مجلة القادسية للعلوم الصرفة المجلد 16 العدد 4 سنة 2011

تحضير ودراسة بعض المعقدات للصبغة الجديدة مشتق الثيازوليل ازو

حسن شمران محمد
كلية العلوم
جامعة القادسية

الخلاصة:-

حضر الليكاند الجديد ثنائي السن 5-[(6*R*,7*R*,*Z*)-3-(acetoxymethyl)-7-(2-(2-azo thiazol-4-yl)- 2-(methoxyimino)acetamido)-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2- carboxylic acid]-salicylic acid من تفاعل محلول ملح الديازانيوم للمضاد الحيوي السيفوتاكسيم cefotaxime مع محلول حامض السلسليك salicylic acid في وسط كحولي قاعدي . كما حضرت أربعة معقدات لليكاند الجديد صبغة الازو في محلول كحولي عند pH= 9 .

شخصت الصبغة ومعقداتها للايونات الفلزية : Co(II)، Ni(II)، Cu(II) ، Zn(II) بمطيافية الاشعة تحت الحمراء (FTIR) والاشعة فوق البنفسجية – المرئية ،والامتصاص الذري ،والحساسية المغناطيسية وقياسات التوصيلية المولارية ،فضلا عن قياسات النسبة المولية وتقدير محتوى الكلوريد بطريقة مور بعد هضم الانموذج ،والتي استخدمت لبيان الصيغة الجزيئية والتركيبية المحتملة للمعقدات المحضرة وكانت كالاتي :

1 -الشكل الثماني السطوح لمعقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) والخارصين (II) لها الصيغة الكيميائية $[M(CAS)_2Cl_2]$ حيث CAS مختصر الليكاند

2- معقد النحاس (II) مربع مستو ايوني له الصيغة $[Cu(CAS)_2]Cl_2$

المقدمة:

اصباغ الازو مركبات عضوية متكونة من مجموعتين متجانستين او غير متجانستين ترتبطان بمجموعة ازو Azo group وترتبط هذه المجموعة بمجاميع عديدة ومختلفة اليفاتية مثل (RN=NR) او اروماتية [1] .

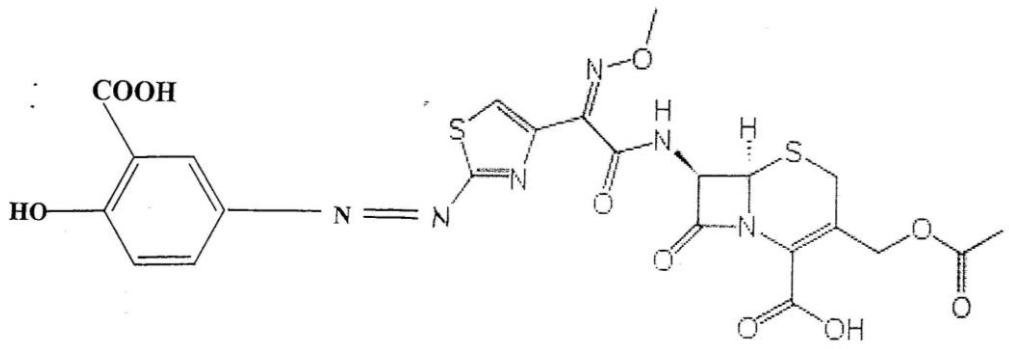
ان اغلب مركبات الازو تكون اصباغا ثابتة تستعمل في صباغة الانسجة الصوفية والقطنية والالياف الصناعية ،وبعضها الاخر يستخدم كدلائل ، وكواشف لاستخلاص الكميات الصغيرة من الايونات الفلزية [2-4] .

ان مركبات الازو ذات الحلقات غير المتجانسة التي تحتوي على النتروجين او الاوكسجين والكبريت تمتلك فعالية حيوية وتستخدم كمواد مثبطة للنمو الجرثومي [5،6]. فصبغة Prontsil تستخدم في علاج الاصابة ببكتريا ستربتوكاكس *Streptococcus* [7,8].

الثيازول عبارة عن حلقة خماسية تحتوي على ذرة النتروجين وذرة الكبريت ذو الصيغة الكيميائية C_3H_3NS وحلقة الثيازول موجودة في فيتامين B1 كما ان لمشتقات الثيازول اهمية حيوية [9-10] حيث توجد حلقة الثيازوليدين Thiazolidine في تركيب البنسلين [11] وكذلك في المضاد الحيوي السيفوتاكسيم اسمه العلمي

(6*R*,7*R*,*Z*)-3-(acetoxymethyl)-7-(2-(2-aminothiazol-4-yl)- 2- (methoxyimino)acetamido)-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0] oct-2-ene-2-carboxylic acid

وقد هدف البحث الى تحضير صبغة ازو جديدة من السيفوتاكسيم كما في الشكل (1)وتحضير ودراسة بعض المعقدات لهذه الصبغة.



الشكل (1)تركيب الصبغة(CAS)

الجزء العملي :

الاجهزة المستخدمة والمواد الكيميائية :

تم قياس درجات الانصهار للمركبات المحضرة بجهاز Electrothermel Melting point GOWLANDS فيما تم تقدير نسب العناصر الكاربون ، الهيدروجين ، النتروجين لليكاند والمعقدات المحضرة باستعمال جهاز E.A.300,Eur-Vector2003 في جامعة اهل البيت بالاردن .

وقيست اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة باستخدام المطـــــــــــــــــــــــــــياف FTIR-8400-Shimadzu,Single Beam path laserوباستخدام قرص بروميد البوتاسيوم ضمن المدى (400-4000) سم$^{-1}$ فيما درست اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية باستـــخدام المطياف U.V. Visible Spectrophotometer (Shimadzu) في مذيب ثنائي مثيل فورمايد بتركيز 10^{-3} مولاري ،وعينت قياسات الحساسية المغناطيسية باستخدام ميزان الحساسية من نوع Balance-Magnetic Susceptibility Model MSB-MKI وتم القياس في درجة حرارة الغرفة .اما نسبة الفلز في المعقدات عينت باستخدام مطياف الامتصاص الذري اللهبيShimadzu flame atomic absorption Model 6809 ولقياس الحامضية والتوصيلية المولارية استخدم جهاز pH-meter HANNA ، كما استخدمت طريقة النسب المولية Mole Ratio Method لتعين نسبة ليكاند :فلز وتتضمن هذه الطريقة تحضير سلسلة من المحاليل التي تحتوي على تركيز مولي ثابت بالنسبة للايون الفلزي(10^{-4} M) وتراكيز مولية متزايدة بالنسبة لليكاند (من$^{-4}$ 10 ^{x}0.25 الى $4\ x10^{-4}$M) تم بعدها قياس الامتصاص عند الطول الموجي الأعظم واستخدام طريقة مور لتقدير الكلور بعد هضم العينات بحامض النتريك .جميع المواد الكيميائية المستخدمة هي من شركة فلوكا Fluka ماعدا مادة سيفوتوكسيم الصوديوم جهزت من شركة سيكما Sigma .

تحضير الليكاند :

حضر الليكاند باذابة (1g, 0.002mole)من سيفوتاكسيم الصوديوم في 10 مليلتر من الماء ثم اضيف اليه 5مليلتر من حامض الهيدروكلوريك المركز وبرد المحلول في الثلج الى الصفر المئوي ثم اضيف اليه محلول بارد جدا من نتريت الصوديوم (0.002mole, 0.138g) فتلون المحلول باللون الاحمر ثم بعد ربع ساعة اضيف الى محلول مبرد في حمام ثلجي متكون من حامض السلسليك (0.002mole, 0.27g) مذاب في 15 مليلتر كحول اثيلي ومضاف له 10 مليلتر من محلول 10% NaOH فتلون المحلول باللون بني محمر، ترك المحلول لمدة ساعة ثم رشح واخذ الراسب وغسل بمحلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك ،ثم جففت الصبغة في الهواء وبمنتوج 79% ودرجة انصهار 120م° .

تحضير المعقدات :

حضر معقد الكوبلت (II) باضافة (0.0008mole, 0.5g)من الليكاند مذابة في 10مليلتر من الكحول الاثيلي الى محلول متكون من(0.0004mole, 0.098g) من $CoCl_2.6H_2O$مذابة في 10 مليلتر كحول و 10 مليلتر من محلول بفر من NH_4Clوالامونيا له pH=9 فتغير اللون بعد الاضافة وبعد ربع ساعة من التحريك للمحلول ترك ليتكون راسب احمر من المعقد ،رشح ثم جفف.

بنفس الطريقة حضرت معقدات النيكل والنحاس والخارصين ولكن باستعمال الامـــــــــلاح الاتية $ZnCl_2$, $CuCl_2.H_2O$,$NiCl_2.6H_2O$

النتائج والمناقشة :

لايجاد نسبة ليكاند :فلز استخدمت طريقة النسبة المولية والتي تبين انها كانت 1:2 لجميع المعقدات والشـــكل (2) يوضح النسبة المولية لمعقد الكوبلت (II).

التوصيلية الكهربائية المولارية : قيست التوصيلية الكهربائية المولارية باستخدام المذيب ثنائي مثيل فورمايد DMF ولوحظ بانها منخفضة كما في الجدول (1) اذ تراوحت مابين ($25\text{-}10\ S.cm^2.mol^{-1}$) عدا معقد النحاس ($75\ S.cm^2.mol^{-1}$) الذي يعني انه ايوني وبنسبة (2:1) .

اطياف الاشعة تحت الحمراء Infrared Spectra :

من خلال اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته المحضرة وقيم الامتصاص المدونة في الجدول (2) يلاحظ بعض الحزم المتميزة ففي طيف الليكاند الشكل (3) يلاحظ حزمة قوية عريضـــة (3294-3217) سم $^{-1}$ تعود لـ(O—H)υ و(N—H)υ [12] وحزمـــــــــــة اخرى عند (2941) سم $^{-1}$تعود الى (C—H)υ الاروماتية واخرى عند(2823) سم$^{-1}$لـ—C)υ (Hالاليفاتية [13].

كما لوحظ امتصاص عند (1790)سم$^{-1}$ لـ (C=O)υ [14] وحزمة عند (1665)سم$^{-1}$ للمجموعة (C=N)υ[15,14]كما ظهرت مجموعة الازو عند (1518) سم $^{-1}$ [16,14] ،كما لوحظ امتصاص (C—S)υ عند (1205)سم $^{-1}$ [17]،كما لوحظت (C—O)υ عند (1147)سم $^{-1}$ [18] ،كما لوحظت بعض الحزم عند (1037) سم$^{-1}$ ،(887) سم $^{-1}$ ،(773) سم $^{-1}$ تعود لحلقة البنزين [13].

وقد لوحظ ان بعض هذه الحزم تغيرت في الشكل والشدة والموقع في اطياف المعقدات ومنها امتصاص مجموعة الازو حيث ازيح نحو تردد اوطا بمقدار (26-68)سم$^{-1}$ [18].

ايضا لوحظ تغير امتصاص مجموعة (C=N)υ حيث ازيحت نحو تردد اوطا بمقدار(25-75) سم$^{-1}$ [14]،كما لوحظ ظهور حزم جديدة عند (414-432) سم$^{-1}$ تعود لحزم امتصاصazo (M—N)υ وحزمة عند (451-476) سم$^{-1}$ تعود لامتصاصthia (M—N)υ [18-20].

من خلال هذه المعطيات يتبين ان الليكاند ثنائي السن Bidentate يتناسق من خلال نتروجين مجموعة الازو ونتروجين مجموعة (C=N) لحلقة الثيازول .

الأطياف الالكترونية والحساسية المغناطيسية:

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية (uv-vis) لليكاند المحضر الشكل(5) حزمة امتصاص قوية عند (19762) سم$^{-1}$ تمثل الانتقال الالكتروني $\pi\rightarrow\pi^*$ والناشئ من انتقال الشحنة الحاصل بين حلقة البنزين والحلقة الاروماتية غير المتجانسة عبر مجموعة الازو[21].

اما اطياف المعقدات فقد اظهر طيف معقد الكوبلت (II) الشكل (6) حزمة امتصاص عند (30303)سم $^{-1}$ تعزى الى انتقال الشحنة C.T ،وحزمة امتصاص عند (17500) سم$^{-1}$ تعود للانتـــــــــــتقال الالكتروني $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_1g(P)$ ويمثل υ_3 ، وحزمة عند (15873)سم$^{-1}$ تعود إلى الانتقال الالكترونـــــي $^4T_1g(F) \rightarrow {}^4A_2g$ ويمثل υ_2 ، كما في المعقدات ثمانية السطوح عالية البرم [22] .

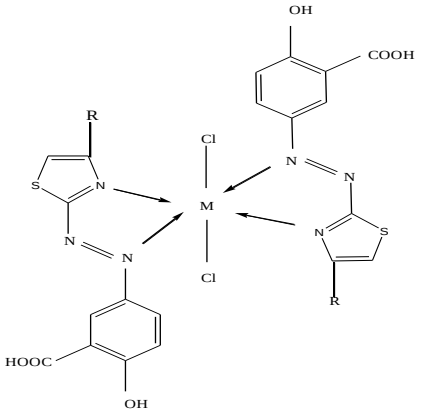
كما اظهر معقد الكوبلت (II) عزما مغناطيسيا فعالا (4.81BM) متفقا مع قيم العزم المغناطيسي الفعال لكثير من معقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح عالية البرم[23,18] .

اظهر معقد النيكل (II) حزمة امتصاص عند (24520)سم$^{-1}$ تعود الى الانتقال الالكتروني $^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(P)$ ويمثل υ_3، وحزمة عند (14526) سم$^{-1}$ تعود الى الانتقال الالكتروني $A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(F)$ ويمثل υ_2 ، وحزمة ثالثة عند(10135)سم$^{-1}$ تعـــــود للانتقال الالكتـــروني $^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_2g(F)$ ويمثل υ_1 كما وجد ان العزم المغناطيسي الفعال (2.83B.M) وهذه القيمة تقع ضمن المدى الملاحظ للعزوم المغناطيسية المقاسة لكثير من معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح عالية البرم [23].

معقد النحاس(II) الشكل (7) اظهر حزمة امتصاص عند (34246)سم$^{-1}$ تعود الى انتقال الشحنة .C.T ،كما اظهر حزمة قوية عند(14409)سم$^{-1}$ وهذه الحزمة ناتجة من اتحاد الانتقالين الالكترونيين $^2B_1g \rightarrow {}^2A_1g$ و $^2B_1g \rightarrow {}^2Eg$ كما اظهر عزم مغناطيسي فعال (1.80B.M) وهذه الانتقالات الالكترونية والعزم المغناطيسي الفعال تتفق مع معقدات النحاس (II)ذات الشكل المربع المستوي[24] .

اظهر طيف معقد الخارصين (II) حزمة حادة تختلف في شكلها وشدتها عن حزمة امتصاص الليكاند إذ اظهر المعقد حزمة عند (31507)سم$^{-1}$ تعود الى انتقال الشحنة .وحزمة عند (16891)سم$^{-1}$ تعود الى إزاحة حمراء للانتقال$\pi\rightarrow\pi^*$ مما يدل على حصول التناسق بين الليكاند وايون الخارصين(II) [23] .

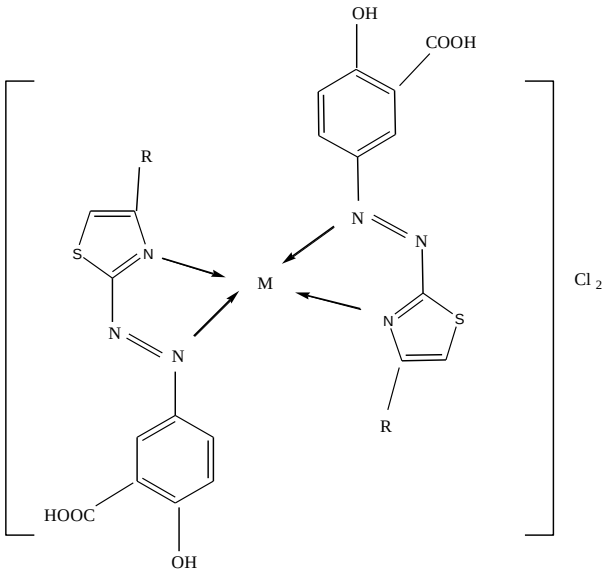
يبين الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية والتحليل الدقيق العنصري C.H.N والامتصاص الذري للفلزات في المعقدات وتقدير الكلور بطريقة مور حيث كانت النتائج بين العملي والنظري متقاربة ومن كل النتائج اعلاه يمكن اقتراح الشكل الثماني السطوح لمعقدات الكوبلت (II) والنيكل (II) والخارصين (II) كما في الشكل (8) والشكل مربع مستو لمعقد النحاس (II) كما في الشكل (8).



الشكل (8) الصيغة التركيبية المقترحة للمعقدات

M= Co(II) ,Ni (I I) ,Zn (II)

R= الجزء المتصل بحلقة الثيازول في السيفوتوكسيم



الشكل (9)الصيغة التركيبية المقترحة لمعقد النحاس (II)

الجدول (1) نتائج التحاليل الكمية للعناصر وبعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة

Empirical formula	m.p.(C°)	Λ_m ($S.cm^2.mol^{-1}$)in DMF(10^{-3})	Colour	Found (calc.) %				
				C	H	N	Cl	Metal
$C_{23}H_{20}N_6O_{10}S_2$	120	15	بني محمر	(44.65) 45.32	(2.78) 3.30	(13.12) 13.78	-	-
$CoC_{46}H_{40}N_{12}O_{20}S_4Cl_2$	200	25	بنفسجي فاتح	(41.17) 40.96	(3.14) 2.98	(12.23) 12.46	(5.01) 5.25	(4.16) 4.36
Ni $C_{46}H_{40}N_{12}O_{20}S_4Cl_2$	210	13	ينفسجي غامق	(40.37) 40.96	(3.26) 2.98	(11.75) 12.46	(4.95) 5.25	(3.98) 4.35
Cu $C_{46}H_{40}N_{12}O_{20}S_4Cl_2$	156	75	بني	(41.02) 40.82	(2.53) 2.97	(12.71) 12.41	(5.03) 5.23	(4.29) 4.69
Zn $C_{46}H_{40}N_{12}O_{20}S_4Cl_2$	180(dec)	10	رصاصي	(40.09) 40.76	(3.25) 2.97	(11.43) 12.40	(4.96) 5.23	(3.86) 4.82

Dec=decomposition

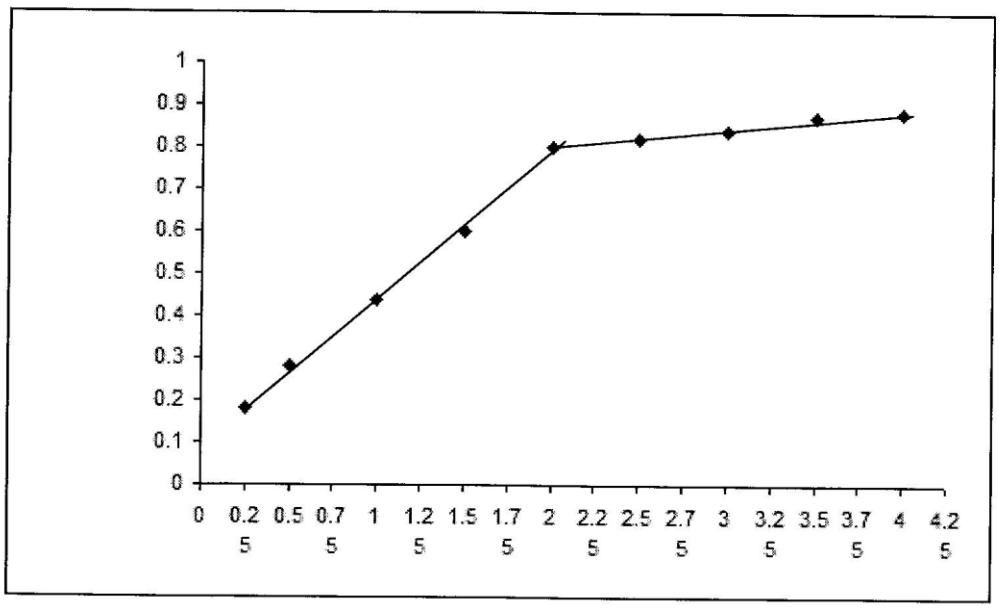
الجدول(2)الترددات المميزة للاشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند (CAS) ومعقداته المحضرة باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم

Compounds	υ(C=N)	υ(N=N)	υ(M-N)thia	υ(M-N)azo
Ligand (CAS)	1665m	1518m		
$[Co (CAS)_2Cl_2]$	s4016	1450m	w764	414w
$[Ni (CAS)_2Cl_2]$	1615m	1487m	451w	426w
$[Cu(CAS)_2] Cl_2$	1590m	1475m	463m	432w
$[Zn(CAS)_2Cl_2]$	1595m	1492m	459w	415w

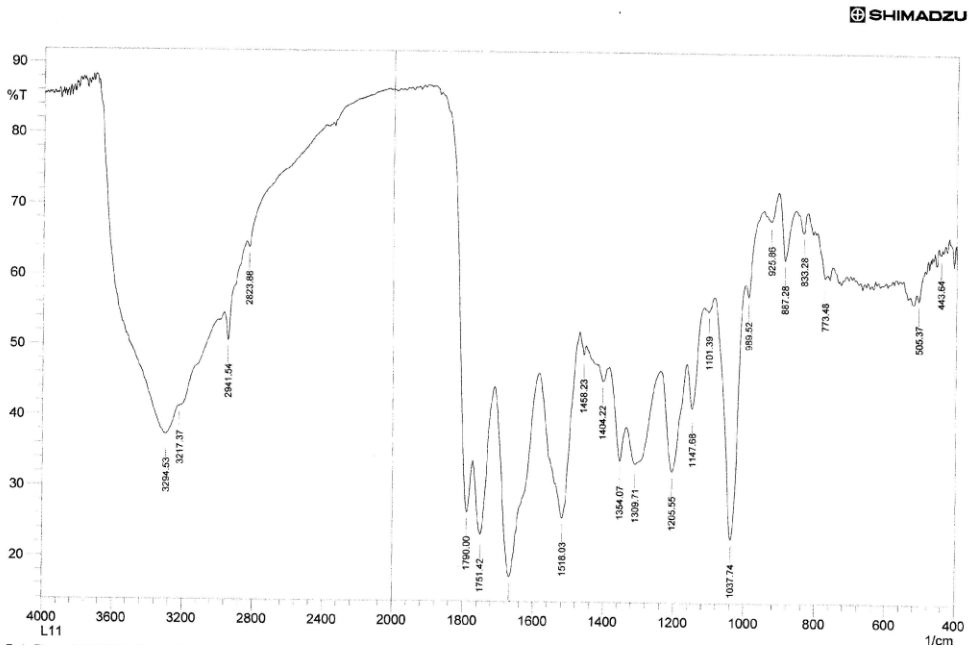
S =strong ,m=medium w=weak

الجدول رقم (3)يبين حزم امتصاص اطياف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند (CAS) ومعقداته المحضرة ،بتركيز (10^{-3})مولاري وباستعمال مذيب DMF وبدرجة حرارة الغرفة .

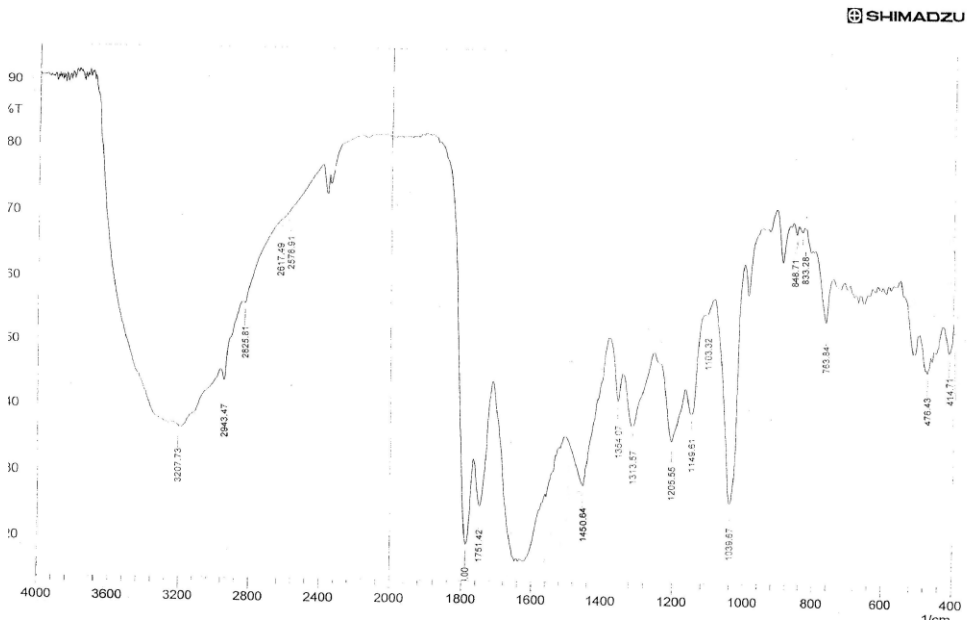
المركب	حزمة الامتصاص cm^{-1}	الانتقال الالكتروني	المعزم المغناطيسي الفعال μ_{eff} (B.M)
الليكاند (CAS)	19762	$\pi \rightarrow \pi^*$	
$[Co(CAS)_2 Cl_2]$	30303	(C.T)	4.81
	17500	$^4T_1g(F) \rightarrow {}^4T_1g(P)$	
	15873	$^4T_1g(F) \rightarrow {}^4A_2g$	
$[Ni(CAS)_2Cl_2]$	24520	$^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(P)$	2.83
	14526	$A_2g(F) \rightarrow {}^3T_1g(F)$	
	10135	$^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_2g(F)$	
$[Cu(CAS)_2] Cl_2$	34246	(C.T)	1.80
	14409	$^2B_1g \rightarrow {}^2A_1g$ $^2B_1g \rightarrow {}^2Eg$	
$[Zn(CAS)_2 Cl_2]$	31649 16891	انتقال شحنة(C.T) إزاحة حمراء	دايامغناطيسي



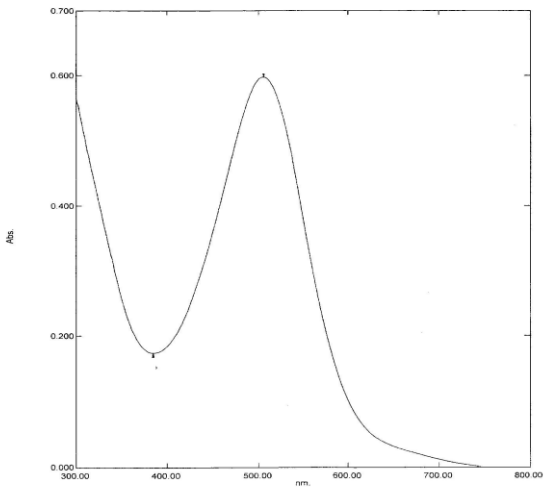
الشكل(2) يبين منحني النسبة المئوية لمعقد الكوبلت (II)



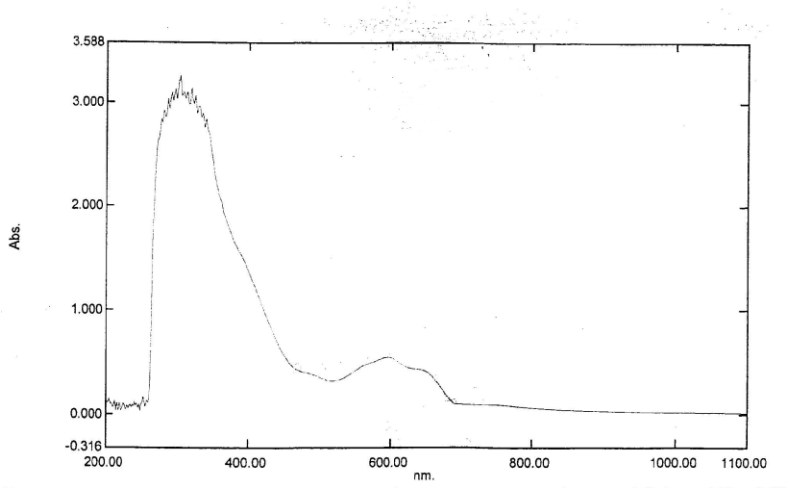
الشكل(3)طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند(CAS)



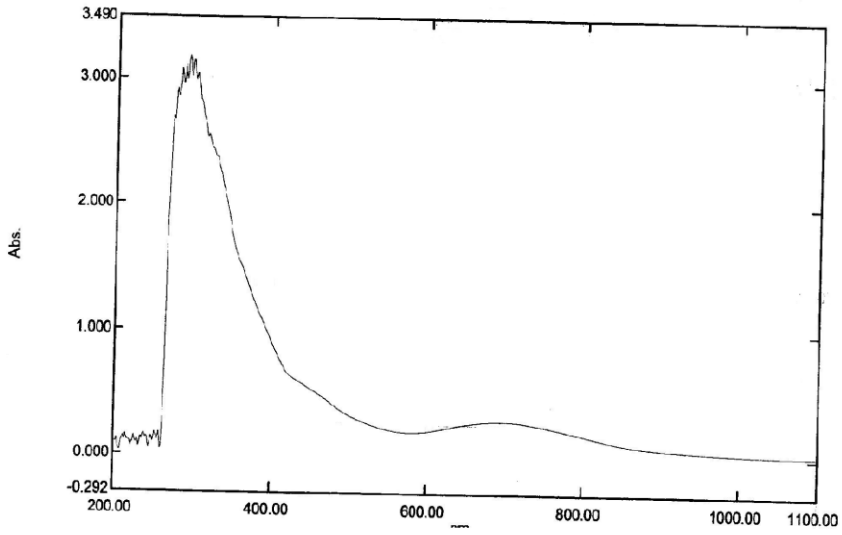
الشكل(4)طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (II)



الشكل (5)طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاند المحضر (CAS)



الشكل (6)طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد الكوبلت (II) $[Co(CAS)_2Cl_2]$



الشكل (7)طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لمعقد النحاس (II) $[Cu(CAS)_2]Cl_2$

Preparation and characterization of new azo thaizolyl ligand and some metal complexes

Hasan Shamran Mohammed
Dep.of chemistry ,college of science ,AL-Qadisia University

Abstract

The new bidentate ligand 5-[(6*R*,7*R*,*Z*)-3-(acetoxymethyl)-7-(2-(2-azo thiazol-4-yl)- 2-(methoxyimino)acetamido)-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2- carboxylic acid]-salcylic acid , was synthesized by the reaction of a dizonium salt solution for cefotaxime with salcylic acid in alkaline aqueous solution . Four complexes for a new dye were prepared in alcoholic at pH=9 .The dye and it's complexes of metal ions ;Co(II) , Ni(II) , Cu(II) and Zn(II) were characterized by infra-red (FTIR) and Uv –visible spectroscopy ,atomic absorption , magnetic susceptibility and molar conductivity measurement.

In addition the molar ratio measurement were used to identify the suspected molecular formula for the complexes.These measurements suggest the following molecular formula for the metal complexes : 1- Octahedral configuration with the formula; $[M(CAS)_2Cl_2]$,M= Co(II) , Ni(II) , Zn(II) .2-Square planer configuration with the formula $[Cu(CAS)_2]Cl_2$