

تخليق ودراسة طيفية لبعض معقدات 2-(N-بنزويل امينو) 5,4- بنزو ثيازول مع الروثنيوم والبلاديوم والكاديوم

مؤيد حسن محمد

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 ثيازول (BAPT) مع الروثنيوم والبلاديوم والكاديوم وقد شخّصت هذه المعقدات بواسطة اجهزة تحليل العناصر الدقيق والامتصاص الذري والتوصيلية المولارية والاشعة تحت الحمراء والاشعة المرئية وفوق البنفسجية. وقد اشارت النتائج الى ان تلك المعقدات تمتلك الصيغ التركيبية (ML_2X_3) للروثنيوم و (ML_2X_2) للبلاديوم و (MLX_2) للكاديوم ($X=Cl$).

الكلمات المفتاحية: تخليق الثيازولات، مطيافية الثيازولات، معقدات العناصر الانتقالية، تشخيص الروثنيوم والبلاديوم والكاديوم طيفيا.

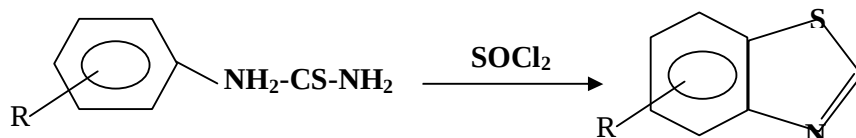
المقدمة :

يتكون الثيازول (Thiayazole) من حلقة خماسية محتوية على ذرة كبريت وذرة نيتروجين وثلاث ذرات كاربون ، ويعتبر احد اصناف المركبات العضوية غير المتجانسة ، وقد حضرهوفمان (Hoffmann) ^[1] مشتقات الثيازول لاول مرة عام 1922 وهذه المشتقات هي البنزو ثيازول (Benzothiazole) . وفي عام 1926 تم اكتشاف فيتامين B_1 اذ كان يعتقد بأنه يحتوي على حلقة الثيازول 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 الثيازول الملتحمة مع عدد من الحلقات ^[3-5] مثل البيريدين والفيوران .

لقد استخدمت مشتقات الثيازول 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 للاعشاب الضارة ^[11] (Herbicides) ، وكذلك كمثبطات انزيمية للكلايكوجين ^[12] كما وجد انها ذات فعالية جيدة ضد الفايروسات التي تصيب RNA و DNA في جسم الانسان ^[13] .

ونظرا" للاهمية الكبيرة لمشتقات الثيازول الملتحمة فقد وجدت طرق عديدة لتحضيرها مثل طريقة هايكرشوف (Hegerschoff) ^[14] والتي تعتمد على فصل عنصر البروم من مشتقات الثايويوريا المختلفة باستخدام مذيب خامل مثل

الكلوروبنزين او الكلوروفورم . و حضرت مشتقات الثيازول الملتحمة ايضا من مشتقات الثايوريا بوجود كلوريد الثيونيل $SOCl_2$ [15] وتكوين الحلقة غير المتجانسة وبدون الحاجة لاستخدام المذيب كما في المعادلة ادناه :



R= H, Alkyl , Alkoxy , Aromatic ring .

وفي احدى الدراسات [16] تم اكتشاف طريقة جديدة لتحضير مشتقات الثيازول الملتحمة مع البيريدين عن طريق تفاعل bisthiazolinone مع مشتقات مختلفة من Arylcinnamionitrile وقد استخدمت الثيازولات المحضرة كمادة مضادة للميكروبات. كما حضرت العديد من المعقدات التناسقية المحتوية على مشتقات الثيازول واستخدمت العديد من الكواشف العضوية لتقدير العناصر طيفيا" في تلك المعقدات حيث تم تقدير الكاديوم والبلاديوم باستخدام كاشف ثنائي ثيازول dithiozone كما استخدم الكاشف ثنائي فنييل ثياسيميكاربازيد 1,4-diphenylthiosemicarbazide لتقدير الروثنيوم [17].

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

الجزء العملي :

1- المواد الكيميائية Chemicals :

استخدمت في هذه الدراسة مواد كيميائية جهزت من مصادر مختلفة وهي :
الايثانول 95% , الانيلين , ايزوثايسيانات البنزويل , الايثر البترولي , حامض الخليك , الكلوروفورم , البروم من شركة Fluka .
كلوريدات العناصر $CdCl_2 \cdot 2 H_2O$, $PdCl_2 \cdot 2 H_2O$, $RuCl_3$ 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 والمعدقات المحضرة.
- جهاز قياس اطيف الاشعة تحت الحمراء : استخدم جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء من نوع (model SP3 - 300 Pyeunicum) في مختبرات كلية العلوم - جامعة البصرة لتشخيص الليكاند والمعدقات 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 ULTRASPEC 4050 UV/Vis) في مختبرات كلية التربية- جامعة البصرة .

- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية : استخدم جهاز من نوع Radiometer CDM83 , Copenhagen , 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) ايزوثايسانات البنزويل في 25 مل من نفس المذيب .بعد ذلك تمزج المكونات جيدا لمدة اربع ساعات ويسخن المزيج بهدوء الى درجة 45 م⁰ 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 (143-145) م⁰ .

تحضير 2- (N- بنزويل امينو)- 5,4- بنزو ثيازول ^[18] 2-(N-benzoylamino)4,5-benzothiazole (BAPT)

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 م⁰ , 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 الثيازول . رشح المحلول وغسل الراسب بحامض الخليك المركز ثم بالايثر البترولي ثم أعيدت بلورته من الكلوروفورم ليعطي راسبا" درجة انصهاره (155-157) م⁰ .

تحضير المعقدات :

تم تحضير المعقدات من تفاعل كلوريدات العناصر (Ru (III), Pd (II), Cd (II), مع الليكاند BAPT وذلك عن طريق اذابة (5 غم , 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 الكلوروفورم . ويمثل الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية وظروف تحضير المعقدات.

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

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

النتائج والمناقشة :

1- تحليل العناصر:

تم تقدير نسب عناصر كل من الكربون 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 مقارنة الى قيمها النظرية وهذا ما يؤكد صحة التراكيب الكيميائية المقترحة للمعقدات المحضرة.

جدول (2) نتائج تحليل العناصر والتوصيلية الكهربائية المولارية

Symbol of complex	Complex	Calculated / (found)						Δm $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{mole}^{-1}$	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) ₂ Cl 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) ₂ Cl 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 وتويعت التغيرات الحاصلة في الحزم المميزة العائدة للمجاميع الفعالة C=O, C-S, N-H وكذلك تويع 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 الكربونيل (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 الكربونيل في التناسق مع الايون الفلزي^[20]. 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 النيتروجين والايون الفلزي.

الجدول (3) نتائج قياسات اطياف الاشعة تحت الحمراء للليكاند BABT ومعقداته

Complex	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-Cl})$
---------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------

	cm ⁻¹	cm ⁻¹	ν (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- اطياف الاشعة 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 nm وبمعامل امتصاص مولاري مقداره 20740 وان هذه الحزمة تعود الى الانتقال الاليكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ وقد وجد انها تزاح في المعقدات بمقدار يتراوح بين (31-35) nm باتجاه الطول الموجي الاعلى وتوافق ذلك تغيرات في شدة الامتصاص بمقدار (15090-21600) nm, في حين ظهرت الحزمة الثانية والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ في الليكاند عند طول موجي 257 nm وبمعامل امتصاص مولاري 17985 وهي ايضا ازيحت في المعقدات نحو الطول الموجي الاعلى وبمقدار تراوح بين (33-36) nm مع تغيرات مختلفة في شدة الامتصاص تتراوح بين (16780 - 20310) nm. 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 (420-435) nm ومعامل امتصاص مولاري (14885 - 19140) nm. فضلا عن ذلك لوحظ تكون حزم جديدة في اطياف المعقدات عند طول موجي يتراوح بين (535-550) nm وهي ناتجة عن انتقال الشحنة وتكون ذات شدة متوسطة. وان ماذكر في أعلاه يؤكد حدوث التناقص بين الليكاند والايون الفلزي [24,23].

الجدول (4) نتائج قياسات الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للليكاند BABT ومعقداته

Complex	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻²	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻²	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ L.mol ⁻¹ .cm ⁻²
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

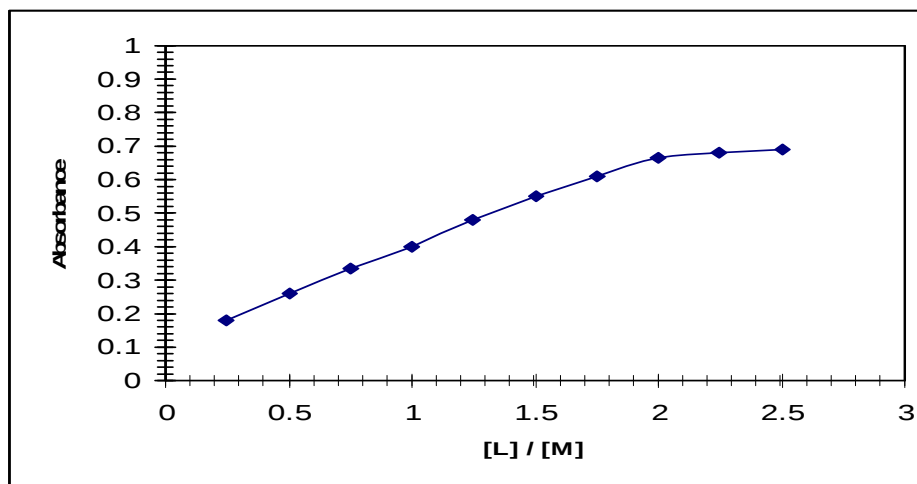
لقد اجريت قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية لغرض استنتاج الصيغ الايونية للمعقد في المحلول او الحالة الصلبة , اذ اديت المعقدات في مذيب الايثانول بتركيز (10⁻³ مولاري) , وقد اشارت النتائج الموضحة في الجدول (2)

ان المعقد (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 لا يرتبط باواصر تساهمية مع الايون الفلزي وهذه النتائج متفقة مع الدراسات السابقة [26,25].

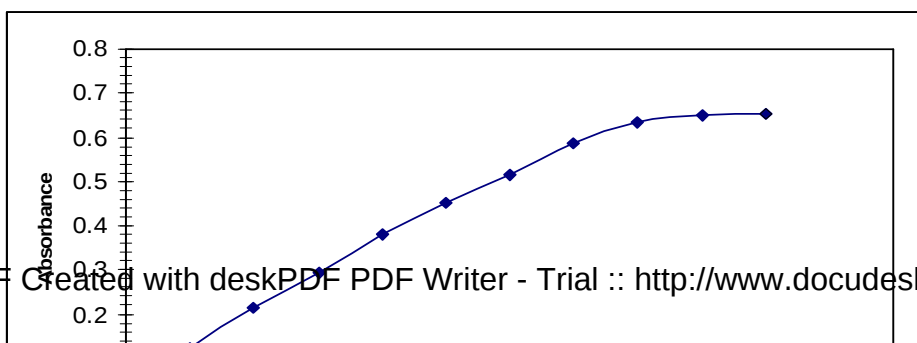
5- الصبغ التركيبية للمعقدات :

تم استخدام طريقة النسب المولية (molar ratio method) في تعيين الصبغ التركيبية للمعقدات [27]. وقد تم تحضير المحاليل المراد دراستها طيفيا وذلك بثنيت 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 المعقد (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).

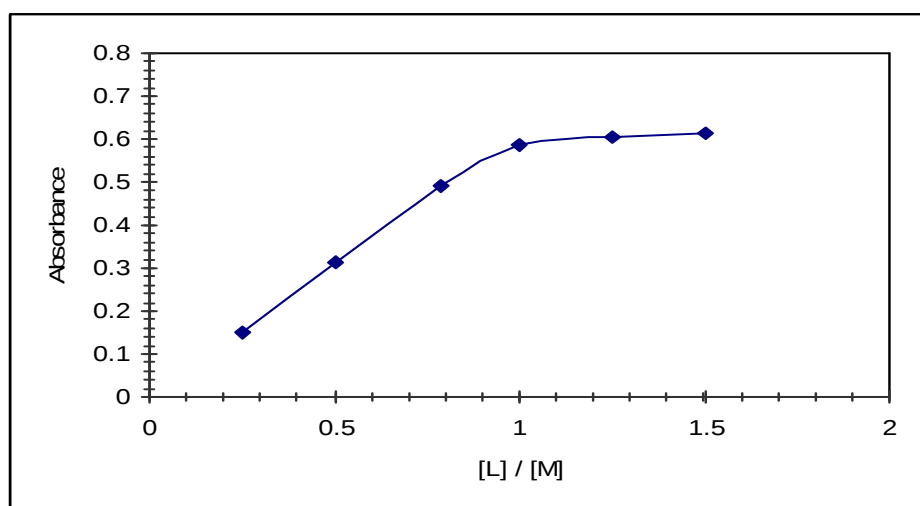
ومن خلال ما تقدم من استخدام وسائل تشخيصية مختلفة فقد تم اقتراح البنية الفراغية للمعقدات المحضرة حيث كانت بنية المربع المستوي (square planer) في المعقد (3) وبنية ثماني السطوح (octahedral) للمعقد (2,1) وكما موضحة في الأشكال (4-6).



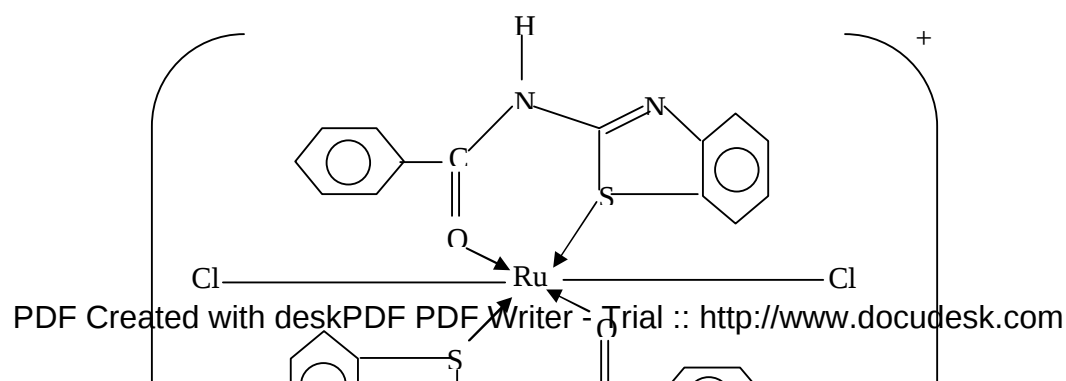
الشكل (1) : منحنى حساب النسب المولية في المعقد (1)



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

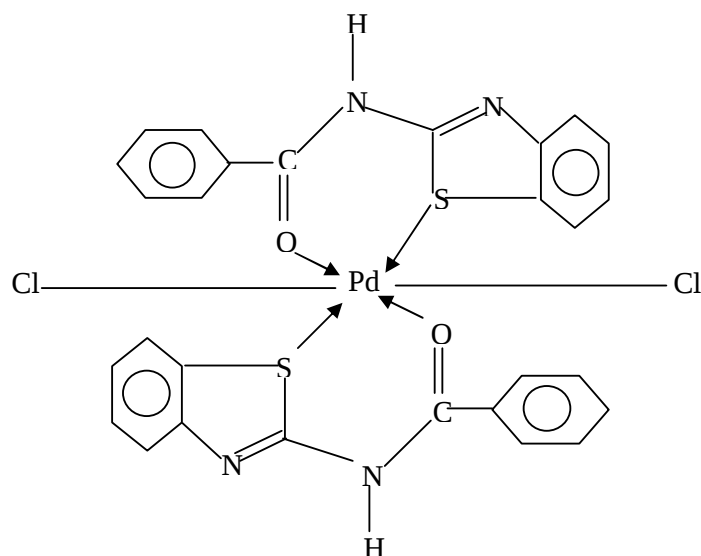


الشكل (3) : منحنى حساب النسب المولية في المعقد (3)

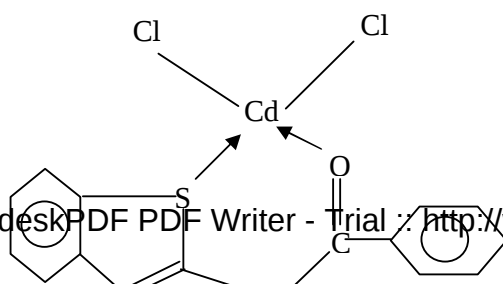


Cl⁻

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



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



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

المصادر (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.ttpl.chem.*, **23**, 110 (1960).
- 10- S.C.Mehra, S.Zamum, *J.chem.Eng.data*, **23**, 189 (1978).
- 11- Foerster, Heinze, et al., *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- Hegerschoff, *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.Heterocyclic 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).