

DOI: <http://dx.doi.org/10.28936/jmracpc12.2.2020.6>

تحضير ودراسة معقدات N-(3,4,5-ثلاثي ميثوكسي فنييل)-N-بنزويل ثايويوريا مع عدد من العناصر الانتقالية وأهميتها الصناعية والطبية

أمير حسين حسن

أستاذ مساعد دكتور، قسم العلوم، كلية التربية الأساسية، الجامعة المستنصرية، بغداد، العراق ammer.hassn@yahoo.com

الاستلام 2019 / 11 / 20، القبول 2019 / 12 / 29، النشر 2020 / 12 / 30



BY

هذا العمل تحت سياسية ترخيص من نوع <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0> CCBY 4.0

الخلاصة

اجري هذا البحث بتحضر عضيدة N-(3,4,5-ثلاثي ميثوكسي فنييل)-N-بنزويل ثايويوريا 3,4,5-Trimethony Chlorides عناصر Fe (III) و Mn (II) و Cr (III) و Cu (I) و Ni (II)، إذ تم تشخيص المعقدات المحضرة ودراستها من خلال التحليل الدقيق للعناصر (C. H. N) وقياس نسبة الغاز في المعقد بواسطة الامتصاص الذري وكذلك تعيين نسبة الكلور وزنياً فضلاً عن تشخيص العضيدة والمعقدات المحضرة باستخدام اطياف الأشعة تحت الحمراء (I.R) والأشعة فوق البنفسجية (U.V) وتعيين درجات الاتصهار والتوصيلية الكهربية المولارية وحساب نسبة الفلز الى العضيدة بطريقة النسب المولية (Molar ratio) وكذلك دراسة تأثير تغيير الاس الهيدروجيني (pH) على استقرارية المعقدات، وأخيراً اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات قيد الدراسة حيث تبين أن الصيغة التركيبية للمعقدين Fe(III), Cr (III) هي ML_2X_3 وللمعقدين Ni(II), Mn (II) هي ML_2X_2 وللمعقدين Cu (II), Co(II) هي MLX_2 .

الكلمات المفتاحية: معقدات فلزية، عضيدة، بنزويل ثايويوريا.

DOI: <http://dx.doi.org/10.28936/jmracpc12.2.2020.6>

SYNTHESIS AND STUDY OF THE COMPLEXES OF: N-(3,4,5-TRIMETHOXY PHENYL)-N-BENZOYL THIOUREA (TMPBT) WITH A NUMBER OF TRANSITION METALS AND THEIR INDUSTRIAL AND MEDICAL IMPORTANCE

Ameer Hussein Hasan

Assistant Prof. PhD. College of Basic Education, Mustansiriyah University, Baghdad, Iraq ammer.hassn@yahoo.com

Received 20/ 11/ 2019, Accepted 29/ 12/ 2019, Published 30/ 12/ 2020

This work is licensed under a CC BY 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

ABSTRACT

This paper performance for preparation and identification of six new complexes of a number of transition metals Cr (III), Mn (II), Fe (I), Co (II), Ni (II), Cu (II) with: N - (3,4,5-Trimethoxy phenyl)-N - benzoyl Thiourea (TMPBT) as a bidentet ligand. The prepared complexes have been characterized, identified on the basis of elemental analysis (C.H.N), atomic absorption, molar conductivity, molar-ratio, pH effect study, I. Rand UV spectra studies. The complexes have the structural formula ML_2X_3 for Cr (III), Fe (III), and ML_2X_2 for Mn (II), Ni (II), and MLX_2 for Co (II), Cu (II).

Keywords: Metal Complexes, Ligand, Benzoyl thiourea



المقدمة Introduction

عرفت الثايويوريا ومشتقاتها بقدرتها على تكوين معقدات متعادلة ومستقرة مع العديد من العناصر الانتقالية (Peter et al., 2011) وقد درست معقدات الثايويوريا ومشتقاتها في بداية القرن العشرين (Khalifa et al., 2013) ونالت دراسة هذه المعقدات في الفترة الأخيرة اهتماماً واسعاً بسبب إمكانية استخدامها في العديد من المجالات، حيث وجد أن جزيئة الثايويوريا لها القدرة على تكوين اواصر تناسقية مع ايونات العناصر الفلزية من خلال ذرتي النتروجين وذرة الكبريت مع ملاحظة أن للايون الفلزي تأثير في تحديد الذرة المانحة للالكترونات (Jadho et al., 2013) ومن جانب آخر فقد درست معقدات الثايويوريا التي تحوي مجموعة كاربونيل (C=O) او بيريدابل او بنزويل باهتمام لأنها تحوي مجموعتي (C=S, C=O) فضلا عن ذرتي النتروجين والتي لها القدرة على التناسق مع الأيون الفلزي وتكوين عدد كبير من المعقدات (Yesilkaynak et al., 2015؛ Ikkokoh et al., 2012؛ Panicker et al., 2010)، وجد ان معقدات الثايويوريا ومشتقاتها مع العناصر الانتقالية لها أشكال هندسية مختلفة، فمنها رباعي السطوح (Tetrahedral) أو ثماني السطوح (Octahedral) أو رباعي الهرم المثلثي (Trigonal) مع درجات مختلفة من التشوه (Narayana et al., 1997) وقد نالت هذه المعقدات في الفترة الأخيرة اهتماماً واسعاً بسبب كثرة وتنوع استخداماتها، فهي تستخدم في فصل الأيونات الفلزية عن بعضها (Bourne et al., 1993) وككواشف انتقائية وخصوصاً في تعيين الفلزات في المواد المتداخلة (Asar et al., 2010؛ Abdullah et al., 2010؛ Dondas et al., 2006؛ Arslan et al., 2006) وكمضادات للبكتيريا والفطريات (Saeed et al., 2006؛ Verhof et al., 2000) وكمضادات حشرية والمalaria وكمضاد حيوي ومعالجة الأورام الخبيثة (Saeed et al., 2006؛ Hamdy et al., 2010؛ al., 2007) كما استخدمت معقدات الثايويوريا ومشتقاتها في الصناعة وفي التنقية الكهربائية وتحضير بوليمرات مقاومة للحرارة (Saeed et al., 2011) وكمثبطات للتآكل وكمواد مساعدة (Karthikeyan et al., 2012) ومضادات للأكسدة (Abdulfattah et al., 2014) ومنظمات لنمو النباتات (Hakan et al., 2009).

المواد وطرائق العمل MATERIALS AND METHODS

استخدمت كلوريدات العناصر الأتية والمجهزة من شركة (BDH):

6H₂O, CuCl₂.2H₂O, CrCl₃.6H₂O, MnCl₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O, CoCl₂, NiCl₂.6H₂O
الأتية والمجهزة من شركة (Fluka):

كلوريد البنزويل (Benzoyl chloride)، ثايوسيانات الأمونيوم (Ammonium thiocyanate)، البنزين (Benzene)، الكحول البيوتيلي (Butanol)، ثلاثي ميثوكسي انيلين (3, 4, 5-Trimethoxy aniline)، خلات الاثيل (Ethyl acetate)، الكحول الإيثيلي (Ethanol).

تحضير ايزوثايوسيانات البنزويل Benzoyl Isothiocyanate

تم تحضير هذا المركب حسب طريقة التي ذكرها Ambelang & Johnson (1939) وذلك بإضافة 45 غم من ثايوسيانات البوتاسيوم المجفف بصورة جيدة إلى 100 مللتر من البنزين الجاف الذي يحوي كلوريد البنزويل 56 . 5 غم ثم يسخن المزيج لمدة 6 ساعات وبدرجة حرارة 110-120 م ولحين اختفاء رائحة كلوريد البنزويل المميزة، ثم يفصل الناتج بالترشيح ويقطر البنزين تحت ضغط منخفض ويؤخذ الناتج المتبقي الذي يمثل ايزوثايوسيانات لبنزويل والذي يغلي بدرجة حرارة 133-135 م اذ كانت نسبة المنتج 60%.

تحضير (5، 4، 3- ثلاثي ميثوكسي فنيل)-N-بنزويل ثايويوريا

(Trimethoxy phenyl)-N-Benzoyl Thiourea (TMPET 3,4,5)

تم تحضير هذا المركب (او العضية) حسب ما ورد في الأدبيات (Sarkis et al., 1985) من تفاعل ايزوثايو سياناتالبنزويل 3,4,5- ثلاثي ميثوكسي انيلين وتم تشخيصه وتحديد تركيبه ومن ثم مفاعله مع ستة عناصر انتقالية.
تحضير معقدات العضية (TMPET):

حضرت معقدات هذه العضية من خلال مفاعلتها مع كلوريدات العناصر الاتية: Ni (II), Cu (II), Cr (III), Mn (II), Fe (III) حيث يذاب 1 غم 0.0029 مول من العضية في 30 مللتر من الكحول البيوتيلي مع التسخين والتحرك المستمر، وعند اكتمال الذوبان تتم إضافة محلول كلوريد الفلز في نفس المذيب وبكمية مكافئة إلى مولات العضية 0.0029 مول بالنسبة للعنصرين (Co (II) و Cu (II) و 0.0014 مول بالنسبة للعناصر Cr (III), Mn (II), Fe(III) Ni (II) ومن ثم تسخين المزيج باستخدام مكثف عاكس (Reflux) لفترة زمنية حيث يتكون الراسب والذي يرشح ويغسل وتعاد بلورته من مذيب مناسب، ويوضح (الجدول، 1) بعض الصفات الفيزيائية للمعقدات.



جدول (1): ظروف تحضير معقدات (TMPBT) وبعض خواصها الفيزيائية.

No. of Comp.	Complexes	Yield (%)	Color	Time of Reflux (h)	M . P (°C)	Solvent of Recry
1	[Cr(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	78	Gray	3	244-246	Ethyl acetate
2	[Mn(TMPBT) ₂ Cl ₂]	67	Brown	2	228-230	Ethyl acetate
3	[Fe(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	48	Red-brown	1.5	234-236	Ethyl acetate
4	[Co(TMPBT)Cl ₂]	55	Blue	1	275-277	Ethyl acetate
5	[Ni(TMPBT) ₂ Cl ₂]	61	Deep-green	2	263-265	Ethyl acetate
6	[Cu(TMPBT)Cl ₂]	42	Green	2.5	280-282	Ethyl acetate
7						Ethyl acetate

لقد درست المعقدات المحضرة وتم تشخيصها بإجراء عدد من القياسات الفيزيائية والتي شملت:

1. تعيين درجات انصهار المعقدات باستخدام الجهاز الحراري الكهربائي.
2. التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N).
3. تعيين نسبة الكلور المئوية في المعقدات بطريقة (Gravimetrically).
4. تعيين نسبة الغاز في المعقدات باستخدام تقنية الامتصاص الذري (Atomic Absorption).
5. قياس أطيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية (IR, UV-Visible) للعضيدة، والمعقدات باستخدام جهاز SP3-100 Spectrophotometer, Hitachi U 2000 6.
6. قياس التوصيلية الكهربائية المولارية (Molar Conductivity).
7. حساب نسبة الغاز إلى العضيدة بطريقة النسب المولية (Molar Ratio).
8. دراسة تأثير التغير في الـ pH على استقرار المعقدات باستخدام جهاز (ORION model 720) (S.A).
9. تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات قيد الدراسة.

النتائج والمناقشة RESULTS AND DISCUSSION

أطيف الأشعة تحت الحمراء IR Spectra

عند مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للعضيدة مع أطيف المعقدات المحضرة وجدنا تغيرات قد حصلت في مواقع حزم امتصاص بعض المجاميع الفعالة وكما موضحة في (الجدول، 2) (الشكل، 1 و 2) وكما يأتي:

اهتزاز مط المجموعة (N-H):

ظهرت حزم امتصاص اهتزاز مط مجموعة (N-H) و (N-H) عند تردد 3171 سم⁻¹ متوسطة الشدة والثانية عند (2875 سم⁻¹) ضعيفة الشدة في العضيدة الحرة على التوالي، ولم يحدث تغير ملحوظ في موقعي امتصاص هاتين الحزمتين للمعقدات المحضرة مما يعني عدم اشتراك ذرتي النتروجين في التناسق مع الأيون الفلزي وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات حول هذا الموضوع (West et al., 1988).

اهتزاز مط مجموعة الكاربونيل (C=O):

ظهرت حزمة امتصاص مط هذه المجموعة عند 1650 سم⁻¹ في العضيدة الحرة، أما في المعقدات فقد أزيح امتصاص هذه المجموعة نحو تردد أوطأ بمقدار 20 - 35 سم⁻¹ ونقصان في شدة الامتصاص وانقسامات في بعض الحالات التي تظهر على اشتراك هذه المجموعة في التناسق مع الأيون الفلزي وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات حول هذا الموضوع (Abdufattah et al., 2014).

اهتزاز مط المجموعة (NH-CO):

ظهرت حزمة امتصاص مط هذه المجموعة عند 1500 سم⁻¹ بشكل حزمة قوية في العضيدة الحرة، في حين انخفضت قيمة وشدة امتصاص هذه المجموعة في أطيف المعقدات بمقدار تراوح بين 10-20 سم وهذا يدعم حدوث التناسق من خلال ذرة الأوكسجين (Jadhao et al., 2012).

اهتزاز مط المجموعة (C=5):

ظهرت حزمة امتصاص مط هذه المجموعة في العضيدة الحرة عند 1124 سم⁻¹ بشكل حزمة قوية، أما في المعقدات فقد ظهر انخفاض واضح في قيمة وشدة الامتصاص تراوح بين 12-24 سم⁻¹ مما يدل على اشتراك هذه المجموعة في التناسق مع الأيون الفلزي وهذا ما يحدث مع ما ورد في الأدبيات (Mostafa et al., 1983).

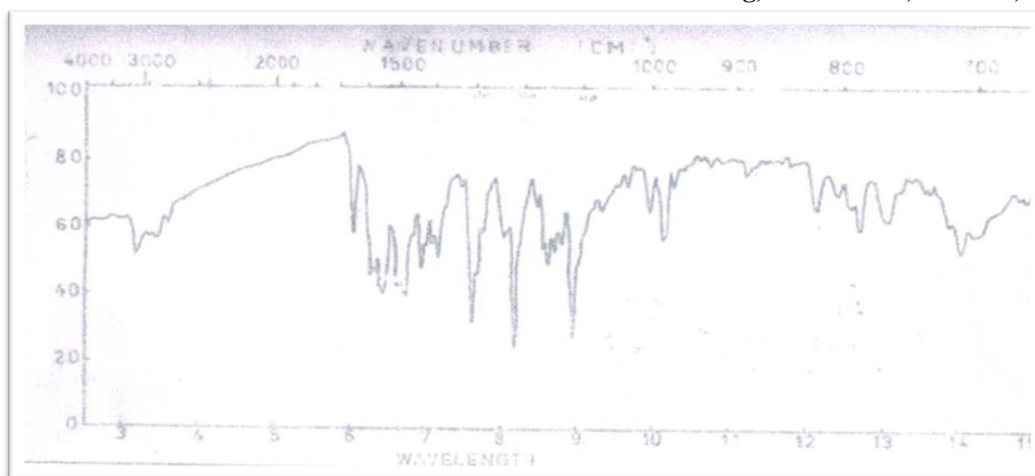
اهتزاز مط المجاميع (M-C1، M-5، M-O):

ظهرت حزمة امتصاص ضعيفة جداً في أطيف المعقدات، حيث ظهرت حزمة M-0 عند 440-430 سم⁻¹ و M-5 عند 350-340 سم⁻¹ و M-C1 عند 320-310 سم⁻¹ وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات (Patel et al., 2009).

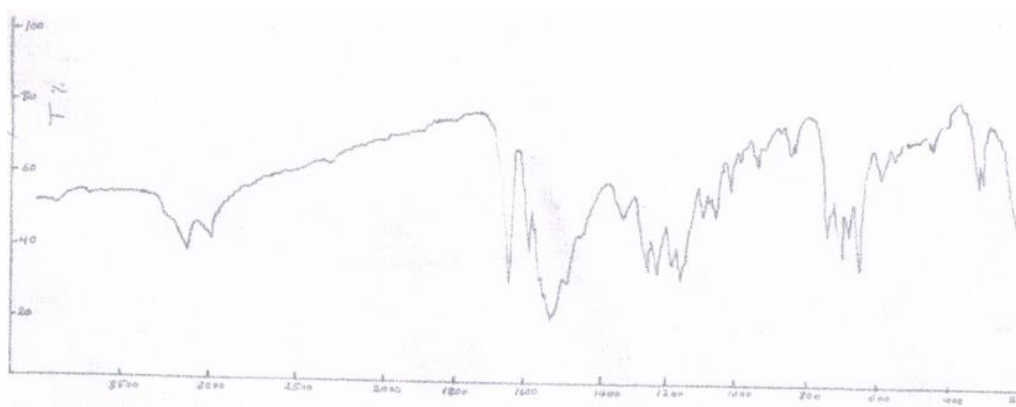
جدول (2): أطيف الأشعة تحت الحمراء للعضيدة (TMPBT) ومعداتها.

NO.	Comp .	$\sqrt{N-H}$	$C=O\sqrt{Amide I}$	$\sqrt{C=C}$	$\sqrt{NH-CO}$ Amide II	$\sqrt{N-CS}$	$\sqrt{C=S}$ \sqrt{NCN}	$\sqrt{C=S}$	M-O $\sqrt{}$	M-S $\sqrt{}$	$\sqrt{M-Cl}$
Lig.	TMPBT	3174 m 2875w	1650m	1560m	1500 s.b	1320 s	1200 s	1124 s	-----	-----	-----
1	[Cr(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	3150m	1620s	1558m	1480m.b	1310m	1180m	1100m	435w	350w	305w
2	[Mn(TMPBT) ₂ Cl ₂]	3165m	1625 s	1560w	1485 s.b	1305m	1185m	1105m	440w	355w	310 w
3	[Fe(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	3155m	1630 s	1555w	1482 s.b	1308w	1170m	1108m	438w	360w	300 w
4	[Co(TMPBT) Cl ₂]	3160m	1615s	1560m	1485m.b	1308m	1185w	1110m	433w	345w	306 w
5	[Ni(TMPBT) ₂ Cl ₂]	3145m	1628 s	1562w	1490m.b	1305w	1175w	1112m	435w	340w	304 w
6	[Cu(TMPBT) Cl ₂]	3140m	1622 s	1560m	1483 s.b	1310m	1180m	1106m	440w	352w	300 w

S: strong, m: medium, w: weak, b: broad.



شكل (1): طيف الأشعة تحت الحمراء للعضيدة (TMPBT)

شكل (2): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن [Mn(TMPBT)₂Cl₂]

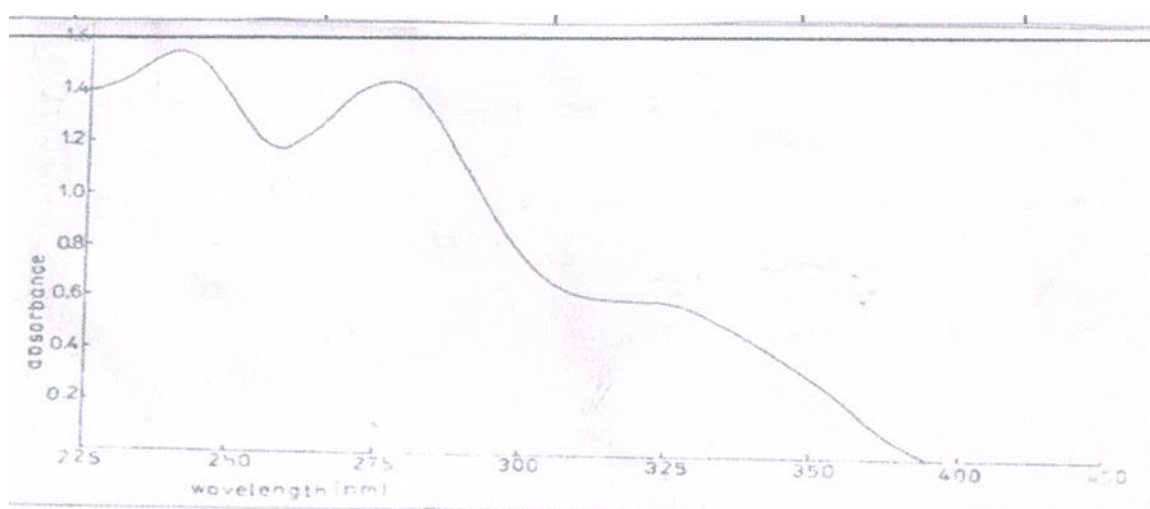
أطيف الأشعة فوق البنفسجية Ultra-Violet Spectra

يوضح (الجدول، 3) و(الشكل، 3) وجود ثلاثة حزم امتصاص في العضيدة الحرة، الأولى عند 241 نانومتر وتعزى إلى انتقال ($n \rightarrow \pi^*$) لمجموعة الكربونيل والثانية عند 277 نانومتر وتعزى إلى نفس الانتقال السابق لمجموعة

الثايوكاربونيل والثالثة عند 328 نانومتر وهي تمثل الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) لمجموعة البنزين، وعند مقارنة هذه الحزم مع تلك التي تعود للمعقدات وجدنا ازاحة الامتصاص نحو طول موجي اطول وزيادة في الشدة الامتصاص فضلا عن ظهور حزم جديدة في اطياف المعقدات عند 510-560 نانومتر وهي تمثل انتقال الشحنة والاخرى عند 420-450 نانومتر وهي تمثل الانتقال (d-d Transfer-) وهذا يؤكد حدوث التناسق بين العضيدة والايون الفلزي مما يتفق مع ما ورد في الادبيات (Ikokoh et al., 2015).

جدول (3): قياسات الأشعة فوق البنفسجية للعضيدة (TMPBT).

NO.	Comp.	Max.nm. λ	ϵ_{max}	Max.nm λ	ϵ_{max}	Max.nm λ	ϵ_{max}
Lig.	TMPB	240	19952	275	18197	330	7244
1	[Cr(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	250	23200	288	21230	345	9120
2	[Mn(TMPBT) ₂ Cl ₂]	248	23816	290	22211	340	8730
3	[Fe(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	252	25233	285	21985	348	8800
4	[Co(TMPBT) ₂ Cl ₂]	255	28012	283	24023	350	8935
5	[Ni(TMPBT) ₂ Cl ₂]	256	27885	286	32011	342	9260
6	[Cu(TMPBT) ₂ Cl ₂]	278	26361	285	20980	344	9315



شكل (3): طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية للعضيدة (TMPBT).

قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية Molar Conductivity

يوضح (الجدول، 4) نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية في الكحول الايثيلي 99% وبتراكيز 10⁻³ مولاري حيث أظهرت إن المعقدين (1,3) لهما القابلية في التوصيل الكهربائي مما يعني وجود ايونات الكلوريد غير المرتبطة بالايون الفلزي، أما بقية المعقدات (2,4,5,6) فإنها لم تظهر توصيلية كهربائية واضحة وهذا يدعم عدم وجود ايونات الكلوريد الحرة في المحلول، وهذه النتائج تتفق مع ماورد في الادبيات (Abdufattah et al., 2014)، وتم حساب نسبة الفلز الى العضيدة بطريقة النسب المولية، اذ يوضح (الجدول، 5) نتائج القياسات وتبين ان النسبة في المعقدين (6,4) هي كنسبة (1:1) اما في المعقدات (5,3,2,1) فقد كانت النسبة هي (2:1) وهذه النتائج تدعم الصيغ المقترحة للمعقدات.



جدول (4): التحليل الدقيق للعناصر للعضيدة الحرة ومعقداتها (المحسوبة %) والعملية والتوصيلية المولارية للمعقدات.

No.	Comp.	M (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Cl (%)	ΔM , ohm^{-1} $\text{Cm}^2 \text{mol}^{-1}$	Solvent
Lig	TMPBT	-----	(58.95) 58.68	(5.20) 5.45	(8.09) 7.87	-----	-----	Ethanol
1	[Cr(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	(6.11) 6.00	(47.97) 46.88	(4.23) 3.95	(6.58) 6.12	(12.52) 12.20	125.56	Ethanol
2	[Mn(TMPBT) ₂ Cl ₂]	(6.72) 6.20	(49.87) 49.00	(4.40) 4.10	(6.84) 6.25	(8.67) 8.25	9.82	Ethanol
3	[Fe (TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	(6.55) 6.05	(47.74) 48.03	(4.21) 4.45	(6.55) 6.12	(12.46) 11.22	105.35	Ethanol
4	[Co(TMPBT)Cl ₂]	(12.39) 12.56	(42.85) 41.93	(3.78) 3.25	(5.88) 5.25	(14.91) 15.11	8.65	Ethanol
5	[Ni(TMPBT) ₂ Cl ₂]	(7.14) 7.46	(49.65) 48.92	(4.38) 4.11	(6.81) 6.45	(8.64) 8.82	7.73	Ethanol
6	[Cu(TMPBT) CL ₂]	(13.21) 12.86	(42.45) 42.80	(3.74) 3.32	(5.82) 5.45	(14.77) 13.93	10.82	Ethanol

جدول (5): قياسات نسبة الفلز: العضيدة (L:M).

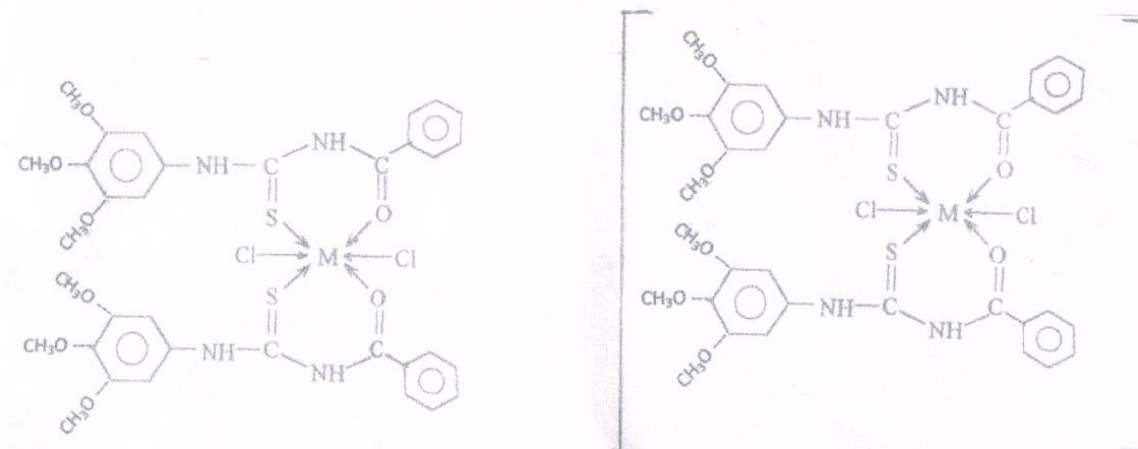
No.	Comp.	Molar Conc. X10 ⁻⁵ M	L:M Ratio
1	[Cr(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	0.5	2:1
2	[Mn(TMPBT) ₂ Cl ₂]	0.5	2:1
3	[Fe(TMPBT) ₂ Cl ₂]Cl	0.5	2:1
4	[Co(TMPBT)Cl ₂]	0.5	1:1
5	[Ni(TMPBT) ₂ Cl ₂]	0.5	2:1
6	[Cu(TMPBT)Cl ₂]	0.5	1:1

تأثير التغير في الاس الهيدروجيني pH-Effect study

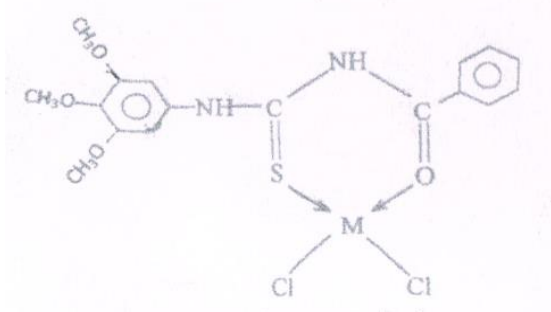
تم تحضير محاليل منظمة تراوحت قيمة الاس الهيدروجيني لها بين 2-9 وعند إضافتها إلى محاليل المعقدات وجد ان استقرارية المعقدات تقل في الأوساط الحامضية، حيث يزاح الطول الموجي نحو الأقل (Hypo Chromic Shift) وعند زيادة الاس الهيدروجيني للمحلول سوف يزاح الامتصاص نحو الطول الموجي الأطول وهذا يدعم زيادة الاستقرار في الأوساط القاعدية.

الصيغ المقترحة للمعقدات Structural formula

اعتمادا على المعطيات السابقة تم اقتراح صيغ تركيبية للمعقدات المحضرة حيث إن المعقدين (6، 4) يتخذان بنية المربع المستوي (Square planar) أما المعقدات (5، 3، 2، 1) فإنها تأخذ بنية ثماني السطوح (Octahedral)، وكما موضحة في (الشكل، 4 و5 و6).



شكل (4): الشكل الهندسي لمعقد Fe(III), Cr(III) شكل (5): الشكل الهندسي لمعقد Ni(II), Mn(II)



شكل (6): الشكل الهندسي لمعقد Co (II), Cu (II) مع العضيدة (TMPBT).

الاستنتاجات CONCLUSIONS

إمكانية استخدام هذه المعقدات كمضادات حيوية وعلى نطاق واسع وفي مكافحة الآفات الزراعية وبيانتقائية عالية، كما ان لهذه المعقدات فعالية واضحة تجاه بعض أنواع السرطانات مثل سرطان الغدة الدرقية، وتعتبر هذه المعقدات من المواد المثبطة للتآكل، ويمكن أن تستخدم في التنقية الكهربائية، كما تستخدم في تحضير بوليمرات مهمة وذات مواصفات مميزة ومقاومة للحرارة.

REFERENCES

- I. Abdulfattah, M. A., Zainb, I. & Ahmed, E. (2014). Synthesis and use of thiourea drivative for extraction of cadmium ion. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear Material and Metallurgical Engineering*, 8(2), 108-110.
- II. Abdullah, B. & Saleh, M. (2010). Synthesis, characterization and biological activity of N-phenyl-N-(2-phenolyl) thiourea (PPTH) and its metal complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pd(II), Pt(II) and Hg(II). *Oriental Journal of Chemistry*, 26(3), 673-773.
- III. Ambelang, J. C. and Johnson, T. B. (1939). Researches on Pyrimidines. CLX. The Catalytic Hydrogenation of 5-Benzyl- and 6-Benzyluracils. *Journal of the American Chemical Society*, 61(1), 74-77.
- IV. Arslan, H., Duran, N., Borekci, G., Ozer, C. K. & Akbay, C. (2009). Antimicrobial activity of some thiourea derivatives and their nickel and copper complexes. *Mollecules*, 14, 519-527.



- V. Avasar, G., Arslan, H., Haupt, H-J. and Kulcu, N. (2003). Crystal structure of cis-bis (N,N-dimethyl-N'-benzoylthioureato) palladium (II). *Turkish Journal of Chemistry*, 27, 281-286.
- VI. Bourne, S. & Koch, K. R. (1993). Dalton communications. Intramolecular hydrogen-bond controlled unidentate co-ordination of potentially chelating N-acyl-N'-alkylthioureas: crystal structure of cis-bis(N-benzoyl-N'-propylthiourea) dichloroplatinum(II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 13, 2071-2072.
- VII. Ali, D. H., NURAL, Y., Duran, N. and Kilner, C. (2006). Synthesis, crystal structure and antifungal/antibacterial activity of some novel highly functionalized benzoylaminocarbothioyl pyrrolidines. *Turkish Journal of Chemistry*, 30, 573-583.
- VIII. Hakan, A., Nizami, D., Gulay, B., Cemal, K. & Cevdet, A. (2009). Antimicrobial activity of some thiourea derivatives and their Nickel and Copper complexes. *Molecules*, 14, 519- 527.
- IX. Hamdy, M. & Mohamed, A. (2007). Novel benzoyl urea and thiourea derivatives with potential cytotoxic and antimicrobial activities. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 22, 57-64.
- X. Ikokoh, P. P. A., Onigbanjo, H. O., Adedirin, O., Akolade, J. O. & Fagbohun, A. (2015). Synthesis and antimicrobial activities of Copper (I), Silver (I) thiourea . *Open Journal of Research*, 2(2), 86- 91.
- XI. Jadhao, S. Z. & Rathod, M. S. (2012). Synthesis and structural investigation of copper ligand (thiourea derivative) complex. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(3), 1580-1583.
- XII. Kartthikeyan, A., Xianguo, H., Jeeva, P. A., Harikumar, S. & Narayanan, S. (2012). The inhibitive action of Toly-3,3-dimethyl thiourea on the corrosion of mild steel in brine water. *Journal of Surface Science and Technology*, 28, (3-4), 101-110.
- XIII. Khalifa, A. & Moktar, A. (2013). Synthesis, characterization, biological activity and use of thiourea derivative Cd (II) ion complexes. *International Journal of Science and Research*, 4, 350-352.
- XIV. Narayana, B. & Gajendragad, M. R. (1997). Synthesis and characterization of complexes of Co(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II) and Pd(II) with some N-phenyl-N¹-2-[4-phenyl-(substituted) thiazolyl]-thioureas. *Turkish Journal of Chemistry*, 21, 65-70.
- XV. Panicker, C. Y., Varghese, H. T., George, A. & Thomas, P. K. V. (2010). FT-IR-Raman and ab-initio studies of 1, 3-diphenylthiourea. *European Journal of Chemistry*, 1(3), 173-178.
- XVI. Patel, P. K. & Patel, P. D. (2009). Synthesis, antibacterial and antifungal activities of derivatives. *Journal of Chemistry*, 6(2), 475-480 .
- XVII. Peter, A. A. & Nonkululeko, H. (2011). Metal complexes of di isopropyl thiourea synthesis, characterization and antibacterial studies. *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 7186-7198.
- XVIII. Saeed, S., Rashid, N., Ali, M. & Hussain, R. (2010). Synthesis, characterization and antibacterial activity of nickel (II) and copper (II) complexes of N-(alkyl (aryl) carbamothioyl)-4-Nitrobenzamide. *European Journal of Chemistry*, 1(3), 200-205.
- XIX. Saeed, S., Rashid, N., Jones, P. & Hussain, R. (2011). Thermo mechanical studies of thermally stable metal containing epoxy polymers from diglycidyl ether of bisphenol and amino thiourea metal complexes. *European Journal of Chemistry*, 2(1), 77-82.



- XX. Sarkis, G. Y. & Faisal, E. D. (1985). Synthesis and spectral characterization of some new N-substituted 2-aminobenzothiazoles, 2-aminothiazolopyridines and 2-aminothiazoloquinolines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 22(3), 725-728.
- XXI. Verhof, J. & Fluit, A. (2006). Surveillance uncovers the smoking gun for resistance emergence. *Biochemical Pharmacology*, 71, 1036-1041.
- XXII. West, D. X., Van Rocked, S. A. & Buntiry, K. (1988). Synthesis and spectroscopic studies of metal (II) complexes prepared with N-2-(5-picolyl)-N'-phenylthiourea. *Transition Metal Chemistry*. 13, 53-61.
- XXIII. Yesilkaynak, T., Binzet, G., Emen, F. M., Florke, N. & Arslan, H. (2010). Theoretical and experimental studies on N-(methyl pyridine-2-carbamothioyl) biphenyl-4-Carboxamide. *European Journal of Chemistry*, 1(1), 1-5.