تخليـق ودراسـة طيفـية لبعض معقدات 2-(N- بنزويل امينو) 5,4- بنزو ثايازول مـع الروثنيـوم والبلاديـوم والكادميـــوم

مؤيـد حسـن محمـد

قسم الكيمياء البيئية البحرية- مركز علوم البحار- جامعة البصرة

البصرة – العراق

ISSN -1817 -2695

(الاستلام 2007/9/2 ، القبول 2007/11/11)

الملخص :

تم تحضير ثلاث معقدات تناسقية جديدة عن طريق مفاعلة الليكاند 2-(N- بنزويل امينو) 5,4-بنزو ثايازول (BABT) مـع الروثنيـوم والبلاديـوم والكـادميوم وقـد شخصـت هـذه المعقـدات بوسـاطة أجهـزة تحليـل العناصـر الـدقيق والامتصاص الذري والتوصيلية المولارية والاشعة تحت الحمراء والاشعة المرئية وفوق البنفسجية. وقد اشارت النتائج الى ان تلك المعقدات تمتلك الصيغ التركيبية (ML_2X_3) للروثيوم و (ML_2X_2) للبلاديوم و (MLX_2) للكادميوم (X=Cl).

الكلمـات المفتاحيـة: تخليـق الثايازولات،مطيافيـة الثايازولات،معقـدات العناصـر الانتقالية،تشـخيص الروثنيـوم والبلاديـوم والكادميوم طيفيا.

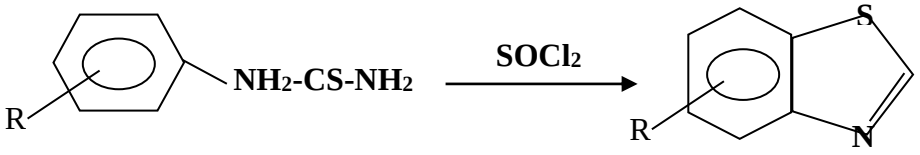
المقدمـة :

يتكون الثايازول (Thiayazole) من حلقة خماسية محتوية على ذرة كبريت وذرة نيتروجين وثلاث ذرات كاربون ، ويعتبر احد اصناف المركبات العضوية غير المتجانسة ، وقد حضر هوفمان(Hoffmann) [1] مشتقات الثايازول لاول مرة عام 1922 وهذه المشتقات هي البنزوثايازول (Benzothiazole) . وفي عام 1926 تم اكتشاف فيتامين B_1 اذ كان يعتقد بأنه يحتوي على حلقة الثايازول وبعد ذلك وجد وليامز (Williams) [2] صيغة فيتامين B_1 الكيميائية وتحضيره مختبريا وقد عد المادة الطبيعية الاولى التي يدخل في تركيبها هذا المركب ، ومن ثم حضرت العديد من مشتقات الثايازول الملتحمة مع عدد من الحلقات [3-5]مثل البيريدين والفيوران .

لقد استخدمت مشتقات الثايازول الملتحمة في مجالات بايولوجية مختلفة ، اذ استخدمت في علاج الامراض التي تصيب الانسان كما في البنسلين [6] وكذلك في علاج مرض الملاريا [7] ومرض السل [8]. و استخدمت هذه المشتقات مواد مضادة للميكروبات (Antimicrobial) [9] وفي حالات التخدير الموضعي [10]. كما وتستخدم مواد مبيدة للأعشاب الضارة [11] (Herbicides)، وكذلك كمثبطات إنزيمية للكلايكوجين [12] كما وجد انها ذات فعالية جيدة ضد الفايروسات التي تصيب RNA و DNA في جسم الإنسان[13].

ونظـرا" للأهميـة الكبيـرة لمشـتقات الثايـازول الملتحمـة فقـد وجـدت طـرق عديـدة لتحضـيرها مثـل طريقـة هايكرشـوف (Hugerschoff) [14] والتي تعتمد على فصل عنصر البروم من مشتقات الثايويوريا المختلفة باستخدام مذيب خامل مثل

الكلوروبنزين او الكلوروفورم . و حضرت مشتقات الثايازول الملتحمة ايضا من مشتقات الثايويوريا بوجود كلوريد الثايونيل $SOCl_2$ [15] وتكوين الحلقة غير المتجانسة وبدون الحاجة لاستخدام المذيب كما في المعادلة أدناه :



R= H, Alkyl , Alkoxy , Aromatic ring .

وفي إحدى الدراسات [16]تم اكتشاف طريقة جديدة لتحضير مشتقات الثايازول الملتحمة مع البيريدين عن طريق تفاعل bisthiazolinone مع مشتقات مختلفة من Arylcinnamonitrile وقد استخدمت الثايازولات المحضرة كمواد مضادة للميكروبات.كما حضرت العديد من المعقدات التناسقية المحتوية على مشتقات الثايازول واستخدمت العديد من الكواشف العضوية لتقدير العناصر طيفيا" في تلك المعقدات حيث تم تقدير الكادميوم والبلاديوم باستخدام كاشف ثنائي ثايازون dithiozone كما استخدم الكاشف ثنائي فنيل ثياسميكاربازايد 1,4-diphenylthiosemicarbazide لتقدير الروثنيوم[17].

يهدف البحث الى تحضير ودراسة بعض المعقدات التناسقية الجديدة المتكونة من تفاعل بعض أملاح فلزات الدورة الانتقالية الثانية مع الليكاند 2-(N- بنزويل امينو) 5,4- بنزوثايازول .

الجزء العملي :

1- المواد الكيميائية Chemicals :

استخدمت في هذه الدراسة مواد كيميائية جهزت من مصادر مختلفة وهي :

الايثانول 95% ، الانيلين ، ايزوثايوسيانات البنزويل ، الايثر البترولي ، حامض الخليك ، الكلوروفورم ، البروم من شركة Fluka .

كلوريدات العناصر $RuCl_3$, $PdCl_2.2\ H_2O$, $CdCl_2.2\ H_2O$ من شركة BDH .

2- الاجهزة Instruments :

- جهاز قياس درجة الانصهار Digital melting point apparatus من نوع (IA9300) لتعيين درجات انصهار المعقدات المحضرة.

- جهاز تحليل العناصر: استخدم جهاز تحليل العناصر من نوع(CHNS-O-EA1108) في مختبرات البحث – مستشفى حولي (الكويت) لتشخيص الليكاند والمعقدات المحضرة.

- جهاز قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء : استخدم جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء من نوع (model SP3 – 300 Pyeunicum) في مختبرات كلية العلوم – جامعة البصرة لتشخيص الليكاند والمعقدات المحضرة .

- جهاز قياس الامتصاص الذري : استخدم جهاز قياس الامتصاص الذري من نوع Shimadzu A-680G-flame spectrophotometer في مختبرات الطاقة الذرية سابقا لتعيين نسبة الفلز في المعقدات المحضرة.

– جهاز قياس اطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية : تم تسجيل الاطياف الاليكترونية للمعقدات المحضرة وليكانداتها باستخدام جهاز من نوع (LKB ULTRSPEC 4050 UV/Vis) في مختبرات كلية التربية– جامعة البصرة .

– جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية : استخدم جهاز من نوع Radiometer Copenhagen , CDM83 وبقطب من البلاتين في مختبرات الطاقة الذرية سابقا لقياس التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة.

3– طرق التحضير (Procedures):

تحضير N– فنيل– N′– بنزويل ثايويوريا [18] N- phenyl-N′- benzoylthiourea

في دورق دائري سعة 250 مل يذوب (4.6 غم ، 0.05 مول) من الانيلين في 25 مل من الايثانول 95% ثم يضاف ببطء إلى محلول آخر يتكون من اذابة (8 غم ، 0.05 مول) ايزوثايوسيانات البنزويل في 25 مل من نفس المذيب .بعد ذلك تمزج المكونات جيدا لمدة اربع ساعات ويسخن المزيج بهدوء الى درجة 45 م^0 لمدة 15 دقيقة ثم يترك في درجة حرارة المختبر لمدة ساعة إذ يلاحظ تكون راسب من مشتق الثايويوريا ، بعدها يرشح ويغسل بالايثر البترولي وينقى بإعادة بلورته من الكلوروفورم إذ تتكون بلورات بيضاء درجة انصهارها (145–143)م^0 .

تحضير 2– (N– بنزويل امينو)– 5,4–بنزوثايوزول[18] 2-(N-benzoilamino)4,5-benzothiozole (BABT)

في دورق دائري سعة 250 مل تم اذابة (12.8 غم ، 0.05 مول) من N– فنيل – N′– بنزويل ثايويوريا في 25 مل من حامض الخليك ثم سخن المحلول الى درجة 50 م^0 ، بعدها اضيف له وبشكل تدريجي (4 غم ، 0.05 مول) من سائل البروم المذاب في 15 مل من حامض الخليك مع التحريك المستمر . بعد ذلك ترك المزيج في درجة حرارة المختبر لمدة ساعتين اذ لوحظ تكون راسب من مشتق الثايازول . رشح المحلول وغسل الراسب بحامض الخليك المركز ثم بالا يثر البترولي ثم أعيدت بلورته من الكلوروفورم ليعطي راسبا" درجة انصهاره (157–155) م^0.

تحضير المعقدات :

تم تحضير المعقدات من تفاعل كلوريدات العناصر Ru (III)، Pd (II)، Cd (II)، مع الليكاند BABT وذلك عن طريق اذابة (5غم ،. 0.02 مول) من الليكاند في 40 مل من الايثانول مع التسخين والتحريك المستمر ، بعد ذلك اضيف ببطء محلول يتكون من اذابة كلوريد الفلز في 40 مل من نفس المذيب وبكمية تكافئ عدد مولات الليكاند في حالة المعقد (3) ونصف عدد المولات في حالة المعقدين (1,2). تم مزج مكونات التفاعل جيدا واجريت عملية تقطير ارجاعي لفترة معينة ولحين ظهور الراسب و ترك المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة المختبر ثم رشح وأعيدت بلورته من الكلورفورم . ويمثل الجدول (1) بعض الخواص الفيزياوية وظروف تحضير المعقدات.

الجدول (1) بعض الخواص الفيزياوية والظروف المثلى لتحضير المعقدات.

Symbol of complex	Structure of complex	Time of reflux (h)	Solvent	Color	m.p (C^0)	Yield %
1	$[Ru(BABT)_2Cl_2]Cl$	2	Ethanol	Black	230-231	75
2	$[Pd(BABT)_2Cl_2]$	1.5	Ethanol	Brown	278-280	80
3	$[Cd(BABT)Cl_2]$	1.5	Ethanol	Yellow	285-287	65

النتائــج والمناقشــة :

1- تحليل العناصر:

تم تقدير نسب عناصر كل من الكاربون والهيدروجين والنيتروجين والكبريت في المعقدات المحضرة بوساطة جهاز تحليل العناصر اما بالنسبة لكمية الكلور الموجودة في المعقدات فقد استخدمت الطرائق الوزنية في حسابها حيث يوضح الجدول (2) نتائج تحليل العناصر والتوصيلية الكهربائية المولارية والتي تشير الى كون النسب المئوية العملية للعناصر المذكورة اعلاه مقاربة الى قيمها النظرية وهذا مايؤكد صحة التراكيب الكيميائية المقترحة للمعقدات المحضرة.

جدول (2) نتائج تحليل العناصر والتوصيلية الكهربائية المولارية

Symbol of complex	Complex	Calculated / (found)						Λ m $Ohm^{-1}.cm^{-2}.mole^{-1}$	Solvent
		C%	H%	N%	S%	Cl%	M%		
Ligand	BABT	64.46 (64.22)	4.13 (4.09)	11.57 (11.51)	13.22 (13.01)	-	-	-	Ethanol
1	$[Ru(BABT)_2Cl_2]Cl$	45.12 (45.21)	2.89 (2.79)	8.09 (7.98)	9.25 (9.31)	15.41 (15.15)	14.61 (14.58)	120.85	Ethanol
2	$[Pd(BABT)_2Cl_2]$	47.16 (47.02)	3.03 (3.11)	8.47 (8.18)	9.68 (9.54)	10.73 (10.69)	16.09 (16.14)	11.93	Ethanol
3	$[Cd(BABT)Cl_2]$	36.66 (36.38)	2.36 (2.21)	6.58 (6.47)	7.53 (7.49)	16.68 (16.72)	26.43 (26.51)	12.53	Ethanol

2- أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectra

تضمنت الدراسة تسجيل اطياف الاشعة تحت الحمراء للليكاند (BABT) ومعقداته وتوبعت التغيرات الحاصلة في الحزم المميزة العائدة للمجاميع الفعالةC=O, C-S,N-H ,C=N وكذلك توبع ظهور الحزم الجديدة في المعقدات المتكونة مثل M-S,M-O,M-Cl .تشير النتائج الموضحة في الجدول (3) ان الليكاند (BABT) يمتلك حزمة امتصاص متوسطة الشدة تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة (N-H) تقع عند 3270 $سم^{-1}$ ولم يلاحظ أي تغيير في موقع امتصاص هذه الحزمة وشدتها في المعقدات المحضرة وهذا يدل على عدم اشتراك هذه المجموعة في التناسق مع الفلز[19].اما بالنسبة للاهتزاز الاتساعي لمجموعة الكاربونيل (C=O) في الليكاند فقد ظهرت على شكل حزمة قوية عند 1690$سم^{-1}$ في حين تراوح موقعها في المعقدات المحضرة بين (1668-1665) $سم^{-1}$ أي ظهور ازاحة نحو التردد الاوطأ وهذا دليل على اشتراك مجموعة الكاربونيل في التناسق مع الايون الفلزي [20] .و تشير النتائج الى ان المعقدات المحضرة تمتلك حزم امتصاص جديدة تعود الى الاهتزاز الاتساعي لمجموعة M-O تقع بين (445-440) $سم^{-1}$ وكذلك حزم امتصاص اخرى تعود الى مجموعة M-S تقع بين (350-342) $سم^{-1}$ فضلا عن حزم تعود الى اهتزاز مجموعة M-Cl تتراوح بين (310-302) $سم^{-1}$ وان هذه الحزم جميعها ضعيفة الشدة مما يشير الى اشتراك ذرة الكبريت وذرتي الاوكسجين في التناسق مع الايون الفلزي [22,21].فضلا" ذلك لوحظ غياب امتصاص الاهتزاز الاتساعي لمجموعة M-N والذي يظهر عند (490-460) $سم^{-1}$ والذي يؤكد عدم حصول التناسق بين النتروجين والايون الفلزي.

الجدول (3) نتائج قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند BABT ومعقداته

Complex	υ(N-H)	υ(C=O)	υ (C=C)	υ (M-O)	υ (M-S)	υ (M-Cl)

	cm^{-1}	cm^{-1}	υ (C=N) cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
BABT	3270 (m)	1690 (s)	1560(s) 1490(s)	-	-	-
1	3270 (m)	1665 (s)	1550(s) 1480(s)	445 (w)	350 (w)	305 (w)
2	3270 (m)	1667 (s)	1565(s) 1490(s)	440 (w)	342 (w)	302 (w)
3	3270 (m)	1668 (s)	1560(s) 1485(s)	443 (w)	345 (w)	310 (w)

3- أطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية Ultraviolet Visible spectra

يوضح الجدول (4) النتائج التي حصل عليها من اطياف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية لكل من الليكاند ومعقداته في مذيب الايثانول بتركيز (10^{-4} مولاري). ان طيف الليكاند يمتلك حزمتي امتصاص رئيسة الاولى عند طول موجي 242 نم وبمعامل امتصاص مولاري مقداره 20740 وان هذه الحزمة تعود الى الانتقال الاليكتروني n_π^* وقد وجد انها تزاح في المعقدات بمقدار يتراوح بين (35–31) نم باتجاه الطول الموجي الاعلى وترافق ذلك تغيرات في شدة الامتصاص بمقدار (21600–15090)،في حين ظهرت الحزمة الثانية والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني $\pi-\pi^*$ في الليكاند عند طول موجي 257 نم وبمعامل امتصاص مولاري 17985 وهي ايضا" ازيحت في المعقدات نحو الطول الموجي الاعلى وبمقدار تراوح بين (36–33) نم مع تغيرات مختلفة في شدة الامتصاص تتراوح بين (16780– 20310).و لوحظ ظهور حزمة امتصاص جديدة في اطياف المعقدات تعزى الى الانتقال الاليكتروني (d-d Transition) وتكون ذات شدة ضعيفة وتظهر عند طول موجي يتراوح بين (435–420) نم ومعامل امتصاص مولاري (14885– 19140) .فضلا" عن ذلك لوحظ تكون حزم جديدة في اطياف المعقدات عند طول موجي يتراوح بين (535– 550) نم وهي ناتجة عن انتقال الشحنة وتكون ذات شدة متوسطة . وان ماذكر في أعلاه يؤكد حدوث التناسق بين الليكاند والايون الفلزي [24,23].

الجدول (4) نتائج قياسات الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لليكاند BABT ومعقداته

Complex	λ_{max} (nm)	ε_{max} $L.mol^{-1}.cm^{-1}$	λ_{max} (nm)	ε_{max} $L.mol^{-1}.cm^{-1}$	λ_{max} (nm)	ε_{max} $L.mol^{-1}.cm^{-1}$
BABT	242	20740	257	17985	-	-
1	275	21600	293	20125	420	15678
2	277	15090	290	16780	425	14885
3	273	18665	292	20310	435	19140

4- التوصيلية الكهربائية المولارية Molar- Conductivity

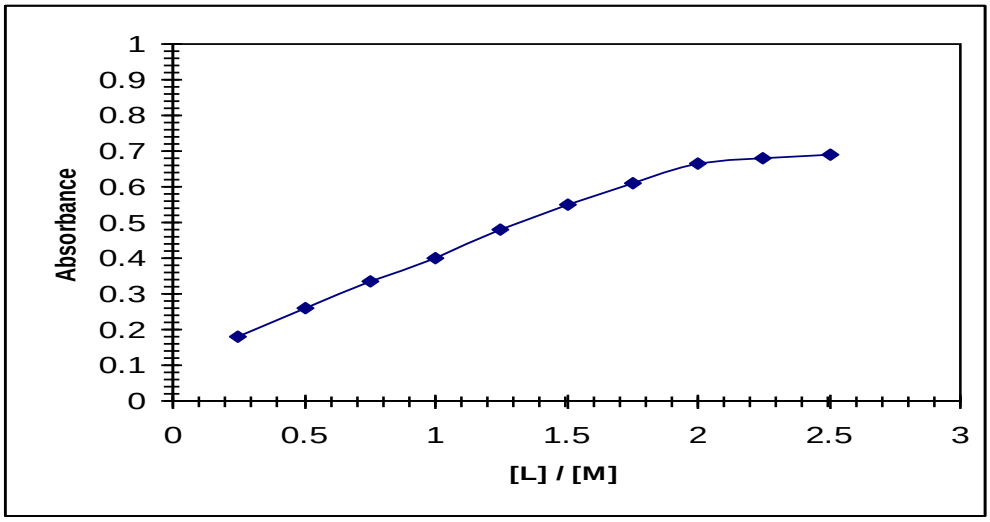
لقد اجريت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية لغرض استنتاج الصيغ الايونية للمعقد في المحلول او الحالة الصلبة ، اذ أذيبت المعقدات في مذيب الايثانول وبتركيز (10^{-3} مولاري)، وقد اشارت النتائج الموضحة في الجدول (2)

ان المعقدين (3,2) تعد مركبات متعادلة كهربائيا وغير ايونية وذلك من خلال قيم التوصيلية المنخفضة وهذا يؤكد طبيعة الاواصر التساهمية بين الايون الفلزي وايون الكلوريد . اما في حالة المعقد (1) فقد اظهر سلوكا" مغايرا" من خلال القيم العالية للتوصيلية الكهربائية المولارية ويفسر هذا على انه ناتج عن وجود ايون الكلوريد الحر خارج الكرة التناسقية والذي لايرتبط باواصر تساهمية مع الايون الفلزي وهذه النتائج متفقة مع الدراسات السابقة [26,25].

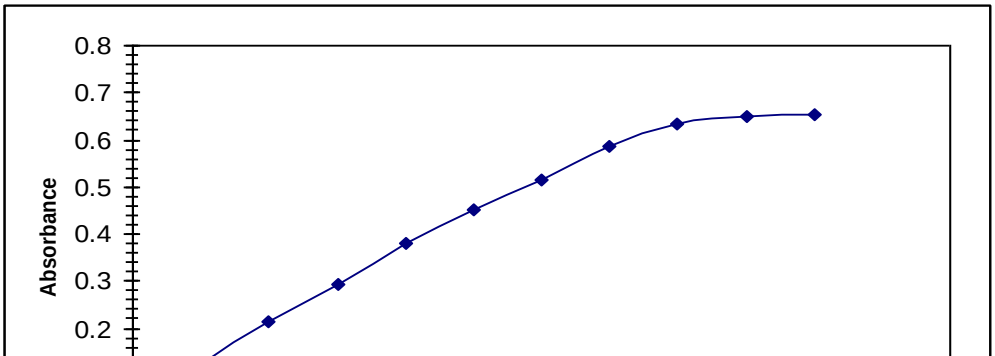
5- الصيغ التركيبية للمعقدات :

تم استخدام طريقة النسب المولية (molar ratio method) في تعيين الصيغ التركيبية للمعقدات [27]. وقد تم تحضير المحاليل المراد دراستها طيفيا وذلك بتثبيت كمية الفلز المستخدم وتغيير كمية الليكاند وبعد ذلك تسجيل الامتصاصية في كل حالة وعند تركيز معين. وتشير النتائج التي تم الحصول عليها ان النسب المولية في المعقد (3) هي (1:1) اما في حالة المعقدين (1) و (2) فهي (2:1) علما انه تم الحصول على هذه النسب من رسم المنحنيات المتكونة من العلاقة بين الامتصاصية ونسبة الليكاند المولية وكما موضح في الاشكال (3-1).

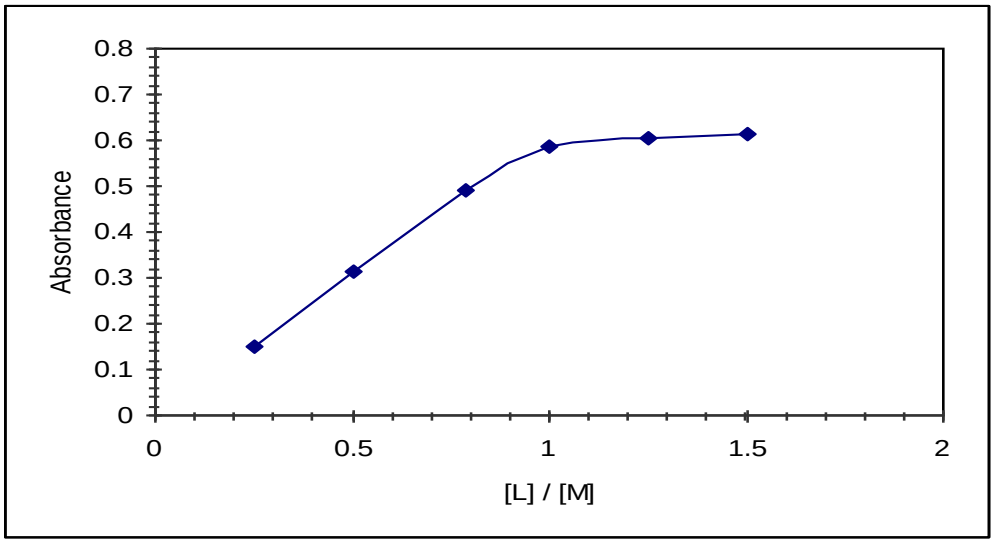
ومن خلال ما تقدم من استخدام وسائل تشخيصية مختلفة فقد تم اقتراح البنية الفراغية للمعقدات المحضرة حيث كانت بنية المربع المستوي (square planer) في المعقد (3) وبنية ثماني السطوح (octahedral) للمعقدين (2,1) وكما موضحة في الأشكال (6-4).



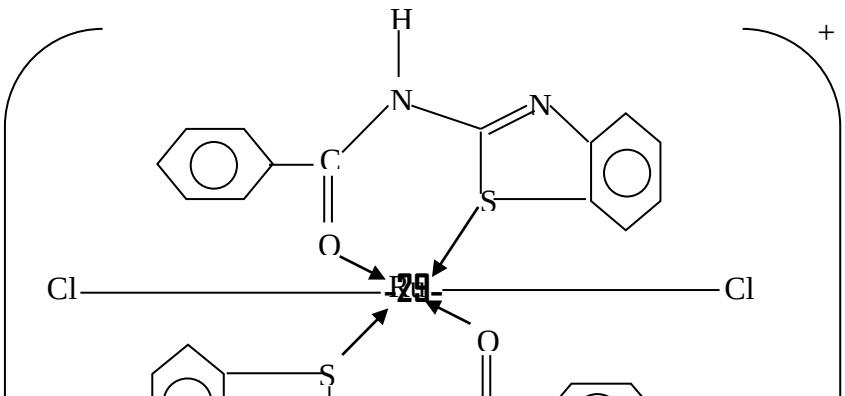
الشكل (1) : منحنى حساب النسب المولية في المعقد (1)



الشكل (2) : منحنى حساب النسب المولية في المعقد (2)

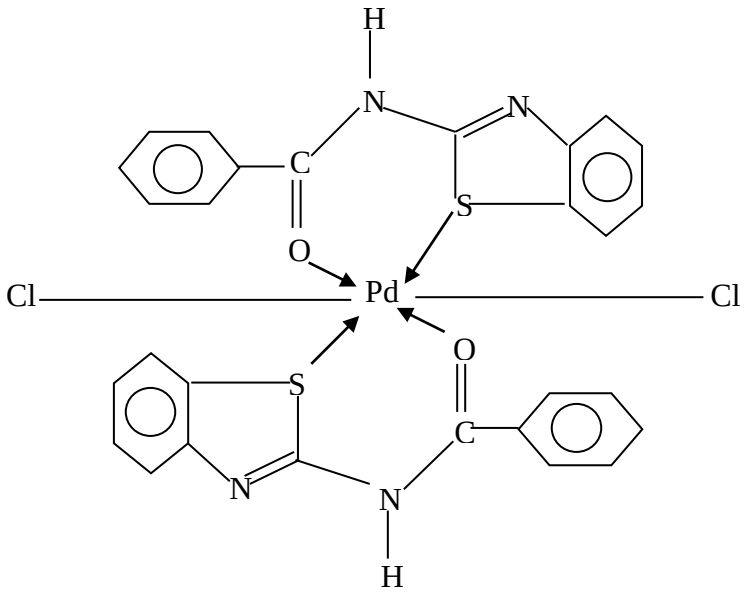


الشكل (3) : منحنى حساب النسب المولية في المعقد (3)

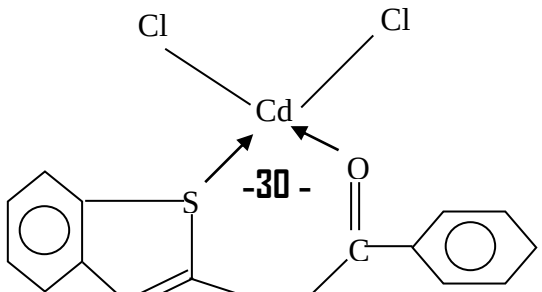


Cl^-

الشكل (4) البنية الفراغية للمعقد التناسقي (1) ذو الصيغة ML_2X_3
Dichloro bis[2-(N-benzoilamino)4,5-benzothiazole]Ruthenium chloride



الشكل (5) البنية الفراغية للمعقد التناسقي (2) ذو الصيغة ML_2X_2
Dichloro bis[2-(N-benzoilamino)4,5-benzothiazole]Palladium



الشكل (6) البنية الفراغية للمعقد التناسقي (3) ذو الصيغة MLX_2
Dichloro 2-(N-benzoilamino)4,5-benzothiazole Cadmium

المصـادر (References) :

1-R.Hoffmann, *Ber*.,**12,1126,2359(1879).**
2- R.R.Williams,et al.,*J.Amer.chem.soc*.**57,229(1935).**
3- B.Stanovnik,M.Tisler,*J.Heterocycl.chem*.,**14,1045(1972).**
4- P.Jacobson,*Ber*.,**19,1068(1986).**
5- H.H.Sayed,et al, *Acta Pharm*.,**56,231(2006).**
6-H.H.Fox,M.T.Bogert, *J.Amer.chem.soc*.,**61,2013(1939).**
7- L.Marie,et al.,*J.Amer.chem.soc*.,**68,1594(1946).**
8-B.G.Khadse,M.R.Patel,S.R.Lokhard,*Bull,Haffkine.Inst*.,**7,12-16(1979),C.A.,93,126267f(1980).**
9- R.P.Rao,*India,J.tppl.chem*.,**23,110(1960).**
10- S.C.Mehra,S.Zamum,*J.chem.Eng.data*,**23,189(1978).**
11-Foerster,Heinze,etal.,*Ger.Offen*,**21,822,155(1979),C.A,92,146745 (1980).**
12- A.Testard , et al, *Bioorganic and Medi.chem.letters*,**16,3419(2006).**
13- S.J.Vaghasia and V.H.Shah,*J.serb.chem.soc*.,**72,109(2007).**
14- Hugerschoff,*Ber*.,**34,3130(1901),36,3121(1903).**
15- Papenfubs,Theodor,*Ger.Offen*,**2,801,991(1978).**
16-M.E.Azad,*Acta Pharm*.,**53,213(2003).**
17- Z.Marczenko,*Spectrophometric Determination of Elements*,**Ellis Horwood LTD,1976.**
18- G.Y.Sarkis,E.D.Faisal,*J.Hetercyclic chem*.,**22,127(1985).**
19- D.X.West,S.A.Van Rocked,P.K.Buntiry,*Transiton Met.chem*.,**13,53(1988).**
20-A.Hauser,P.Gutlich,H.Spiering,*Inorg.chem*.,**25,4245(1986)**
21- R.Joshi,C.S.Bhandri,*Indian.J.chem*.,**33A,432(1994).**
22- D.K.Dwived,et al.,*J.Indian.chem.soc*,**LXV,461(1988).**
23- B.G.Saha,R.P.Shatnagan and K.Banenji,*J.India.chem.soc*.,**LIX,927 (1982).**
24- F.A.Catton and Wilkinson," *Advanced Inorganic Chemistry* **",4th Ed.Interscience,New York,11(1985).**
25- B.Singh,*Polyhedron*,**4,401(1971).**
26- W.J.Geary,*Coord.Chem., Rev*.,**7,81(1971).**
27- J.H.Yoe,A.L.Jone,*Ind.Eng.chem.,Anal.Ed*.,**16,11(1944).**

Synthesis and Spectroscopic Study for some complexes of 2-(N-benzoilamino)4,5-benzothioazole with Ruthenium , Palladium and Cadmium

Muayad H.Mohammed
Dept.chem.& Marine Poll., Marine Science Center, Basrah Univ, Basrah-IRAQ

Abstract

Three new coordinate complexes were prepared from the reaction between the ligand 2-(N-benzoilamino)4,5-benzothioazole (BABT) with Ruthenium, Palladium and Cadmium. The papered compounds were identified by CHN analysis, Atomic absorption,Molar-conductivity,Infrared spectra and Ultraviolet-Visible spectra. The results indicated that the complexes have the chemical formula (ML_2X_3)for Ruthenium, and (ML_2X_2) for Palladium, and (MLX_2) for Cadmium (X=Cl).