

تحضير وتشخيص مركبات حلقة غير متجانسة جديدة مشتقة من الأمينوبريدين ومعضاته

شيماء إبراهيم جواد الخزرجي¹، خالد مطني محمد الجنابي²

¹قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة كركوك، كركوك، العراق

²قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق

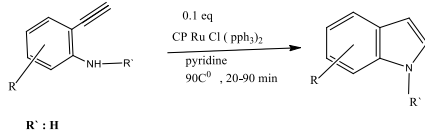
الملخص

تضمن العمل في هذا البحث تحضير مركبات حلقة غير متجانسة جديدة (الاميدوزول، البرمدينات، البنزوديازيبين، الاندول، البنزواميدوزول، الاوكسازول، الثايزول) حضرت من خلال التفاعل التكتيفي بين معوضات الامينو بيريدين مع (4- فنيل فنييل برومايد، الفا كلورو حامض الخليك، حامض مالونيك، حامض فثاليك، الايستابين والارثو فنييلين ثنائي أمين على التوالي) المركبات المحضرة شخصت بمطيافيات FT.IR، ^1H & ^{13}C -NMR.

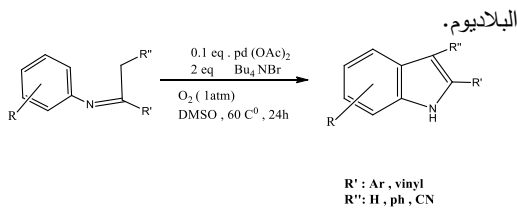
المقدمة

المتجانسة (الايستابين)⁽⁹⁾، وكذلك تعتبر مادة اولية في تحضير الأدوية⁽¹⁰⁾، وقد تم تحضيرها بطرق عديدة منها:

(a) (A. Varela-Fernandez, et. al)⁽¹¹⁾ حيث حضروا Indoles dihydro quinolines, بشكل فعال من خلال حلقة متباينة لحفاز الريثانيوم احادي الاروماتية او ثنائي الاروماتية بوجود البيريدين.

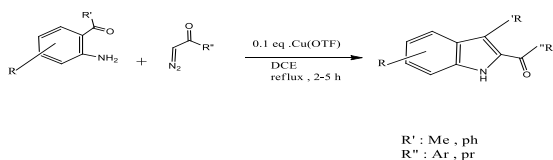


فقد تمكنوا من N-arylamines والاكسجين الاقتصادي وحفاز (Y. Wei)⁽¹²⁾ تحضير معوضات الاندول والتي تنتج من الحلقة ل (b) et.al



لازدواج α -diazoketones و B - enaminketones (13) B.V.S. تمكنا من استخدام 10 مول % من $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ Reddy, et.al (c)

لانتاج 3,4,5-trisubstituted pyrrole



اما قواعد شيف المحضرة من الايستابين (1H-indole -2,3-dione) فتستخدم كليكاند لاجل تكوين المعقدات مع المعادن مثل النحاس (II)، وتعمل هذه المعقدات على تحفيز أكسدة الكاربوهيدرات⁽¹⁴⁾ كما اثبتت فعاليتها البيولوجية تجاه العديد من الجراثيم المرضية.

مركب 2-امينو بيريدين كصنف من المركبات المعروفة لوقت طويل وله استخدامات في العديد من التطبيقات المختلفة حيث يستخدم كمركب وسطي في الصناعات الصيدلانية وخصوصاً مضادات الهستامين و البايروكسان التي تعتبر صنف جديد من الادوية الستيرويدية، اما Tenoxican, Lornoxican والتي تعتبر من الادوية غير الستيرويدية فهي صنف من أصناف الاوكسيمات ذات القابلية على تثبيط سايكلو اوكسجيناز (COX) الذي يعمل كمفتاح أنزيمي لتصنيع البروستاكلاندينات عند موضع الالتهاب⁽¹⁾. اما حلقة الاميدوزول والتي اندمجت مع العديد من الجزيئات البايولوجية متمثلة بالحامض الاميني (الهستيدين) فقد استخدمت كدواء مضاد للسرطان مثل ميركابتو بيورين بالاضافة الى كونها جزء من جزيئة الثيوفابيلين، والموجود في اوراق الشاي والقهوة يعمل على تحفيز نظام الخلايا العصبية⁽²⁾. ويعتبر البنزواميدوزول صنف من اصناف الاميدوزول مركب ثنائي الحلقة يتكون من دمج حلقتين حلقة البنزين وحلقة الاميدوزول وله استخدامات في الصناعات الدوائية وتعتبر مشتقاته موجودة كصنف مهم للجزيئات الحيوية في مجال الأدوية والصيدلانيات. وقد بينت العديد من البحوث تأثير مواقع 1، 2، 5 من حلقة البرواميدوزول على اهميتها الدوائية⁽³⁾. أما حلقة البريمدين المناظرة للبنزين والحاوية على ذرتين نتروجين في مواقع 1، 3 من الحلقة السادسة⁽⁴⁾ فلها اهمية في مختلف الاختصاصات البيولوجية⁽⁵⁾، فحلقة نيكليوسايد الفوسفات والتي اكتشفت كقاعدة تتكون من البريمدين حاوية على مجاميع الامين في C_2 ، C_4 لها استخدامات عديدة كأدوية السلفا والتي تسمى السلفاديازيبين والسلفادايامين والسلفامريزيبين⁽⁶⁾. وتمثل الثايزولات مجاميع من حلقات غير متجانسة من الازولات متضمنة الاميدوزولات والاكسازولات حيث ان مركب الاوكسازول يشابه الثايزول مع استبدال ذرة الاوكسجين بذرة الكبريت صيغته الجزيئية $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ ⁽⁷⁾. وقد عرفت حلقة الاندول منذ 150 سنة وحديثاً موجودة بشكل مركبات حلقة غير متجانسة كوحدات متعددة المنشأ الداخلي لتثبيط الفعالية البيولوجية للثدييات⁽⁸⁾، والتي تتميز باستخدامها في تحضير العديد من المركبات الحلقة غير

الجزء العملي الكيميائي

a. الأجهزة:

1. جهاز قياس طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء لقسم من المركبات المحضرة باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم في جامعة صلاح الدين - كلية التربية / قسم الكيمياء Shimadzu FT-IR spectrophotometer والقسم الآخر من المركبات في مختبرات الشركة العامة لنفط الشمال/ كركوك باستخدام الجهاز الآتي: Perkin- Elmer FT-IR spectrophotometer

2. جهاز الرنين النووي المغناطيسي (NMR):

سجلت أطيف الرنين المغناطيسي لقسم من المركبات المحضرة في mangdi medicinal and chemical center / wuhan china

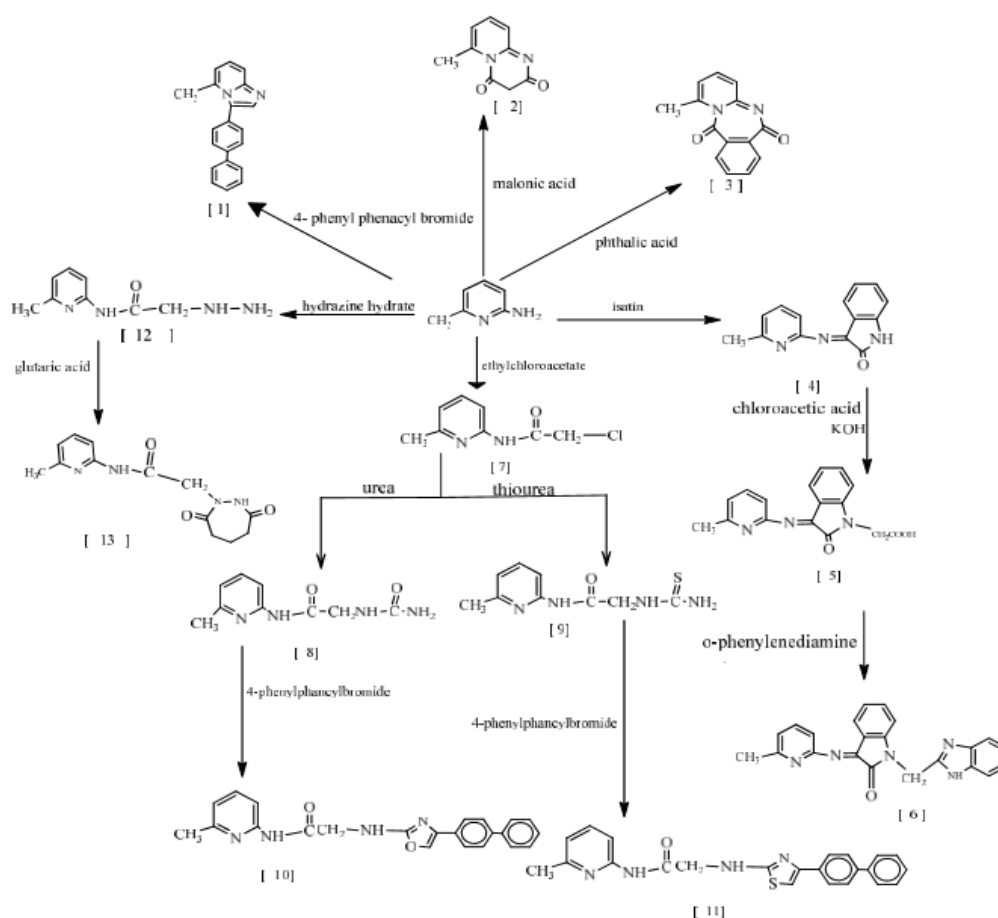
باستخدام جهاز Bruker (400 M H Z) باستخدام T M S كمرجع داخلي واستخدام $CDCl_3$ و $DMSO-d_6$ كمذيبات.

3. جهاز قياس درجة الانصهار (M.P):

سجلت درجات انصهار المركبات في جامعة تكريت - كلية التربية / قسم الكيمياء باستخدام الجهاز Electro thermal melting point apparatus

b. المواد الكيميائية:

جميع المواد الكيميائية كانت من إنتاج شركات (Alfa -Aesar), (Aldrich), (BDH), (FLuka) وقد استخدمت مباشرة بدون إعادة بلورة.



Scheme (1)

المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 75.8% و $M.P(176-178)^\circ C$ لون الراسب المتكون قهوائي.

• تحضير المركب 6- ميثيل -H2-بيريدو [a-2,1] بيرمدين - 2،4 (3H) داينون

[2] 6-methyl-2H-pyrido[1,2-a]pyrimidine-2,4(3H)-dione

حضر المركب [2] (16) من خلال مزج 2-امينو 6- ميثيل بيريدين بمقدار [0.01 مول، 1.08 غرام] مع حامض المالنونيك بمقدار [0.02

• تحضير المركب 3-(ثنائي فينيل -4-يل) -5- ميثيل اميدوزو [a-2-1] بيريدين .

[1] 3-(biphenyl-4-yl)-5-methylimidazo[1,2-a]pyridine

حضر المركب [1] (15) من خلال مزج 2-امينو 6- ميثيل بيريدين بمقدار [0.01 مول، 1.08 غرام] مع 4- فينيل فنتسيل بروميد بمقدار [0.01 مول، 1.1 غرام]، في 12.5 مل ايثانول مطلق صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 16 ساعة بعدها برد ثم رشح الراسب

• **تحضير المركب 2-كلورو-N- (6-مethyl بيريدين -2-يل) (2-يل) استماید**

[7] 2-chloro-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide
حضر المركب من خلال مفاعلة ايثيل كلورو استيت 0.27 مول ، 29 مل [يضاف قطرة- قطرة الى مزيج متكون من 2- امينو-6-مethyl بيريدين 0.27 مول ، 26 مل] ، KOH بمقدار 0.27 مول ، 15غرام] بوجود 60 مل ايثانول مطلق ، صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 5 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون. وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 56% والـ M.P [193-190] °C لون الراسب المتكون قهوائي.

• **تحضير المركب N- (6-مethyl بيريدين -2-يل) (2-يل) يوريديو استيماید**

[8] N-(6-methylpyridin-2-yl)-2-ureidoacetamide
حضر المركب [8] من خلال مزج [0.01 مول، 1.84 غرام] من مركب [7] مع 0.01 (مول) اليوريا في 10 مل ايثانول مطلق ، صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 7 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بمذيب مناسب ليعطي ناتج بحصيلة 62% والـ M.P [250-253] °C لون الراسب المتكون قهوائي .

• **تحضير المركب N- (6-مethyl بيريدين -2-يل) (2-يل) ثايويوريديو استيماید**

[9] N-(6-methylpyridin-2-yl)-2-thioureidoacetamide
حضر المركب [9] من خلال مزج [0.01 مول، 1.84 غرام] من مركب [7] مع 0.01 (مول) ثايويوريا في 10 مل ايثانول مطلق ، صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 7 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بمذيب مناسب ليعطي ناتج بحصيلة 60% والـ M.P [290-292] °C لون الراسب المتكون قهوائي.

• **تحضير المركب (19) 2- (4-ثنائي فينيل -4-يل) (4-يل) اوكسازول -2-يل امينو -N- (6-مethyl بيريدين -2-يل) استيماید .**

[10] 2-(4-(biphenyl-4-yl)oxazol-2-ylamino)-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide
حضر المركب من خلال مزج [8] [0.01 مول، 1.48 غرام] مع 4- فينيل فنسيل برومايد [0.01 مول، 2.75 غرام] ، بوجود 20 مل ايثانول مطلق صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 10 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 70% والـ M.P (130-128)°C لون الراسب المتكون ابيض.

• **تحضير المركب (20) 2- (4-ثنائي فينيل -4-يل) (4-يل) ثايازول -2-يل امينو -N- (6-مethyl بيريدين -2-يل) استيماید .**

2-(4-(biphenyl-4-yl)thiazol-2-ylamino)-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide
[11]

مول، 2.08 غرام]، في 20 مل ايثانول مطلق صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 7 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 87.1% والـ M.P (126-124)°C لون الراسب المتكون ابيض.

• **تحضير المركب 1-مethyl بيريدو [e] بيريدو [a-2,1] [3,1] ديازيبين -6,11-دايون .**

[3] 1-methylbenzo[e]pyrido[1,2-a][1,3]diazepine-6,11-dione
حضر المركب [3] (17) من خلال مزج 2-امينو-6-مethyl بيريدين بمقدار [0.01 مول، 1.08 غرام] مع حامض الفثاليك [0.01 مول، 1.16 غرام]، في 10 مل ايثانول مطلق صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 14 ساعة بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 76.3% والـ M.P (158-155)°C لون الراسب المتكون ابيض.

• **تحضير المركب [أي]-3- (6-مethyl -2-يل امينو) اندولين -2-اون .**

[4] (E)-3-(6-methylpyridin-2-ylimino)indolin-2-one
حضر المركب [4] من خلال مفاعلة 2-امينو-6-مethyl بيريدين [0.02 مول ، 2.94 غرام] في 35 مل ايثانول مطلق كمذيب ، صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 5 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 82.1% والـ M.P (198-196)°C لون الراسب المتكون قرمزي.

• **تحضير المركب (أي) 2- (3- (6-مethyl بيريدين -2-يل) امينو -2-اوكسو اندولين -1-يل) حامض ألكليك**

[5] (E)-2-(3-(6-methylpyridin-2-ylimino)-2-oxoindolin-1-yl)acetic acid
حضر المركب [5] من خلال مزج [0.013 مول ، 0.56 غرام] من KOH ومركب [4] بمقدار [0.013 مول، 3 غرام] اذنيا في 25 مل ايثانول مطلق ثم يضاف بمقدار [q-كلور وحامض الخليك] [0.013 مول ، 1.22 غرام] . صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 7 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم اعاده بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 78% والـ MP (188-186) °C لون الراسب قهوائي.

• **تحضير المركب (أي) 1- (1-H بنزو (d) امايدوزو -2-يل) (مethyl) -3- (6-مethyl بيريدين -2-يل امينو) اندولين -2-اون .**

[6] (E)-1-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)-3-(6-methylpyridin-2-ylimino)indolin-2-one
حضر المركب (18) من خلال مزج [0.007 مول ، 2 غرام] من مركب [5] مع اورثو فينيلين ثنائي امين [0.007 مول ، 0.76 غرام] اذنيا في 20 مل ايثانول مطلق ، صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 6 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ، ليعطي ناتج بحصيلة 70% والـ M.P [272-270] °C لون الراسب المتكون اصفر.

المغناطيسي لمدة 12 ساعة بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة % 74.4 والـ M.P [165 (dec.) °C] لون الراسب المتكون قهوائي فاتح.

• **تحضير المركب 6-** مثيل اميدوزو [1, 2-a] بيريدين - 3 () - اون

[14] 6-methylimidazo[1,2-a]pyridin-3(2H)-one

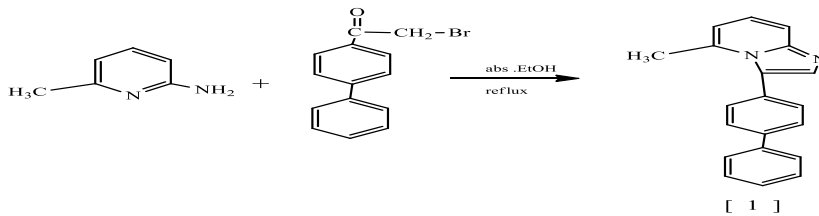
حضر المركب⁽¹⁵⁾ من خلال مزج 2-امينو-5-مثيل بيريدين [0.02 مول، 2.16 غرام] مع احادي كلورو حامض الخليك [0.02 مول، 1.89 غرام]. بوجود 15 مل ايثانول مطلق صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 14 ساعة بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 55% والـ M.P (129-131) °C لون الراسب المتكون سماكي.

النتائج والمناقشة

• **تشخيص مركب 3-**(ثنائي فنييل -4-يل) -5- مثيل اميدوزو [a-2-1]بيريدين

[1] 3-(biphenyl-4-yl)-5-methylimidazo[1,2-a]pyridine

حضر المركب من خلال مزج 2-امينو-6-مثيل بيريدين مع 4-فنييل فنييل برومايد بوجود الايثانول المطلق كمذيب و حسب المعادلة أدناه:



(H) الاروماتية وحزمة اهتزاز عند مدى 2926 (cm-1) والتي ترجع الى اهتزازات مجموعة (-CH₃) المرتبطة بحلقة البيريدين، كما واعطى الطيف حزمة اهتزاز المط عند مدى 1682 و 843 (cm-1) والتي ترجع الى تردد اصرة (C=N) لحلقة الامايدوزول وحلقة البنزين بارا ثنائية التعويض وادناه الميكانيكية المقترحة.

حضر المركب من خلال مزج [9] بمقدار [0.009 مول، 1.47 غرام] مع 4- فنييل فنييل برومايد [0.009 مول، 2.47 غرام]، بوجود 20 مل ايثانول مطلق صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 10 ساعات بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 65% والـ M.P (158-160) °C لون الراسب المتكون كريمي.

• **تحضير المركب 2-** هيدرازينيل -N - (6-مثيل بيريدين -2-يل) استمايد

[12] 2-hydrazinyl-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide

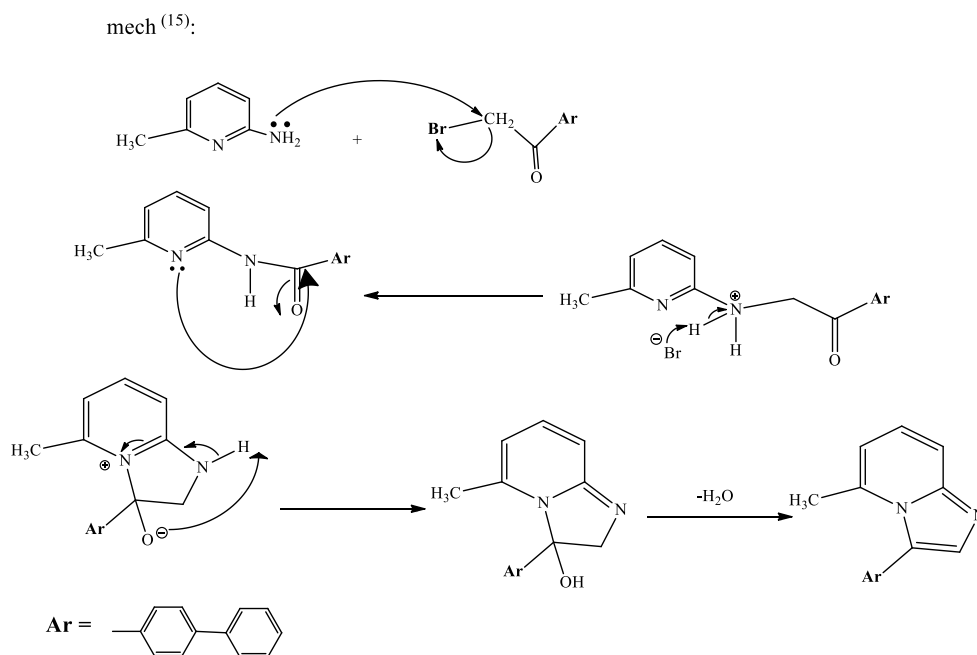
حضر المركب من خلال مزج [0.04 مول ، 7.35 غرام] من مركب [7] مع [0.04 مول ، 1.24 مل] من هيدرازين-المائي بوجود 20 مل ايثانول مطلق صعد المزيج على جهاز المحرك المغناطيسي لمدة 5 ساعات. بعدها برد ثم رشح الراسب المتكون وجفف وتم إعادة بلورته بالايثانول ليعطي ناتج بحصيلة 55.8% والـ M.P [260-262] °C لون الراسب المتكون قهوائي.

• **تحضير المركب 2(3،7) -3،7- ديوكسو -1،2- ديازبان -1-يل) -N - (6-مثيل بيريدين -2-يل) استمايد**

[13] 2-(3,7-dioxo-1,2-diazepan-1-yl)-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide

حضر المركب⁽²¹⁾ من خلال مزج [0.005 مول ، 0.9 غرام] من مركب من مركب [12] مع [0.005 مول ، 0.66 غرام] كلوتاريك اسد بوجود 20 مل ايثانول مطلق ، صعد المزيج على جهاز المحرك

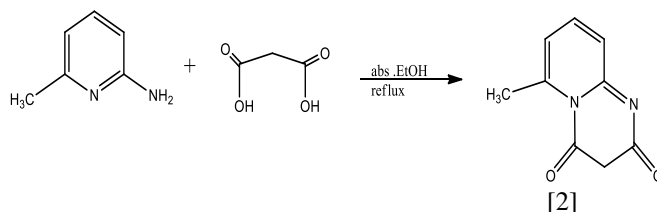
في دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء FT.IR اظهر الطيف اختفاء حزمتي المط المتناظر والغير متناظر لمجموعة الامين عند المدى 3315 (cm-¹) و 3268 (cm-¹) والتي ترجع الى مط اصرة (NH₂) للمركب 2-امينو -6- مثيل بيريدين كما اعطى الطيف حزمة اهتزاز عند مدى 3064.7 (cm-1) والتي ترجع الى تردد الاصرة (C-)



حضر المركب من خلال مزج 2-امينو-6-مethyl بيريدين مع حامض المالنويك بوجود الايثانول المطلق كمذيب حسب المعادلة ادناه :

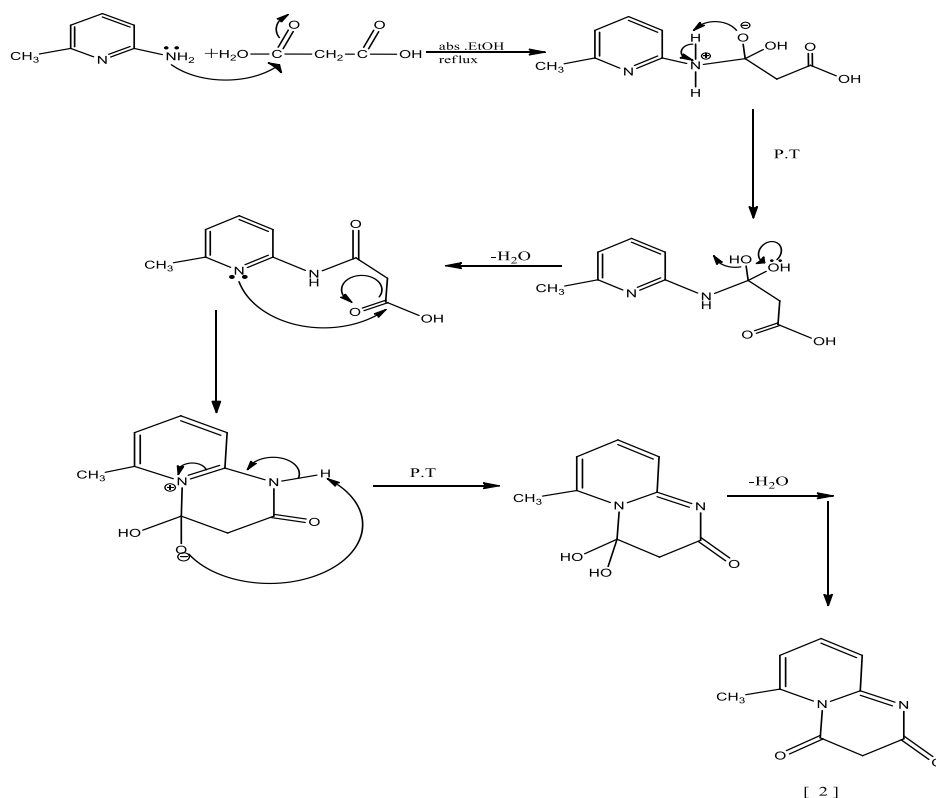
• تشخيص مركب 6-مethyl-2H-بيريدو [a-2,1] بيرمدين - 2,4 (3H) دايون

[2] 6-methyl-2H-pyrido[1,2-a]pyrimidine-2,4(3H)-dione



كما 3111.4 (cm⁻¹) والتي ترجع الى تردد بروتونات حلقة البيريدين كما وأعطى الطيف حزم اهتزاز عند مدى 1673.7 (cm⁻¹) و 1638.7 (cm⁻¹) والتي ترجع الى تردد اصرة (C=N) لحلقة البيريدين و (C=C) من خلال الطيف اتضح بان المركب أعلاه له صيغتين توتوميرية، الميكانيكية المقترحة للتفاعل على النحو الآتي:

في دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR اظهر الطيف حزم امتصاص المط اهتزاز عند المدى 3346.1 (cm⁻¹) و 2925.8 (cm⁻¹) والتي ترجع الى تردد اصرة (OH) و مجموعة (-CH₃) المرتبطة بحلقة البيريدين كما واعطى الطيف حزمة اهتزاز عند المدى

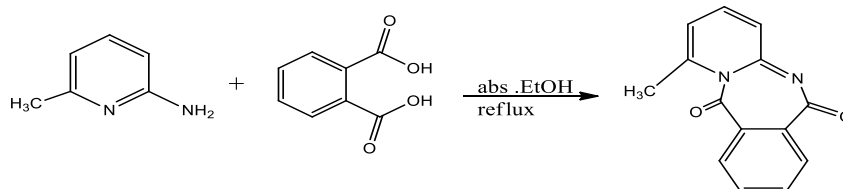
mech⁽¹⁶⁾:

حضر المركب من خلال مزج 2-امينو-6-مethyl بيريدين مع حامض الفثاليك بوجود الايثانول المطلق كمذيب حسب المعادلة أدناه:

• تشخيص مركب 1-مethyl [e] بيريدو [3,1] [a-2,1] ديازيبين - 11,6-دايون

[3]

1-methylbenzo[e]pyrido[1,2-a][1,3]diazepine-6,11-dione



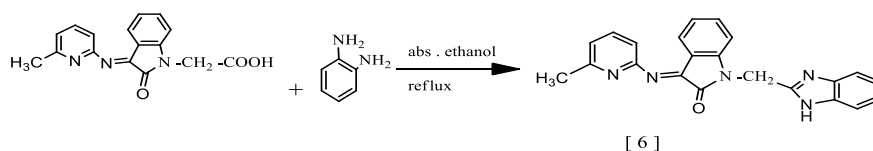
[3]

الى تردد بروتونات مجموعة (a) وإشارة ثنائية عند $\delta=6.5$ تعود لبروتون حلقة (c) وإشارة ثنائية عند $\delta=6.6$ تعود لبروتون مجموعة (e) والإشارة المتعددة في المنطقة $\delta=7.2 - 8.4$ فإنها تمثل تردد (C-H) الاروماتية.

أما نتائج (¹³CNMR) المأخوذة للمركب (3) يبينها الشكل (8) ، أظهرت المجموعة (a) إشارة عند $\delta=27.12$ ، المجموعة (c) إشارة عند $\delta=110.7$ ، المجموعة (L) إشارة عند $\delta=124.8$ ، المجموعة (e) أظهرت إشارة عند $\delta=127.0$ والمجموعة (k) إشارة عند $\delta=129.0$ ، المجموعة (I) إشارة عند $\delta=131.0$ ، المجموعة (M) أظهرت إشارة عند $\delta=132.2$ ، المجموعة (d) إشارة عند $\delta=134.1$ ، المجموعة (N) إشارة عند $\delta=136.0$ ، المجموعة (H) إشارة عند $\delta=137.5$ ، المجموعة (b) إشارة عند $\delta=144$.

شخص المركب المحضر بمطيافية FT.IR حيث لوحظ اختفاء حزمتي الامتصاص للمجموعة NH₂ عند المدى 3315 (cm-1) و 3268 (cm-1) والتي ترجع الى مط اصرة (NH₂) لمركب 2-امينو-6-مethyl بيريدين مع ظهور حزمة اهتزاز عند الموقع 3063.2 والتي ترجع الى تردد اصرة (C-H) حلقة البنزين كما واعطى الطيف حزم اهتزاز عند مدى (sym.2803.9 و asym.2925.9) (cm-1) والتي ترجع الى تردد مجموعة (-CH₃) كما واعطى الطيف حزمتي اهتزاز للمط عند مدى 1678.3 (cm-1) والتي ترجع الى مط اصرة (C=O) وحزم اهتزاز عند مدى 1543.4 (cm-1) و 769.7 (cm-1) مجموعة (C=N) المرتبطة بحلقة البيريدين و (C-H) الانحائية .

أما أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب (3)، يبينها الشكلين (6)، (7) فيظهر إشارة احادية عند $\delta=2.5$ والتي ترجع



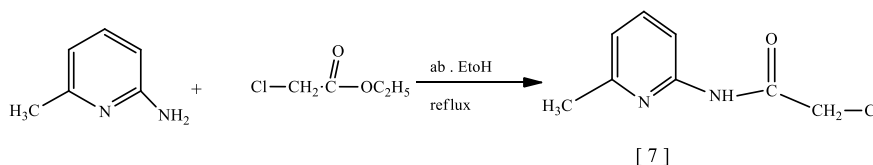
مجموعة (I) وإشارة أحادية عند $\delta=5.01$ تعود لبروتون حلقة (J) والإشارة المتعددة في المنطقة $\delta=7.3 - \delta=8.3$ فإنها تمثل تردد البروتونات الأروماتية.

• **تشخيص مركب 2-كلورو-N-(6-مethyl بيريدين-2-يل) استمايد**

[7]

2-chloro-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide

حضر المركب من خلال إضافة ايثيل كلورو استيت الى مزيج متكون من 2-امينو-6-مethyl بيريدين مع KOH بوجود الايثانول المطلق كمنذوب حسب المعادلة أدناه:



• **تشخيص المركبان N-(6-مethyl بيريدين-2-يل) (2-يل) -2-يوريدو استيمايد**

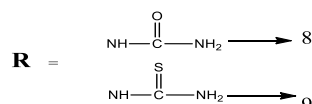
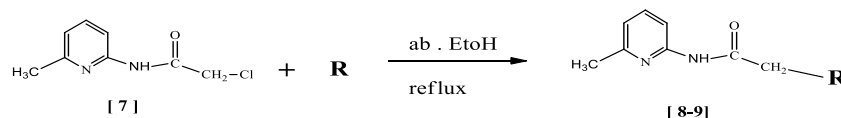
N-(6-methylpyridin-2-yl)-2-ureidoacetamide (8)

N-(6-مethyl بيريدين-2-يل) (2-يل) -2-ثايورييدو

استيمايد

(9) N-(6-methylpyridin-2-yl)-2-thioureidoacetamide

حضر المركبان من خلال مزج [7] مع اليوريا لتكوين مركب [8] ومع الثايوريوريا لتكوين مركب [9] بوجود الايثانول المطلق كمنذوب ولمدة 7 ساعات حسب المعادلة أدناه:



مجموعة $(-CH_3)$ المرتبطة بحلقة البيريدن وتردد اصرة $(C=O)$ (Amide I) و (Amide II) كما موضح بالشكل رقم (2).

اما فيما يخص المركب [9] حيث اعطى الطيف حزم اهتزاز عند مدى 3174 و 3277.5 (cm^{-1}) والتي ترجع الى تردد اصرة

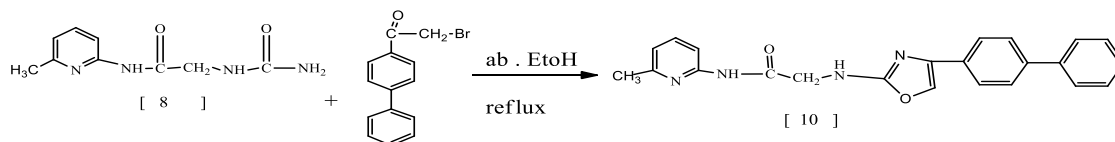
في دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR اظهر الطيف حزم اهتزاز عند المدى 3311.9 (cm^{-1}) ترجع الى مط اهتزاز اصرة $(N-H)$ ، كما وظهر الطيف حزمة اهتزاز عند المدى 3080 (cm^{-1}) ترجع الى حلقة البنزين وحزم اهتزاز اخرى عند مدى 2925 (cm^{-1}) و 1615.5 (cm^{-1}) و 1551.8 (cm^{-1}) والتي ترجع الى تردد اهتزاز مجموعة $(-CH_3)$ المرتبطة بحلقة البيريدن و $(C=N)$ و $(C=C)$ لحلقة البيريدن.

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب (6) ، الشكل (9) فيظهر إشارة أحادية عند $\delta=2.71$ والتي ترجع الى تردد بروتونات مجموعة (a) وإشارة أحادية عند $\delta=4.23$ تعود لبروتون

في دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR اظهر الطيف حزم اهتزاز مطية عند المدى 3365.6 (cm^{-1}) ترجع الى تردد أصرة (N-H) الاميدية، وحزم أخرى عند مدى 2922.7 (cm^{-1}) asym و 2850.2 (cm^{-1}) sym والتي ترجع الى تردد مجموعة (CH_3) المرتبطة بحلقة البيريدن ، كما وظهر الطيف حزمة اهتزاز عند المدى 1671.3 (cm^{-1}) ترجع الى تردد أصرة $(C=O)$ الاميدية وحزمة أخرى عند مدى 1523.1 (cm^{-1}) والتي ترجع الى تردد أصرة $(C=N)$ ، كما موضح بالشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (7).

شخصت المركبات بمطيافية FT.IR حيث اعطى طيف مركب [8] حزم اهتزاز عند مدى 3434.8 و 3330 والتي ترجع الى تردد اصرة (NH_2) (cm^{-1}) كما واعطى الطيف حزم اهتزاز عند مدى 2923.3 (cm^{-1}) ، 1671.2 (cm^{-1}) ، 1625 (cm^{-1}) والتي ترجع الى تردد

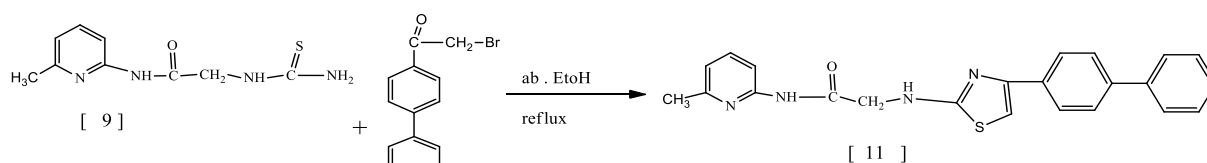
• يل ايمينو - N - (6- ميثيل بيريدين -2- يل) اسيتاميد [10]
2-(4-(biphenyl-4-yl)oxazol-2-ylamino)-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide
حضر المركب من خلال مركب [8] مع 4- فنيل فنتسيل برومايد
بوجود الايثانول المطلق كمذيب حسب المعادلة أدناه:



تعود لبروتون مجموعة ($\text{CH}_2\text{-NH}$) وإشارة احادية عند ($\delta=4.74$)
تعود لبروتون مجموعة ($\text{C}-\text{CH}_2\text{-NH}$) والإشارة المتعددة في المنطقة
($\delta=7.2 - \delta=8.1$) فانها تمثل تردد البروتونات الاروماتية والإشارة

الاحادية عند ($\delta=9.1$) تعود لبروتون مجموعة ($\text{NH}-\text{C}$).

• تشخيص مركب 2-(4-ثنائي فنيل -4- يل) ثايازول -2- يل ايمينو - N - (6- ميثيل بيريدين -2- يل) اسيتاميد.
2-(4-(biphenyl-4-yl)thiazol-2-ylamino)-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide [11]
حضر المركب من مزج مركب [9] مع 4- فنيل فنتسيل
برومايد بوجود الايثانول المطلق كمذيب حسب المعادلة أدناه:



اهتزاز عند مدى 3450 (cm^{-1}) والتي ترجع الى تردد اصرة (OH)
كون المركب بحالة توتوميرية ، وظهور حزمة اهتزاز عند مدى 833.2
(cm^{-1}) العائدة الى ارتباط حلقتي البنزين عند الموقع بارا.

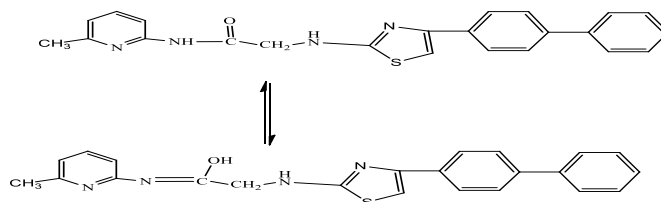
(NH_2) (cm^{-1}) 1683 كما واعطى الطيف حزم اهتزاز عند مدى 1683
(cm^{-1}) 1614.6 ، (cm^{-1}) 1369.9 ، والتي ترجع الى
تردد بروتونات مجموعة ($\text{C}=\text{O}$) واصرة ($\text{C}=\text{N}$) و ($\text{C}=\text{S}$).

• تشخيص مركب 2-(4-ثنائي فنيل -4- يل) اوكسازول -2-

شخص المركب بمطيافية FT.IR حيث اظهر الطيف اختفاء حزمة
اهتزاز مجموعة الامين عند المدى ما بين (3330 -3434.8) cm^{-1} ،
وظهور حزم اهتزاز عند المدى 1689.6 (cm^{-1}) والتي ترجع الى
اهتزاز اصرة ($\text{C}=\text{N}$)⁽²²⁾ لحنة الاوكسازول ، كما واطهر الطيف حزم
اهتزاز عند مدى 3051.3 (cm^{-1}) و 2943.4 (cm^{-1}) و 1078.2
(cm^{-1}) والتي ترجع الى حلة البنزين ومجموعة (CH_3)
المرتبطة بحلة البيريدين واصرة الايثر ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) ، كما
موضح بالشكل (3).

أما أطيايف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب (10)،
الشكل (10) فيظهر إشارة احادية عند ($\delta=2.64$) والتي ترجع الى
تردد بروتونات مجموعة ($\text{C}-\text{CH}_3$) وإشارة احادية عند ($\delta=4.48$)

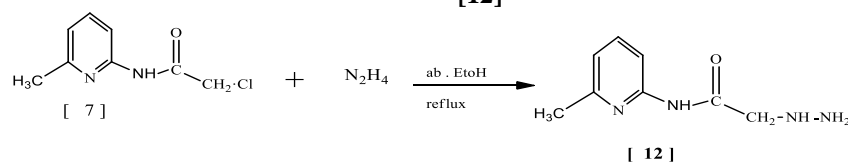
شخص المركب بمطيافية FT.IR حيث اظهر الطيف اختفاء حزمة
اهتزاز مجموعة الامين عند المدى ما بين (3174, 3277.5) cm^{-1} ،
وظهور حزمة اهتزاز عند المدى 1689.6 (cm^{-1}) والتي ترجع الى
اهتزاز اصرة ($\text{C}=\text{N}$)⁽²³⁾ لحنة الثايازول، كما واطهر الطيف حزم



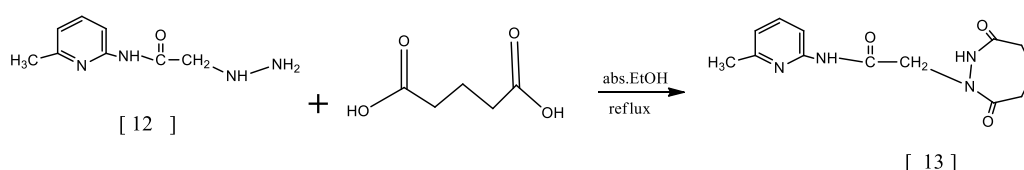
مجموعة ($\text{C}-\text{CH}_3$) وإشارة احادية عند ($\delta=4.48$) تعود لبروتون
مجموعة ($\text{CH}_2\text{-NH}$) وإشارة احادية عند ($\delta=4.74$) تعود لبروتون
مجموعة ($\text{NH}-\text{C}$)
مجموعة ($\text{C}-\text{CH}_2\text{-NH}$) والإشارة المتعددة في المنطقة (7.2)
($\delta=8.0 - \delta=8.1$) فانها تمثل تردد البروتونات الاروماتية والإشارة
الاحادية عند ($\delta=9.1$) تعود لبروتون مجموعة ($\text{NH}-\text{C}$).

• أما أطيايف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب (11) ،
فيظهر إشارة احادية عند ($\delta=2.65$) والتي ترجع الى تردد بروتونات
مجموعة ($\text{C}-\text{CH}_3$) وإشارة احادية عند ($\delta=4.48$) تعود لبروتون
مجموعة ($\text{CH}_2\text{-NH}$) وإشارة احادية عند ($\delta=4.74$) تعود لبروتون

حضر المركب من خلال مزج مركب [7] مع الهيدرازين - المائي بوجود الايثانول المطلق كمذيب ولمدة 10 ساعات حسب المعادلة أدناه:



• **تشخيص مركب 2(3,7-ديوكسو-1,2-ديازيبان-1-يل)-N- (6- ميثيل بيريدين -2- يل) استمايد** [13] 2-(3,7-dioxo-1,2-diazepan-1-yl)-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide
حضر المركب من خلال مزج مركب [12] مع حامض الكلوتاريك اسد ، بوجود الايثانول المطلق كمذيب حسب المعادلة ادناه:

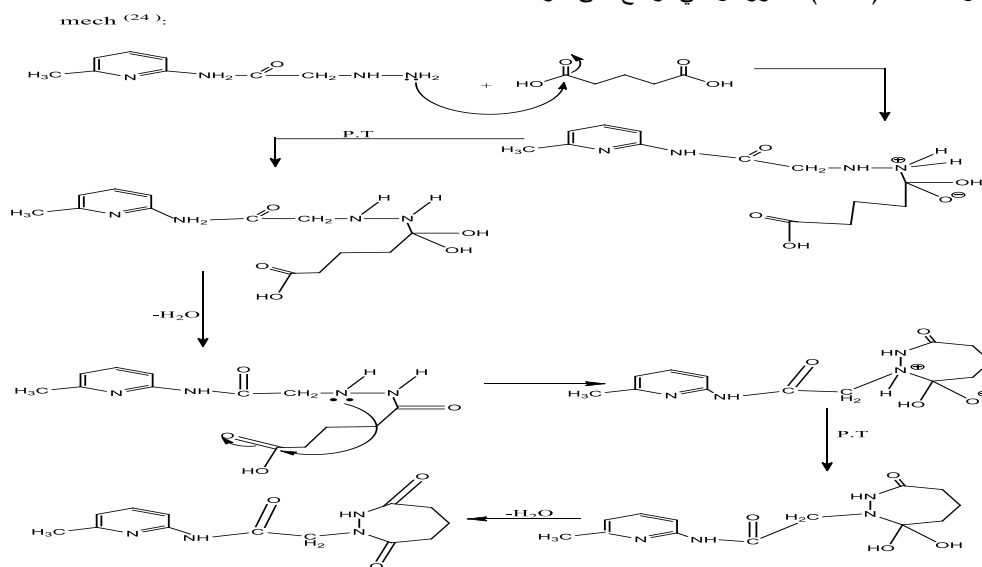


أصرة (N-H) الایمیڈیة ، وپروتونات حلقة البنزين وپروتونات مجموعة (-CH₂-) ومجموعة (C=O) الایمیڈیة.

• **تشخيص مركب 2- هيدرازينيل -N- (6- ميثيل بيريدين -2- يل) استمايد** [12] 2-hydrazinyl-N-(6-methylpyridin-2-yl)acetamide
في دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR. اظهر الطيف حزم اهتزاز عند مدى (cm-1)3370 و (cm-1)3245 والتي ترجع الى تردد اهتزاز اصرة (-NHNH₂), كما واطهر الطيف حزم اهتزاز عند المدى (cm-1)1637.5 والتي ترجع الى تردد مجموعة الكربونيل الایمیڈیة.

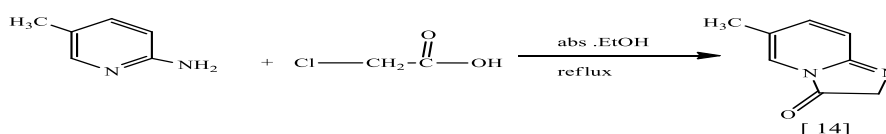
في دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR. اظهر الطيف حزم اهتزاز عند مدى (cm-1)3298.5 و (cm-1)3100.9 و (cm-1)2810 و (cm-1)1622.1 والتي ترجع الى تردد

في دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء FT.IR. اظهر الطيف حزم اهتزاز عند مدى (cm-1)3298.5 و (cm-1)3100.9 و (cm-1)2810 و (cm-1)1622.1 والتي ترجع الى تردد



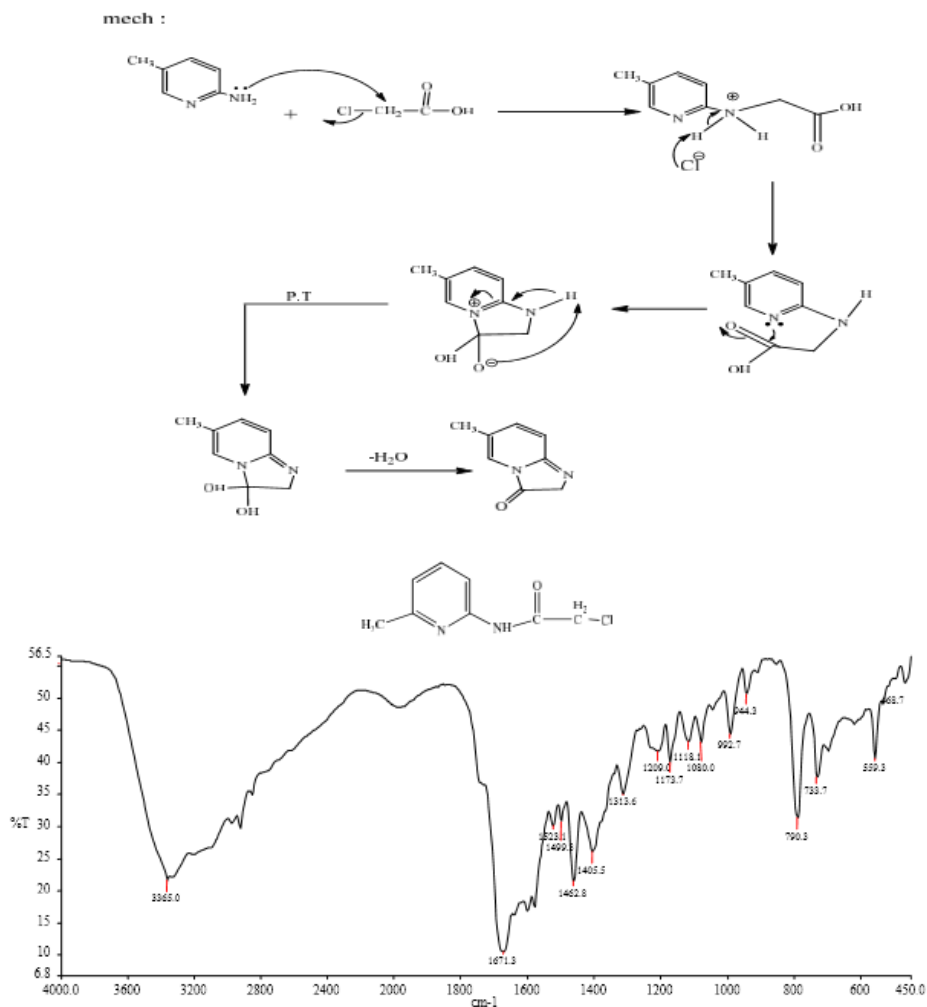
حضر المركب من خلال مزج 2- امينو-5- ميثيل بيريدين مع الفا كلورو حامض الخليك بوجود الايثانول المطلق كمذيب حسب المعادلة ادناه:

• **تشخيص مركب 6- ميثيل اميدوزو [a-2,1] بيريدين - 3 (2H) -اون** [14] 6-methylimidazo[1,2-a]pyridin-3(2H)-one
حضر المركب من خلال مزج 2- امينو-5- ميثيل بيريدين مع الفا كلورو حامض الخليك بوجود الايثانول المطلق كمذيب حسب المعادلة ادناه:

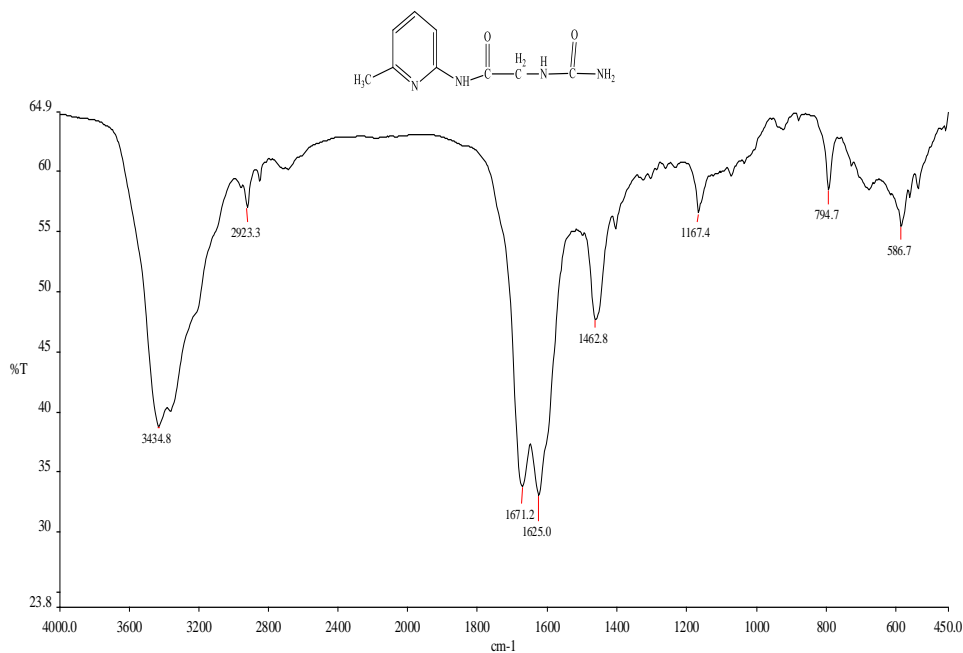


ترجع الى تردد اصرة (OH) كون المركب بحالة توتوميرية وحزمة اهتزاز عند مدى 2925.8 (cm-1) والتي ترجع الى اهتزازات مجموعة (-CH₃) المرتبطة بحلقة البيريدين ، كما موضح بالشكلين (4)، (5) الميكانيكية المقترحة للتفاعل على النحو الآتي:

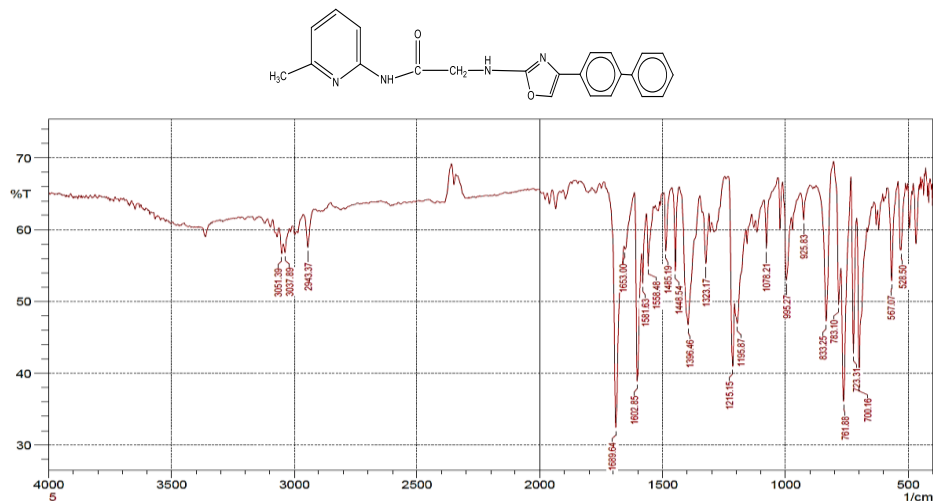
في دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء FT.IR. اظهر الطيف اختفاء حزمته اهتزاز عند المدى 3453.8 (cm-1) و 3306.8 (cm-1) والتي ترجع الى مط اصرة (NH₂) لمركب 2-امينو-5-مethyl بيريدين وظهر حزمة اهتزاز مجموعة (C= N) عند 1676.9 (cm-1) كما اعطى الطيف حزمة اهتزاز عند مدى 3271.8 (cm-1) والتي



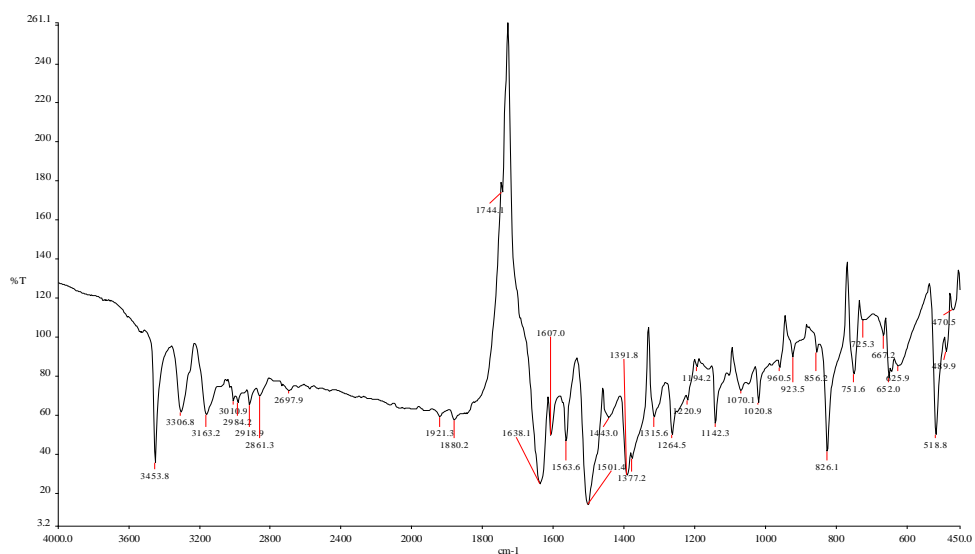
الشكل رقم (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [7]



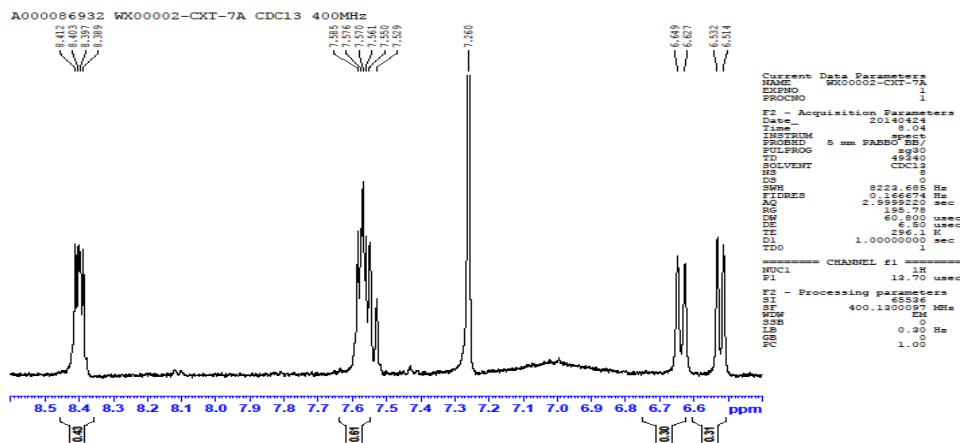
الشكل رقم (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب [8]



الشكل رقم (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 10

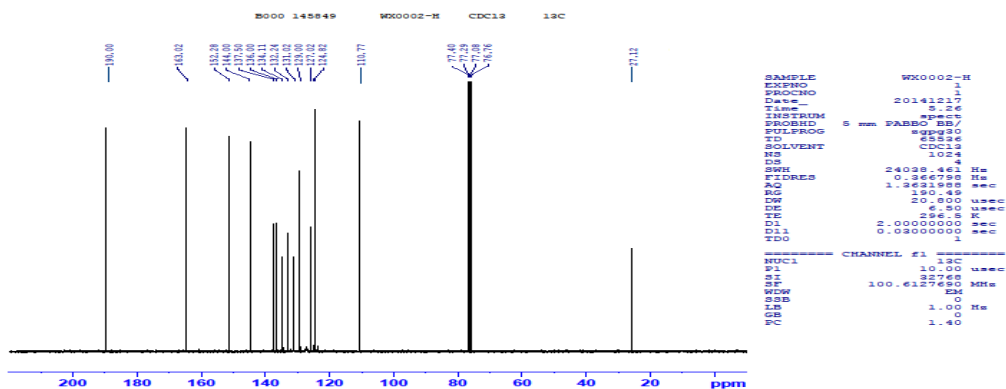
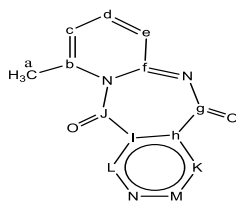


الشكل رقم (4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 2-امينو -5-مethyl بيريدين



PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الشكل رقم (7) بعض الإزاحات المكبرة العائدة لطيف ^1H -NMR للمركب 3



المصادر

1. M., Baltork, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V., Mirkhani, M. Zolfigol and. S. Hojati, 2008. "Silica Sulfuric Acid Catalyzed Synthesis of Benzoxazole, Benzimidazoles and Oxazolo [4,5- b] pyridines Under Heterogeneous and Solvent-Free Conditions", *J. Iran. Chem. Soc.* 5, pp.S65- S70.
- 2.F., Hadizadeh, H., Hosseinzadeh, V., Shariaty, M., Seifi and S., Kazemi, 2008. "Synthesis and Antidepressant Activity of N-Substituted Imidazole-5-Carboxyamides in Forced Swimming Test Model", *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* 7(1), pp. 29-33.
3. A. Ashnagar, N., Naseri, and M., Amini, 2009. "Synthesis of 5,5-diphenyl-2,4- imidazolidinedione (Phenytoin)", *International Journal of ChemTech Research* 1(1), pp. 47-52.
4. L. Thomas, "Heterocyclic Chemistry", 3rd Ed., 3, (2008).
- 5.F., Itoh, Y., Yoshioka, K., Yukishige, S., Yoshida, K., Ootsu and H., Akimoto, 2000. "Nonglutamate Type Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine Antifolate. III. Synthesis and Biological Properties of Nω-Masked Ornithine Analogs", *Chem. Pharm. Bull* 48(9), pp. 1270-1280.
- 6.S., George, 2008. "Synthesis and evaluation of the biological activities of some 3- {[5-(6- methyl-4-aryl-2- oxo - 1,2,3,4 – tetrahydropyrimidin – 5 - yl) -1,3,4 - oxadiazol-2-yl]imino} - 1,3 – dihydro - 2H-indol – 2 - one", *Acta Pharm.* 58, pp. 119-129.
7. A., Dondoni; P., Merino, "[Diastereoselective Homologation of D-\(R\)-Glyceraldehyde Acetonide using 2- \(Trimethylsilyl\)thiazole](#)", *Org. Synth.* 72: 21; *Coll. Vol.* 9: 952, (1995).
- 8.D., Tan, R., Reiter, L., Manchester, M., Yan, M., El-Sawi, R., Sainz, J., Mayo, R., Kohen, M., Allerga and R., Hardeland, "Chemical and physical properties and potential mechanisms: melatonin as a broad spectrum antioxidant and free radical scavenger", *Curr. Top. Med. Chem.* 2, pp. 181-197(2002).
9. A. R. Trivedi, A. B. Siddiqui and V. H. Shah, ARKOVIC, ii, 210-217, (2008).
10. D. Silva, S. Garden, and A. Pinto, *J. Braz. Chem. Soc.*, 12(3), 237, 121(2001).
11. A. Varela –Fernandez, J.A. Varela, C. Saa, Synthesis of indoles, 44, 3285-3295 , (2012).
12. Y. Wei , I .Deb, N .Yoshikai , *J. Am . Chem. Soc.*, 134 , 9098-9101, (2012).
13. B.V.S. Reddy, M .R. Reddy, Y. G. Rao, J.S. yadav , B .Srigar , *Org. Lett.*, 15 , 464-467 , (2013).
14. S. Sridhar, N., Pandeya, S., Bajpal and H., Manjula, 1999. "Synthesis and antibacterial and antiviral activities of isatin derivatives", *Indian Drugs* 36, pp. 412-414.
15. N. Raman, J. D. Raja and A. Sakthivel, *J. Chem. Sci.*, 19(4), 303-310, (2007).
16. M. M. Ismail, M. Abdel-Magid and M. M. Hassan, *Chem. Pap.*, 58(2), 117-125, (2004).
17. K. Sztanke, K. Pasternak, M. Sztanke, B. Rajtar and A. M. Dacewicz, *Bull. Vet. Inc. Pulawy*, 51, 481-484, (2007).
18. G. Y. Kilcigil and N. Altanlar, *Turk. J. Chem*, 30, 223-228, (2006).
19. T. Rosu, A. Gulea, A. Nicolae and R. Georgescu, *Molecules*, 12, 782-796, (2007).
20. H. F. Hussien, M.sc., "Synthesis, Characterization and Biological Activity study of New Five, Six and Seven Heterocyclic Compounds Derived from 2- Aminopyridine", College of Science Al-Nahrain University, (2008).
21. Ş. Bahceci, B. Bahceci, N. İnce and A. İvizler, *Turk. J. Chem.*, 22, 237-241, (1998).
22. C. C. Lindsay, B. M. Bolye, S. J. Mercede and T. R. Pettus, *Tetrahedron Lett.*, 45, 867-872, (2004).
23. I. O. Zhuravel, S. M. Kovalenko, S. V. Vlasov and V. P. Chernykh, *Molecules*, 10, 444–456, (2005).
24. S. Bahceci, B. Bahceci, N. İnce and A. İvizler, *Turk. J. Chem.*, 22, 237-241, (1998).

Synthesis and characterization heterocyclic of compounds derived from amino pyridine substituted

Shaima Ibrahim Chyad Al-khazraji¹, Khalid M. Mohammed Al-janabi²

¹ Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Kirkuk, Kirkuk, Iraq

² Department of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Tikrit, Tikrit, Iraq

Abstract

In this study, heterocyclic derivatives of imidazole, pyrimidine, benzodiazepine, indole and benzimidazole were synthesized. These new compounds were formed through the condensation reaction between 2-aminopyridine derivative with 4-phenylphenacyl bromide, chloroacetic acid, malonic acid, phthalic acid, isatin and *o*-phenylenediamine respectively. All of these compounds synthesized produced of good yield percentage, The synthesized compounds structures were characterized by FTIR, ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy.

No.	Abbreviation	Name
1.	P . T	proton transfer
2.	Abs . EtOH	Absolute -Ethanol
3.	FT.IR	Fourier –Transform Infra – Red
4.	DMSO	Di methyl Sulfoxide
5.	M.P	Melting point
6.	¹³ C-NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance
7.	TMS	Tetra methyl sialian
8.	δ	(Delta) – chemical shift in NMR
9.	DCE	1,2-dichloro ethene
10.	Cu (OTF) ₂	Trifluoro methane sulfonate