



تحضير وتشخيص معقدات الليكنات المختلطة للاميدازول وحامض نافثال هايدروكساميك مع النحاس والنيكل والكوبلت والحديد والمنغنيز الثنائية التكافؤ

عبد الهادي رجب حبيب

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

الخلاصة:

تم تحضير معقدات الليكنات المختلطة للاميدازول (Im) وحامض نافثال هايدروكساميك (NHA) مع ايونات بعض أملاح العناصر الانتقالية المنغنيز والحديد والكوبلت والنيكل والنحاس ثنائية التكافؤ. تم تشخيص المعقدات المحضرة بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) وتقنية الامتصاص الذري أللهبي للعناصر ومحتوى الكلور إضافة إلى التوصيلية المولارية. وأظهرت النتائج أن الليكند الاميدازول يسلك سلوكا أحادي السن والليكند حامض نافثال هايدروكساميك يسلك كليكند ثلاثي السن وان المعقدات ذات شكل ثماني السطوح. يتضمن البحث أيضا دراسة بعض جوانب التأثير البيولوجي للمعقدات المحضرة في نمو أربع أجناس بكتيرية مرضية المجموعة الأولى منهما موجبة لصبغة الغرام وهي: (Streptococcus paecalies, Staphylococcus aureus), والمجموعة الثانية سالبة لصبغة الغرام وهي: (Escherichia coli, Klebsiella Pneumonia) وباستخدام طريقة الحفر بالاكار وقد وجد أن لهذه المركبات فعالية متقاوتة القوة في تثبيط نمو البكتريا المدروسة.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2010/6/6
تاريخ القبول: 2010/12/30
تاريخ النشر: 2012 / 6 /14
DOI: [10.37652/juaps.2010.15652](https://doi.org/10.37652/juaps.2010.15652)

الكلمات المفتاحية:

تحضير ،
تشخيص معقدات ،
للأميدازول وحامض نافثال
هايدروكساميك ،
النحاس ،
النيكل ،
الكوبلت ،
الحديد ،
المنغنيز الثنائية التكافؤ.

المقدمة:

كما أظهرت مشتقات الحامض فعالية مضادة للفطريات ومضادة لمرض الملا ريا والفعاليات البكتيرية (8). كما يودي الحامض دورا مهما في امتصاص الحديد أثناء العمليات الايضية (9) من خلال قدرتها الاستثنائية الخاصة بالارتباط مع ايون الحديدك الثلاثي ومن ثم نقله وحمله عبر أغشية الخلية وبذلك تنقل الحديدك من المصادر غير العضوية إلى المناطق التي تحتاجها الخلية حيث تعطي معقد ثماني السطوح بنسبة (3:1) وباستقرارية عالية (10,11).
تضمن هذا البحث تحضير معقدات جديدة لأملاح الكوبلت والنحاس والمنغنيز والنيكل والحديد ثنائية التكافؤ مع الاميدازول (Im) وحامض نافثال هايدروكساميك (NHA), شخست ودرست المعقدات المحضرة بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وطيف الأشعة تحت الحمراء وتعين نسبة الفلز في المعقدات بواسطة مطيافية الامتصاص الذري وتعيين محتوى الكلور وقياس التوصيلية المولارية الكهربائية إضافة إلى قياس درجات الانصهار. أعطت نتائج

أخذت معقدات الليكنات المختلطة حيزا كبيرا واهتماما واسعا في مجال الكيمياء التاسقية ومجالات مختلفة أخرى مرتبطة بها لاسيما في مجال الطب والزراعة والصناعة (1-3). كما أظهرت الدراسات أن للقواعد النايتروجينية ومنها الاميدازول أهمية بالغة في مجال الطب (4). كما برزت أهمية مركبات حامض الهايدروكساميك نتيجة لكونها ترتبط مع الايونات الفلزية بارتباطات مختلفة ومتعددة تسلك سلوك أحادي أو ثنائي السن (5). لقد تم إهمال الخواص الكيميائية لحوامض الهايدروكساميك لفترة طويلة إلا أن عدد من البحوث الحديثة قد بينت السلوك التركيبي والكيميائي لها (6). ومن التطورات في كيمياء حامض الهايدروكساميك عزل وفصل عدد من المركبات التي تعد مضادات حيوية ضد الأورام الخبيثة (7).

* Corresponding author at: Ministry of Higher Education and Scientific Research, Iraq;
E-mail address:

(Im) ومما يعزز هذا الارتباط هو ظهور حزمة الامتصاص ضعيفة الشدة تعود للتردد ألتساعي (uM-N) حيث تمثل (M) العناصر الانتقالية (النيكل, المنغنيز, الكوبلت, الحديد, والنحاس ثنائية التكافؤ) عند القيم (500, 540, 550, 500) سم-1 على التوالي في حين لم تعاني حزمة (uN-H) لليكند (NHA) أي تغيير واضح في الشدة أو الموقع (12-14).

كما اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات انزياح حزمة امتصاص (uO-H) عما كانت عليه بالحالة الحرة لليكند (NHA) مما يدل على حصول تناسق بين الأوكسجين لمجموعة الهيدروكسيل مع الايونات الفلزية ومما يعزز هذا الارتباط هو ظهور حزم الامتصاص ضعيفة الشدة وتعود إلى التردد ألتساعي (uM-O) حيث (M) تمثل العناصر (الحديد, النحاس, المنغنيز, الكوبلت والنيكل) ثنائية التكافؤ عند (415, 400, 475, 410, 400) سم-1 على التوالي إضافة إلى ظهور حزمة امتصاص بحدود (1240 - 1250) سم-1 تعود إلى (C- uO) للمعقدات وهي تختلف عما كانت عليه في الليكند (NHA) بالحالة الحرة التي ظهرت عند (1265) سم-1 وكذلك أظهرت المعقدات حزمة امتصاص حادة عند (1575-1550) سم-1 تعود إلى (uC=O) في الليكند (NHA) حيث عانت من تغير موقعها عما كانت عليه في حالة الليكند الحر ونحو تردد أوطأ بحدود (100-125) سم-1 مما يدل على حصول تناسق بين أوكسجين مجموعة الكربونيل والايونات الفلزية (15,16).

أطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية :

اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكند (NHA) بالحالة الحرة في مذيب DMSO بتركيز 1×10^{-3} مولار ثلاث حزم امتصاص عند (360, 340, 250) نانوميتر تعود الحزمة الأولى إلى الانتقال الالكتروني ($\pi-\pi^*$) أما الحزمة الثانية والثالثة فهي تمثل الانتقال الالكتروني ($n-\pi^*$) أما الليكند الاميدازول (Im) فيظهر طيفه حزم امتصاص عند المواقع (285, 240) نانوميتر تمثل الحزمة الأولى الانتقال الالكتروني ($\pi-\pi^*$) والحزمة الثانية فهي تمثل الانتقال الالكتروني ($n-\pi^*$) (17). تتراوح الحزم التابعة للانتقال ($n-\pi^*$) في الليكندات نحو أطوال موجية مختلفة عند ارتباطها بالايون الفلزي وهذه الإزاحة تعود إلى هبة المزدوج الالكتروني لذرة النتروجين لليكندات إلى

التشخيص والدراسة أن المعقدات المتكونة كانت ذات الصيغة العامة [M(Im)(NHA)Cl₂] وليكند الاميدازول يسلك كليكند أحادي السن وليكند حامض نافثال هايدروكساميك فقد سلكت بشكل ثلاثي السن المخليبي كما أعطت المعقدات أشكالاً ثمانية السطوح وغير الكتروليتية.

الجزء العملي :

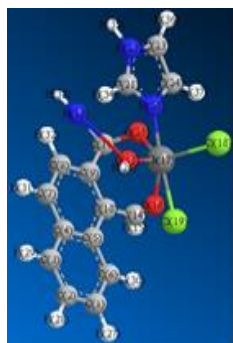
تحضير المعقد [Co(Im)(NHA)Cl₂] :حضرت المعقد [Co(Im)(NHA)Cl₂] بإضافة (0.0027 g, 1×10^{-3} M) من كلوريد الكوبلت المائي (CoCl₂.6H₂O) المذاب في 10 ml من الايثانول المطلق إلى (0.003 g, 1×10^{-3} M) من الليكند (NHA) مع التحريك المستمر ثم أضيف إلى المزيج (1 $\times 10^{-3}$ M) 0.0019 g, من الليكند (Im) المذاب في (10 ml) ايثانول . وضع المزيج في دورق دائري سعة 100 ml لمدة ساعتين بعدها ترك الناتج ليبرد ثم رشح الراسب وأعيدت بلورته بمزيج الميثانول وثنائي اثيل اثير بنسبة (1:1) إذ تم الحصول على راسب اخضر فاتح .

طريقة عامة لتحضير المعقدات :حضرت باقي المعقدات الأخرى المشابهة بنفس الطريقة أعلاه مع مراعاة تغيير ملح الفلز في كل مرة ، إذ $FeCl_3.6H_2O (0.0027g) = MnCl_2.6H_2O (0.0016 g)$ ، $NiCl_2.6H_2O (0.0024 g)$ ، $CuCl_2.6H_2O (0.0016 g)$ ، $MnCl_2.6H_2O (0.0016 g)$ بتركيز 1×10^{-3} M . والجدول (1) يوضح بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة.

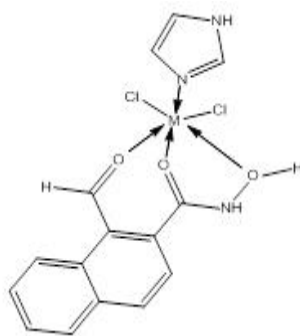
النتائج والمناقشة :

أطياف الأشعة تحت الحمراء :

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند (NHA) حزم امتصاص عند 3465 سم-1 تعود إلى (uO-H), وظهور حزم امتصاص عند 1665 سم-1 تعود إلى الترددات الامتطاطية (uC=O). أما الاميدازول (Im) فان طيف الأشعة تحت الحمراء اظهر حزمة امتصاص عند 1650 سم-1 تعود إلى الترددات الامتطاطية (uC=N) في الحلقة والجدول (2) يبين مواقع الحزم المميزة لليكندات ومعقداتها في طيف الأشعة تحت الحمراء كما اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة حزمة حادة عند (1615-1630) سم-1 تعود إلى الأصرة (uC=N) إذ تسحب نحو تردد أوطأ مما كانت عليه في الحالة الحرة لليكند وبحدود (15-35) سم-1. إن الإزاحة الحاصلة بالحزمة دلت على تناسق الايونات الفلزية مع الليكندات عن طريق ذرة النتروجين الموجودة في مجموعة الازوميثين التي تعود إلى الاميدازول



(B)



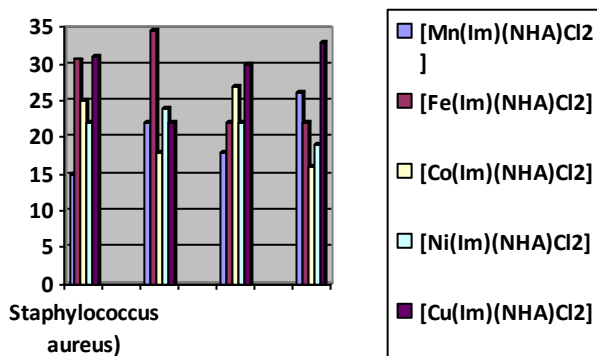
(A)

الشكل (1): (A) الشكل المقترح للمعقدات المحضرة , (B) نموذج

الشكل الفراغي المتوقع للمعقد $[Ni(Im)(NHA)Cl_2]$

الفعالية البيولوجية :

تم في هذا البحث دراسة الفعالية الحيوية للبيكندات (Im) و (NHA) ومعقداتها المحضرة من أنواع من البكتريا المرضية اشتملت على (المجموعة الأولى منهما موجبة لصبغة الغرام وهي: (Streptococcus paecalies, Staphylococcus aureus) والمجموعة الثانية سالبة لصبغة الغرام وهي : (Escherichia coli, Klebsiella Pneumonia) وباستخدام طريقة الحفر بالا كار ويظهر الشكل (2) نتائج تأثير المركبات المدروسة على البكتريا المستخدمة وتؤشر النتائج المبينة إلى أن الليكندات كانت ذات تأثير مضاد للبكتريا ولكن بدرجة أقل من المعقدات المحضرة منها والتي أعطت تأثيرا" عالي الشدة وواسع الطيف ضد البكتريا المستخدمة ويعزى السبب إلى وجود العناصر الفلزية التي تلعب دورا" مهما" في زيادة فعالية المعقد تجاه البكتريا المرضية(20).



الشكل (2): تأثير المعقدات المحضرة ضد البكتريا المرضية

الايون الفلز(M-N) (18) والجدول (2) يوضح مواقع حزم الامتصاص لليكندات ومعقداتها .

تكون الانتقالات الالكترونية المسموح بها برما لمعقدات النيكل (II) هي: $3A_2g(F) \rightarrow 3T_2g(F) \nu_1$, $3A_2g(F) \rightarrow 3T_1g(P) \nu_1$, $3A_2g(F) \rightarrow 3T_1g(F) \nu_2$ هذه الانتقالات في حدود (10325 سم⁻¹), (16515 سم⁻¹), (19047 سم⁻¹) على التوالي.

أما في حالة معقدات الكوبلت (II) سداسي التناسق ثماني السطوح عالي البرم والذي له الترتيب الالكتروني ($t_2g \ e_g^2$) فيظهر ثلاث انتقالات مسموحة برما هي : $4T_1g(F) \rightarrow 4T_2g(F) \nu_1$, $4T_1g(F) \rightarrow 4A_2g(F) \nu_2$, $4T_1g(F) \rightarrow 4T_1g(P) \nu_3$, وتظهر هذه الانتقالات في حدود (9800 سم⁻¹), (14062 سم⁻¹), (18445 سم⁻¹) على التوالي.

الطيف الالكتروني لمعقدات النحاس (II) ثمانية السطوح فقد اظهر وجود حزمة امتصاص واحدة عريضة تعزى إلى تجمع انتقاليين أو ثلاثة انتقالات في المنطقة الواقعة عند (12860 سم⁻¹) وهي : $2B_1g \rightarrow 2Eg \nu_3$, $2B_1g \rightarrow 2B_2g \nu_2$, $2B_1g \rightarrow 2A_1g \nu_1$ على التوالي، أما بالنسبة للحديد (II) ثماني السطوح عالية البرم فتعطي حزمة امتصاص واحدة عند(11641 سم⁻¹) تعود إلى الانتقال ($5T_2g \rightarrow 5Eg$).

التوصيلية المولارية :

تشير دراسة التوصيلية الكهربائية المولارية لكافة المعقدات المحضرة بتركيز $1 \times 10^{-3} M$ بدرجة حرارة 25 درجة مئوية بمذيب DMSO تشير إلى أن المعقدات غير الكتروليتية (19).

الشكل المقترح :

طبقا للنتائج المستحصلة من (أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية , طيف الأشعة تحت الحمراء, التوصيلية المولارية وقياسات الامتصاص الذري) للمعقدات المحضرة , الشكل المقترح للمعقدات هو شكل ثماني السطوح كما في الشكل(1) A أدناه. ثم تم رسم الشكل الفراغي للمعقد بالاعتماد على أطوال الأواصر والزوايا للأنظمة المشابهة والمبينة في جدول (3) الشكل(1) B , وحسب برنامج Chem. Office.

480	415	370	1550	1610	3175	270,350,370,500	[Mn(Im) (NHA)Cl ₂]
550	400	350	1575	1615	3200	260,310,350,460	[Fe(Im) (NHA)Cl ₂]
540	475	360	1570	1610	3210	260,355,365,470,530	[Co(Im) (NHA)Cl ₂]
500	410	365	1580	1625	3195	265,350,370,500,600	[Ni(Im) (NHA)Cl ₂]
500	400	355	1560	1630	3190	260,340,375,510,695	[Cu(Im) (NHA)Cl ₂]

جدول (1): بعض الخواص الفيزيائية للبيكنات والمعقدات المحضرة

التوصيلية المولارية cm ² ·ohm ⁻¹ ·mol ⁻¹	نسبة الكلور والفلز المنوية (النظري) العملي		درجة الانصهار °C	النسبة المئوية للمنتج %	اللون	المركب
	الكلور	الفلز				
-	-	-	Liq.	-	ابيض	Im
-	-	-	>240	-	اصفر	NHA
6	(17.36)17.27	(13.42)13.30	>240	75	وردي	[Mn(Im)(NH A)Cl ₂]
8	(17.32)17.23	(13.63)13.57	>240	80	برقالي	[Fe(Im)(NH A)Cl ₂]
9	(17.19)17.11	(14.26)14.19	>240	80	اخضر فاتح	[Co(Im)(NH A)Cl ₂]
11	(17.20)17.15	(14.22)14.15	>240	70	اخضر مصفر	[Ni(Im)(NHA A)Cl ₂]
12	(17.0)16.995	(15.20)15.14	متيء	65	اخضر	[Cu(Im)(NH A)Cl ₂]

جدول (3): أطوال الأواصر والزوايا المقترحة للمعقد حسب برنامج Chem. Office

نوع الأصرة	طول الأصرة (Å)	نوع الأصرة	الزاوية بالدرجة
Ni-O(25)	1.790	O(16)-Ni- O(25)	90.0
Ni-O(16)	1.790	O(13)-Ni- O(16)	109.5
Ni-O(13)	1.790	N(20)-Ni- O(13)	91.16
Ni-N(20)	1.826	Cl(18)-Ni- O(13)	104.92
Ni- Cl(18)	2.140	Cl(19)-Ni- O(13)	90.0
Ni- Cl(19)	2.140	-	-

المصادر:

- Zuhoor F.D. and Al – Shamaa M. , Al – Taqani , Vol. 19 , No. 1 , PP. 23-32 (2006) .
- Mostava M.M. , Shallaby A.M. and El – Asmy. A.A. , J. Inorg. Nucl. Chem. , 43 , P. 292 , (1981) .
- Kowol C.R., Berger R. , Eichinger R. , Roller A. , Jakupec M. A. , Schmidt P.P. ,
- Arion V.B. and Keppler B.K. , J. Med Chem. , 50 (6) , PP. 1254 – 1265 (2007) .
- Wilson and Givold," Text book of organic Medical and Pharmacology Chemistry", 8th ed, 107 (1982).
- Alessandro, B., Clara, C., Giaframco, S., J. Am. Chem. Soc., 116,916 (1994).
- Biliana,N., Kujundzie,N., Sancovic., Acta. Chem. Solv., 49,525(2002).
- Neilands,J.B., J.Biol.Chem., 270,26723(1995).
- Tudor R., Aurelian G., Nicolae A. and Georgescu R. , J.Molecules , 12 , PP. 782 – 790 (2007) .
- Casas J.J. , Garsia M.S. and Sordo J. , Coord. Chem. Rev. ,197 , P. 209(2000) .

جدول (2): يوضح نتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للبيكنات ومعقداتها بتركيز 3-10 مولار بمذيب DMSO وقيم طيف الأشعة تحت الحمراء

طيف الأشعة تحت الحمراء سم ⁻¹						طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (نانومتر)	المركب
ν _{M-N}	ν _{M-O}	ν _{M-Cl}	ν _{C=O}	ν _{C=N}	ν _{O-H}		
-	-	-	-	1650	-	235,280	Im
-	-	-	1565	-	3465	250,340,360	NHA

17. Bellamy, L.J. (1978)., "The infrared spectra of complex Molecules"., Chapman and Hall. London.
18. Figgis, B.N., (1966). "Introduction to ligand field"., inter science publisher inc. New York.
19. Lever, A.B. (1986)., " Inorganic Electronic spectroscopy"., Amsterdam-London, New York.
20. Ghosh T. , Roy A. , Bhattacharya S. and Banerjee S., Trans. Metal.Chem., 30(4 , PP. 419-425 (2005).
21. Rajavel, R., Vadiva, M.S. and Anltha, C. (2008). " synthesis , spectral characterization and biological activity of some Schiff base compounds.", E.J. of Chem. ,5: 30. Pp(620-626).
11. Ferruti, P., Bettelli, A., J. Polymer., 13, 462 (1972).
12. Silverstein, R.M., Bassler, G.C. and Movril, T.C., 1981, "Spectroscopic Identification of organic compounds", New York, Wiley.
13. Raman, N., S. Ravichandran, and Thangaraja, c., (2004)., J.Chem.Soc., 11:4. PP(215-219).
14. Kirchner, R.M., Mealli, M. Baily, N. House, L.P. Torrel, and Lingafelter, E.C. (1987)., " The variable coordination chemistry of transition metal ions "., Coord. Chem. Rev., 77. Pp (153-163).
16. Nakamoto, N. (1966), "Infrared Spectra of Inorganic Coordination compounds"., 4th, Ed. Wiley Inter science New York.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGANDS COMPLEXES OF IMIDAZOL AND NAPHTHAL HYDROXAMIC ACID WITH MN(II), FE(II), CO(II), NI(II) AND CU(II)

ABDULHADII RAJAB HABEEB

ABSTRACT:

The mixed ligands complexes of Imidazol (Im) and naphthal hydroxamic acid (NHA) with transition metal salt of Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) were prepared. they were characterized by using (FT-IR) spectroscopy, (UV-Vis.) spectrophotometry and chlorine content test, atomic absorption spectroscopy also by using molar conductance. this study showed that ligand Imidazol behaves as a monodentate ligand and Naphthalhydroxamic acid as a chelating tridentate ligand, the complexes have an octahedral geometry. The free ligands and their complexes have been tested for their antibacterial activities against four kinds of human pathogenic bacteria: (Streptococcus paecalies, Staphylococcus aureus), (Escherichia coli, Klebsiella Pneumonia). the first group are Gram positive while the second group are Gram negative by using agar well diffusion method. Finally, it was found that compounds show different activity of inhibition on growth of the bacteria.