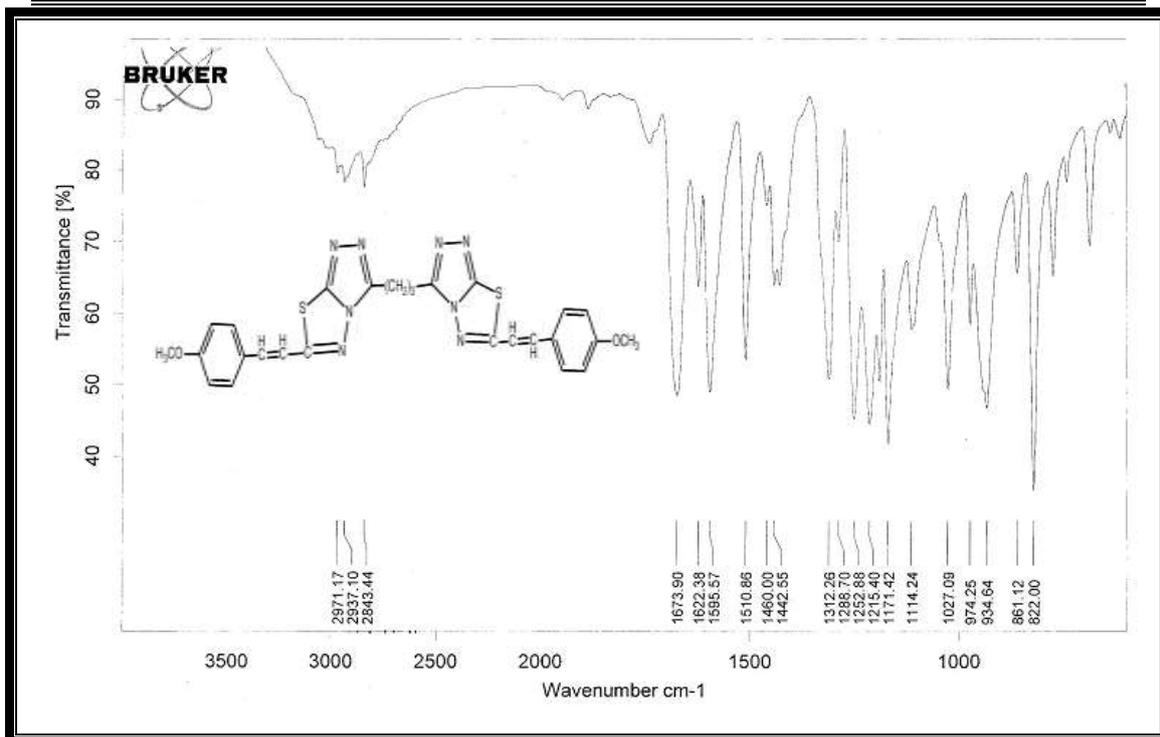
الشكل (18) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [46]



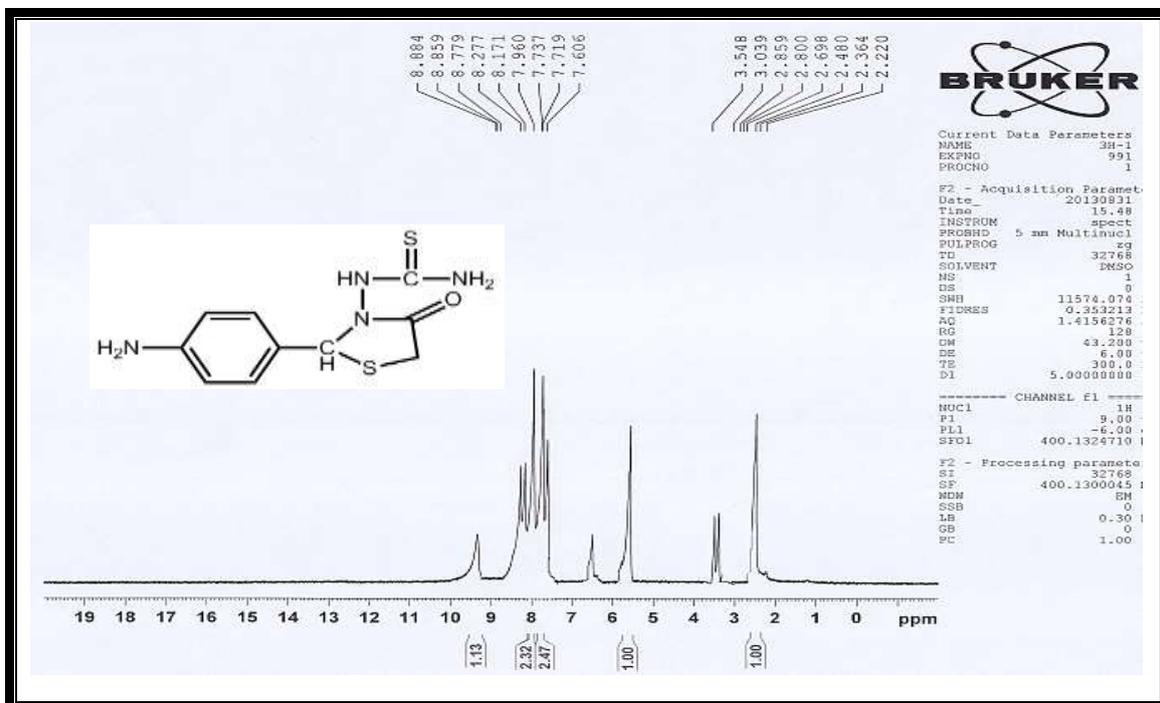
شكل (19) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [56]



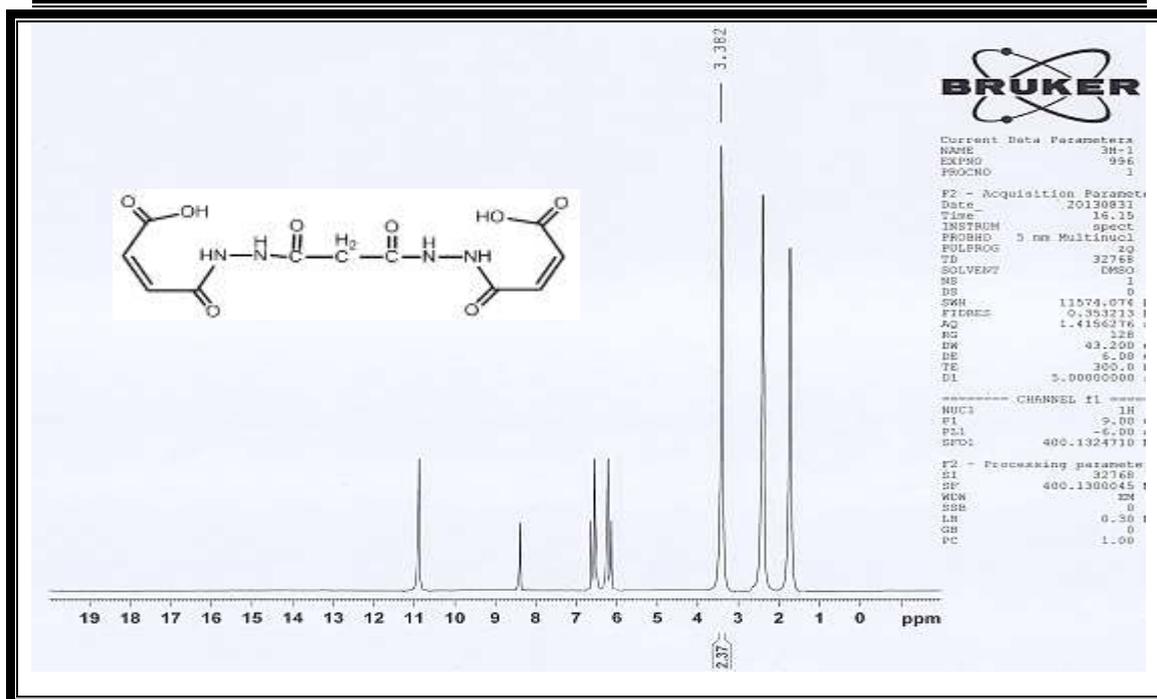
شكل (20) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [57]



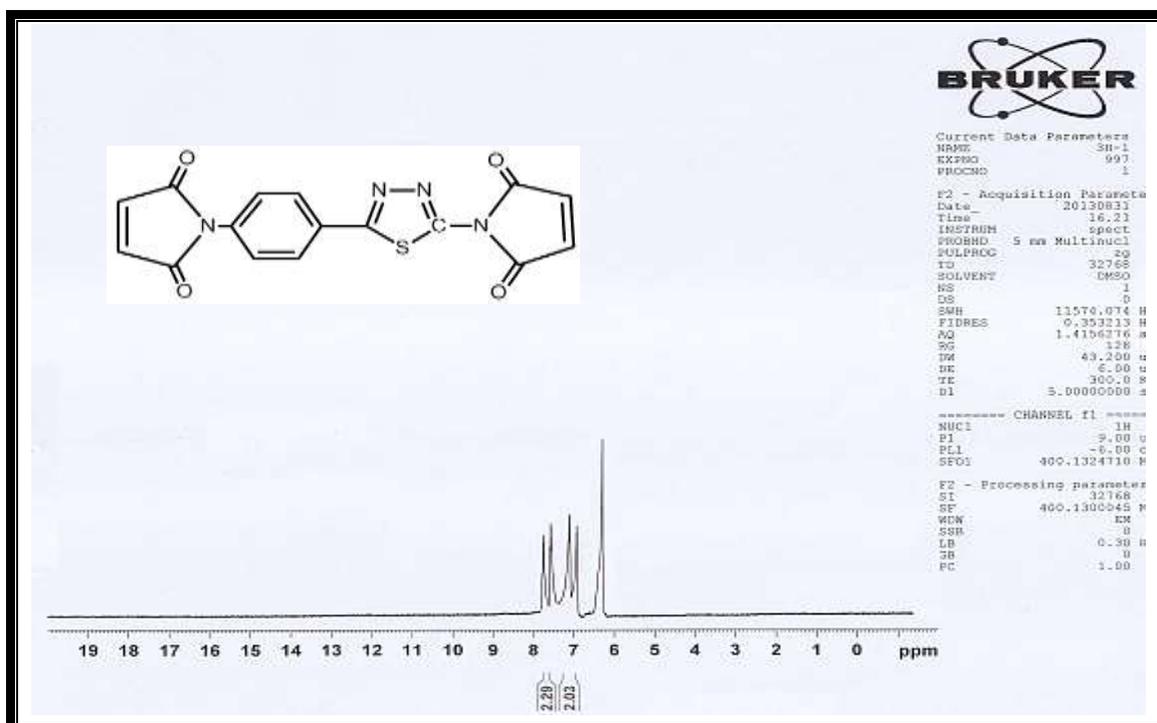
شكل (21) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب [59]



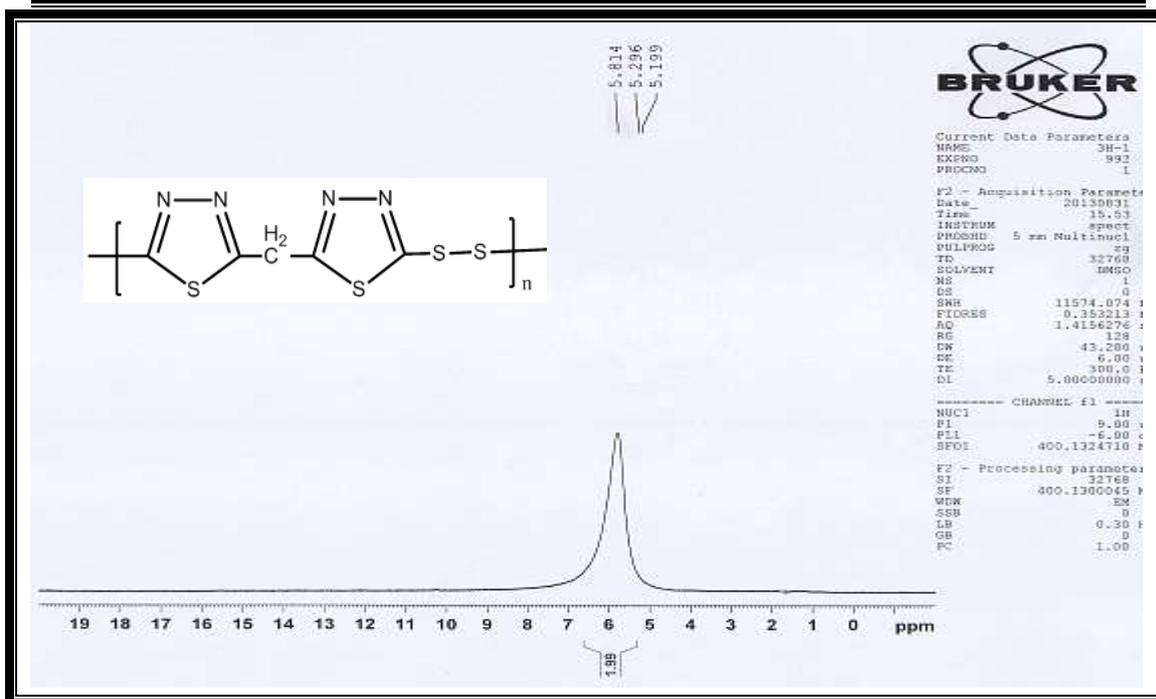
شكل (22) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [10]



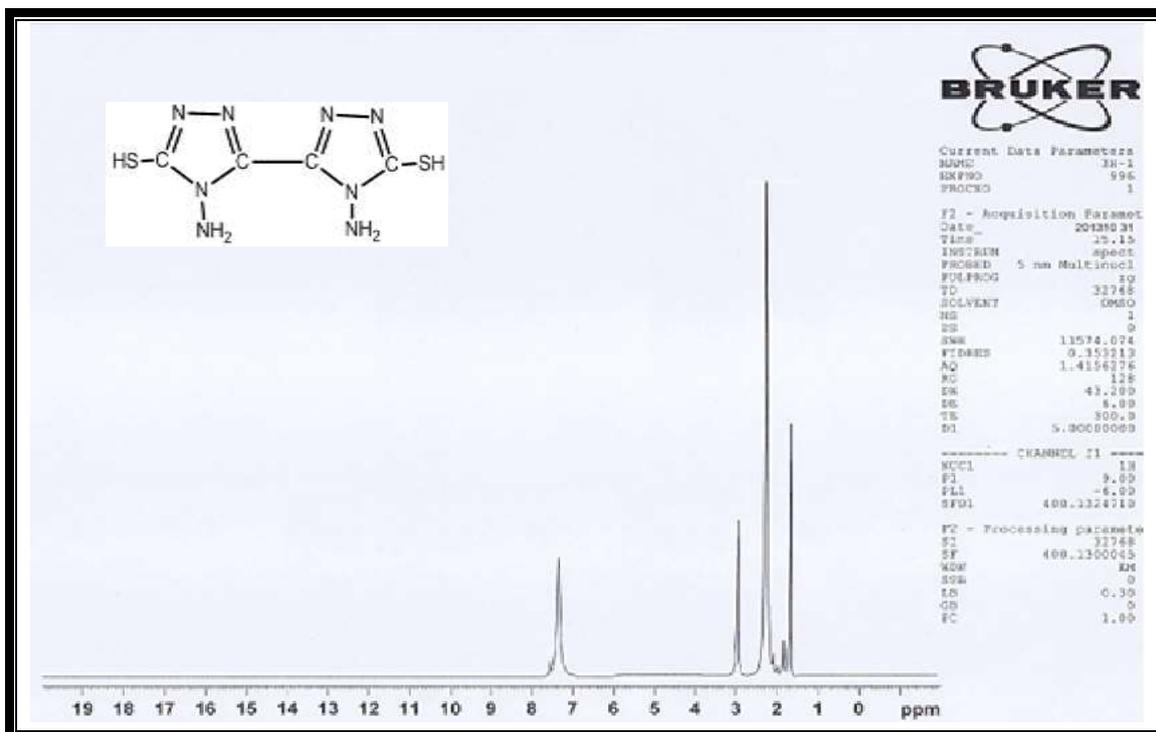
شكل (23) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [12]



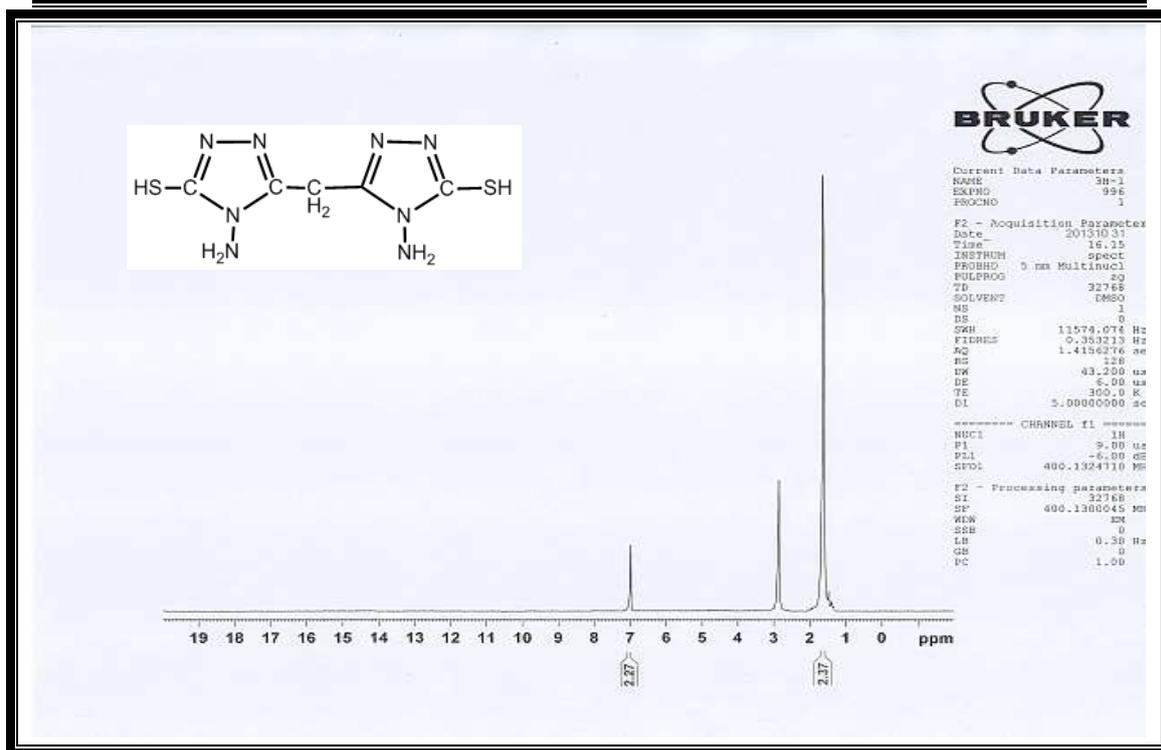
شكل (24) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [28]



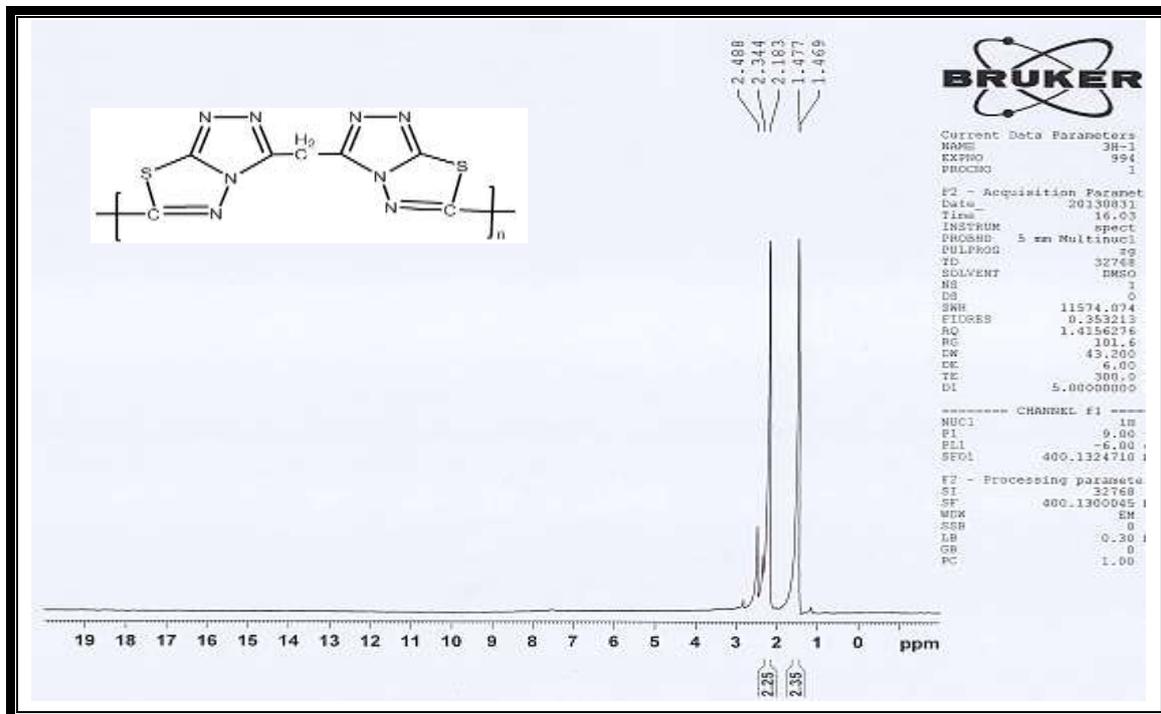
شكل (25) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [36]



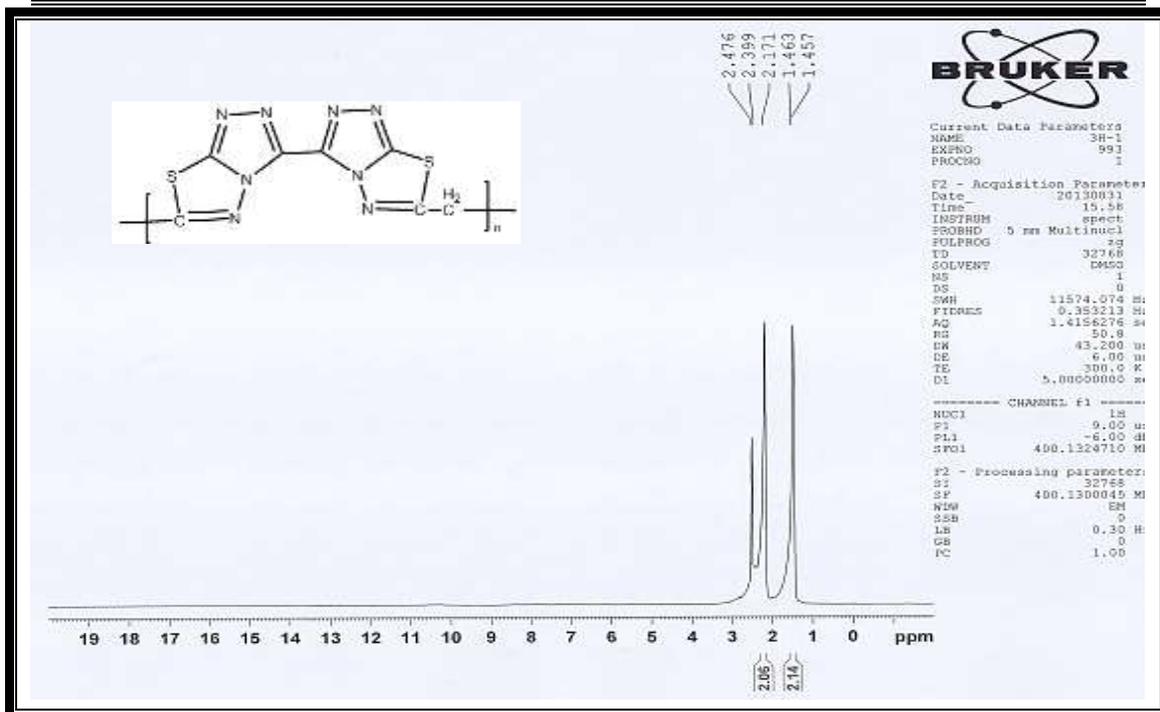
شكل (26) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [37]



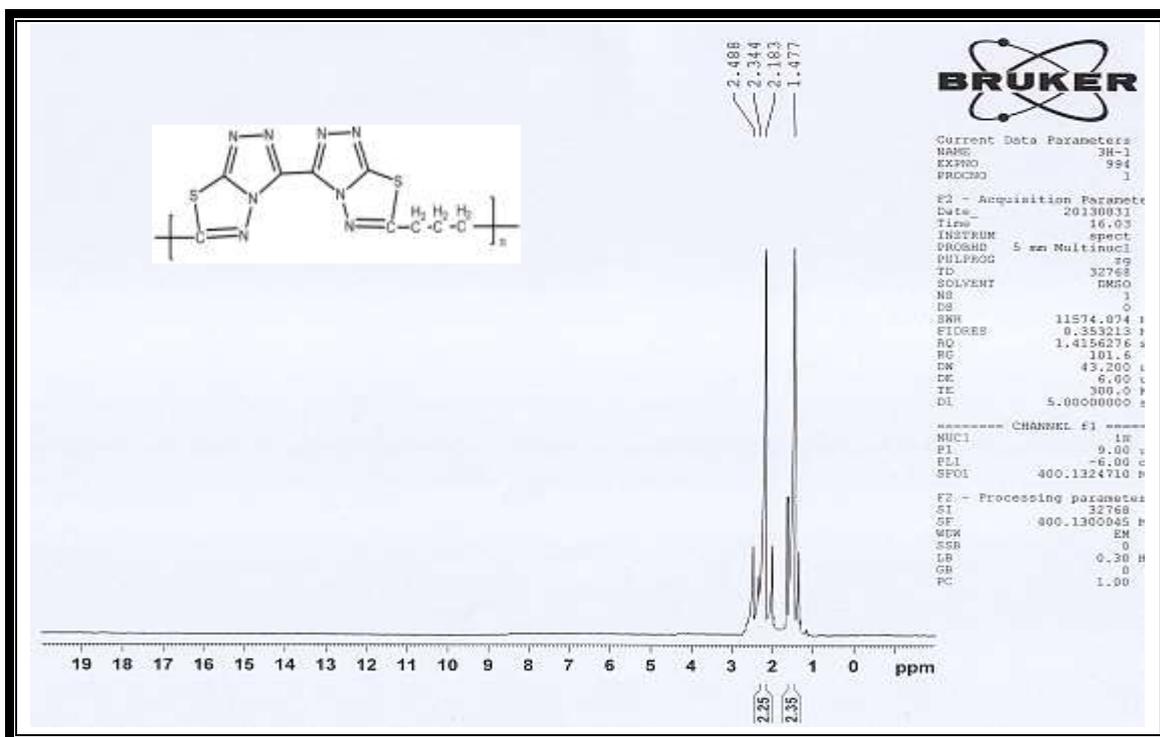
شكل (27) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [38]



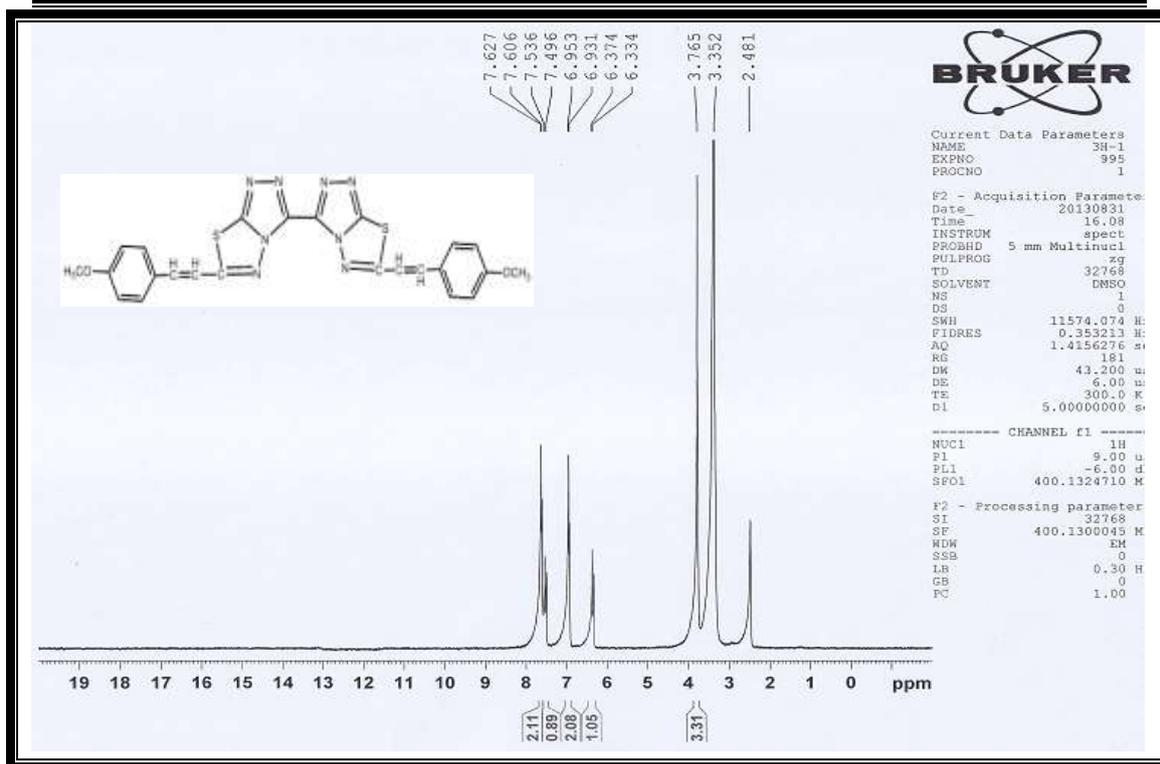
شكل (28) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [42]



شكل (29) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [45]



شكل (30) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [49]



شكل (31) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب [57]

**الاستنتاجات و التوصيات :**

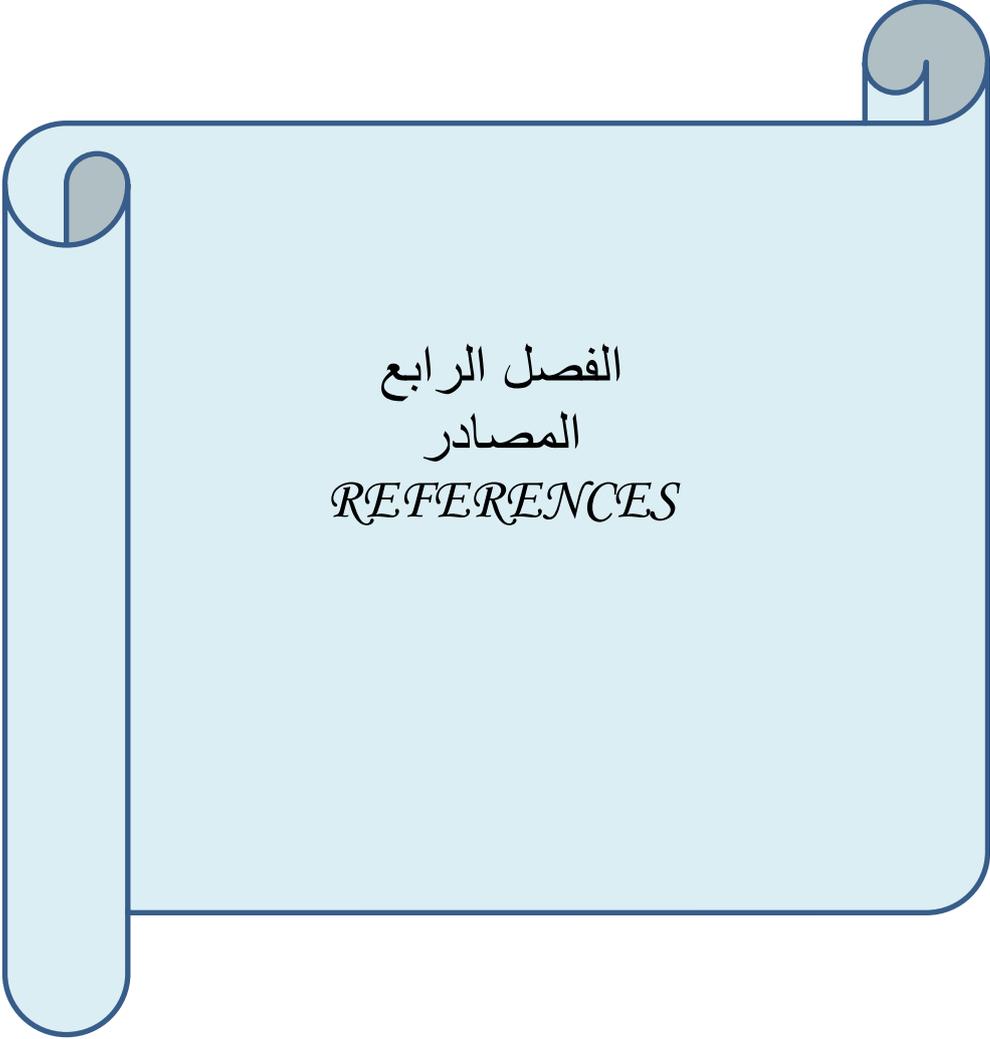
وجدنا من خلال دراسة الصفات الفيزيائية لمشتقات المالمبايد و ما متوفر من الادبيات و دراستنا السابقة ان لهذه المركبات قابلية على الدخول في تفاعلات بلمرة ذاتية من خلال الاصرة الفايينيلية و باستخدام مذيب لا قطبي و جاف جدا" و يجب استخدام (AIBN) آزوبس ايزو بيوتايرونايتريل كبادئ للبلمرة حيث لم ينجح استعمال بيروكسيد البنزوايل كبادئ للبلمرة.

و نتيجة لذلك نوصي بدراستنا المستقبلية كذلك استعمالها في البلمرة المشتركة مع مركبات فايينيلية اخرى مثل الاكريل امايد و خلات الفايينيل و الاكريلونايتريل و غيرها . لما لهذه البوليمرات من اهمية في صناعة زيوت المحركات ذات الاحتراق الداخلي كمحسنات لمقاومة التفكك في درجات الحرارة العالية .

اما بوليمرات الثايديازول الثنائية لوجود مجموعة الكبريتيد و ثنائي الكبريتيد المتكررة في البوليمر , لها القابلية على الارتباط مع ايونات العناصر الانتقالية لذلك يمكن الحصول على بوليمرات متشابكة بالفلز و لهذه البوليمرات اهمية صناعية و لذلك نوصي بدراسة هذه البوليمرات من حيث مقاومتها العالية للحرارة و كليكندات جيدة للتخلص من العناصر الموجودة في مشتقات البترول .

و اخيرا" تم تحضير بوليمرات تحتوي على حلقتين من الترايزول المندمجة مع حلقة الثايديازول و نعتقد أن لهذه البوليمرات صفات بلورية سائلة لما تحتوي على وحدات متكررة صلبة و لينة على طول العمود الفقري للبوليمر.

لذلك نوصي بالدراسات المستقبلية بتحضير مجموعة اخرى منها و دراسة صفاتها البلورية السائلة و فعاليتها البايولوجية .



الفصل الرابع  
المصادر  
*REFERENCES*

- 1- Bambas L.L. "*Five Membered Heterocyclic Compounds*"  
Wiley, New York (1952).
- 2- Hendrickson J.B; Cram D.J. and Hamond S.G; "*Organic Chemistry*"  
3<sup>rd</sup> Edn. McGraw-Hill Inc; Japan, (1970).
- 3- Katritzky A.R. and Reez G.W; "*Comprehensive Heterocyclic  
Chemistry*" Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds,  
Pergamon Press Ltd. England, Vol. 4, (1984).
- 4- Lafta S.J. *Ph.D. Thesis*, University of Al-Musatansiriya, Baghdad,  
Iraq (1999).
- 5- Hellen P. Kavitha, and Balasubramaniam N; *Ind J. Chem.  
Technology*, 9,369 (2002).
- 6- Birgul O. Kasimogullari, and Zefter Cesur; *Molecules* 9,894 (2004).
- 7- Liang-Zhong X; Fang-Fang J; Jain-Gang S; Ping-Ping and Kui J;  
*J. Chem. Soc*; 22,698 (2006).
- 8- Sherman W.R. "*Heterocyclic Compounds*" .7, 587, Wiley, New York  
(1961)
- 9- Hipler F; Fischer R.A. and Muller J; *Phys. Chem.* 7(5),731(2005).
- 10- Potts K. T, and Huseby R.M; *J. Org. Chem. Soc*, 31, 9, 3528(1966).
- 11- Mishra P; Shakya A. K; Agrawal R. K. and Patnaik G.K; *Indian J.  
Pharm*; . 22,113 (1990).
- 12- Kidwai M; Misra P. and Bhushan K. R; *Synth. Commun*; 30(16),  
3031 (2000).
- 13- Shafiee A. and Shekarim M ; *J. Heterocyclic Chem.* 32(4),  
1235(1995).
- 14- Hameed A.S. and Saleh N.A. *National Journal of Chemistry*, 5,  
121, (2002).
- 15- Foroumadi A; Soltani F; Moshafi M.H. and Askari R. A; *IL  
Farmaco*, 58, 1023(2003).

- 
- 16- Demirbas N; *Turk J.Chem*; 29, 125 (2005).
- 17- Raya R.T.AL-Qaissi; *M. Sc, Thesis*, University of Al-Mustansiriyah, Baghdad – Iraq (2006).
- 18- Malath K.R; *M.Sc. Thesis*, University of Tikrit, Tikrit – Iraq (2004).
- 19- Elderfield R.C. "*Heterocyclic Compounds*" Acadim Press; London (1962).
- 20- Molina P; Arques A.and Valcarcel M.V; *Synthesis*, 944, (1982).
- 21- Adnan M; *M.Sc. Thesis* , University of Mosul, Mosul – Iraq (2002).
- 22- Daoud K.M ; and Eisa M.A; *National J. Chem*; 7,438, (2002).
- 23- Rafah F. Al- Smaisim; *Ph. D. Thesis*, University of Al – Mustansiriyah, Baghdad – Iraq (2007).
- 24- Sandeep R.K ; Madhusudan N.P and Pujar G.V; *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4(5), 153 (2012).
- 25- Dutta M.M. and Katakya J.C; *Ind. J. of Chem*; 31,139, (1992).
- 26- Mistra V; Hitkari A; Saxena A; Gurtu S; and Shanker K; *Eur. J. Med. Chem*; 31,629, (1996).
- 27- Kress T.G; and Costantino S.M; *J. Heterocyclic Chem*; 17, 607, (1980).
- 28- Ahmad S.H; *MSc. Thesis*, University of Baghdad, Baghdad – Iraq (1986).
- 29- Sarkis G. Y; and Matti F.S; *Iraqi J. Chem*; 16(1), 52 (1991).
- 30- Adediji J.F; Adebayo M.A and Obaleye J.A ; *Asian Journal of Applied Sciences*; 4(4), 392 (2011).
- 31- Gehlen H; and Moeekel K; *Ann. Chem*; 685, 176, (1995).
- 32- Daoud K.M. and Othman M.A; *National J. of Chem*. (11),397(2003).

- 
- 33- Moriyuki S; Miyuki N; Shinji N and Yuko U; *Macromol Rapid Commun* ; 22, 681 (2001).
- 34- Foroumadi A; Kiani Z; and Soltani F; *IL Facmaco*, 58,1073, (2003).
- 35- Foroumadi A; and Soltani F; *Arch Pharm Res*; 27, 5, 502 (2006).
- 36- Vijay V.D and Bharat M.P; *Hetero Cyclic Letters* ; 1(2), 136 (2011).
- 37- Hudson M.J, and Shepherd M.J; *Brit, UK. Pat. Appi*; 9,840(1982);  
CA: 98, 111394z(1983).
- 38- Horacek H and Ger; *Offen. DE*; 808, 781(1989): C.A, 112,  
236004m (1990).
- 39- Faltermeier R.B. *J. Conservation & Museum Studies*. No. 3(1997).
- 40- Parra M; Hernandez S; Alderete J; and Zunya Y.C; *Liquid Crystals*;  
27(8), (2002).
- 41- Vanderbilt R.T. *Company , Extreme Pressure Additive*, Product  
Information From Internet (2001).
- 42- Maradiya H.R, V.S. Patel, *J. Text. Assosiation*; 62, 25(2001).
- 43- Maradiya H.R, V.S. Patel; Ind. *J. Polym. Anal. Charact*, 7,  
317(2002).
- 44- Maradiya H.R, V.S. Patel, *J. Serb. Chem. Soc* ; 67(11) , 709 – 787  
(2002).
- 45- Spillane W.J ; Lorraine M.K; Brendan G.F; Michael G.B. and Channa  
K.H; *ARKIVOC* (vii), 297-309(2003).
- 46- Pernerstorfer J; Brands M; Schirock H. and Wolterning E;  
*Tetrahedron*; 60, 8627(2004).
- 47- Liwschitz Y, *J.Amer. Chem. Soc.* 78, 3069(1956).
- 48- Barakat M. Z. Shehat S. K. and Sadr M. M., *J. Chem. Soc.*, 23, 4133  
(1957).
- 49- Colson J. G., Michel R. J. and Panfler R. M., *J. Poly. Sci.* A1, 4(1),  
50(1960).
-

- 
- 50- Feuer H. and Asunskis J., *J. Org. Chem.*, 27, 4684(1962).
- 51- Drukker A. E. and Brit. U., *Appl.*, 3, 25(1963) , *Chem, Abs.* 63, 8260a (1965).
- 52- Pyriadi T. M. and Fraih M. J., *Macromol. Sci. Chem.*, 18, (2), 159(1982).
- 53- Ahmad S. H. *Ph. D. Thesis*, University of Baghdad, Baghdad – Iraq (1992).
- 54- Pyriadi T. M. and Al-azzawi A. M., *J. Poly. Sci.*, Part A , 37, 427(1999).
- 55- Al-Azzawi A. M. *Iraqi, J. Chem* , 28. 2, 347(2002).
- 56- Zaki N. M., *M. Sc. Thesis* , University of Mosul, Mosul – Iraq (2004).
- 57- Iman A. Y., *M. Sc. Thesis* , University of Tikrit , Tikrit – Iraq (2006).
- 58- Mustafa A. Y., *M. Sc. Thesis* , University of Baghdad , Baghdad – Iraq (2007).
- 59- Mokhtar S.M; Abd-Elaziz S.M and Gomaa F.A; *Journal of Fluorine Chemistry* ; 131, 616 (2010).
- 60- Shigeo K and Tokio H; *Polymer* ; 52, 1869 (2011).
- 61- Liping L; Yasuhiro K and Yoshiyuki O; *Polymer* ; 52, 3560 (2011).
- 62- Dragutin F, Radivoje V; Ana E; Grozdana B, Vlasta P; Damic K; Kresimir M; Kristina W. and Drazen V; *Croatica Chemica Acta*; 76, 1, 69(2003).
- 63- Mustafa A. Y., *M. Sc. Thesis*, University of Bghdad, Baghdad – Iraq (2007).
- 64- Firial M. H; *M. Sc. Thesis*; University of Baghdad, Baghdad – Iraq (1981).
- 65- Alazzawi A. M; and Ali M. S; *J. Um-Salam for Sci*; Vol. 4(1), 110 (2007).

- 
- 66- Diels O. and Alder K; *Liebigs Ann. Chem*, 191, 486(1931).
- 67- Chaturvedi C. and Verma S.M; *Indian. J. Chem*, 29, 9 (1990).
- 68- Smet M; Corens D, and Meervelt L. V; *Molecules*; 5, 179(2000).
- 69- Valdimir O; Lubor F. and Vladimir B; *ARKIVOC*; (V), 60-67 (2001).
- 70- Peng Y; Song G. and Qian X; *Synth. Commun*; 31, 1927(2001).
- 71- Sugamoto K. and Matsushita Y. I; *Synth Commun*; 35, 67(2005).
- 72- Hijji Y.M. and Benjamin E; *Heterocycles*; 68, 2259 (2006).
- 73- Benjamin E. and Hijji Y.; *Molecules*; 13, 157 (2008).
- 74- Mignani S; Zhou Y; Lecourt T and Micouin L; *Hetrocyclic Chem* , 68, 1 (2011).
- 75- Al-Amin M and Islam M ; Bangladesh , *J. Pharm*, 1, 21 (2006)
- 76- Li P and Wang L ; *Lett. Org . Chem*, 4, 23 (2007).
- 77- Johnson B and Chernoff L; *J. Am. Chem. Soc*, 34, 167 (1912).
- 78- Hoggarth E; *J. Chem. Soc*; 1160 (1949).
- 79- George Y and Ahmed SH; *Al-Mustansiriya. J. Sci.* 9, 1 (1998).
- 80- Foroumadi A; Mansouri S; Kiani Z and Rahmani A; *Eur. J. Med. Chem.* 38, 856 (2003).
- 81- Sarva M; Romeo G; Guerrera F; Siracusa M; Salerno L; Russo F; Cagnotto A; Goegan M and Mennini T, *Biorg-Med. Chem* . 10, 313 (2002).
- 82- Shaker R, Mahmoud A and Abdel-Latif F, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem*, 180, 397 (2005).
- 83- Koparir; Cetin A and Causiz A ; *Molecules* , 10, 475 (2005).
- 84- Wujec M; Pitucha M; Dobosz M; Kosikowska U and Malm A; *Acta Pharm.* 54, 251 (2004).
- 85- Georg Y and Ahmed SH; *K. J. Pharm. Sci*, 1 (2010).

- 
- 86- Shridhar A; Keshavayya J and Joy H, *Der Chemica Sinica* , 2 (4), 106 (2011).
- 87- Hoda Z.S; Rafat M.M; Maher H.H and Amira E.M, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*; 182, 237 (2007).
- 88- Gangadhar B; Prakash G; Sangamesh A and Prema S; *European Journal of Med Chem* , 43, 2639 (2008).
- 89- Vashi B; Meta D and Sheb V, *Ind. J. Chem.* 35B, 111 (1996).
- 90- Chubb Fand Nissenbaum J, *Can. J. Chem.* 37, 1121 (1959).
- 91- Wm J; Lorraine M; Brendan G; Michal G and Channa K, *ARKIVOC.(Viii)*, 297 (2003).
- 92- Sava I; Iasip M; Bruma M; Hamciuc C; Robison J; Okrasa L and Pakula T, *Euro. Poly. J.* 39, 275 (2003).
- 93- Ahmed SH; Fadil M and Hanaa M; *Tikrit J. for Pure Sci in Press* (2004).
- 94- Nagai S; *Bull Chem. Soc.* 37, 369 (1964).
- 95- Ahmed SH; *Iraqi J. Sci.* 38, 2 (1997).
- 96- Pyriad T and Ahmed SH; *Poly. J.*, 23, 5283 (1996).
- 97- Giri S and Nzamuddin K ; *Agric. Biol. Chem.*, 42 (1), 41 (1978).
- 98- Ahmed SH, Mother Y and Salwa A; *Iraqi J. Sci.*, 40 A (2), 1 (1999).
- 99- Hilal M, Ibtisam K, Jassim and Malak N; *Ker. J. of Pharm. Sci.*, 4 (2012).
- 100- Kokila P, Sarju P, Rinku P, Sejal J and Rekha P; *Int. J. of Chem. Res.*, 3 (2), 761 (2011).
- 101- Ilango K and Valentino P; *Der Pharma Chemica*, 2 (2), 16 (2010).
- 102-Vogel I; " *A text book of practical organic chemistry* " 3<sup>rd</sup> Ed. Longman Group Ltd. London, 710, 719, 181 (1974).
- 103-March J; " *Advanced Organic Chemistry, Reactions Mechanisms and Structure* " 2<sup>nd</sup> Ed. McGrow Hill Co., Japan, 307 (1977).
-

- 104- Al-Hayaly F; *M.Sc. Thesis*, University of Mosul, Mosul-Iraq (2006).
- 105- Yaser SH; *M.Sc. Thesis*, University of Mosul, Mosul-Iraq (2004).
- 106- Chub F and Nissenbaum J; *Can. J. Chem.* 37, 1121 (1959).
- 107- Ahmad Kh and Abaid A; *Nat. J. Chem.* 17, 82 (2005).
- 108- Acheson R.M. "*An Introduction To The Chemistry of Heterocyclic Compounds*" Wiley, India (2009) .
- 109- Koparir M, Cetin A and Cauiz A, *Molecules*, 109 (10), 475 (2005).
- 110- Khalid M and Mohammad A; *Nati. J. of Chem.*, 19, 405 (2005)
- 111- Barbara Stuart ; "*Infrared Spectroscopy : Fundamental and Application* " , John Wily and Sons, Ltd ISBNs (2004).
- 112- Yasra K; *M.Sc. Thesis*, University of Tikrit, Tikrit-Iraq (2008).
- 113- Singth B; *J. Chem. Eng. Data*, 23 (1), 98 (1978).
- 114- Silverstein R and Bassar G; "*Spectrometric Identification of Organic Compound* " 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley and Sonc Ltd., 118 (1979).
- 115- Ahmad SH and Gasuan M; *Tikrit J. Pure Sci.* 6, 3 (2000).
- 116- Ahmad SH, Khalid M and Fawzi H; *Tikrit J. Pure Sci.* 9, 1, 228 (2003).
- 117- Richards R and Thompson H; *J. Chem. Soc.*, 1248 (1947).
- 118- Murrell J, "*The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules* " 1<sup>st</sup> Ed. Methuen and Co. Ltd., London, 158 (1963).
- 119- Harford S, Subramanion S and Parker J; *J. Poly. Sci*, 16, 137 (1978).
- 120- Mohammad F; *M.Sc. Thesis*, University of Baghdad, Baghdad-Iraq (1981).
- 121- Joseph W, Heath A and Darrell R; *Gen Offen.*, 2, 1261 (1974).

## Summary

This thesis includes preparation and identification of some new compounds and polymers according to these steps :

1- Synthesis of some mono and di amine derivation [1-10] and some of them contained heterocyclic ring.

2- The reaction of amino derivatives [1-10] with maleic anhydride in different solvents to produce the corresponding maleamic acid derevatives [11-20].

3- The maleamic acids has been converted in to maleimides derivatives by using acetic anhydride and anhydrous sodium acetate [21-30].

4- Transforming acid hydrazide [1,2] to xanthate salt and then to be converted to bis-1,3,4-thiadiazole-2-thiol and then polymerized by thionyl chloride and by brome.

5- Xanthate salts that has been derived from acid hydrazids [1-4] are converted to corresponding bis 1-amino-1,3,4-triazole-5-thiol through the reaction with hydrazine [37-40]

6- Polymerization of bis-triazole [37-40] with diacids chlorides to produce the polymers that contain triazole ring fused with thiadiazole ring [41-56].

7- The reaction of bis triazole [37-40] with paramethoxy cinnamic acid to produce derivatives containing triazole ring fused with thiadiazole ring [57-60].

These compound identified by UV and IR spectroscopy and and some of these by H<sup>1</sup> NMR spectroscopy and C.H.N elemental analysis.

*Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
& Scientific Research  
University of Kerbala, College of Science  
Department of Chemistry*



*Synthesis of Some New Maleimide Derivatives and Polymers  
Contained Triazole and Thiadiazole Rings*

*A Thesis*

*Submitted to the Council of the College of Science,  
University of Kerbala as a partial fulfillment  
of the requirements for MSc. degree in Chemistry*

**By**

**Fatima Saheb Abed  
B.Sc. in Chemistry (2009) Kerbala University**

**Supervised by**

**Prof. Dr. Ahmed Shehab Hamed**

*1435 A.H.*

*2014 A.D.*