

Spectroscopic Studies of some 2-substituted Benzyliden Eamino Thiazoles, Thiadiazole, and Benzothiazole

¹Jehan Yahya Al-Hamidi; ²Abdulhamed Ahmed Alsaygh;
and ²Ibrahim Mahmoud Al-Najjar

¹Dept. of Chemistry, College of Science, Princess Nora Bent Abdulrahman University
PO Box 8442, Riyadh 11671. Riyadh, Kingdom of Saudi Arabia

²Petrochemicals Research Institute, King Abdulaziz City for Science and Technology,
PO Box 6086, Riyadh 11442, Kingdom of Saudi Arabia

ABSTRACT

IR, UV¹, H- and ¹³C-NMR chemical shifts are reported for a series of 20 imines Ar(X)CH=R (R' = thiazole derivatives, thiadiazole and benzothiazole). The stereochemistry of the imines were determined through their NMR spectral data. The imines were found to exist in solution as only a single E-isomer at ambient temperature. Interestingly, the carbon-13 shifts for azomethine group (imines) (CH=N) carbons which are affected by both (X) and (Y) substituents. UV and IR spectra of some of the title compounds are also reported.

ID # (2794)

Received: 04/03/2014

In-revised: 16/11/2014

Correspondent Author:

Ibrahim Mahmoud Al-Najjar

E-mail: alnajjar@kacst.edu.sa

KEYWORDS

Thiazoles, Imines, Azomethine,
Stereochemistry, IR, UV, 1H-,
13C-NMR, Chemical shifts.

دراسة طيفية لبعض الإيمينات الجديدة من نوع 2- بديل-ن- بنزليدين أمينو ثيازول، ثيادايازول، و بنزوثيريازول

جيهان يحيى الحميدي،² عبد الحميد احمد الصائغ، و² ابراهيم محمود النجار

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة الاميرة نورة بنت عبدالرحمن

ص ب 8442، الرياض 11671، المملكة العربية السعودية

معهد بحوث البتروكيماويات، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية²

ص ب 6086، الرياض 11442، المملكة العربية السعودية

المُستخلص

تم تحضير 20 أمينا، تحتوي على حلقة الثيازول مستبدل عليها 4-ميثيل او 5-ميثيل او حلقة البنزوثيريازول او الثيادايازول ومرتبطة بذرة النيتروجين وبوجود حلقة البنزين ومستبدل عليها احدى المجموعات: 2-هيدروكسيل، 2-نيترو و 3-هيدروكسيل، 3-ميثيل، 4-برومو و 4-نيترو. لقد تمت دراسة هذه المركبات دراسة مستفيضة بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء، والرنين النووي المغناطيسي للبروتونات والكربون-¹³. كما تم في هذا البحث التعرف على الإزاحة الكيميائية للبروتون والكربون-¹³ لهذه الإيمينات الجديدة، كما تم تحديد الكيمياء الفراغية للإيمينات من نتائج الطيف النووي المغناطيسي لها حيث وجد انها على هيئة مماكب واحد فقط E-isomer وهو الأكثر ثباتا في المحلول عند درجة حرارة الغرفة. وقد وجد أن الإزاحة الكيميائية لذرة كربون المجموعة الإيمينية -C=N- تتأثر بوجود المجموعات البديلة X- على الحلقة العطرية بنسبة أكثر من تلك التي على حلقة الثيازول Y- أو شبيهاته. لقد دُوّنت الإزاحة الكيميائية لطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون-¹³ لهذه الإيمينات Ar(X)CH=R (حيث R مشتقات الثيازول والثيادايازول والبنزوثيريازول). ولقد دُوّنت أيضا أطيف الأشعة فوق البنفسجية UV وتحت الحمراء IR لبعض المركبات المعنونة

رقم المسودة: (2794)

تاريخ استلام المسودة: 2014/03/04

تاريخ المسودة المُعدّلة: 2014/11/16

الباحث المُراسل: ابراهيم محمود النجار

بريد الكتروني: alnajjar@kacst.edu.sa

sa

الكلمات الدالة

الثيازول، الإيمينات، الأزوميثاين،
الكيمياء الفراغية، الأشعة تحت
الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية،
أطيف البروتونات والكربون-¹³،
الانزياح الكيميائي.

حيث

(ArC₄H₂SN(Y)=H,OH,4-NO₂,4-Br,X, Me and Y = H=Me) X و Y

مستبدلة في مواقع مختلفة على حلقتي الأريل والثيازول. هذا وقد استخدمت أيضا 2-أمينو بنزوثيازول، 2-أمينو-5-بيوتيل ثالثي-1،3،4-ثيازول بدلا من 2-أمينو ثيازول في تحضير العديد من الإيمينات الجديدة. وذلك بسبب الفعالية البيولوجية للثيازول-2-إيمينات والتشويق المستمر في تطوير هذا النوع الجديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة.

منهج وطرق البحث

1. المواد المستخدمة والتجارب العملية

تم استخدام جميع مركبات الثيازول والدائثيازول والبنزوثيازول المستخدمة في هذا البحث كما وصلت من المصدر (الدرتس)، كما ان عمليات التحضير قد تمت في جو من النيتروجين واستخدم لهذا الغرض تقنية شلينك Schlenk.

2. تحضير الإيمينات المشتقة من مركب الثيازول والبنزالدهيد من النوع الأول

أذيب 10 mmol من مركب 2-أمينو الثيازول أو شبيهاته في 80 مل من الميثانول ثم أضيف 10 mmol من مركب مشتق البنزالدهيد إلى المحلول السابق مع التحريك المستمر تحت مكثف راد في جو من النيتروجين الخامل في حمام زيتي عند 80° لمدة 9 ساعات. بُخر خليط التفاعل باستخدام جهاز المبخر الدوران Rotary Evaporator فتكوّن محلول زيتي. أذيب الناتج الزيتي بمذيب ثنائي كلوروميثان ليعطي محلولاً صافياً ثم أضيف 15 مل من مذيب الهكسان. نبرّد المحلول لمدة يوم كامل في الثلجة لنحصل على راسب أبيض اللون، فُصل هذا الراسب الأبيض بالترشيح وجفف وجمع (جدول 1)، وتم قياس درجات الانصهار وحساب المرود للمركبات المحضرة حيث يتراوح ما بين 50%-70%، وتم إجراء التحليل العنصري لها. وقد تم تسجيل جميع القياسات في جدول 2.

الجدول 1: المركبات الإيمينية المحضرة في هذا البحث

Compound No.	X	Y	Compound No.	X	Y
01	H	H	11	4-Br	4-Me
02	2-OH	H	12	H	5-Me
03	4-NO ₂	H	13	2-OH	5-Me
04	4-Br	H	14	4-NO ₂	5-Me
05	3-OH	H	15	4-Br	5-Me
06	2-NO ₂	H	16	2-OH	-
07	3-Me	H	17	H	-
08	H	4-Me	18	2-OH	-
09	2-OH	4-Me	19	4-NO ₂	-
10	4-NO ₂	4-Me	20	4-Br	-

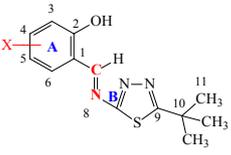
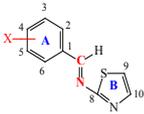
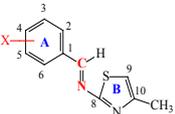
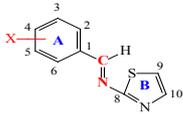
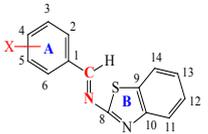
أمكن تحضير الإيمينات من الأمينات والبنزالدهيدات بسهولة (Echevarria 1999) و (Gao, et. al., 2003) وهي مواد بادئة مفيدة لتشييد مركبات حلقية غيرمتجانسة مختلفة مثل الأزتيدينونات Azetidines (Thaker, 2003) و (Ali, et. al., 2010) والثيازوليدين-4-أونات Thiazolidin-4-ones (Kasmi, et. al., 2010, Samia, et. al., 2010, Pareek, et. al., 2010). وتعتبر الثيازوليدين-4-أونات Thiazolidin-4-ones أحد أهم الطوائف للمركبات الأروماتية الحلقية غير المتجانسة المحتوية على الكبريت والنيتروجين في حلقات خماسية قد تم دراستها باستفاضة. وهذه المركبات يمكن تحضيرها أيضا من الإيمينات 2-مركبات حمض الخليك Mercaptoacetic Acid 2- ومن المعروف أيضا أن كلا من الإيمينات والثيازوليدين-4-أونات تمتلك فعاليات حياتية (بيولوجية) مؤثرة مثل المضادة للجراثيم (Batel, 2006) و (Batel, et. al., 2010) والمضادة للفطريات (Batel, et. al., 2010) و (Ahirwar, et. al., 2010) والفعالية المقاوم Antagonist (Shreenivas et. al., 2010) والمبيدة للحشرات (Tirlapur, et. al., 2011) والمضادة للتشنجات (Gursoy, et. al., 2011) والعوامل المضادة للسل (Parekh, et. al., 2004). وبالتالي من المحتمل أن تلك المركبات المحتوية على كل من شطري الثيازول والثيازوليدين-4-أونات سوف يكون لها أنشطة بيولوجية (Nagarajan, et. al., 2005).

تُظهر المركبات الحلقية غير المتجانسة أنشطة بيولوجية مختلفة وعلى وجه الخصوص، طُبقت مشتقات الثيازولين في الزراعة مثل المبيدات الحشرية ومنظمات النمو النباتية (Nagasaki, et. al., 1989). وقد جذب نظام الثيازول-2-إيمين الانتباه بشكل لافت بسبب وجوده في العديد من العقاقير ذات الأنشطة البيولوجية المختلفة (Ivanovlula, et. al., 2003) مثل المضادة للالتهابات والمُسكّنة والمُنْبِطَة للكينيز Kinase (CDK3، CDK5/GSK1/CDK1) (Sondhi, et. al., 2005)، والمُضَادَة للفطريات (Bae, et. al., 2005) ونشاط الحد من الميلانين عامل تفتيح "تبييض" البشرة (Kim, et. al., 2007) واللويحات المضادة للمستقبل Platelet Gpiib/Iiia Receptor (Manaka, et. al., 1989) Antagonists.

تعتبر الثيازولات على وجه الخصوص طائفة من المركبات العضوية التي تتعلق بالأزولات مع مجموعة ثيازول وظيفية شائعة. الثيازول مركب أروماتي عضوي حلقي غير متجانس وله شكل بنائي جزئي بحلقة خماسية C₃H₃NS. شطر الثيازول جزء أساسي وحاسم من فيتامين (B1) الثيامين و الإيبوثيلون Epothilone و البنزوثيازولات. ويعتبر Eluciferin مثالا للثيازولات الهامة. استخدمت الثيازولات لتعطي كربينات خالية من N-S ومعقدات كربين الفلز الانتقالي. ويمكن أكللة ذرة الأمينولاستحداث كاتيون الثيازوليوم وأملاح الثيازوليوم، وتعتبر حفازات في تفاعل سلاتر Sletter وتكاثف بنزوين Benzoin. استخدمت أصباغ الثيازول لصبغ الأقطان. الثيازولات متمثلة وبقوة في الجزيئات الثنائية Bismolecules.

توصف هذه الدراسة تشييد عشرون قاعدة شيف جديدة مشتقة من 2-أمينو ثيازول ومشتقاته وأريل الألدهيدات Ar(X)C=N-R

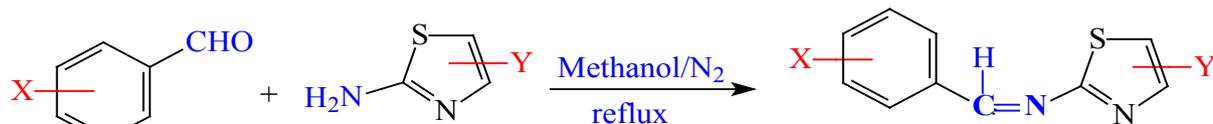
جدول 2: الخواص الفيزيائية ونتائج تحاليل الإيمينات المشتقة من مركب الثيازول والبنزالدهيد من النوع V-I.

مركب #*	X	MP (°C)	MF	Calculated (%)			Found (%)				
				C	H	N	C	H	N		
1	H	98	C ₁₀ H ₈ N ₂ S	63.80	4.30	14.90	64.30	4.50	14.90		
2	2-OH	79	C ₁₀ H ₈ N ₂ OS	58.80	3.45	13.70	59.00	3.70	13.70		
3	4-NO ₂	143	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ S	51.50	3.00	18.00	51.70	3.50	18.40		
4	4-Br	126	C ₁₀ H ₇ BrN ₂ S	45.00	2.60	10.50	45.00	2.50	10.90		
5	3-OH	81	C ₁₀ H ₈ N ₂ OS	58.80	3.90	13.70	57.8	3.9	13.8		
6	2-NO ₂	123	C ₁₀ H ₇ N ₃ O ₂ S	51.50	3.00	18.00	51.4	3.5	19.40		
7	3-Me	95	C ₁₁ H ₇ BrN ₂ S	62.2	4.8	13.2	61.9	4.6	13.5		
8	H	144	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	65.08	4.96	13.79	65.62	5.11	13.03		
9	2-OH	170	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ OS	60.52	4.62	12.83	60.35	4.13	12.26		
10	4-NO ₂	144	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ S	53.43	3.66	16.99	54.01	3.92	15.90		
11	4-Br	152	C ₁₁ H ₉ BrN ₂ S	46.98	3.22	9.96	47.00	3.45	8.85		
12	H	144	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ S	65.08	4.96	13.79	65.62	5.11	13.03		
13	2-OH	170	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ OS	60.52	4.62	12.83	60.35	4.13	12.26		
14	4-NO ₂	144	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ S	53.43	3.66	16.99	54.01	3.92	15.90		
15	4-Br	152	C ₁₁ H ₉ BrN ₂ S	46.98	3.22	9.96	47.00	3.45	8.85		
16	2-OH	63	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ SO	65.93	4.23	10.98	65.95	4.0	11.5		
17	H	135	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ S	61.80	6.43	18.02	60.98	6.67	18.34		
18	2-OH	179	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ SO	57.83	6.02	16.86	58.12	5.88	16.12		
19	4-NO ₂	183	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ SO ₂	51.79	5.03	20.14	51.21	4.5	20.33		
20	4-Br	112	C ₁₃ H ₁₄ N ₃ SBr	46.30	4.48	13.46	46.11	4.77	13.51		
		المركبات من 1-7*		المركب 8-11		المركبات من 12-15		المركب 16		المركبات من 17-20	
											

النتائج والمناقشة

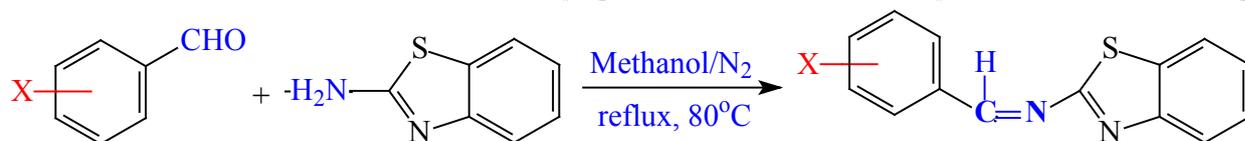
1. تحضير الإيمينات

11. تم تحضير الإيمينات (المركبات 1-15) عن طريق تكاثف الألدريد العطري ومشتقاته مع الأمينات العطرية ومشتقاتها في وجود الميثانول كما هو موضح في المعادلة رقم 1 والجدول 1.



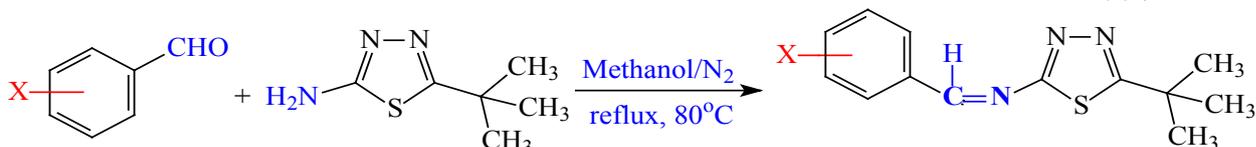
(1) المعادلة رقم

12. تم تحضير المركب رقم (16) فقد عن طريق تكاثف 2-هيدروكسي بنزالدهيد مع 2-أمينو بنزو ثيازول في وجود الميثانول والنيتروجين مع التسخين عند درجة الغليان في وجود مكثف راد، كما هو موضح في المعادلة رقم 2 والجدول 1.



المعادلة رقم (2)

13. أما الأمينات من النوع الخامس (V) (المركبات 17-20) فقد تم تحضيرها عن طريق تكاثف مشتقات البنزالدهيد مع 2-أمينو-5-ثلاثي بيوتيل-1،3،4-ثيا دايازول في وجود الميثانول وغاز النيتروجين مع التسخين عند درجة الغليان في وجود مكثف راد، كما هو موضح في المعادلة رقم (3) والجدول 1.



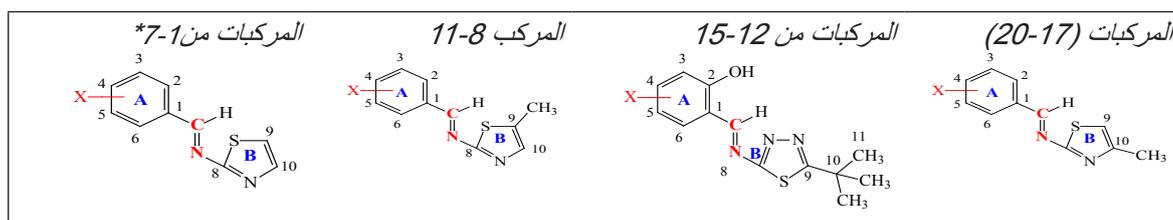
المعادلة رقم (3)

14. تمت دراسة الخواص الفيزيائية لمركبات الإيمينات الناتجة من التفاعلات والتأكد من التركيب البنائي لها بواسطة دراسة طرق التحليل الطيفي لها مثل طيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتونات والكربون-13 (جدول 3، و4). بالإضافة إلى التحليل الدقيق لعناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين لهذه المركبات (أنظر جدول 2).

جدول 3: نتائج الإزاحات الكيميائية لطيف البروتون ($^1\text{H-NMR}$) للمركبات

مركب *#	Position (X)	(d : ppm) A						X	HC=N	(d : ppm) B		Solvent
		H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6			H-8	H-9	
2	2-OH	-	-	7.71	-	7.26(c)	12.27	OH	9.22	6.97(d)	7.02(d)	CDCl_3
3	4-NO ₂	-	8.13 (d)	8.37 (d)	-	8.37 (d)	8.13 (d)	-	9.18	7.74 (d)	7.76 (d)	CDCl_3
4	4-Br	-	7.56 (d)	7.72 (d)	-	7.72 (d)	7.54 (d)	-	9.08	6.65 (d)	6.86 (d)	$\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$
10	4-NO ₂	-	-	8.18	-	7.25 (c)	-	2.08	8.20	n	-	CDCl_3
11	4-Br	-	-	8.00	7.43(c)	-	-	2.18	8.43	n	-	CDCl_3
12	H	-	8.29 (d) $J=8.9\text{Hz}$	8.27 (t) $J=7.5\text{Hz}$	8.08 (t) $J=7.4\text{Hz}$	8.27 (t) $J=7.5\text{Hz}$	8.29 (d) $J=8.1\text{Hz}$	2.48 (s)	9.01	7.36 (s)	-	CDCl_3
14	4-NO ₂	-	8.13 (d)	8.37 (d)	-	8.37 (d)	8.13 (d)	2.42	9.10	7.50 (s)	-	CDCl_3
15	4-Br	-	7.60 (d) $J=8.6\text{Hz}$	7.80 (d) $J=8.44\text{Hz}$	-	7.80 (d) $J=8.44\text{Hz}$	7.60 (d) $J=8.6\text{Hz}$	2.47 (s)	8.89 (s)	7.31	-	CDCl_3
17	H	-	7.74	8.21	8.18	8.21	7.74	-	-	1.35 (s)	-	CDCl_3
19	4-NO ₂	-	7.51 (d)	7.94 (d)	-	7.94 (d)	7.51 (d)	-	8.87	1.44	-	CDCl_3
20	4-Br	-	7.45	7.62	-	7.62	7.45	-	8.83	1.35	-	CDCl_3

b = Broad; d = Doublet; c = Complex; s = Singlet; t = Triplet; n = Not Observed.



جدول 4: نتائج الإزاحات الكيميائية لطيف الكربون-13 ($^{13}\text{C-NMR}$) للمركبات من 1-20

No.	Position (X)	A (d : ppm)						X C-1	C=N C-2	B (d : ppm)		
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6			C-8	C-9	C-10
1	H	134.67	128.98	126.75	132.74	128.18	129.51	-	163.86	168.74	119.40	141.43
2	2-OH	118.74	161.54	117.50	134.74	118.70	133.73	-OH 12.27 (s)	164.88	170.19	119.70	141.42
3	4-NO ₂	140.19	130.33	124.16	149.42	123.96	130.13	-	159.67	171.61	119.96	141.67
4	4-Br	139.73	128.92	131.02	120.81	131.21	128.92	-	162.75	166.86	119.76	141.49
5	3-OH	139.62	114.80	156.33	118.88	132.27	124.33	-	165.63	169.26	118.37	142.49
6	2-NO ₂	129.45	149.77	125.57	134.56	139.67	133.62	-	159.69	164.82	121.23	142.78
7	3-Me	137.32	133.56	137.32	134.67	129.62	127.10	-CH ₃ 20.37 (s)	163.19	168.74	119.40	141.43
8	H	140.62	130.18	124.12	139.59	124.12	130.18	12.76	158.67	169.78	135.34	149.76
9	2-OH	130.18	124.12	139.59	124.12	130.18	130.18	12.54	163.51	167.89	134.27	138.71
10	4-NO ₂	161.19	117.50	133.60	119.40	133.33	161.19	12.45	160.52	167.20	135.20	139.32
11	4-Br	130.32	124.16	149.67	124.16	130.32	130.32	12.72	160.00	170.70	134.09	139.11
12	H	132.94	133.26	123.38	133.26	132.94	132.94	15.22	163.21	170.00	119.20	141.20
13	2-OH	128.85	128.67	132.74	127.68	129.42	128.85	15.48	163.79	170.42	119.48	141.32
14	4-NO ₂	161.27	117.35	134.41	118.71	133.34	161.27	14.22	159.67	171.00	119.89	141.20
15	4-Br	130.40	124.30	149.71	124.00	130.16	130.40	15.02	162.70	166.86	119.76	141.50

No.	16	17	18	19	20
Position (X)	2-OH	H	2-OH	4-NO ₂	4-Br
H-1	118.35	145.15	118.30	140.00	132.46
H-2	161.97	127.86	161.76	130.19	131.70
H-3	117.35	123.85	117.74	133.40	131.38
H-4	134.65	—	135.57	129.08	128.44
H-5	117.60	123.85	119.91	133.40	131.38
H-6	134.09	127.86	134.04	130.19	131.78
C=N	167.44	167.62	171.26	166.88	168.53
H-8	169.08	171.04	179.89	177.00	171.16
H-9	135.47	148.14	168.10	168.19	165.37
H-10	151.47	36.19	36.87	36.19	36.18
H-11	123.04	30.82 (s)	30.98	30.98	30.96
H-12	126.03	-	-	-	-
H-13	125.30	-	-	-	-
H-14	121.76	-	-	-	-

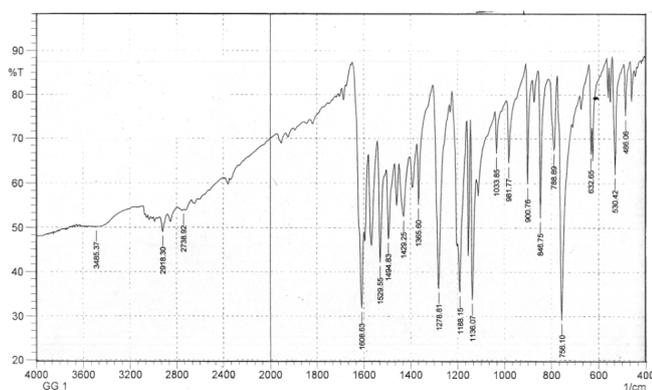
2. دراسة ومناقشة نتائج الإيمينات المحضرة

1.2. أطيف الأشعة فوق البنفسجية UV للإيمينات

الكربون، قليلة وغير كافية، وعلى سبيل المثال، إن الأشعة فوق البنفسجية للمركبات إيميدازول Imidazole وبيرازول Pyrazole وأيزوأوكسازول Isoxazole يظهر لها حزمة امتصاص واحدة عند $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ nm}$ تقريباً، أما في الثيازول Thiazole فيظهر له حزمة امتصاص عند $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$ في الإيثانول. أما في حالة

إن معلومات طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات الحلقية الخماسية، وخاصة التي تحتوي على ذرتين مختلفتين غير ذرة

عند 1720 cm^{-1} - 1740 cm^{-1} وحزمة امتصاص مجموعة الأمين الأولى NH_2 في المدى 3100 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} المقابلة لذبذبي الاستطالة غير المتماثلة والمتماثلة للرابطة (NH_2) لمجموعة الأمين، وظهرت حزمة امتصاص مميزة لمجموعة $\text{C}=\text{N}$ في المدى 1570 cm^{-1} - 1620 cm^{-1} ، كما أظهرت حزم الامتصاص المقابلة للذبذبات الخاصة بالنظام العطري وخاصة ذبذبات الاستطالة للروابط $\text{C}\equiv\text{H}$ الأروماتية في المدى 3030 cm^{-1} - 3080 cm^{-1} . بالإضافة إلى ذبذبات الاستطالة للروابط $\text{C}=\text{C}$ في المدى 1550 cm^{-1} - 1580 cm^{-1} كما يظهر امتصاص مجموعة OH - للمركبات التي تحتوي على هذه المجموعة عند $(3300\text{ cm}^{-1}$ - $3600\text{ cm}^{-1})$. ويتفق ذلك مع (Bedia, et. al., 2005) و (Vicini, et. al., 2002) و (Lopez, et. al., 1998). يوضح الشكل رقم 1 مثالا نموذجياً لطيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (13). كما يمثل الجدول (5) حزم امتصاص مجموعة $\text{C}=\text{N}$ لبعض المركبات المختارة. هذا بالإضافة إلى حزم الامتصاص التي تقابل الذبذبات الخاصة بالنظام العطري كالتالي: ذبذبي استطالة للروابط $\text{C}-\text{H}$ الأروماتية عند 3000 cm^{-1} و 3100 cm^{-1} ، وذبذبي استطالة للروابط $\text{C}=\text{C}$ في المدى 1500 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} .



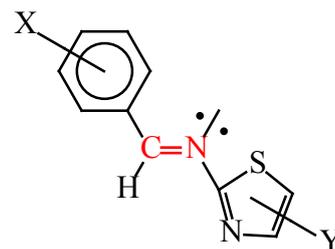
شكل 1: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب 13

جدول 5: حزم امتصاص مجموعة $\text{C}=\text{N}$ لبعض المركبات المختارة

Compound No.	X	$\nu \text{C}=\text{N} \text{ cm}^{-1}$ in KBr
01	H	1570 (shoulder)
02	2-OH	1620 (shoulder)
03	4- NO_2	1620
04	4-Br	1570
05	3-OH	1595
06	2- NO_2	1595
07	3-Me	1610
09	H	1608

مركبات الثيوفين Thiophene فتتحرك نحو الأعلى Red Shift إلى $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$ ، أما مستبدلات الثيازول Thiazole فظهر عادة حزم امتصاص إلى الأعلى، (Martvon, et. al., 2005).

يتضح من امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للمركبات من النوع I إلى V أنه يظهر لها امتصاص في ثلاثة مناطق تقريبا عند $\lambda_{\text{max}} = 220\text{ nm}$ - 205 nm و $\lambda_{\text{max}} = 230\text{ nm}$ - 275 nm و $\lambda_{\text{max}} = 335\text{ nm}$ - 380 nm . ومما تجدر الإشارة له هنا أن الإيمينات من النوع I إلى V تتميز بوجود الرابطة لمجموعة $\text{C}=\text{N}$ ، وقد تميزت هذه المجموعة للرابطة $\text{C}=\text{N}$ بخصائص مهمة أمكن بواسطتها التمييز بين المماكبات E, Z. وتوضح نتائج امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للإيمينات من I إلى 20 أن هناك نوع واحد يظهر لامتصاص الرابطة $\text{C}=\text{N}$ ، ويظهر عند $\lambda_{\text{max}} = 275\text{ nm}$ - 260 nm في الكلورفورم، ويدل هذا الامتصاص على وجود المماكبات E للإيمينات آخذين في الاعتبار وجود الحلقة العطرية لمركب الثيازول والبنزين. وبالمقارنة بالمماكبات Z للعديد من الحلقات العطرية المقترحة مع رابطة زوجية Cis-diene فيظهر امتصاص $\text{C}=\text{N}$ لها عند $\lambda_{\text{max}} = 200\text{ nm}$ تقريباً، وعند زيادة الخاصية العطرية فقد يرتفع حتى $\text{Furan} < \text{Pyrrole}$. $\lambda_{\text{max}} = 238\text{ nm}$. Thiophene بمقارنة طيف امتصاص الإيمينات مع المركبات الأولية التي تم تحضير الإيمين منها، فقد وجد ظهور الامتصاص عند $\lambda_{\text{max}} = 280\text{ nm}$ - 260 nm للرابطة $\text{C}=\text{N}$ ، وهذا يدل على وجود مماكبات واحد يؤكد أنه المماكبات E-form في وضع ترانس وهو الأكثر ثباتاً لهذه المركبات.

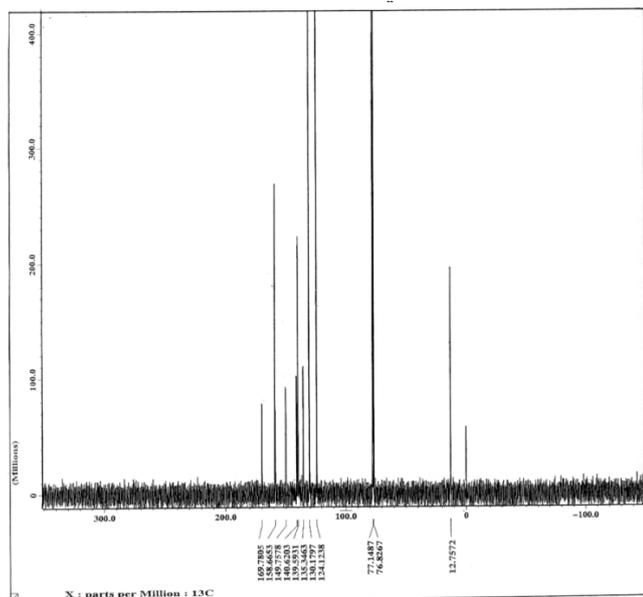


الوضع ترانس للمماكبات E-Isomer.

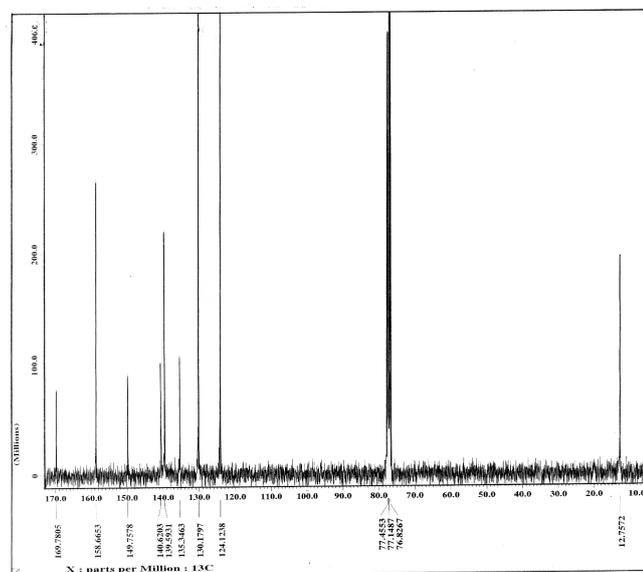
2.2. أطياف الأشعة تحت الحمراء IR للإيمينات

تتميز أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات التي تحتوي على المجموعة المميزة للإيمينات $\text{C}=\text{N}$ مجموعة امتصاص متوسطة الشدة بين مجموعة الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ والألكين $\text{C}=\text{N}$ ، وينزاح العدد الموجي ν Wave number نحو قيمة أقل في حالة وجود روابط زوجية متعاقبة مع مجموعة $\text{C}=\text{N}$ مثل المركبات العطرية (حلقة البنزين) أو في حالة اتصال مجموعة $\text{C}=\text{N}$ مع مجموعة إيثيلينية $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{C}$. كما تُمتص عند تردد أقل عند احتواء مجموعة الأريل المتصلة بالمجموعة $\text{C}=\text{N}$ على مستبدل ذو سالبية كهربائية عالية. هذا وقد أوضحت أطياف الأشعة تحت الحمراء للإيمينات المشتقة من الثيازول ومشتقاته ومركب البنزaldehid ومشتقاته اختفاء حزمة الامتصاص الخاصة بمجموعة كربونيل الألاهيد CHO

أن هناك بروتونين على كل مجموعة فتظهر قمة الطيف كبيرة مقارنة بذرات الكربون التي تحمل بروتون واحد أو مشبعة.



شكل 3: طيف الرنين النووي المغناطيسي طيف الكربون-13 للمركب 8

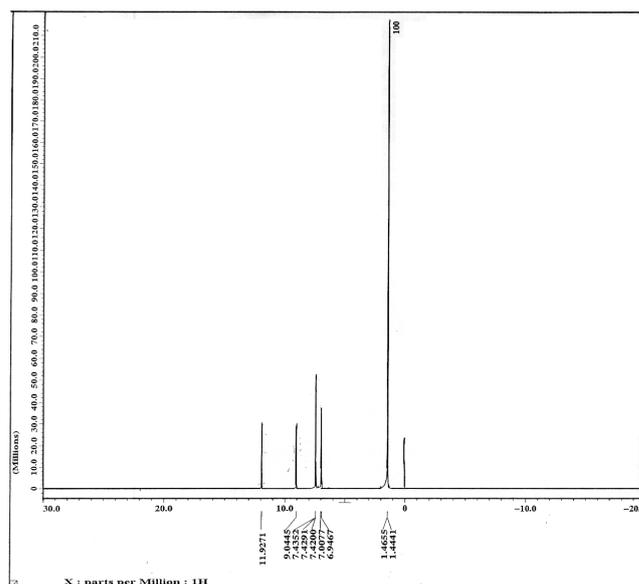


شكل 4: طيف الرنين النووي المغناطيسي الكربون-13 (الموسع) للمركب 8

لقد أظهر طيف البروتون للمركب (CHN) - C₆H₄ - (2-OH) 2 (C₃H₂NS) تكوّن الإيمين بشكل واضح؛ حيث ظهر طيف بروتون مجموعة -OH طيف أحادي عند 12.27 ppm δ، كذلك طيف أحادي لبروتون H-C=N عند 9.22 ppm δ. أما بروتونات الحلقة العطرية حيث أن مجموعة -OH على وضع أورثو 2-OH فظهر الطيف على شكل «ABA» (Tang, et al., 2011)، أما طيف الكربون-13 للمركب 2 فيؤيد تكوّن الأمين وأن هناك عشرة ذرات كربون، ستة حزم طيفية للحلقة العطرية C₁-C₆ وطيف C₇

3.2. أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتونات (1H-NMR) والكربون-13 (13C-NMR) للإيمينات

حضرت الإيمينات من النوع I إلى V عن طريق تكاثف 2-أمينو ثيازول أو مشتقاته مع البنزالدهيد أو مشتقاته، وقد سجل طيف البروتون والكربون-13 في محلول الكلوروفورم الثقيل CDCl₃ (انظر جدول 4 و5). يؤيد طيف بروتون الإيمين للمركب 12 (شكل 2) بشكل قاطع البنية التركيبية للمركب، وهو شكل مبسط لبروتونات هذا النوع من الإيمينات حيث يظهر طيف أحادي عند 2.48 ppm δ لمجموعة الميثيل في الوضع-9 (الوضع 4 على حلقة الثيازول). كما يظهر طيف أحادي مميز للبروتون في مجموعة H-C=N عند 9.01 ppm δ. أما طيف بروتون حلقة الثيازول C₁₀ فيظهر طيف أحادي عند 7.36 ppm δ. كما يتميز طيف بروتونات الحلقة العطرية بظهور طيف على شكل حزمة مزدوجة لكل من بروتونات H_{2,6} وكذلك H_{3,5} عند 8.29 ppm δ و 8.27 ppm δ.



شكل 2: طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب 12

لتأكيد تكوّن المركب فإن طيف الكربون-13 للمركب 8 (الشكل 3) يظهر أطياف ثماني ذرات كربون في المنطقة العطرية، بالإضافة إلى امتصاص مجموعة CH₃ عند 12.76 ppm δ. ويتميز طيف ذرات الكربون المشبعة C₁/C₈/C₁₀ (Quaternary) بأن قوة القمة (السن Peak) متوسطة مقارنة مع أطياف ذرات الكربون الأخرى (C_{2,6}/C_{3,5}/C₄) التي تحمل البروتون. ويرجع السبب لضعف القمم الخاصة بذرات الكربون المشبعة لطول فترة زمن الارتخاء لهذه الذرات مقارنة مع ذرات الكربون الأخرى التي تحمل الهيدروجين، ويوضح الجدول 5 طيف الكربون للمركب حيث يظهر طيف كربون المجموعة الإيمينية C=N عند 158.67 ppm δ ويظهر طيف ذرة الكربون C₈ عند 169.78 ppm d وطيف C₁₀ عند 149.76 ppm δ، كما يتضح من شكل الطيف الموسع للمركب 8 (شكل 4). وتظهر ذرتا الكربون C_{2,6} و C_{2,6} بوضوح حيث ن هناك

أما طيف الكربون-13 فيمكن الاستدلال وبسهولة على طيف المجموعة $C_3(CH_3)$ عند δ 36.18 ppm و δ 30.98 ppm C_{11} هذا ومجموعة $C=N$ عند δ 171.26 ppm (شكل 6). ويوضح الجدول 4 نتائج الإزاحات الكيميائية لطيف البروتون 1H كما يوضح جدول 5 نتائج الإزاحة الكيميائية لطيف الكربون ^{13}C لمعظم الإيمينات المحضرة من 1-20، (أنظر الجدول 4 و5).

الاستنتاج

تم استخدام اطياف الأشعة فوق بنفسجية والأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون-1 والكربون-13 بالإضافة الى تحاليل العناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين للتعرف على البنية التركيبية للمركبات المحضرة من تفاعل مشتقات الثيازول والثياديازول والبنزوثيازول. وقد اوضحت نتائج الدراسات تكون مماكب واحد من الإيمين وهو الأكثر استقراراً في الوضع ترانس E-isomer وقد اوضحت نتائج الدراسة ان مكان امتصاص طيف مجموعة الإيمين (الايوزميثين) للبروتونات يمكن تمييزها بوضوح في المنطقة δ 8.20 ppm - 9.18 ppm والكربون 13- في المنطقة δ 151.47 ppm - 171.26 ppm، كما يظهر امتصاص مجموعة الإيمين في طيف الأشعة تحت الحمراء في المدى $1550cm^{-1}$ - $1580cm^{-1}$ وهذا وقد اوضحت الدراسة أيضاً مدى العلاقة بين امتصاص مجموعة الإيمين ونوع المجموعات المستبدلة على كل من حلقة البنزين وكذلك عند وجودها على حلقة الثيازولو بتأثير أقل.

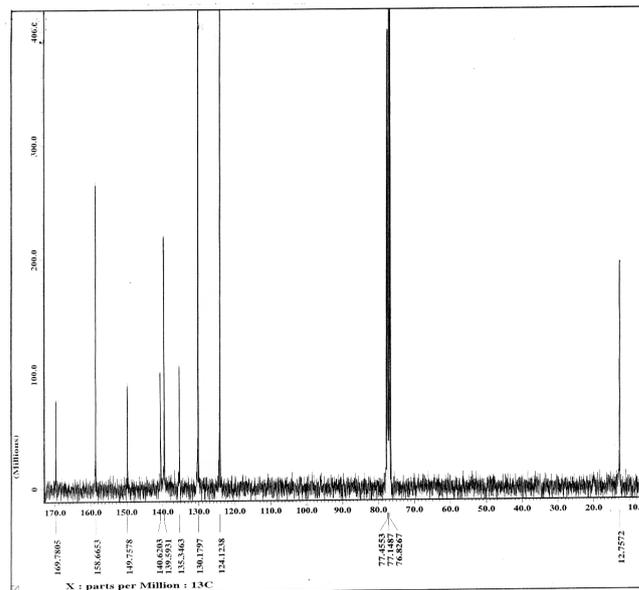
شكر وتقدير

يعربُ الباحث عن جزيل الشكر لمركز البحوث كلية العلوم جامعة الاميرة نورة بنت عبدالرحمن، وأيضاً لمدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية بالرياض في المملكة العربية السعودية، وذلك للدعم المالي لهذا المشروع البحثي (أت-17-171).

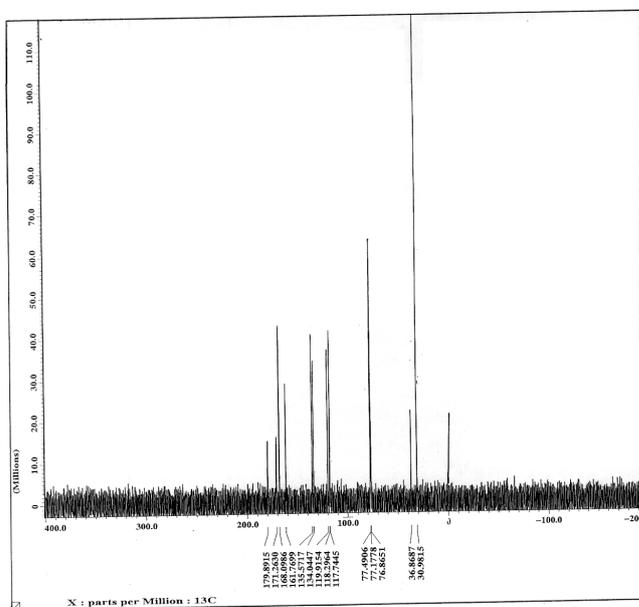
References

- Ahirwar MK; and Shrivastava SP (2011) Synthesis and Biological Activity of some 2-(2'-(Substituted Phenyl-4-Thiazolidinone-3-yl)-1'-3'-Isoxazol-4-yl) Aminoquinoline Derivatives. *E-Journal of Chemistry*, 8 (2): 931-937.
Available at: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2011/962350/abs/>
- Ali P; Meshram J; and Tiwari V (2010) Microwave Mediated Cyclocondensation of 2-Aminothiazole into b-lactam Derivatives: Virtual Screening and in Vitro Antimicrobial

وكذلك ثلاثة اطياف C_8-C_{10} لحلقة الثيازول، ويشار إلى موقع هذه الحزم أنها موجودة في جدول 4 للبروتون، و جدول 5 للكربون (أنظر الجدول 4 و5). أما بالنسبة للإيمينات من النوع الخامس V، والذي يتمثل بتحضير الإيمين عن طريق تكاثف البنزaldehid أو مشتقاته مع 2-أمينو-5-ثلاثي (بيوتيل (t-Bu)-1،3،4-ثياديازول، لقد تم اختيار طيف البروتون والكربون للمركب 18 حيث يظهر طيف البروتون لمجموعة $C_3(CH_3)$ طيفا أحاديا قويا عند 1.45 ppm δ بالإضافة إلى طيف امتصاص $H-C=N$ عند 9.04 ppm δ (الشكل 5).



شكل 5: طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب 18



شكل 6: طيف الرنين النووي المغناطيسي للكربون-13 للمركب 18

- Kasmi-Mir S; Ayada Djafri; Ludovic Paquin ; Jack Hamelin ; and Mustapha Rahmouni** (2006) One-pot Synthesis of 5-Arylidene-2-Imino-4-Thiazolidinones under Microwave Irradiation. *Molecules*, **11** (8): 597-602.
- Kim DS; Jeong YM; Park IK;Hahn HG; Lee HK; Kwon SB; Jeong JH; Yang SJ; Sohn UD; and Park KC** (2007) A new 2-Imino-1;3-Thiazoline Derivative; KHG22394; Inhibits Melanin Synthesis in Mouse B16 Melanoma Cells. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, **30** (1): 180-183.
Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17202683>
- Lopez C; and Granell J;** (1998) Influences of the Electronic and Steric Effects of the Substituents in Cyclopalladation of Ferrocenyhydrazones. *Journal of Organometallic Chemistry*, **555** (2): 211-225.
- Nakaike S** (2001) 2-Acylimino-3H-Thiazoline Derivatives: A Novel Template for Platelet GPIIb/IIIa Receptor Antagonists. *Bioorganic and Medical Chemistry Letters*, **11** (8): 1031-1035.
Available at: <http://www.europepmc.org/abstract/MED/11327582>
- Martvon A; Sura J; and Ilavsk D** (1973) Isothiocyanates. XXXVIII. Ultraviolet Spectra of Isothiocyanatobenzoxazoles and Isothiocyanatobenzothiazoles. *Chemical Papers (Formerly) Chemické Zvesti*, **27** (5): C92-C97.
Available at: http://www.chempap.org/file_access.php?file=275a692.pdf
- Mistry KM; and Desai KR** (2004) Synthesis of Novel Heterocyclic 4-Thiazolidinone Derivatives and their Antibacterial Activity. *E-Journal of Chemistry*, **1** (4): 189-193.
Available at: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2004/590439/abs/>
- Nagarajan AS; Kamalraj S; Muthumary J; and Reddy BSR** (2009) Synthesis of Biologically Active Benzothiazole Substituted Thiazolidinone Derivatives Via Cyclization of Unsymmetrical Imines. *Indian Journal of Chemistry B*, **48** (11): 1577-1582.
Available at: <https://getinfo.de/app/Synthesis-of-biologically-active-benzothiazole/id/>
- Activity with Various Microorganisms. *International Journal of Chem Tech. Research*, **2** (2): 956-964.
Available at: http://www.sphinxesai.com/s_v2_n2/CT_V.2No.2/ChemTech_.pdf
- Bae S; Hahn HG; Dai Nam K; and Mah H** (2005) Solid-Phase Synthesis of Fungitoxic 2-Imino-1;3-thiazolines. *Journal of Combinatorial Chemistry*, **7** (1): 7-9.
Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15638472>
- Bedia KK; et al.** (2006) Synthesis and Characterization of Novel Hydrazone-hydrazones and the Study of their Structure-antituberculosis Activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **41** (11): 1253-1261.
Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523406002339>
- Echevarria A; et al.** (1999) NMR Spectroscopy; Hammett Correlations and Biological Activity of some Schiff Bases Derived from Piperonal. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **10** (1): 60-64.
Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50531999000100010&script=sci_abstract
- Gao WT; and Zheng Z** (2003) Synthesis and Characterization of Chiral Nitrobenzaldehyde-Schiff Base Ligands. *Molecules*, **8** (11): 788-792.
Available at: <http://www.mdpi.com/1420-3049/8/11/788>
- Gursoy A; and Terzioglu N** (2005) Synthesis and Isolation of New Regioisomeric 4-Thiazolidinones and their Anticonvulsant Activity. *Turkish Journal of Chemistry*, **29** (3): 247-254.
Available at: <http://www.journals.tubitak.gov.tr/chem/issues/kim-05-29-3/kim-29-3-4-0502-14.pdf>
- Ivanov Yu Ya; Tkachenko SE; Proshin AN; and Bachurin SO** (2003) Derivatives of 2-Amino-2-Thiazoline Derivatives--a Novel Chemotype Possessing. *Biomeditsinskaya Khimiya*, **49** (1): 92-95.
Available at: <http://www.pbmc.ibmc.msk.ru/index.php/en/article/PBMC-2003-49-1-92-en>

- Samia B; Bentarzi Yamina; Kaoua Rachedine; Nedjar-KolliBellara; Sophie Poulain-Martini; and Dunach Elisabet** (2010) A Convenient one Pot Preparation of 4-Thiazolidinones from Enaminolactones. *Organic Communications*, **3** (9): 8-14.
Available at: http://www.researchgate.net/publication/41667996_A_convenient_one_pot_preparation_of_4-thiazolidinones_from_enaminolactones
- Sharma P; Birendra Shrivastava; Lamba HS; Jaya Sharma; and Lokesh Sharma** (2010) Synthesis and Pharmacological Study of 4-Thiazolidinone Derivatives. *Pharmacie Globale. International Journal of Comprehensive Pharmacy*, **1** (3): 1-6.
Available at: http://www.pharmacie-global.info/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid==50&tmpl=component&format=raw&pharmacie
- Shreenivas MT; Chetan BP and Bhat AR** (2009) Synthesis and Pharmacological Evaluation of Certain Schiff Bases and Thiazolidine Derivatives as ATI Angiotension-II (AII) Receptor Antagonists. *Journal of Pharmaceutical Science and Technology*; **1**: 88-94.
Available at: <http://www.onlinepharmacytech.info/docs/vol1issue2/JPST09-01-02-08.pdf>
- Silverstein; RM and Webster; FX** (1998) *Spectroscopic Identification of Organic Compounds, 6th ed.*, John Wiley and Sons USA.
Available at: <http://www.eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-EHEP000410.html>
- Sondhi SM; Nirupma Singh; Anand M Lahoti; Kiran Bajaj; Ashok Kumar; Olivier Lozach; and Laurent Meijer** (2005) Synthesis of Acridinyl-Thiazolino Derivatives and their Evaluation for Anti-inflammatory; Analgesic and Kinase Inhibition Activities. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **13** (13): 4291-4299.
- Suydam FH** (1963) The C=N Stretching Frequency in Azomethines; *Analytical Chemistry*, **35** (2) : 193-195.
Available at: <http://www.pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60195a024>
- Nagasaki F; Yamada T; Takahashi E; and Hatano Y** (1989) An Efficient Synthesis of Thiazol-2-Imine Derivatives Via a One-Pot, Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 63250371. *Chemical Abstract*, **110**: 192810.
Available at: www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040403911019459
- Pareek D; Chaudhary M; and Pareek PK** (2010) Synthesis of some Bioactive 4-Thiazolidinone Derivatives Incorporating Benzothiazole Moiety. *Der Chemica Sinica*, **1** (3): 22-35.
Available at: <http://www.pelagiaresearchlibrary.com/der-chemica-sinica/vol1-iss3/>
- Parekh HH; Parikh KA; and Parikh AR** (2004) Synthesis of some 4-Thiazolidinone Derivatives as Antitubercular Agents. *Journal of Sciences; Islamic Republic of Iran*, **15** (2): 143-148.
Available at: <http://www.eurekamag.com/research/012/613/synthesis-4-thiazolidinone-derivatives-antitubercular-agents.php>
- Patel D; Kumari P; and Patel N** (2010) Synthesis, Characterization and Biological Evaluation of some Thiazolidinone Derivatives as Antimicrobial Agents. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **2** (5): 84-91.
Available at: <http://www.jocpr.com/vol2-iss5-2010/JCPR-2010-2-5-84-91.pdf>
- Patel KH; and Mehta AG** (2006) Synthesis of Novel Azetidione and Thiazolidinones Derivatives and Evaluation of their Antimicrobial Efficacy. *E-Journal of Chemistry*, **3** (2): 103-109.
Available at: <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2006/787638/citations/>
- Patel NB; and Shaikh FM** (2010) Synthesis of New Pyridine Based 4-Thiazolidinones Incorporated Benzothiazoles and Evaluation of their Antimicrobial Activity. *Journal of Sciences; Islamic Republic of Iran*, **21** (2): 121-129.
Available at: http://jscienc.ut.ac.ir/article_20877_1996.html
- Pavia D; Lampman GM; Kriz GS; and Gary M** (1979) *An Introduction to Spectroscopy: A Guide for students of organic chemistry*. Saunders Golden Sunburst Series. WB Saunders Co, Philadelphia, USA, pp10-367.
Available at: <http://www.vufind.carli.illinois.edu/all/vf-nei/Record/35499>

Tang K; Jinhua Wang; Qianqian Hou; Xueli Cheng; and Yongjun Liu (2011) Computational Predictions on the Stereoselectivity of N-heterocyclic, Carbene Catalyzed Beta-lactam Synthesis. *Tetrahedron Asymmetry*, **22** (9): 942-947.

Available at: http://www.library.calstate.edu/sanfrancisco/articles/record?id=FETCH-gale_primary_2655369641

Thaker KM (2003) Synthesis of 4-Thiazolidinones and 2-Azetidinones Bearing Benzo (b) Thiophenes Nucleus as Potential Antitubercular and Antibacterial Agents. *Indian Journal of Chemistry B*, **42**: 1544-1547.

Available at: <http://www.nopr.niscair.res.in>

Tirlapur VK; and Tadmalle T 2011() Synthesis and Insecticidal Activity of 1;2;4-Triazolo-Thiazolidin-4-one Derivatives. *Der Pharmacia Sinica*, **2** (1): 135-141.

Available at: <http://www.pelagiaresearchlibrary.com/der-pharmacia-sinica/vol2-iss1/DPS-2011-2-1-135-141.pdf>

Vicini P; Zani F; Cozzini P; and Doytchinova I (2002) Hydrazones of 1;2-Benzisothiazole Hydrazides: Synthesis Antimicrobial Activity and QSAR Investigations. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **37** (7):553-564.

Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0223523402013788>