جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير وتشخيص عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة وإستخدامها كليكاندات في تحضير بعض معقدات الكوبلت (II) والبلاتين (IV)

عمرة زهير حسين حمد المشهداني

اطروحة دكتوراه

الكيمياء

بإشراف

الأستاذ المساعد	الأستاذ المساعد
الدكتور ياسر شكيب محمد	الدكتورة آمال يونس رضا

1446 هـ

2024 م

الخلاصة

تم في هذه الاطروحة تحضير عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة الخماسية مثل الثايازول والتترازول والثايازولدين و الإيميدازولدين والاكسازول والترايازول والإيميدازول والسداسية مثل الكوينكسالين والسباعية الحلقة مثل الأوكسازبين من مواد أولية مختلفة ، كما تم تحضير العديد من المُعقدات باستخدام المركبات الحلقية غير المتجانسة المحُضرة كليكندات بنسبة(1:2) (ليكاند:فلز).

مسارات الجزء العضوي :

المسار الأول : تضمن هذا المسار تحضير معوضات 2- امينو ثايازول (A1-5) من تفاعل الثايوريا مع الاسيتوفينون ومعوضاته ، كما تم تحضير مركبات قواعد شف (A6-13) من تفاعل مركبات 2- امينو ثايازول مع البنزالديهايد ومعوضاته ، كما تم تحضير معوضات التترازول (A14-21) من مفاعلة مركبات قواعد شف مع ازيد الصوديوم ، وتم أيضاً تحضير مركبات الأوكسازبين (A22-25) من مفاعلة مركبات قواعد شف مع أنهدريد الماليك في وسط البنزين الجاف ، كما حُضَّرت معوضات الثايازولدين -4- أون (A26-30) من تفاعل مركبات قواعد شف مع حامض الثايوكلايكوليك بوجود كلوريد الخارصين اللامائي ، كما حُضَّرت مركبات إيميدازولدين -4- أون (A31-35) من تفاعل مركبات قواعد شف مع الكلايسين في وسط رباعي هيدرو فيوران .

المسار الثاني : في هذا المسار تضمن تحضير معوضات 4-فنيل 2- امينو أوكسازول من تفاعل اليوريا مع الاسيتوفينون وبعض معوضاتهِ (A36- 40) كما تم تحضير 4- فيوران 2- امينو أوكسازول من تفاعل اليوريا مع 2- اسيتايل فيوران (A41) .

المسار الثالث : تضمن هذا المسار تحضير العديد من المركبات الحلقية غير المتجانسة باستخدام مركب السكرين كنواة لها ، وتم تحويل السكرين إلى استر بمفاعلته مع ايثايل برومو اسيتيت (A42) ، ثم مفاعلة الاستر مع الفنيل هيدرازين (A43) والهيدرازين(A44) لتحضير مركبات الهيدرازيد ، تلى ذلك تحضير معوض الثايوسيمكاربازايد (A45) من تفاعل المركب (A44) مع ثايوسيانات الامونيوم ، كما حُضَّر مركب 4,2,1-ترايازول 3- ثايول (A46)من تفاعل مركب (A45) مع محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم ، كما حُضَّر المركب (A47) 3- امينو- 4,2,1-ترايازول من مفاعلة المركب (A45) مع حامض الكبريتيك

المركز ، كما حُضِّر في هذا المسار مركب 4,3,1–أوكساديازول 2– ثايول(A48) من تفاعل مركب (A45) مع ثنائي كبريتيد الكاربون ، وحُضِّر أيضاً مركب (A49) 4,2,1–أوكساديازول 2– فنيل من مفاعلة مركب (A44) مع حامض البنزويك وأوكسي كلوريد الفسفور ، وحضر المركب (A50) مشتق الحامض الكاربوكسيلي من تفاعل مركب الاستر (A42) مع مزيج من حامض الخليك وحامض الهيدروكلوريك ، تلى ذلك تحضير مركب بنزوايميدازول (A51) من تفاعل المركب الأخيرمع الأوثو فنيل ثنائي الامين ، وأخيراً حُضِّر مشتق السيميكاربازايد (A52) من تفاعل مركب الهيدرازيد (A44) مع كلوريد الحامض الكاربوكسيلي .

المسار الرابع : في هذا المسار تم تحضير معوضات 3– فينيل كويناكسالين–2–أمين (A53-54) من تفاعل مركب 2,1 فنيلين ثنائي الامين مع البنزالديهايد ومعوضاته ، تلى ذلك مفاعلة هذه المركبات مع مالونات ثنائي الاثيل لتحضير مركبات الاستر (A55-56) ، كما تم تحضير معوضات الهيدرازيد (A57-58) من تفاعل مركبات (A55-56) مع الهيدرزاين المائي.

مسار الجزء اللاعضوي :

كما تم تحضير المعقدات (A59-95) من التفاعل المباشر بين الملح الفلزي ($CoCl_2.6H_2O$ أو $PtCl_4$) مع معظم الليكندات العضوية المحُضرة من المسارات أعلاه وبنسبة (1:2) (ليكاند:فلز) ، إذ تمت دراسة المُعقدات وتشخيصها باستخدام عدد من الطرائق الفيزيائية مثل درجات الانصهار والتوصيلية المولارية والقياسات المغناطيسية والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) وقياس نسبة الفلز، وأطياف الأشعة تحت الحمراء والأطياف الألكترونية والتحليل الحراري الوزني .

إذ دلت نتائج قياسات التوصيلية المولارية لمُعقدات الكوبلت (II) على أنها غير الكتروليتية أي إنها مُعقدات متعادلة ، ومُعقدات البلاتين (IV) على أنها الكتروليتية بنسبة (1:2)، وأتضح من هذه الدراسات أن الشكل الهندسي لجميع المُعقدات ثماني السطوح الأكثر احتمالاً ، وأيضاً تم قياس فعالية بعض الليكندات والمُعقدات المحُضرة ضد بكتريا *Staphylococcus aureus , Eschershia Coli ,Klebsiella pneumonia ,Salmonella typhi* وتبين أن بعض من هذه الليكندات والمُعقدات لها فعالية عالية .

Abstract

In this thesis, various five- to seven-membered heterocyclic ring compounds were synthesized from different starting materials. These include thiazole, tetrazole, thiazolidine, imidazolidine, oxazole, triazole, imidazole, quinoxaline, and oxazepine. Additionally, several complexes were prepared using the synthesized heterocyclic compounds in a (1:2) ligand-to-metal ratio, exploring the pathways of the organic components.

In the first route, 2-aminothiazole derivatives (A1-5) were synthesized from the reaction of thiourea with acetophenone and its derivatives. Schiff base compounds (A6-13) were then produced by reacting the 2-aminothiazole derivatives with benzaldehyde and its derivatives. These Schiff bases served as central compounds for synthesizing four types of molecules. Firstly, tetrazoles (A14-21) were formed through a reaction with sodium azide. Secondly, oxazepines (A22-25) were generated by reacting with maleic anhydride. Thirdly, thiazolidine-4-ones (A26-30) were synthesized using thioglycolic acid in the presence of anhydrous zinc chloride. Lastly, imidazolidine-4-ones (A31-35) were prepared by reacting with glycine in a tetrahydrofuran medium.

In second route, preparation of 4-phenyl-2-aminooxazole substitutes from the reaction of urea with substitutes acetophenone (A36-40). 4-furan-2-aminooxazole was also prepared from the reaction of urea with 2-acetylfuran (A41).

In the third route, preparation of many heterocyclic compounds using saccharin as a starting material. The saccharin was converted into an ester by reacting with ethyl bromoacetate (A42), then, the ester was converted to hydrazides by reacting with phenylhydrazine (A43) and hydrazine hydrate (A44). (A44) was treated with ammonium thiocyanate

to give thiosimcarbazide(A45). 1,2,4-triazole-3-thiol (A46) was prepared from the reaction of (A45) with an aqueous solution of sodium hydroxide. Then, 1,2,4-triazole-3-amine(A47) prepared from the reaction of (A45) with concentrated sulfuric acid. In addition, 1,2,4-oxadiazole 2-thiol (A48) also prepared from the reaction of (A45) with Carbon disulfide. At this point, 2-phenyl 1,2,4-oxadiazole (A49) prepared from reacting hydrazide (A44) with benzoic acid and phosphorus oxychloride. (A50) Carboxylic acid derivative was prepared from reacting ester (A42) with a mixture of acetic acid. And hydrochloric acid. the benzoimidazole (A51) prepared from the reaction of (A50) with orthophenyldiamine. Finally, Semicarbazide derivative (A52) was prepared from the reaction of the hydrazide (A44) With carboxylic acid chloride.

Finally, 3-phenylquinoxalen-2-amine substitutes (A53-54) were prepared from the reaction of the 1,2-phenylenediamine with substituted benzaldehyde. Then, the final compounds treated with diethyl malonate to prepare ester compounds (A55-56). (A57-58) Hydrazide substitutions were also prepared by reacting (A55-56) in the aqueous hydrazine.

The complexes (A59-95) were also prepared from the direct reaction between the metal salt $CoCl_2.6H_2O$) or ($PtCl_4$) with most of the organic ligands prepared from the above methods in a ratio of (2:1) (ligand: metal). The complexes were studied and diagnosed using a number of Physical methods such as melting points, molar conductivity, magnetic measurements, precise element analysis (C.H.N.S.), metal percentage measurement, infrared spectra, electronic spectra, and thermogravimetric analysis. The results of molar conductivity measurements for cobalt (II) complexes indicated that they are non-electrolytic, meaning that they are neutral complexes, and for platinum (IV) complexes that they are electrolytic in a ratio of (1:2), and it became

clear from these studies that the geometric shape of all complexes is octahedral as the most likely, and also The effectiveness of some of the prepared ligands and complexes against *Staphylococcus aureus, Eschershia Coli, Klebsiella pneumonia,* and *Salmonella typhi* bacteria was measured, and it was found that some of these ligands and complexes were highly effective.

University of Mosul

College of Education

For pure Science

Preparation and characterization of a number of heterocyclic compounds and their use as ligands in the preparation of some cobalt (II) and platinum (IV) complexes

Amra Zuhair Hussein Hamad Al-Mashhadani

Ph.D. Thesis

Chemistry

Supervised by

Assist. Prof. **Assist. Prof.**

Dr. Yasser Shakib Muhammad **Dr. Amaal Younis Reda**

2024 A.D **1446 A.H**