تحضير ودراسة معقدات الليكاند β-Prophydrozone-Benzothiazole thioether مع بعض العناصر الفلزية (Mn, Fe, Zn, Hg, Ni)[+]

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF B-PROPHYDROZONE-BENZOTHIAZOLE THIOETHER COMPLEXES WITH SOME METALS (Mn, Fe, Zn, Hg, Ni)

هناء حسن حسين[*] نجاة جواد العبيدي[**] سعدي محمد ظاهر العبيدي[***]

المستخلص

الليكاند (β-prophydrazone-2-benzothiazole thio ether) تم تحضيره من تفاعل 2-مركربتو بنزوثيازول (2-HMBT) مع هيدروكسيد الصوديوم (KOH) في وسط كحولي ومن ثم مفاعلة الناتج مع Ethyl-3-bromo propionate في الوسط السابق نفسه ومن ثم مفاعلة الناتج مع الهيدرازين. أما المعقدات فتم تحضيرها من مفاعلة هذا الليكاند مع الأيونات الفلزية المستخدمة وهي Mn(II), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Hg(II) وقد اعتمدت في التحقق من صيغ المعقدات تقنيات مطيافية ما تحت الحمراء ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية ، تحليل العناصر باستخدام تقنية الامتصاص الذري ، العزوم المغناطيسية ، التوصيلية المولارية الكهربائية. وقد بينت نتائج التحليل أن لمعقدات الليكاند نسب مولية هي (1:2) (ليكاند:فلز) باستثناء معقدها مع Hg(II), Zn(II) إذ كانت النسبة المولية هي (1:1) (ليكاند:فلز). ومن دراسة مطيافية ما تحت الحمراء لهذه المعقدات وجد أن هذا الليكاند يسلك سلوك ليكاند مخلبي ثلاثي السن إذ يرتبط مع الأيونات الفلزية عن طريق ذرات النتروجين ،الأوكسجين ، والكبريت خارج الحلقة في معقداتها .

Abstract

The ligand (β-prophydrazone-2-benzothiazole thioether) is synthesized by the reaction of 2– mercapto benzothiazole (2-HMBT) with potassium hydroxide in an ethanolic solution. The product was reacted with (Ethyl-3-bromo propionate) in the same solution and the product reacted with hydrazine. The complexes of this ligand have been synthesized from the reaction of the ligand with some metal ions , Mn(II), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Hg(II), these complexes were identified by elemental analysis infrared, electronic spectral data, magnetic moments, and molar concluded measurements. It is concluded from the elemental analysis that all the complexes have (1:2) [ligand: metal] molar ratios, octahedral, with the exception to Zn(II) and Hg(II) complexes which have (1:1) [ligand:metal]molar ratio, tetrahedral. Evidence from IR

[+] تاريخ استلام البحث ٢٠٠٤/٤/٢١ تاريخ قبول النشر ٢٠٠٥/٣/١٧

[*] مدرس مساعد/ كلية العلوم /الجامعة المستنصرية

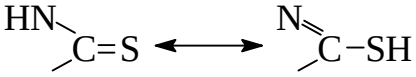
[**] أستاذ/ كلية العلوم /الجامعة المستنصرية

[***] باحث أقدم/ وزارة العلوم والتكنولوجيا

spectra shows that in all the complexes the ligand is coordinated via the thiazole nitrogen, oxygen, and exocyclic sulfur atom.

المقدمة

يتواجد مركب 2-مركبتو بنزوثيازول (2-HMBT) بالأشكال التوتومرية المتماثلة التركيب (thion, thiol)نظراً لاحتوائه المجاميع:



يتداخل هذا المركب مع مختلف العناصر وخاصةً الانتقالية منها بسبب احتوائه على البروتون القابل للاستبدال وبسبب هذه الخاصية لذا فأنه يتناسق بسهولة مع معظم العناصر مكوناً معقدات مخلبية مع ذرتي النتروجين والكبريت على حد سواء[2,1] .

عرف مركب (2-HMBT) ككاشف تحليلي (Analytical Reagent) وككاشف لوني أيضاً (Calorimetric Reagent) ، استخدمت مركباته في الصناعة وفي الطب [4,3] ، فقد استخدمت بعض مشتقات البنزوثيازول كمضادات لأنواع معينة من البكتريا والفطريات وكمادة مطهرة ومعقمة. إذ وجد أن المركبات الحاوية على الكبريت (ذات استخدامات صيدلانية) كمضادات لالتهاب القصبات ومخدرات موضعية ومضادات التشنج [5]، لذا ركزت البحوث على تخليق بعض مشتقات البنزوثيازول.

الأجهزة المستخدمة

لقد تم تسجيل قياسات الأشعة تحت الحمراء لليكاند في مختبرات جامعة اليرموك – عمان – الأردن. أما معقداته المحضرة فلقد تم تشخيصها بجهاز (Perkin Elmer 580B – Infrared Spectrophotometer)في مختبرات كلية العلوم – جامعة البصرة باستخدام قرص (CsI) بدلالة العدد الموجي.

أما الأطياف الإلكترونية فقد قيست في مختبرات الطاقة الذرية باستخدام جهاز من نوع (U.V. Visible Recording Spectrophotometer U.V-260 Shimadzu) أما التحليل الكمي لتعيين نسبة الفلز باستعمال تقنية الامتصاص الذري اللهبي فقد قيست في مختبرات الطاقة الذرية باستخدام جهاز من نوع (Shimadzu-AA670 Flame Spectrophotometer).

وقيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة باستخدام طريقة فرداي، وقد تم حساب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستعمال ثوابت باسكال الخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة باستعمال جهاز من نوع (Balances-Magnetic Susceptibility)، أما (μ_{eff}) فقد تم حسابها من المعادلات التالية: -

$$X_m = X_g \times M.Wt \quad \text{----- (1)}$$

$$X_A = X_m + D \quad \text{----- (2)}$$

$$m_{eff} = 2.82 \sqrt{X_a T} \; B.M. \quad \text{----- (3)}$$

إذ أن: -

X_m = الحساسية المولارية

X_g = الحساسية الغرامية (الوزنية)

X_A = الحساسية الذرية

T = درجة الحرارة المطلقة (298 K)

D = معامل التصحيح الدايامغناطيسي

μ_{eff} = العزم المغناطيسي الفعال

M. Wt = الوزن الجزيئي للمعقد

B.M. = وحدة العزم المغناطيسي (Bore Magnetone)

أما التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.) فتم باستخدام جهاز من نوع (Corlo Erba Micro Analyzer Type 1106).

المواد الكيمياوية المستخدمة

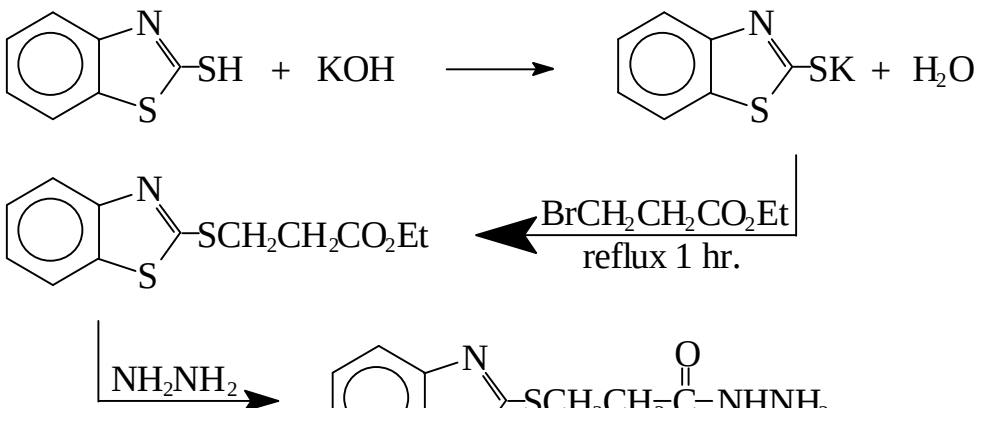
جميع المركبات المستخدمة في تحضير الليكاند والمعقدات المحضرة كانت من شركتي (B.D.H., Fluka).

طرق العمل

طريقة تحضير الليكاند

لقد تم تحضير الليكاند حسب المصدر [6] من إذابة (3.34 gm, 20 mmol) من 2-MBT و KOH (1.1 gm, 20 mmol) في وسط كحولي مع التحريك المستمر لمدة (30) دقيقة. ثم مفاعلة الناتج مع (2.62 gm, 20 mmol) من Ethyl-3-bromo-propionate بعملية تصعيد عكسي لمدة ساعة واحدة إذ يتم الحصول على (2-MBT-$CH_2CH_2CO_2Et$) وهو سائل ذو لون أصفر زيتي وكانت نسبة المنتوج (60%)، بعدها يصعد المزيج مع (2.67 gm, 83 mmol) من hydrazine لمدة ثلاث ساعات في وسط كحولي ثم يقطر المزيج إلى نصف حجمه ويترك في مكان بارد ، والناتج عبارة عن بلورات بيضاء اللون ذات درجة انصهار (96-100 ˚C). أما إعادة البلورة فتتم بواسطة الماء المقطر الساخن.

مخطط التفاعل



تحضير المعقدات الفلزية للعناصر Ni (II) , Mn (II)

يتم إذابة (0.506 gm, 2 mmol)من الليكاند في (l0 ml) من الأيثانول وكذلك (0.287 gm, 1 mmol)من Ni و (0.197 gm, 1 mmol) من Mn في الوسط الكحولي نفسه ويصعد المزيج لمدة ساعة واحدة. يرشح و يجفف ثم تتم إعادة البلورة بواسطة مزيج من (DMSO/ethanol) بنسبة (30/70).

تحضير المعقدات الفلزية للعناصر Fe(III) , Zn(II) , Hg(II)

تتم إذابة (0.253 gm, 1 mmol) من الليكاند في (10 ml) من الأيثانول وكذلك إذابة (0.27 gm, 1 mmol) من $HgCl_2$ و (0.17 gm, 1 mmol) من $ZnCl_2.2H_2O$ و (0.16 gm, 1 mmol) من $FeCl_3.6H_2O$ في الوسط الكحولي نفسه ثم يصعد المزيج لمدة ثلاث ساعات و يرشح و يجفف ثم تتم إعادة البلورة بواسطة مزيج من (DMSO/ethanol) بنسبة (50/50).

النتائج والمناقشة

أظهر المعقد رقم (1) حزم الامتصاص التالية (16339, 17985, 22935, 30487.8 cm^{-1}) وهي تعود للانتقالات الإلكترونية التالية على التوالي[7] .

$$^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g} \ , \ ^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{2g} \ , \ ^6A_{1g} \longrightarrow {}^4E_g \ , \ ^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$$

في مجال ثماني السطوح وبالاستناد إلى نتائج دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء[جدول رقم (4)] ونتائج قياس التوصيلية المولارية الكهربائية [جدول رقم (3)] والذي بين أن المعقد هو أيوني. ومن قياس الحساسية المغناطيسية [جدول رقم (2)] يمكن استنتاج الشكل الهندسي للمعقد بأنه ثماني السطوح.

أما المعقد رقم (2) [جدول رقم (1)] فقد أظهر حزم الامتصاص التالية (26178, 30120.4, 35460.9 cm^{-1}) وهي تعود للانتقالات الإلكترونية التالية على التوالي[8]:

$$^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g} \ , \ ^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g} \ , \ ^6A_{1g} \longrightarrow {}^4E_g \ , \ ^4A_{1g}$$

في مجال ثماني السطوح وبالاستناد إلى نتائج دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء [جدول رقم (4)] ونتائج قياس التوصيليةالمولارية الكهربائية [جدول رقم (3)] الذي يبين أن المعقد أيوني ونتائج قياس الحساسية المغناطيسية [جدول رقم (2)] يمكن استنتاج الشكل الهندسي للمعقد بأنه ثماني السطوح.

أما المعقد رقم (3) [جدول رقم (1)] فقد أظهر حزمتي الامتصاص التاليـــة (22779, 28398.6 cm^{-1}) وهي تعود للانتقالات الإلكترونية التالية على التوالي[9] :

$$^3A_{2g(f)} \longrightarrow {}^3T_{1g(f)} \ , \ ^3A_{2g\,(f)} \longrightarrow {}^3T_{1g\,(f)}$$

وفي مجال ثماني السطوح وبالاستناد إلى نتائج دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء [جدول رقم (4)] ونتائج قياس التوصيلية المولارية الكهربائية [جدول رقم (3)] والذي يبين أن المعقد هو أيوني ونتائج قيـــاس الحساســـية المغناطيســـية [جدول رقم (2)] يمكن استنتاج الشكل الهندسي للمعقد بأنه ثماني السطوح.

أما المعقد رقم (4) [جدول رقم (1)] فقد أظهر حزم الامتصاص التاليـــة (25706.9, 31446.5, 32051 cm^{-1}) وهي تعزى إلى طيف انتقال الشحنة (charge transfer) ولم تظهر أي امتـــصاصات فـــي المنطقة المرئية كما في [جدول رقم (2)]، لذا فان المعقد يمتلك صفات دايامغناطيسية كما إن نتائج التوصيلية المولارية الكهربائية [جدول رقم (3)] تتفق مع الصفة المقترحة في انه يسلك سلوكاً معقداً أيونياً والـــشكل هو رباعي السطوح.

أما المعقد رقم (5) [جدول رقم (1)] فقد أظهر حزم الامتصاص التاليـــة (26109.6, 30487.8, 31948.88 cm^{-1}) وهي تعود إلى حزم انتقال الشحنة ولم تظهر أي امتصاصات في المنطقة المرئية كما في [جدول رقم (2)]، لذا فان المعقد يمتلك صفات دايامغناطيسية كما أن نتائج التوصيلية المولاريـــة الكهربائيـــة [جدول رقم (2) تتفق مع الصيغة المقترحة في انه يسلك سلوكاً معقداً أيونياً والشكل هو رباعي السطوح.

<u>الاستنتاجات</u>

تحضير ليكاند جديد (β-prophydrozone-2-benzothiazole thioether)، وقد وجد أن هـــذا الليكاند يسلك سلوك ليكاند مخلبي ثلاثي السن، إذ يرتبط مع الايونات الفلزية عن طريـــق ذرات النتـــروجين، والأوكسجين والكبريت خارج الحلقة في معقداتها.

١. تحضير معقدات جديدة، وقد اعتمدت في التحقق من صيغ المعقدات تقنيات مطيافيـــة الأشـــعة تحـــت الحمراء، و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية، تحليل العناصر باســـتخدام تقنيـــة الامتـــصاص الـــذري، والعزوم المغناطيسية والتوصيلية المولارية الكهربائية. وقد بينت نتائج التحليل أن لمعقـــدات الليكانـــد {$[Mn(L)_2]Cl_2$, $[Ni(L)_2]Cl_2$, $[Fe(L)_2]Cl_2$} نسب مولية (1:2) (ليكاند:فلز) وجميعها معقـــدات ثمانية السطوح باستثناء المعقدين {[Zn(L)Cl]Cl, [Hg(L)Cl]Cl} فقد كانت النسب المولية (1:1) (ليكاند:فلز) ويمتلكان الشكل الهندسي الرباعي السطوح.

جدول رقم (1) : الخصائص الفيزيائية لمعقدات الليكاند (L)

التسلسل	الصيغة الجزيئية	اللون	درجة الانصهار(°C)	وقت التفاعل (min)	المنتوج %
1	$[Mn(L)_2]Cl_2$	أبيض	185	60	70

2	$[Fe(L)_2]Cl_3$	بني قاتم لامع	110	180	75
3	$[Ni(L)_2]Cl_2$	اخضر فاتح	110	60	82
4	[Zn(L)Cl]Cl	برتقالي فاتح	130	180	80
5	[Hg(L)Cl]Cl	بيج	180	180	50

جدول رقم (2) : الأطياف الإلكترونية والقياسات المغناطيسية لمعقدات الليكاند(L) عند (298 K)

المركب	العدد الموجي (cm^{-1})	نوع الانتقال Assignment	$\mu_{eff.}$ (B. M.)	الشكل الهندسي
$C_{10}H_{11}N_3S_2O$	44483 36818 33400	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$	–	–
$[Mn(C_{10}H_{11}N_3S_2O)_2]Cl_2$	16339 17985 22935 30487.8	$^4T_{1g} \rightarrow (G)\ ^6A_{1g}$ $^4T_{2g} \rightarrow (G)\ ^6A_{1g}$ $^4E_g, ^4A_{1g}\ (G)\ ^6A_{1g}$ $^4T_{1g} \rightarrow (P)\ ^6A_{1g}$	5.86	***Oh***
$[Fe(C_{10}H_{11}N_3S_2O)_2]Cl_3$	35460.9 30120.4 26178	$^4T_{1g} \rightarrow (F)\ ^6A_{1g}$ $^4T_{1g} \rightarrow (P)\ ^6A_{1g}$ $^4E_g, ^4A_{1g}\ (G)\ ^6A_{1g}$	5.99	***Oh***
$[Ni(C_{10}H_{11}N_3S_2O)_2]Cl_2$	28398.6 22779	$^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$ (P) $^3T_{1g}\ (F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$	Diamagnetic	***Oh***
$[Zn(C_{10}H_{11}N_3S_2O)Cl]Cl$	32051.2 31446.5 25706.9	Charge transfer	Diamagnetic	***Th***

$[Hg(C_{10}H_{11}N_3S_2O)Cl]Cl$	30487.8 31948.8 26109.6	Charge transfer	Diamagnetic	***Th***

جدول رقم (3) : التوصيلية المولارية الكهربائية والتحليل الدقيق للعناصر لمعقدات الليكاند في مذيب (DMF) بتركيز (10^{-3}M) ودرجة حرارة (298 K)

المركب	**Found %**			**نسبة العناصر الفلزية النظرية (العملية)M%**	**التوصيلية المولارية $ohm^{-1}.cm^2.mole^{-1}$**
	C	**H**	**N**		
$C_{10}H_{11}N_3S_2O$ (L)	47.40 (47.21)	4.30 (4.19)	16.60 (16.52)	-	-
$Mn[(L)_2]Cl$	-	-	-	8.721 (9.5)	**140**
$[Fe(L)_2]Cl_3$	-	-		8.38 (7.9)	**145**
$[Ni(L)_2]Cl$	-	-	-	9.26 (8.51)	**140**
$[Zn(L)Cl]Cl$	-	-	-	16.8 (17.3)	**105**
$[Hg(L)Cl]Cl$	-	-	-	38.29 (38.9)	**95**

جدول رقم (4) : نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء(cm^{-1}) لليكاند (L)ومعقداته

المركب	NH_2NH	N-N	C=O	C=N	$S-CH_2$	C=S	N-C-S	M-O	M-S	M-N	M-CL
$C_{10}H_{11}N_3S_2O(L)$	3322	999.5	1635	1563	1238	644	942	-	-	-	-
$Mn[(L)_2]Cl$	3370	1032	1630	1563	1232	660	938	482	360	420	320
$Fe[(L)_2]Cl_3$	3350 3250	1032	1615	1562	1230	663	932	490	380	460	325
$[Ni(L)_2]Cl_2$	3380 3285	1012	1610	1563	1233	650	910	480	379	455	395
[Zn(L)Cl]Cl	3230	1007	1625	1560	1210	652	935	506	395	450	385
[Hg(L)Cl]Cl	3335	1015	1620	1560	1230	658	900	504	363	460	210

References

1- A. V. Malik and F. R. Rahmani. J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 37:1553-1554 (1975).
2- P. Galman. "*Organic Chemistry*" 2nd ed.p.p.1982 (1994).
3- M. Bravar and J. Heiencic. Kautschuk Gummi Kunstoff, 39(4): 314-318 (1986).
4- P. Pavide, G. A. Asseiti, J. F. Murray, M. E. Brokke and A. D. Gutman. J. Med. Chem., 13: 273 (1970)

5- P. J. Palmer (1971), *Antimicrobials-2-substituted benzyl amines and related compounds*. J. Med. Chem., 19(12) (1926).
6- Hana H. H. Al-Bajelan. M. Sc. Thesis, AL-Mustansiria University (2001).
7- S. Sharma, V. Chowdhorg and M. Parihar. Indian J. Chem., 28: 809-811 (1989).
8- M. S. Patil, and R.Shah. J. Indian Chem. Soc., Vol. LVIII: 944-947 (1981).
9- D. Nicolls. The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickle, Perganmon Press, Oxford (1975).