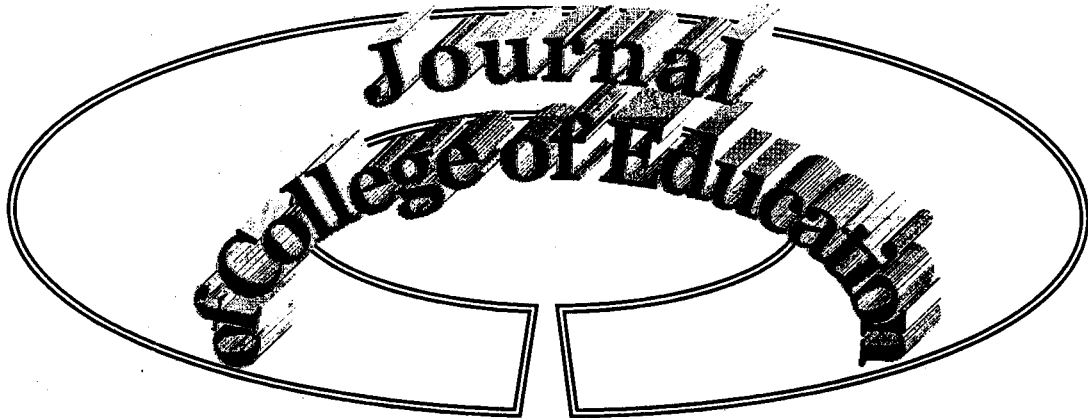
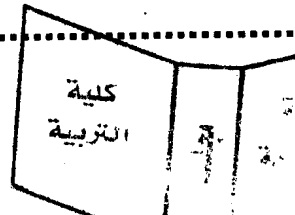


Ministry of Higher Education
& Scientific Research
The University of Mustansiriya
College of Education



JOURNAL
ACCURATE - SCIENTIFIC

No. 1 2008



3 تحضير ودراسة طيفية لبعض مشتقات الثايويوريا المعوضة

(^a) سحر صالح عبد القادر و (^b) عصام داود فيصل و (^a) شذى جميل داود
(^a) الجامعة المستنصرية - كلية العلوم - قسم الكيمياء

الخلاصة :

تم تحضير ودراسة طيفية لمجموعة من مشتقات الثايويوريا المعوضة في الموقع N,N من تفاعل أورثو، ميتا، باراكلورو أنيلين ومشتقات الأمينوبريدين مع الأليل، بنزويل والفنيل أيزوثايسيانيت. شخّصت المركبات المحضرة وذلك بقياس خواصها الفيزيائية ونسب العناصر وكذلك قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء لها.

Abstract :

New N,N'-disubstituted thiourea's have been synthesized by the reaction of ortho, meta, para chloro aniline and aminopyridine with allyl, benzoyl and phenyl isothiocyanate.

The prepared compounds have been studied and characterized by elemental analyses, uv-vis. and infra-red spectroscopy.

المقدمة:

حضرت مشتقات الثايويوريا منذ وقت طويل باستخدام إحدى الطريقتين الأولى من التفاعل المباشر بين الأمينات الأولية أو الثانوية مع معوضات مناسبة للأيزوثايسيانات. (1) والثانية من تفاعل ثنائي كبريتيد الكربون مع أمين أولي مناسب حيث تنتج مشتقات ثايويوريا متماثلة. (2)

وقد حضرت مشتقات الثايوريو المعضة بمجاميع الكيل وأريل بريدين وأليل^(3,4) ودرست فعاليتها البيولوجية كمواد ذات فعالية ضد الفطريات والبكتريا. كما درست خواصها وتراكيبها بمختلف الطرق التجريبية والنظرية^(7,6)

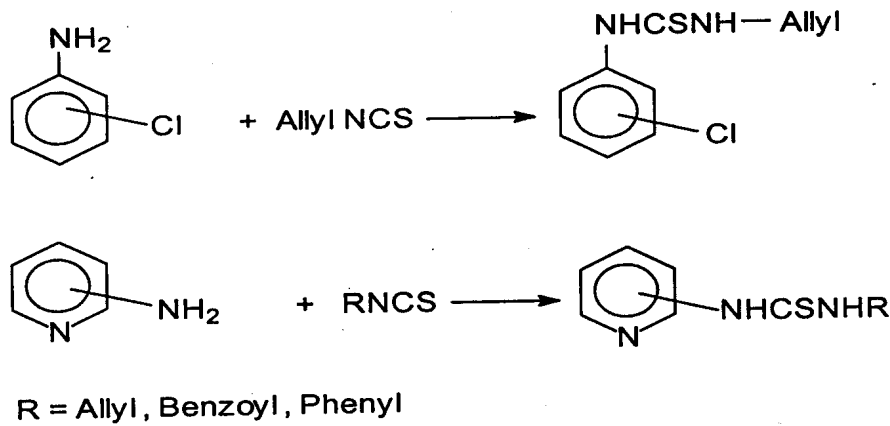
ان امتلاكها مجموعة واهبة قوية كمجموعة الأمايد ومجموعة الثايوريو ساعدت الباحثين⁽⁸⁾ على دراسة خواصها البلورية السائلة باستخدام تقنية المجهر الاستقطابي الضوئي (Optical polarity microscopy)، التحليل الحراري وقياسات أشعة X.

ان لمشتقات الثايوريو اهمية كبيرة نظرا لاستخداماتها الكثيرة في مجالات عديدة كصناعة الأصباغ⁽²⁾ والافلام الفوتوغرافية، المطاط، البلاستيك والنسيج وكمضادات للمكروبات والفطريات والفايروسات⁽⁹⁻¹²⁾ وبسبب فعاليتها السمية لاحتوائها على مجموعة (NCS) فقد استخدمت كمبيدات قاتلة للحشرات⁽¹³⁻¹⁵⁾.

اما المشتقات التي تحتوي على حلقة بريدين فلها خاصية في التأثير على عملية تنظيم نمو النباتات⁽¹⁶⁾ وقد اثبتت الدراسات⁽¹⁷⁾ الحديثة لهذه المركبات قدرتها على التأثيرات الجينية لاشعة كما. كما حضرت مشتقات البنزائل ثايوريو كمستقبلات مخيلية في الفعاليات الحيوية في الجسم⁽¹⁸⁾. وكذلك استخدمت حديثا هذه المشتقات لتحضير بعض مشتقات البنزاميدازول كجيل حديث ذو فعالية كمضادات للفطريات⁽¹⁹⁾.

وتمعدات تناسقية فقد تمت دراسة العديد من مشتقات الثايوريو من قبل عدد من الباحثين⁽²⁰⁾ وبالاخص مع مركبات البلاتين لتكوين معدات ذات فعالية بايولوجية ضد مرض السرطان وكذلك تحضير معدات مع النحاس⁽²¹⁾ ودراسة خواصه البلورية.

في هذا البحث تم تحضير مجموعة جديدة من مشتقات الثايوريو وذلك باستخدام اورثو، بارا وميتا كلورو انيلين مع الاليل ايزوثايوسيانيت وكذلك مجموعة من الامينو بريدين مع الاليل والبنزويل والفنيل ايزوثايوسيانيت وكما في المعادلات التالية :



الجزء العملي :

(أ) الاجهزة والمواد المستخدمة :-

تم قياس درجات الانصهار باستخدام جهاز قياس درجة الانصهار الرقمي (Mettler FP-80) المربوط مع (microprocessor) اما تحليل العناصر فقد قيست بجهاز تحليل العناصر من نوع (Herious elemental analyzer C.H.N) في جامعة النهدين. قيست اطيف الاشعة فوق البنفسجية في مذيبات الايثانول والكلوروفورم باستخدام جهاز (Pye unicom SP8-100UV- Visible Spectrophotometer) (double beam). واطيف الاشعة تحت الحمراء سجلت على جهاز (Perkin Elmer I.R.Spectrophotometer 4000-180cm⁻¹).

ان جميع المواد المستخدمة تم توفيرها من شركة (Fluka) بقاءة اكثر من 99%.

(ب) طرق التحضير :-

ان الطريقة العامة لتحضير مشتقات الثايوريا هي كما يلي :

1- 0.1 مول من الامين المذاب في كمية ملائمة من البنزين (20 مل) والمسخن الى درجة حرارة (60⁰ م) اضيف له مادة الايزوثايوسيانيت (0.105 مول) المذاب في نفس المذيب (10 مل) مع التحريك المستمر . بعد اكمال الاضافة صعد المزيج مع الاستمرار بالتحريك لمدة يوم واحد حيث تكونت طبقة زيتية . يبرد المزيج ويترك لمدة يومين في الجو الاعتيادي لحين تبخر جميع المذيب حيث تتكون البلورات . تعاد بلورة المادة المتكونة في مذيب ملائم حسب الجدول (2,1) للحصول على مادة نقية من مشتق الثايوريا .
النتائج والمناقشة :-

حضرت مجموعة من مشتقات الثايوريا وقيست درجات انصهارها ونسب العناصر (C.H.N) ونسب المنتج والجدول (1) و (2) يبين هذه النتائج. ان الطريقة المتبعة في تحضير هذه المركبات تختلف عن الطرق السابقة بسبب عدم تكون الراسب بسرعة لذلك تم استخدام عملية تصعيد المزيج لمدة 24 ساعة لاتمام التفاعل ومن ثم تبخير الجزء الاكبر من المذيب لتسهيل تكوين الراسب او ناتج زيتي لبعض المركبات حيث تتحول الى بلورات بعد تركها لعدة ايام ثم اعادة تنقيتها بمذيب مناسب . ان الطريقة الحالية قد زادت من كمية المنتج ونوعيته حيث ان نسبة المنتج قد زادت من 20% الى 60-80%.

أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية :

تمت دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وذلك باستخدام مذيبيين هما الإيثانول والكلوروفورم ويبين الجدول (3) مواقع امتصاص الحزم (λ_{max}) للمركبات المحضرة في منطقة 270 نم وحزمة أخرى في المنطقة 245 نم والتي تعود إلى انتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) و ($\pi \rightarrow \pi^*$) للمجاميع $C=N$ و $C=C$ في هذه المركبات.

إن تعويض كروموفور غير مشبع في حلقة البنزين أو البيريدين ينتج عنه تأثير قوي للحزم في منطقتي 203 و 256 العائدة للحلقة الأروماتية⁽²²⁾ وقد أوضح الطيف بأن الانتقال الإلكتروني لحلقة الفينيل لهذه المركبات قد حصلت له إزاحة حمراء إلى الموقع بين 270-276 نم. كما لم يلاحظ أي حزم امتصاص بأطوال موجية أعلى من هذه الأطوال عدا المركب (1b) الذي ظهرت له حزمة إضافية في الموقع 293 نم في كلا المذيبيين.

وكما هو معروف فإن الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) لمجموعة $C=S$ يظهر في طول موجي أعلى من الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الكربونيل وكذلك فإن شدة هذا الانتقال ضعيفة نسبة إلى شدة انتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$)⁽²²⁾ لذا فإن هذه الانتقالات تتأثر بتغير المذيب.

لقد تبين في بحثنا الحالي أن تغير المذيب من الكلوروفورم وهو مذيب غير قطبي إلى الإيثانول وهو مذيب قطبي لم يتسبب في إزاحة مواقع الحزم إلا أن شدة الحزم تغيرت بتغير المذيب، إضافة إلى ظهور حزم جديدة لبعض المركبات وقد يعزى ذلك إلى تكوين أصرة هيدروجينية بين الإيثانول والمركبات المحضرة، وقد لوحظت ظاهرة مشابهة عند دراسة أطياف الأشعة فوق البنفسجية لبعض مشتقات الثايوريا باستخدام عدة مذيبات مختلفة القطبية⁽²³⁾.

والشكل (1) يمثل أطياف الأشعة فوق البنفسجية للمركبات (1b, 2b, 3a) في مذيب الإيثانول كنماذج لبقية الأطياف.

أطياف الأشعة تحت الحمراء :

تم قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء لمشتقات الثايوريا المحضرة لوحظ ظهور حزم قوية تعود إلى مجموعة ($-NH$) في المنطقة 3200-3100 سم⁻¹ وكذلك ظهور حزم تعود إلى ($C=S$) في المنطقة المحصورة بين 1200-1180 سم⁻¹ إضافة إلى ظهور حزم أخرى تعود إلى المجاميع $C-N$ و $C-NH-C$ في المواقع 1230-1250 سم⁻¹ و 1500-1530 سم⁻¹ على التوالي ويلاحظ أيضاً اختفاء حزمة $N=C=S$ في موقع 2000 سم⁻¹ والتي تعود إلى مركب ايزوثايوسيانيت. كذلك إن الحزمة في 2500-2600 سم⁻¹ العائدة لمجموعة SH لا تلاحظ في الطيف وهذا يوضح عدم

توجد مجموعة التابل في المركب . الجدول (4) يبين جميع النتائج التي تم الحصول عليها . الشكل (2) يمثل طيفي الأشعة تحت الحمراء للمركبين 2b,3a كنماذج لبقية الاطياف .

الجدول (1) الخواص الفيزيائية لمشتقات N - اليل - N - اريل ثايوروريا*
Ar-NH-CS-NH-CH₂-CH = CH₂

Cpd. No.	Aryl group	Molecular Formula	M.P. C°	Yield %	Recrystallization Medium	% Calc.			% Found		
						C	H	N	C	H	N
1a	O-chlorophenyl	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂ S	73-75	85	EtOH / H ₂ O	52.9	4.88	12.39	52.8	5.00	12.36
2a	m-chlorophenyl	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂ S	68-70	60	Diethyl ether	52.9	4.88	12.39	52.8	4.90	12.35
3a	p-chlorophenyl	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂ S	100	70	benzene	52.9	4.88	12.39	53.0	4.84	11.97

الجدول (2) الخواص الفيزيائية لمشتقات N - ثائي معوض الثايوروريا*
RNH-CS-NH-R

Cpd. No.	R	Molecular Formula	M.P. C° **	Yield %	Recrystallization Medium	% Calc.			% Found		
						C	H	N	C	H	N
1b	Allyl	C ₉ H ₁₁ N ₂ S	100.4	80	benzene	55.66	6.11	21.7	55.9	6.00	21.91
2b	3-pyridyl	C ₉ H ₁₁ N ₂ S	88.7	40	Ether	55.66	6.11	21.7	55.89	6.05	21.14
3b	4-pyridyl	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ OS	100.0	70	benzene	60.6	4.3	16.4	60.56	4.88	16.28
4b	5-pyridyl	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ S	158.9	65	Ethanol	62.85	4.83	18.4	63.1	4.88	18.61

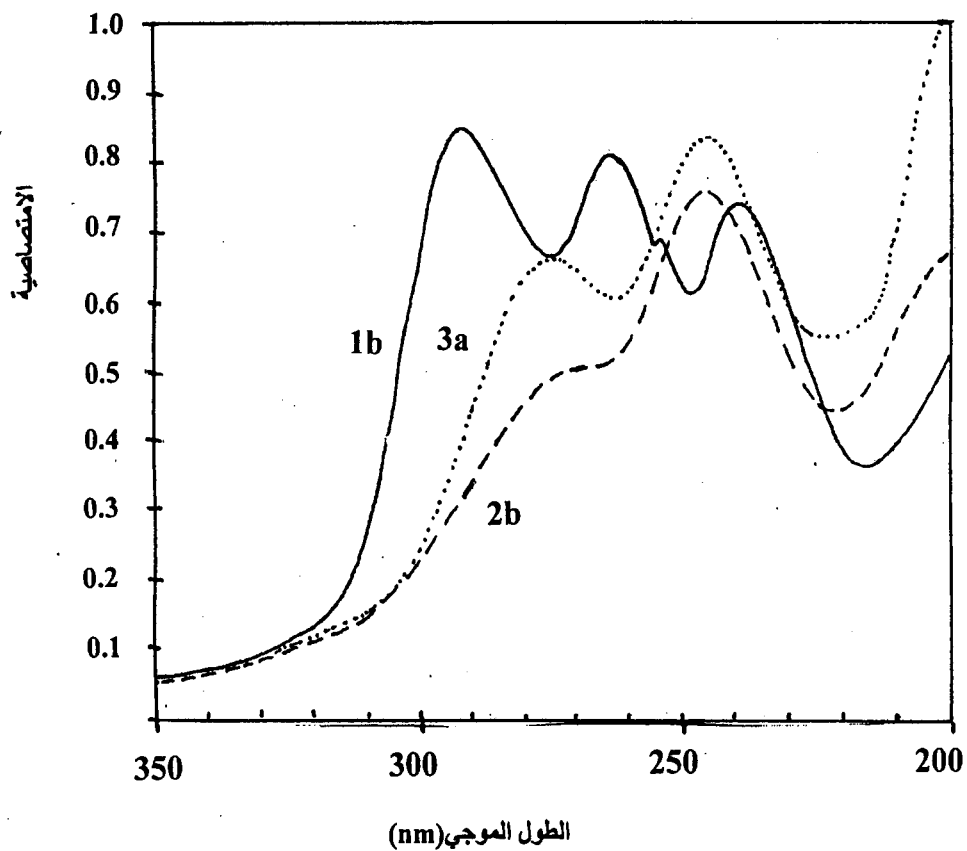
* جميع البلورات ظهرت بدون يتسح بين النبي الفاتح الى النبي القاتم.
** قيس درجات الانصهار باستخدام جهاز رقمي مبرمج على النقا.

الجدول (٣) قيم مواقع امتصاص أطوال الأشعة فوق البنفسجية لمشتقات الثايوريا في مذيبين الإيثانول والكورورفورم

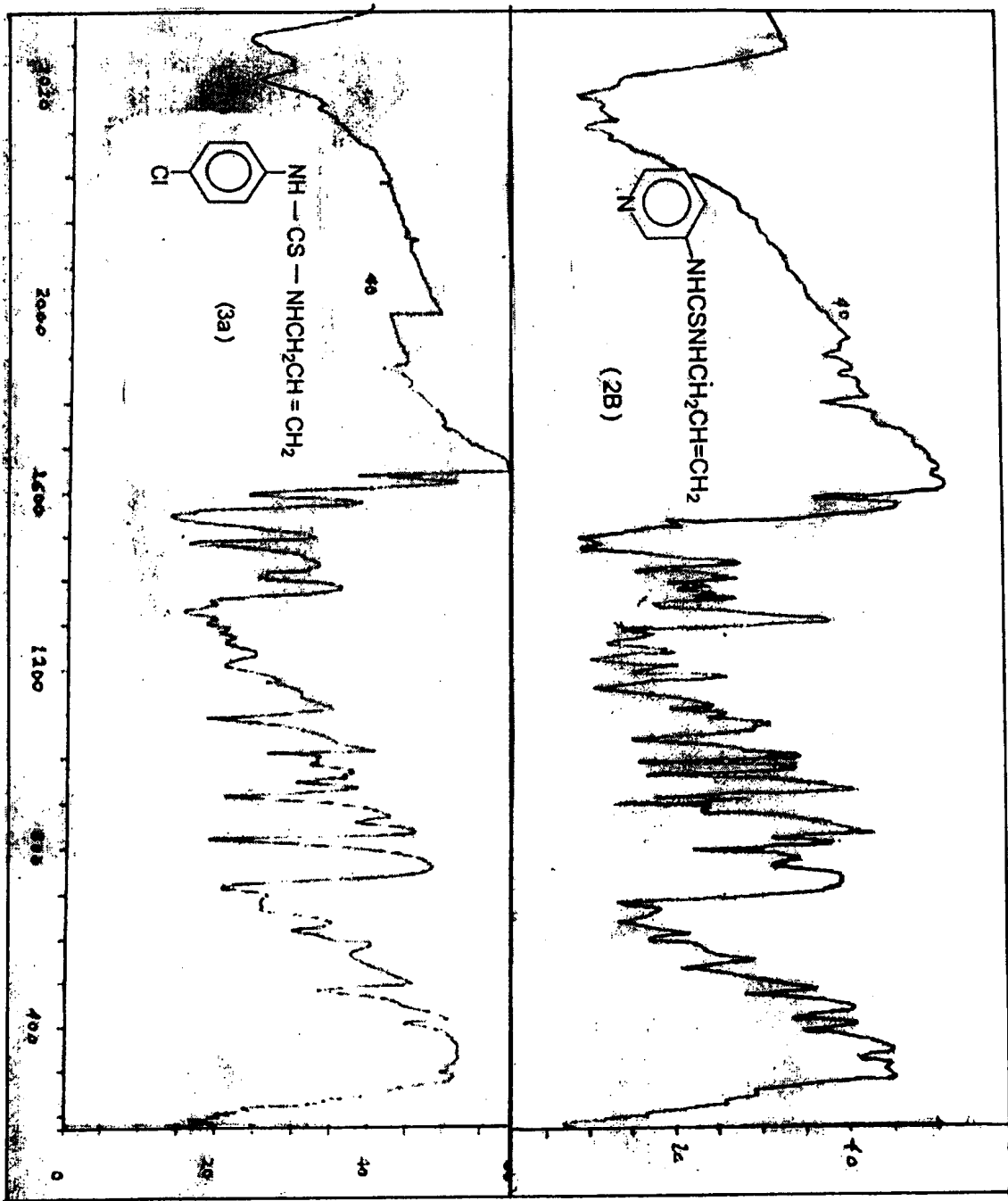
Cpd. No.	Mol. weight	Ethanol				Chloroform			
		Conc. Mol./l	A	λ_{max} (nm)	ϵ $M^{-1}CM^{-1}$	Conc. Mol./l	A	λ_{max} (nm)	ϵ $M^{-1}CM^{-1}$
1a	226.77	6.87×10^{-5}	1.20	245	17467	7.88×10^{-5}	1.055	270	13381.5
			0.711	270(Sh)	10349.3		1.60	272	14679
2a	226.77	4.93×10^{-5}	0.609	272	12330	1.09×10^{-4}	1.60	272	14679
			0.787	246	15934				
3a	226.77	4.23×10^{-5}	1.23	209	24904	1.084×10^{-4}	1.725	272	15913
			0.62	272	14645				
1b	193.3	4.76×10^{-5}	0.80	245	18897	3.911×10^{-5}	0.712	292	18205
			0.864	293	18153			0.675	272
2b	193.3	3.72×10^{-5}	0.839	267	17628	1.1857×10^{-4}	1.437	270	12119
			0.600	258(Sh)	12837			0.615	248
3b	257.32	2.098×10^{-5}	0.736	245	15464	---	لا يترتب	لا يترتب	---
			0.455	270(Sh)	12215			1.470	255
4b	229.3	3.66×10^{-5}	0.756	246	20296	---	لا يترتب	لا يترتب	---
			0.595	265	28353			0.684	275
4b	229.3	3.66×10^{-5}	0.61	205	29068	3.645×10^{-5}	0.684	275	18765
			0.794	276	21674				

الجدول (٤) قيم حزم أطراف الأشعة تحت الحمراء لمشتقات الثايوريا N – N ثنائية التعويض

Cpd. No.	-NH-band(cm^{-1})	C=Oband (cm^{-1})	C=S band (cm^{-1})	C-N (cm^{-1})	$\bar{\text{C}}-\text{N}-\text{C}(\text{cm}^{-1})$ H
1a	3288 3181	----	1195(s)	1240(m)	1528(m)
2a	3178 (b)	----	1189 (s)	1230	1528
3a	3239 (b)	----	1174 (m)	1250	1500
1b	3226 (b)	----	1196 (s)	1244	1482
2b	3141 (b)	----	1194 (m)	1232	1471
3b	3328 3167	1656(s)	1188 (s)	1241	1510
4b	3146 (b)	----	1200 (s)	1250	1520



الشكل (1) اطيفاف الاشعة فوق البنفسجية للمركبات (3a,2b,1b) في مذيب الايثانول باستخدام خلية كوارتز سمك 1 سم



الشكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء 3a,2b للمركبين على قرص بروميد البوتاسيوم.

References :

- 1- A. I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", 3rd. Ed. London, Page 422, 442-443 (1956)
- 2- D. C. Schroeder , Chem. Rev. , 55 , 182 , 183 , 185 and 186 (1955).
- 3- B. G. Saha , R.P. Shatragan & K. Banerji , J. Indian Chem. Soc. Lix , 927 (1982).
- 4- G. Y. Sarkis, & Essam D. Faisal, J. Heterocyclic Chem., 22, 137, (1985).
- 5- T. K. Ha and C. Puebla , Chem. Phys. , 47 , 181 (1994).
- 6- A. K. Kosser & V. Alanasov , Acta. Cryst., C54, 441-442 (1998).
- 7- A. K. Kosser & V. Alanasov , Acta. Cryst., C55, 220-222 (1999).
- 8- T. Sechadri , G. Henkel , A. Hoischen , K. Hitrop and H. S. Kitzerow
Yahoo Search results (thiourea derivatives) archive / 2005 / pdf / plo.
- 9- T. Josephrajan , V. T. Ramakrishnan , G. Kathiravan and J. Muthumar ,
<http://www.arkat-usa.org>. lark / journal / 2005 / I 11- Swaminathan / 1220/ 55-1220
L. asp. Page (1-11).
- 10- A. S. Galabov, B. S. Galabov and N. A. Neykova , J. Med. Chem , 23 , 1048 (1980).
- 11- K. M. Thakar , D. J. Paghdar, et. al., J. Serb. Chem. Soc., 70(6), 807-815 (2005).
- 12- J. G. Horsfall Rich, Contrib. Boyce Thomson Inst, 16, 313 (1951); C. A. 93, 149953r (1980).
- 13- A. Chatterjee , B. Das , N. Adityachauduru , and S. D. Kirtaniya , Indian J. Chem. , 19 , 163 (1980).
- 14- B. N. Sirgh , R. P. Rao and A. P. Rao , J. Chem. Eng. Data , 23 , 98 (1978).
- 15- H. J. Haas and A. See linger, Ber. , 96 , 2427 (1963).
- 16- J. Josef, Czech. CS , 3 (1985) C. A. , 110, 7876P (1989).
- 17- A. D. Mehadjiev , G. IV. Vassilev and V. A. Sherchenko , Russian Journal of Genetics , Vol. 39, No. 7, Page 773-783 (2003).
- 18- Hyeung-geun Park, et. al., Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 14, 782-91 (2004).
- 19- G. A. Kilcigil, N. Altanalar, Turrk. J. Chem., 30, 223-228 (2006).
- 20- U. Bierbach, T. W. Hanbley and N. Farrell Inorg. Chem 37(4), Page 708-716 (1998).
- 21- Ya. E. Filinchuk , U. U. Oliinik, T. Glovyak, and M. G. Myskiu, Russian Journal of Coordination Chemistry, Vo. 27, No. 2 Page 126- 134 (2001).
- 22- R. M. Silverstien, C. G. Bassler & T. C. Morrill, "Spectroscopic identification of organic compounds", John WILEY & Sons, New York (1974).
- 23- S. R. Salman , G. Y. Sarkis, Essam D. Faisal, Iraqi J. Sci., 32(1), 51-55 (1991).