إصطناع و توصيف بعض المتراكبات المعدنية مع بعض مشتقات الثيوبوريا المحتوية على حلقة غير متجانسة

رسالة مقدمة من

سهير منصورسعيد جمبي

بكالوريوس في العلوم والتربية – تخصص كيمياء

ماجستير في الكيمياء – تخصص كيمياء غير العضوية

كجزء متطلب للحصول على درجة
الدكتوراه في العلوم (كيمياء غيرالعضوية)

إشراف

د/ سمير سعد أحمد قنديل

أستاذ الكيمياء غير العضوية المشارك بجامعة أم القرى

مكة المكرمة

كلية العلوم للبنات

جامعة الملك عبد العزيز

جدة

1432هـ -2011م

قائمة المحتويات

Table of Contents

الموضوع	الصفحة
شكر وتقدير	أ
المستخلص العربي	ب
المستخلص الانجليزي	ج
قائمة المحتويات	د
قائمة الأشكال	ز
قائمة الجداول	ن
الباب الأول	
المقدمة	
1-1أهميّة استخدام مركبات الثيويوريا	1
1- 1- 1. تركيب وخواص مركبات الثيويوريا	1
1- 1- 2. المركبات الفلزية لمشتقات الثيويوريا	5
1- 2-. أهمية واستخدام متراكبات الثيازول	22
الباب الثاني	
التجارب العملية	
2- 1. المواد و المذيبات العضوية	29
2- 2. تحضير المركبات العضوية	29
2- 2- 1. تحضير N-phenyl-N'-(4'-methylthiazol)-2ylthiourea (PhMeTzTu).	29
2- 2- 2. تحضير N-allyl-N`-(4`-methylthiazol)-2-ylthiourea (AllMeTzTu)	30
2- 2- 3. تحضير N-ethyl-N'-(4'-methylthiazol)-2ylthiourea (EtMeTzTu).	30
2-3. تحضير المتراكبات لأيونات النيكل, الكوبلت, النحاس ,االبلاديوم, البلاتين	31
2- 3- 1. تحضير متراكبات النيكل(II)	31
2- 3- 2. تحضير متراكبات الكوبلت(III)	32
2-3 -3. تحضير متراكبات النحاس(II)	32
2- 3-4 . تحضير متراكبات البلاديوم(II)	33
2- 3-5. تحضير متراكبات البلاتين(II)	33
2- 4-. القياسات Measurement	34
2- 4- 1. التحليل العنصري الدقيق Elemental analysis	34
2-4 -2. التوصيل المولاري للمتراكبات Electrical molar conductance	34
2-4 -3. الطيف الالكتروني Electronic spectra	34
2- 4- 4. القابلية المغناطيسية Magnetic susceptibility	34
2- 4- 5. طيف الكتلة Mass Spectra	35
2- 4- 6. أطياف الرنين النووي المغناطيسي H^1C^{13} NMR Spectra	35
2- 4- 7. طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectra:	36
2-4-8. التحليل الحراري Thermal Analsis	36
2- 4- 9- أشعة اكس للبلورة الواحدة Single crystal x-rays	36
الفصل الثالث	

النتائج والمناقشة

3-1. وصف المركبات العضوية..... 37

3- 1- 1. طيف ^{1}H NMR للمركبات العضوية..... 38

3- 1- 2. طيف ^{13}C NMR للجيندات العضوية..... 49

3- 1- 3. طيف الكتلة للمركبات العضوية..... 58

3- 2. متراكبات النيكل (II) والبلاديوم (II) والبلاتين (II) لليجند -(4'-*N*-phenyl-*N'*-methylthiazol)-2ylthiourea..... 67

3- 2- 1. طيف الأشعة تحت الحمراء..... 67

3- 2- 2. العزوم المغناطيسية والأطياف الإلكترونية..... 78

3- 2- 3. طيف ^{1}H NMR, ^{13}C..... 85

3- 2- 3- 1. طيف ^{1}H NMR..... 85

3- 2- 3- 2. طيف ^{13}C NMR..... 94

3- 2- 4. التحليل الحراري..... 103

3- 2- 5 طيف الكتلة..... 120

3- 3. متراكبات الكاتيونات الثنائية للبلاتين و البلاديوم والنيكل والنحاس والكاتيون الثلاثي للكوبلت لليجند N-allyl -N'-(4'-methylthiazol)-2ylthiourea 128

3- 3- 1. أطياف الأشعة تحت الحمراء للمتراكبات..... 128

3- 3- 2. العزوم المغناطيسية والأطياف الإلكترونية..... 143

3- 3-3. أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكربون-13..... 154

3- 3- 3- 1. طياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H NMR 154

3- 3- 3- 2. أطياف الرنين النووي المغناطيسي لكربون-13..... 165

3- 3- 4. التحليل الحراري..... 175

3- 3- 5 طيف الكتلة..... 200

3-4. متراكبات النيكل (II) والكوبلت (III) والنحاس (II) والبلاديوم (II) والبلاتين (II) مع N-ethyl-N'-(4'-methylthiazol)-2ylthiourea (HL^3)..... 211

3- 4- 1. أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectra..... 211

3- 4- 2. العزوم المغناطيسية والأطياف الإلكترونية..... 224

3- 4- 3. أطياف الرنين النووي المغناطيسي NMR spectra..... 233

3- 4- 3- 1. أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H NMR spectra..... 233

3 - 4- 3- 2. أطياف الرنين النووي المغناطيسي لكربون-13 ^{13}C NMR..... 245

3- 4- 4. التحليل الحراري Thermal analysis..... 252

3- 4- 5 طيف الكتلة..... 271

المراجع..... 281

الملخص بالغة الإنجليزية..... I

المستخلص

إن قدرة الثيويوريا على التناسق مع أيونات الفلزات كليجندات متعادلة و أحادية الأنيون وثنائية الأنيون أصبح واقعاً معروفاً. الثيوزولات طائف من المركبات الهامة تقوم على حلقة خماسية غير متجانسة بذرتي كبريت ونيتروجين في المواضع 1و3 وهي ذات أهمية بيولوجية باعتبارها موجودة في كثير من الجزيئات البولوجية بما في ذلك المضادات الحيوية. لقد تم تحضير ثلاث ليجندات PhMeTzTu , AllMeTzTu , EtMeTzTu ناتجة من تفاعل 2-amino-4-methylthiazol مع كل من Phenyl, Allyl, ethyl isothiocyanate وتم توصيف التركيب الكيميائي لهذه الليجندات بواسطة التحليل العنصري الدقيق وبعض الدراسات الطيفية مثل ^{13}C, ^{1}H NMR, IR , طيف الكتلة , أشعة اكس أحادية البلورة. وتم مفاعله الليجندات السابقة مع بعض أيونات الفلزات الانتقالية مثل Co(II), Cu(III), Pd(II), Pt(II) Ni(II), بنسبة مولية 1:1, 1:2, 1:3 ليجند:فلز فتكونت متراكبات بنفس النسبة المولية السابقة وتم التعرف على تركيبها الكيميائي بواسطة التحاليل السابقة بالإضافة إلى الطيف الإلكتروني والتوصيلية والتحليل الحراري. وقد أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء لمتراكبات من نوع 1:2, 1:3 ظهور تردد للمجموعة N2H واختفاء تردد للمجموعة N1H أما المتراكبات من نوع 1:1 ظهور تردد لمجموعتي N1H, N2H. أما طيف ^{1}H NMR فنلاحظ ظهور البروتون الخاص بمجموعة N2H واختفاء البروتون الخاص بمجموعة N1H في المتراكبات من نوع 1:2, 1:3 أما المتراكبات من نوع 1:1 فنلاحظ ظهور البروتوني الخاص بمجموعتي N2H N1H, . أما طيف ^{13}C NMR فنلاحظ ظهور جميع ذرات الكربون في حلقة الثيازول, ميثيل حلقة الثيازول, (CS), حلقة الفينيل, الأليل, الميثيل. وقد تم دراسة ميكانيكية التكسير الحراري لتلك المتراكبات بواسطة تقنيات التحليل الحراري الوزني (TG, DTG) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA). كذلك تم دراسة طيف الكتلة بتقنية GC/EIMS لبعض متراكبات البلاديوم(II) والبلاتين(II). فقد تم تحضير عدد من مشتقات ثيويوريا – ثيازول كمثبطات لفيروس نقص المناعة البشري (HIV-I) وقد تم توصيف عدد من هذه المشتقات كمحفزات.

Abestract

There are several types of biological activates for many of the thiourea and thiazole derivatives and there metal complexes. An attractive feature of thioureas is their of synthesis and ready modification of the substituents on nitrogen atoms and hence their physical and chemical proparties. Three types of ligands were synthesized (PhMeTzTu), (AllMeTzTu), (EtMeTzTu), which are the result of the reaction of 2-amino-4-methylthiazol with phenyl, allyl and ethyl isothiocyanate. The prepared the ligands were characterized by elemental analysis and by ^{13}C, ^{1}H NMR, IR, mass spectra and single crystal x-rays studies, and with some physical studies like the micro elemental analysis. The corresponding complexes of these ligand were synthesized by the reaction of the ligands with Ni(II), Co(III), Cu(II), Pd(II), Pt(II) at molar ratio of 1:1, 1:2 and 1:3., there chemical structures were characterized with the pervious spectral studies as well as the UV-Vis-IR electronic spectroscopy, conductivity and thermal analysis. The IR spectra of the 1:2 and 1:3 complexes showed stretching frequency for the N2H group and the disappearance of the band of N1H. While in the 1:1 complexes the IR spectra showed the appearance of the band of the N1H and N2H groups. The ^{1}H NMR spectra showed the appearance of the N2H proton and the disappearance of the N1H proton in the 1:2 and 1:3 complexes, and the appearance of the proton of the groups N1H and N2H in the 1:1 complexes. The ^{13}C NMR spectra showed the appearance of all carbon atoms in the thiazole ring , methyl thiazol, the phenyl ring, the ally and methyl.

SUMMARY

The present thesis comprises three chapters as follew:-

Chapter I

This chapter includes a literature survey on the synthesis and characterization of metal complexes of different thiourea and derivatives in addition to their biological and analytical applications.

Chapter II

This chapter deals with the experimental details of preparing the organic compounds and metal complexes, in adition to the physical measurements and instrumentation used.

Chapter III

This chapter includes the results obtained and their discussions. It consists of four parts

First Part

Is describes the characterization of the organic ligands by ^{1}H- and ^{13}C-NMR, single crystal x-rays and mass spectra. The results obtained are consistent with the assumed stiochiometries and molecular structures of the compounds.

Second Part

The results of different spectral measures were discussed as well as the curves of the IR, ^{1}H- and ^{13}C-NMR, elemental analysis, Uv, thermal analysis of the complexes of the compound PhMeTzTu with anions of Ni(II), Pd(II), Pt(II). The results of IR the compound PhMeTzTu corrdinated with Ni, Pd, Pt as a monadentate chelating agent in the complexes $[NiL^{1}_{2}]$, $[PdL^{1}_{2}]$, $[PtL^{1}_{2}].Cl(H_2O)$, $[Ptl^{1}_{2}].4H_2O$ through thion-S atom. In complexes $[PdL^{1}\ (OAc)]_{2}.EtOH$, $[PdL^{1}Cl(H_2O)]$, it was found that the compound PhMeTzTu combined with Pd(II) ion as a neutral ligand of bidentate chleatimg agent, and it coordinated with the metal

through the two atoms of thion-S and thiol-N. The electronic spectra and room temperatyre magnetic moments of complexes indicated square planar for nickel(II), palladium(II) andplatinum(II)complexes. The study of the spectral of ^{13}C and ^{1}H NMR proved that the compound PhMeTzTu coordinated with Ni, Pd, Pt through the Nitrogen and Sulfur atoms which were mentioned before in their complexes with it through observing the differences in the chemical shifts of the same protons and the carbon atoms of PhMeTzTu in its free ligand and its combination with the metal. The thermal (TG, DTG and DTA) analyses of the complexes were measurd under nitrogen atmosphere from ambient temperature up to 800˚C and provided strong evidence for their chemical formulaions.

Third part

In this part the results of the different spectral measures were discussed as well as the descript of the IR, ^{1}H- and ^{13}C-NMR, elemental analysis, Uv, thermal analysis curves of the complexes of the compound AllTzTu with the anions of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II). The results of the IR proved that the compound AllTzTu coordinated with the of Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II) as a monadentate chleating agent in the complexes $[NiL^{2}_{2}]$, $[CoL^{2}_{3}].H_2O$, $[Cu(L^{2}_{2})(H_2O)_2]$, $[PdL^{2}_{2}].2HCl$, $[PdL^{2}_{2}]$ and $[PtL^{2}_{2}]$ through thion-S atom. In the complexes $[Cu(HL^{2})Cl_2]$, $[Pd\ (HL^{2})Cl_2]$ and $[PdL^{2}\ (OAc)(H_2O)]$ the compound AllTzTu bind the Cu(II), Pd(II), Pt(II) as bidentate neutrl ligand and coordinated with the metal through thion-S and thiol-N. The electronic spectra and room temperature magnetic moments of the complexes indicated octahedral structure for $[CoL^{2}_{3}].H_2O$ a tetraganally distorted octahedral for$[Cu(HL^{2})Cl_2]$, $[Cu(L^{2}_{2})(H_2O)_2]$ and a square planar geometry for nickel(II), palladium(II) and platinum(II) complexes. The study of the spectra of ^{13}C and ^{1}H NMR proved that the compound AllTzTu coordinated with Ni, Co, Cu, Pd and Pt through the Nitrogen

and Sulfur atoms which were mentioned before in their complexes with it through observing the differences in the chemical shifts of the same protons and the carbon atoms of AllTzTu in its free ligand and its combination with the metal. The thermal (TG, DTG and DTA) analyses of the complexes were measurd under nitrogen atmosphere from ambient temperature up to 800˚C and provided strong evidence for their chemical formulaions.

Fourth part

In this part, the results of the different spectral measures
were discussed as well as the description of thermal analysis curves of the compound EtMeTzTu with Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II) anions. IR proved the compound EtMeTzTu combined with The results of the Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) and Pt(II) as a monodentate chleating agent in the NiL^3_2, CoL^3_3, $[CuL^3_2.2H_2O]$, PdL^3_2 and PtL^3_2 through thion-S atom. In complexes $[CuLCl(H_2O)]$, $[Pd(HL^3)Cl_2].2HCl$ the compound EtMeTzTu coordinated as bidentate chleating agent through thion-S and thiol-N. The electronic spectra and room temperature magnetic moments of the complexes indicated octahedral structure for CoL^3_3 a tetraganally distorted octahedral for $[CuLCl(H_2O)]$, $[CuL^3_2.2H_2O]$ and a square planar geometry for nickel(II), palladium(II) and platinum(II) complexes.
The study of the spectra of ^{13}C and ^{1}H NMR proved that the compound EtMeTzTu coordinated with Ni, Co, Cu, Pd and through the Nitrogen and Sulfur atoms which were mentioned before in their complexes with it through observing the differences in the chemical shifts of the same protons and the carbon atoms of EtMeTzTu in its free ligand and its combination with the metal. The thermal (TG, DTG and DTA) analyses of the complexes were measurd under nitrogen atmosphere from ambient temperature up to 800˚C and provided strong evidence for their chemical formulaions.

(لايوجد ملخص عربي-لاتوجد خاتمه)