تحضير ودراسة بعض معقدات العناصر الانتقالية مع (5-(2-هيدروكسي بنزيلدين)2- مركبتو-4,3,1-ثاياديازول) وتقييم فعالياتها البايولوجية

أ. محاسن فيصل الياس
م. م. مريم عبد الشهيد
م. م. رؤى محمد الجبوري
جامعة بغداد/ كلية العلوم للبنات

الخلاصة

تم تحضير الليكاند الجديد **(5-(2-هيدروكسي بنزيلدين)2- مركبتو-4,3,1-ثاياديازول)** بوجود العامل المساعد. واستخدم الليكاند الجديد لتحضير سلسلة من المعقدات مع بعض ايونات الفلزات الانتقالية V(IV),Mn(II),Rh(III),Pd(II)و Cd(II) بهدف دراسة تأثير الايون الفلزي بوجود الليكاند في الفعالية البيولوجية. حيث تم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام الطرائق الفيزيائية المناسبة كتقنية الامتصاص الذري أللهبي ، التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) ،أطياف الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية- المرئية وقياسات التوصيلية الكهربائية المولارية فضلاً عن الحساسية المغناطيسية. تم كذلك دراسة طبيعة المعقدات المتكونة في محلول الايثانول بأتباع طريقة النسبة المولية، كما درست ثوابت الاستقرار و قيم الممتصية المولارية للمعقدات المحضرة. من الدراسات الطيفية تم اقتراح صيغة التركيب أحادي الجزيئة لجميع المعقدات ماعدا معقد الروديوم حيث اقترح له تركيب ثنائي الجزيئة. تم اقتراح شكل هرم مربع القاعدة لمعقد الفناديوم و ثماني السطوح لمعقد الروديوم بينما اقترح شكل رباعي السطوح لكل من معقدي المنغنيز والكادميوم اما بالنسبة لمقعد البلاديوم فقد تم اقتراح شكل مربع مستوي. تم إجراء التقييم الإحيائي لهذه المركبات المحضرة ضد أنواع منتخبة من البكتريا والفطريات ***(Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Candida***

albicans) وباستخدام ثلاثة تراكيز مختلفة إذ أظهرت النتائج التأثير التأزري المتداوب للفعالية لبعض المعقدات ويعزى ذلك إلى تآزر كل من الفلز والليكاند ضمن المعقد.

كلمات مفتاح: بنزيلدين ، ثايادايزول ، الممتصية المولارية ، التقييم الإحيائي , التأزري المتداوب.

المقدمة

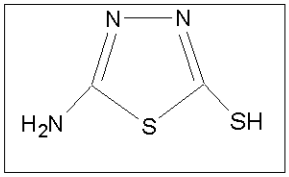
إن المركبات الحلقية غير المتجانسة هي حلقات تحتوي على نوعين مختلفين أو أكثر من الذرات في الحلقة، وأكثر الأنواع شيوعاً هي المركبات التي تحتوي على ذرات النتروجين والأوكسجين والكبريت [1]. قد تكون المركبات الحلقية غير المتجانسة اليفاتية أو اروماتية من حيث طبيعتها اعتماداً على تركيبها الالكتروني [2]. المركبات الحلقية غير المتجانسة لها أهمية كبيرة لانتشارها الواسع في الطبيعة ولكونها مصدراً أساسيا ًللحياة إذ أن معظم الفيتامينات متكونة من حلقات غير متجانسة محتوية على النتروجين كما في فيتامين (بايردوكسين)B_6 [2] [2] . ويعتبر الثايادايزول من المركبات الحلقية غير المتجانسة حيث انه مركب ذو حلقة خماسية اروماتية غير متجانسة يحتوي في تركيبه على ذرتي نتروجين وذرة كبريت وجاء الاهتمام بمشتقات الثايادايزول لما لها من تأثير بايولوجي مهم لاحتوائها على حلقة الثايادايزول فضلا عن وجود مجموعة الثايول فيها [3]. ويعد مشتق 2-مركبتو-4,3,1-ثايادايزول من المركبات الأكثر انتشارا في المجالين الصناعي والصيدلاني مقارنة بالأنواع الأخرى مما دفع الباحثين إلى تطوير طرائق مختلفة لتحضيرها [4].حيث تم تحضير المركب (4,3,1-ثايادايزول) من قبل العالم Fisher في عام 2005 [5]. ويعد هذا من أكثر الايزومرات أهمية وانتشارا في الصناعة فضلا عن امتلاكه الفعالية البايولوجية وله استقرارية حرارية عالية [5]. حيث انه يستخدم في صناعة المطاط بوصفه مضاد للتآكل وزيت مانع للاحتكاك ومانع للاسوداد والترسيب في التصوير وهيمنت في السنوات الأخيرة تطبيقات العلاج الكيميائي لهذا المركب [6]. إن مركبات الثايادايزول من المركبات المهمة في الحقل الطبي والبايولوجي حيث يستخدم مركب الثايادايزول في صناعة العقاقير وبالأخص الذي يحوي على مجموعة 4,3,1-ثايادايزول وكما استخدمت مركبات الثايادايزول الحاوية على مجموعة السلفونيل في علاج الملاريا [7] .

الجزء العملي

جميع المواد المستخدمة مجهزة من شركتي BDH و Merak والتي اتسمت بنقاوتها العالية. تم تعين نسبة الفلز للمعقدات المحضرة باستخدام تقنية الامتصاص الذري أللهبي وباستخدام جهاز (Shimadzu Atomic Absorption 680 Flamspectrophotometer) لتعيين تركيز كل من (Cd, Mn, V& Pd) في مختبرات ابن سينا في كلية العلوم للبنات/ جامعة بغداد وكذلك تم استخدام جهاز GBC-933 Flam Plus Atomic Absorption Spectrophotometer لتعيين تركيز(Rh) في المختبر الخدمي/ كلية العلوم / قسم الكيمياء/ جامعة بغداد. اجري التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.S) باستعمال جهاز من نوع EA-034.mth، في المختبرات المركزية /جامعة آل البيت / الأردن. تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته وباستخدام جهاز من نوع Shimadzu FTIR 8000 Series باستخدام أقراص CsI ضمن المدى من 200–4000 سم$^{-1}$ في المختبر الخدمي / كلية العلوم/ قسم الكيمياء /جامعة بغداد. إما الأطياف الالكترونية فقد سجلت باستخدام جهاز من نوع Shimadzu UV-160 Spectrophotometer ضمن المدى (200–1100) نانوميتر وباستخدام خلايا الكوارتز بطول (1سم) في كلية العلوم / قسم الكيمياء/ جامعة النهرين. وقيست التوصيلية المولارية للمعقدات الجديدة بإذابتها بمذيب ثنائي مثيل فورمايد وبتركيز(0.001) مولاري وبدرجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز (WTW) Conductmeter في كلية العلوم للبنات/ قسم الكيمياء/ جامعة بغداد. تم إجراء القياسات المغناطيسية للمعقدات المحضرة باستخدام طريقة فاراداي وباستعمال جهاز من نوع (Burkar Magnetic BM_6) في قسم الكيمياء/ كلية العلوم /جامعة النهرين. كما تم تعيين درجة الانصهار لليكاند المحضر ومعقداته باستخدام جهاز من نوع Gallen Kamp M.F.B-60 في كلية العلوم للبنات / قسم الكيمياء/ جامعة بغداد.

تحضير الليكاند

1- تحضير(2-امينو-5- مركبتو-4,3,1- ثاياديازول).(I) [8]

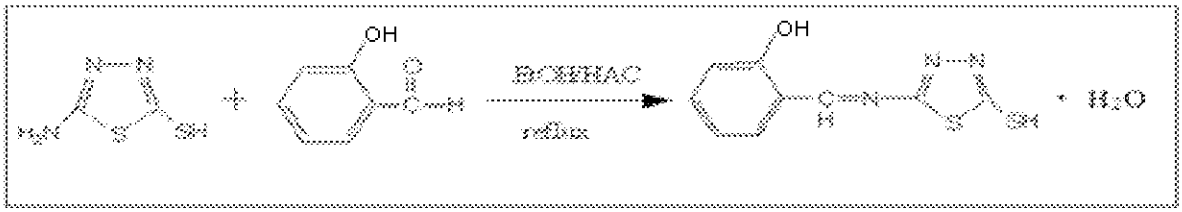


أذيب (10غم ،0.1 مول) من الثايوسيميكاربازايد في (50مل) ايثانول مطلق في دورق دائري القعر وأضيف إليه (6 غم،0.05 مول) من كاربونات الصوديوم اللامائية وأضيف (11غم،0.14 مول) من CS_2

مع التحريك المستمر وتم المزج في درجة حرارة (40) م° لمدة ساعة ثم اجري التصعيد العكسي للمزيج لمدة 7ساعات وبعدها تم تبخير المذيب ثم أضيف (50مل) ماء مقطر وقطرات من حامض الهيدروكلوريك المركز حيث لوحظ تكون راسب اصفر مخضر تم ترشيح الراسب وغسله بكمية من الماء المقطر للتخلص من الحامض الزائد وأعيدت بلورته مع المذيب المناسب.

2- تحضير قاعدة شف (5-(2-هيدروكسي بنزيلدين)2-مركبتو-4,3,1-ثاياديازول) (L)

تم تحضير الليكاند الجديد بإذابة (0.5غم، 0.003 مول) من المركب (I) في (15مل) من الايثانول المطلق ثم أضيف إلى المزيج (0.31 مل،0.366 غم، 0.003 مول) من السيلسيلدهايد وقطرات من حامض الخليك الثلجي مع التحريك المستمر حتى الذوبان ثم سُخّن المزيج وأُجري التصعيد العكسي لمدة (6) ساعات وبُرّد المزيج بدرجة حرارة الغرفة ورشح واعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق والجدول رقم (1) يبين الخصائص الفيزيائية لليكاند الجديد.



تحضير معقدات قاعدة شف الجديدة

حضرت معقدات الليكاند (L) مع أملاح الايونات الفلزية وفقاً للطريقة العامة الاتية :

أذيب وزن معلوم من ملح الايون الفلزي في (5) مل من الايثانول وأضيف المحلول إلى وزن معين من الليكاند المذاب في (10) مل من المذيب نفسه بحيث تكون نسبة الفلز إلى الليكاند إما 1:1بالنسبة لمعقدات المنغنيز ،الروديوم والكادميوم أو 2:1 لمعقدي الفناديوم والبلاديوم وصعد مزيج التفاعل لمدة ساعتين باستخدام المحرك المغناطيسي تكونت بلورات ذات ألوان مختلفة حسب المعقد المحضر ثم بُرد المزيج ورشح وأعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق،جفف الراسب بالفرن الكهربائي بدرجة حرارة (60) م°.والجدول رقم (1) يبين الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة.

جدول (1): يبين بعض الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة.

المركب	اللون	مذيب التذقية	درجة الانصهار م°	نسبة المنتوج%	النسبة المولية	التحليل الدقيق للعناصر العملي (نظري)				تعيين نسبة الفلز	
						C	H	N	S	نظري%M	عملي%M
L	اصفر	الايثانول	240	%85	---	45.98 (45.56)	3.19 (2.95)	18.23 (17.72)	26.59 (27.00)	---	---
VL	زيتوني	الايثانول	180d	%50	1:2	41.18 (42.60)	4.28 (4.43)	12.503 (12.42)	18.03 (18.93)	7.5	9.5
MnL	اصفر فاتح	الايثانول	270d	%85	1:1	30.831 (29.71)	3.46 (3.02)	12.32 (11.55)	18.80 (17.60)	15.15	14.84
RhL	احمر غامق	الايثانول	278d	%75	1:1	23.537 (24.21)	2.56 (2.242)	10.028 (9.41)	13.74 (14.34)	23.02	22.00
PdL	بني محمر	الايثانول	175d	%50	1:2	38.25 ((37.91)	2.55 (2.49)	13.56 (13.96)	22.83 (21.28)	17.52	17.85
CdL	اصفر فاتح	الايثانول	310d	%70	1:1	25.35 (26.57)	2.90 (2.43)	13.76 (12.40)	14.67 (14.17)	24.8	24.29

دراسة تكوين المعقدات في الحالة السائلة

اتبعت طريقة النسبة المولية لغرض دراسة وتعيين نسبة ايون الفلز إلى الليكاند ضمن المعقد في المحلول [9] باستخدام الكحول الاثيلي إذ درست ايونات المعقدات (V, Mn, Cd) Rh, Pd &مع الليكاند المبينة خواصه في الجدول رقم (1) إذ حضرت سلسلة من المحاليل يكون فيها تركيز ايون الفلز ثابتا (0.001 M) وتركيز الليكاند متغيراً (M 0.25-4)×10^{-3} إذ تم قياس الأطياف الالكترونية لهذه المحاليل في المنطقة الفوق البنفسجية – المرئية ومن ثم رسمت العلاقة بين الامتصاصية المولارية لأعلى طول موجي مع النسبة المولارية للفلز إلى الليكاند بيانياً لاستخراج نسبة ايون الفلز إلى الليكاند للمعقدات المحضرة.

تعيين ثابت الاستقرارية لمعقدات قاعدة شف المحضرة

تم حساب ثابت الاستقرارية لمعقدات الليكاند للنسبة المولارية (1:1) أو (2:1) [فلز:ليكاند] وكالاتي:

تم تحضير سلسلتين من المحاليل تحوي المجموعة الاولى على كمية متكافئة من الليكاند والايون الفلزي إذ أخذ (1) مل من الليكاند بتركيز(10^{-3}) مولاري وتم أضافته إلى (1) مل من الفلز بتركيز (10^{-3}) مولاري وتم وضع المحلول المتكون في قنينة حجمية سعة (10) مل وأكمل الحجم بألايثانول الى العلامة. أما المجموعة الثانية فتم تحضيرها بوضع زيادة من الليكاند (5) مل بتركيز(10^{-3}) مولاري وأضيف له (1) مل من الفلز بتركيز (10^{-3}) مولاري

وتم أكمال الحجم بألايثانول الى حد العلامة. تم قياس أمتصاصية المحلول المحضر عند أعلى طول موجي (λ_{max}) وتم قياس ثابت الاستقرارية (K) وفقاً للمعادلات (2،1) كما تم حساب قيم الامتصاصية المولارية (ϵ_{max}) حسب المعادلة (3) وكما يأتي:-

$K=1-\alpha/\alpha^2C$ عندما تكون نسبة[الفلز: الليكاند] [1:1] ---------- (1)

$K=1-\alpha/4\alpha^3C^3$ عندما تكون نسبة [الفلز:الليكاند] [1:2] أو [2:1] ---------- (2)

عندما تكون:- $\alpha = A_M-A_S/A_M$

ويمكن حساب معامل الامتصاص المولاري من المعادلة التالية:-

$A_m= \epsilon_{max}$ bc ---------- (3)

حيث أن:-

A_M=امتصاصية المحلول عند زيادة من الليكاند.

A_S=أمتصاصية المحلول عند وجود كميات متساوية من الفلز والليكاند.

b=طول المسار الضوئي 1سم.

C= التركيز المولاري.

α=درجة التفكك.

ϵ=معامل الامتصاص المولاري.

الفعالية البايولوجية

تم دراسة الفعالية البيولوجية لليكاند المحضر(L) و معقداته مع الفناديوم (IV)، المنغنيز(II)، الروديوم (III)، البلاديوم (II) والكادميوم (II) باستخدام نوعين من البكتريا الأولى الموجبة لصبغة كرام وهي *Staphylococcus aureus* والثانية السالبة لصبغة كرام وهي *Pseudomonas aeruginosa* ونوع من الفطريات وهي خميرة الـ *Candida albicans* وقد استخدمت تقنية الانتشار عبر سطح الاكار Ager diffusion لزرع البكتريا والفطريات وتكاثرها [10]. إذ حضرت النماذج بثلاث تراكيز مختلفة (2.5 ,5 و10 ملي مولاري) بإذابتها في مذيب ثنائي مثيل فورمايد مع اخذ (100 مايكروليتر) من هذه المحاليل وسكبها على الأطباق (داخل الثقوب) وللتراكيز الثلاثة المذكورة حيث استخدمت إطباق بلاستيكية لهذا الغرض ثم حفظت الإطباق في الثلاجة ولمدة أربع ساعات لضمان انتشار

الأنموذج في الوسط بعد ذلك وضعت الإطباق في الحاضنة لمدة 24 ساعة وفي درجة 37 م° وتم قياس أقطار المناطق التي لم يحصل فيها نمو (المنطقة الشفافة) وأجريت الدراسة في مختبرات قسم التقنيات الإحيائية/ كلية العلوم/ جامعة بغداد.

النتائج والمناقشة

من نتائج الامتصاص الذري أللهبي ،التحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S ، النسبة المولية جدول رقم (1) إلى جانب التحاليل الأخرى من طيف الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية-المرئية والحساسية المغناطيسية فضلا عن التوصيلية الكهربائية المولارية يمكن كتابة الصيغة الجزيئية للمعقدات المحضرة وكالاتي:- $[ML_2].XC_2H_5OH$ إذ أن: M=VO, Pd; X=3,1 و $[MLx(H_2O)y.Cln]Clm.ZH_2O$ حيث أن: M=Mn,2Rh; x=1,2; y=1,4; n=1,2; m=0,2; Z=1, 0 بالإضافة إلى $[CdL_2(H_2O)(NO_3)].C_2H_5OH$.

1- الكيمياء

طيف الأشعة تحت الحمراء

تم تتبع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة ومقارنتها بطيف الليكاند الحر وقد أجريت القياسات للمركبات المحضرة بحالتها الصلبة وضمن المدى (200-4000) سم$^{-1}$.والجدول رقم (2) يبين حزم الامتصاص الرئيسية التابعة لليكاند ومعقداته الفلزية. حيث يحتوي الليكاند على ثلاث مجاميع اساسية وتشمل مجموعة الثايو أميد والازوميثين والمجموعة الفينولية. تم تشخيص حزم الامتصاص لهذه المجاميع في حالة الليكاند الحر وتتبع التغير الذي يحصل لهذه الحزم من حيث الموقع والشدة عند تآصره مع الايونات الفلزية. غالباً ما يتضمن امتصاص مجموعة الثايو أميد أربع حزم رئيسية وهي كالأتي:- الحزمة التي تظهر قمتي امتصاص وهي تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة C=N (I) والاهتزاز الانحنائي لمجموعة NH (I) في الموقعين 1570و1523سم$^{-1}$ على التوالي والحزمة التي تظهر عند 1238 سم$^{-1}$ ناتجة من الاهتزاز الاقتراني للمجموعتين C=S وC=N (II) إما الحزمة التي تظهر عند 975 سم$^{-1}$ فتمثل اهتزاز مط الآصرة المتحدة (N....C....S) (III) وحزمة أخرى تظهر عند 756 سم$^{-1}$ والعائدة لمط الآصرة C-S (IV) [11]. و أن تأصر مجموعة الثايو أميد يكون عن طريق ذرتي الكبريت والنتروجين إي تسلك كليكاند ثنائي السن حيث يحصل تغير في

موقع الحزمة وشكلها إذ تنفصم إلى حزمتين احدهما تزحف نحو الترددات الواطئة والأخرى نحو الترددات العالية. بينما تمتص مجموعة الازوميثين غالباً ضمن المدى 1570-1690 سم$^{-1}$ اعتماداً على طبيعة المجاميع المرتبطة بها [11] في حين تمتص المجموعة الفينولية عند التردد 1273سم$^{-1}$ لليكاند المحضر و أن مقدار الانخفاض أو الزيادة عن هذا التردد يعتمد على المجاميع القريبة المرتبطة بهذه المجموعة [12]. إما بالنسبة إلى أطياف المعقدات فلوحظ بأن حزمة الامتصاص العائدة لمجوعة الازوميثين عانت إزاحة نحو الترددات العالية بمقدار 12-39سم$^{-1}$ في معقدات الروديوم والكادميوم والمنغنيز على التوالي وهذا يدل على تناسق الليكاند عن طريق ذرة النتروجين التابعة لمجموعة الازوميثين في هذه المعقدات في حين لم يلاحظ إي تغير واضح في موقع وشدة الامتصاص لمجموعة الازوميثين في معقدي الفناديوم والبلاديوم ولذلك يستبعد إن يكون تناسق الليكاند مع هذه المعقدات عن طريق ذرة النتروجين التابعة لهذه المجموعة [13]. كما لوحظ حدوث إزاحة نحو الترددات الواطئة لحزمة الثايو أميد(I) مع انخفاض في الشدة مما يدل على اشتراك النتروجين في التآصر مع الفلز كما حصل انشطار للحزمة الثانية (II) إلى حزمتين تزحف بمقدار 4 و 8 سم$^{-1}$ نحو الترددات الواطئة مع اختزال في الشدة عن الحزمة الأصلية وهذه ناتجة عن المجموعة νC=S وνC=N هذه الإزاحة تعني اشتراك ذرتي الكبريت والنتروجين التابعة لهذه المجموعة في التأصر مع الفناديوم وقد اظهر طيف معقد البلاديوم سلوك مشابه لمعقد الفناديوم إذ يسلك الليكاند سلوك ثنائي السن من خلال ارتباطه عن طريق ذرتي النتروجين والكبريت لمجموعة الثايو أميد في حين لوحظ تغير طفيف في مواقع الحزم الأربع التابعة لمجموعة الثايو أميد في معقدي المنغنيز والروديوم مع ملاحظة عدم اشتراك مجموعة الثايو أميد في التأصر في معقد الكادميوم لعدم وجود تغيير واضح لحزم هذه المجموعة [14]. إما بالنسبة للمجموعة الفينولية فلم يلاحظ إي تغير ملحوظ بالشكل والموقع في معقدات الفناديوم والبلاديوم مما يدل على عدم تأصر الليكاند عن طريق هذه المجموعة في تلك المعقدات [13] في حين حدث انفصام لحزمة الاهتزاز الاتساعي للمجموعة الفينولية في معقدات الروديوم والمنغنيز والكادميوم والتي ظهرت عند الترددات العالية بالمواقع بين 1276-1288 سم$^{-1}$ هذا التغير في الموقع والشدة يشير إلى حدوث ارتباط عن طريق ذرة الاوكسجين الفينولية مع الايون الفلزي في تلك المعقدات [14,13]. فضلا عن ظهور حزم

أخرى جديدة تؤكد ارتباط الليكاند عن طريق ذرات الكبريت ،النتروجين أو الأوكسجين مبينة في جدول رقم (2).

جدول(2): يبين حزم الامتصاص الرئيسية بطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداته الفلزية (سم$^{-1}$).

المركب	νC=N	δNH+ C=N ν(I)	νC=N+ C=S(II)	νN...C... S (III)	νC-S (IV)	CO-νPh	δOH	νOH	νM-S	νM-N	νM-O	νM-X
L	1604	1570 1523	1238	975	756	1273	686	3354	--	--	--	---
VL	1604	1555 1508	1234 1230	979	759	1273	686	3406	435	532	--	--
MnL	1643	1568 1516	1240	972	752	1282 1276	---	3444	---	543	466	364
RhL	1616	1570 1520	1235	972	755	1288 1276	---	3352	--	586	478	406
PdL	1604	1590 1512	1249	948	740	1270	694	3402	486	570	---	--
CdL	1624	1568 1523	1238	970	748	1288 1276	---	3492	--	545	405	1028

الطيف الالكتروني

اظهر الطيف الالكتروني لقاعدة شف في منطقة **(Uv-vis)** ثلاث حزم امتصاص عند المواقع الآتية (391,410,430) نانوميتر [16,15]. إن الحزمة الأولى عبارة عن انتقالات $n\rightarrow\pi^*$[17]،هذه الحزمة تزاح نحو الأطوال الموجية الطويلة عند ارتباطها بالايون المركزي وهذه الازاحة ربما تعود إلى هبة الزوج الالكتروني التابع لذرة نتروجين قاعدة شف إلى الايون الفلزي (M-N) [18]، إما الحزمة الثانية فتعود إلى ($\pi\rightarrow\pi^*$)، إما الحزمة الثالثة فعبارة عن انتقالات ($\pi\rightarrow\pi^*$) عائدة للبنزين[18].

معقدVL:- عند دراسة طيف المعقد المحضر لوحظت حزمة متمركزة عند الموقع 11337 سم$^{-1}$ وهي تعزى إلى الانتقال الأول (ν_1)، إما حزمة الامتصاص عند الموقع 16447 سم$^{-1}$ فهي تعزى إلى الانتقال الثاني (ν_2) وقد كانت الحزمة بشكل كتف عند الموقع 31055 سم$^{-1}$ شخصت على أنها الحزمة الثالثة [19] جدول رقم **(3)**. اظهر معقد الفناديوم ارتفاع في قيمة العزم المغناطيسي حيث بلغت (1.89B.M) عن القيمة المتوقعة له ويعزى ذلك إلى وجود المشاركة المدارية الناتجة عن تشابه المدارات وحالة الانحلال الطاقي [20]. من نتائج التحاليل

إلى جانب التوصيلية المولارية و التي أظهرت بأن المعقد غير الكتروليتي فضلا عن لون المعقد الزيتوني لذلك اقترح تركيب هرم مربع القاعدة له.

معقدMnL:- في طيف المعقد ظهرت حزمتا امتصاص الأولى ضعيفة الشدة عند التردد 9764 سم$^{-1}$ والتي تقابل الانتقال الالكتروني $^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1(G)}$ وهي تمثل ν_1 والثانية عند التردد 18518سم$^{-1}$ والتي تقابل الانتقال الالكتروني $^6A_1 \rightarrow {}^4T_{2(G)}$ وهي تمثل ν_2 إما الحزمة الثالثة فهي واضحة وظهرت عند الموقع 21598 سم$^{-1}$ والتي تقابل الانتقال الالكتروني $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1 + {}^4E_{(G)}$ والتي تمثل ν_3 وهذه الترددات تتفق مع دراسات سابقة لمعقدات المنغنيز(II) رباعية السطوح ومن مخطط تانابا-سوكانو تم حساب معامل المجال الليكاندي وبقية المعاملات الالكترونية إذ تبين من قيمة β بأن الصفة الأيونية هي الصفة السائدة للمعقد المحضر [21] وأظهرت القياسات المغناطيسية بأن معقد المنغنيز الثنائي له قيمة (4.87B.M) وتتفق هذه القيمة مع العديد من النتائج التي تم الحصول عليها لمعقدات المنغنيز الثنائية رباعية السطوح [13] و بالاستناد إلى نتائج القياسات الطيفية والامتصاص الذري والتحليل الدقيق للعناصر والحساسية المغناطيسية إلى جانب التوصيلية الكهربائية التي أظهرت بأن المعقد غير الكتروليتي فقد تم اقتراح الشكل الهندسي رباعي السطوح للمعقد المحضر.

معقدRhL:- إن الحالة الأرضية لهذا النظام ذو الترتيب الالكتروني d^6 هو البرم ^1A_1g ، هناك نوعان من الانتقالات الالكترونية الثلاثية التي تظهر في المنطقة المرئية تعزى بـــ T_1g, T_2gوتحدث هذه الانتقالات المسموح بها نسبة إلى $t_2g^6 \rightarrow t_2g^5 + eg$، لوحظ في طيف المعقد أيضا حزمة ضعيفة الشدة تعود للانتقال الالكتروني $^1A_1g \rightarrow {}^3T_1g$وهو ممنوع برميا وبقانون لابورت ويظهر هذا الانتقال في المدى 10000-14000سم$^{-1}$ نتيجة تغير البرم الالكتروني للحالتين الثلاثية T إلى $^3T_1g, {}^3T_2g$ [22] تم حساب قيمة المجال الليكاندي وبقية المعاملات بالاستناد إلى مخطط تانابا-سوكانو لـــ d^6 واظهر قياس الحساسية المغناطيسية لهذا المعقد قيمة (0.00B.M) وهذا يشير إلى الصفة الدايامغناطيسة للمعقد المحضر ومن النتائج السابقة فضلا عن التوصيلية الكهربائية التي تؤكد الصيغة المفترضة للمعقد المحضر.

معقدPdL:- ظهر في طيف المعقد المحضر ثلاث حزم الأولى عند الموقع 23696 سم$^{-1}$ تعود إلى الانتقال $^1A_1g \rightarrow {}^1B_1g$ والمساوية لقيمة الانفصام البلوري والحزمة الثانية ظهرت

عند التردد 25316 سم$^{-1}$ وتعزى إلى الانتقال $^1A_1g \rightarrow {}^1Eg$ والثالثة عند التردد 33557سم$^{-1}$ تعزى إلى حزم انتقال الشحنة [23] جدول رقم (3) لذا اقترح شكل مربع مستوي للمعقد المحضر وبالاستناد إلى القياسات المغناطيسية المقاسة بدرجة حرارة الغرفة والتي تشير إلى إن المعقد يمتلك صفات دايا مغناطيسية [19] وأظهرت نتائج قياس التوصيلية المولارية للمعقد اتفاقا مع الصيغة التركيبية المقترحة من حيث انه يسلك سلوك معقد غير الكتروليتي.

معقدCdL:- عند ملاحظة طيف المعقد المحضر لوحظ بأن هناك تغيير نسبي بطبيعة ومواقع حزم الامتصاص عن طيف الليكاند وهذا يؤكد على حدوث تناسق مع الايون المستخدم [24] وبما إن الطيف الالكتروني قليل الفائدة في تشخيص المعقد لكون الغلاف d^{10} ممتلئ بالالكترونات لذلك نستعين بطيف الأشعة تحت الحمراء والامتصاص الذري والتحليل الدقيق للعناصر والحساسية المغناطيسية فضلا عن دراسة التوصيلية الكهربائية في مذيب الايثانول التي أظهرت بأن المعقد المحضر غير الكتروليتي وهذا يؤكد على أن التهجين لهذا المعقد هو من نوع SP^3 وان الشكل الهندسي المقترح هو رباعي السطوح [25].

جدول(3): يبين الطيف الالكتروني، التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لليكاند المحضر ومعقداته.

المركب	حزم الامتصاص (سم$^{-1}$)	تشخيص الانتقال	B°	B′	β	Dq/B′	10Dq	15B′	μ_{eff} B.M.	μsm^{-1}	الشكل المقترح
L	23255 24390 34364	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$(imine) $\pi \rightarrow \pi^*$	--- ---	---	---	---	--- ---	---	---	---	---
VL	11337 16447 31055	$^2B_2g \rightarrow {}^2Eg$ $^2B_2g \rightarrow {}^2B_1g$ $^2B_2g \rightarrow {}^2A_1g$	--- ---	---	--- ---	---	---	---	1.89	15.02	Square pyramidal
MnL	9746 18518 21598	$^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1(G)}$ $^6A_1 \rightarrow {}^4T_{2(G)}$ $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E_{(G)}$	860	698	0.821	1.44	10051	12125	4.87	32.31	T.d
RhL	9900 14492 23969	$^1A_1g \rightarrow {}^3T_1g$ $^1A_1g \rightarrow {}^1T_1g$ $^1A_1g \rightarrow {}^1T_2g$	720	623	0.8	2.6	16198	---	0.00	172.5	O.h
PdL	23696 25316 33696	$^1A_1g \rightarrow {}^1B_1g$ $^1A_1g \rightarrow {}^1Eg$ $L \rightarrow PdCT$	--- ---	--- ---	--- ---	---	---	--- ---	0.00	30.50	Square Planar
CdL	23529 24875 32894	ILCT	--- ---	--- ---	---	---	--- ---	---	0.00	17.02	T.d

CT= نقل الشحنة

ILCT= نقل الشحنة الضمني

تحضير المعقدات بالحالة السائلة

اتبعت طريقة النسبة المولية لتحديد نسبة الفلز:الليكاند ، حيث أظهرت المعقدات الناتجة المذابة في محلول الايثانول إن النسبة بين الفلز:الليكاند كانت 1:1 في معقدات المنغنيز والردويوم والكادميوم و2:1 بالنسبة لمعقدي الفناديوم والبلاديوم حيث أظهرت النتائج المستحصلة بهذه الطريقة نسب متفقة تقريباً مع تلك المعزولة بالحالة الصلبة. و يبين الجدول رقم (4) قيم ثوابت الاستقرارية والممتصية المولارية للمعقدات المحضرة، إذ أن أعلى قيم لثابت الاستقرارية للمعقدات المحضرة تكون عند النسبة المولية (2:1) واقلها قيمة عند النسبة المولية (1:1) في معقدات الليكاند نفسه أما قيم الممتصية المولارية ϵ فقيمتها متذبذبة بين القيم العالية والواطئة معتمدة بذلك على حجم ونوع الايون الفلزي ونوع التناسق.

جدول (4): يوضح قيم ثابت الاستقرارية والممتصية المولارية لمعقدات قاعدة شف المحضرة وبدرجة 25م°

المركب	A_s	A_m	α	K L.mol^{-1}	L.mol^{-1} cm ϵ^{-1}
VL	0.784	0.840	0.06	106.10^{10}(#)	840
MnL	0.771	0.875	0.11	74.10^{3}	870
RhL	1.015	1.111	0.09	112.10^{3}	1110
PdL	0.606	0.720	0.16	47.10^{8}(#)	720
CdL	1.147	1.222	0.06	261.10^{3}	1220

حيث أن:- (#) $L^2.mol^{-2}$

2- الفعالية البايولوجية

تمت دراسة فعالية قاعدة شف الجديدة الحاوية على مجموعة الثايو أميد ومعقداته المحضرة ضد أنواع منتخبة من البكتريا الموجبة الصبغة *Staphylococcus aureus* والسالبة الصبغة *Pseudomonas aeruginosa* ونوع من الفطريات *Candida albicans* وبتراكيز مختلفة وذلك بطريقة (Plate ager) لمعرفة التأثير التثبيطي لهذه المركبات على نمو هذه الأحياء ويظهر الجدول رقم (5) نتائج الفعالية البايولوجية للمركبات المدروسة ضد البكتريا والفطريات المستخدمة ويمكن استنتاج عدد من النقاط عند ملاحظة النتائج الواردة في الجدول وهي:-

1- ظهر لمشتق قاعدة شف المحضر قابلية تثبيط نمو البكتريا المدروسة عند التراكيز العالية فقط في حين اظهر قابلية على تثبيط نمو الفطر عند التركيز الواطئ.

2- أظهرت معظم المعقدات المحضرة فعالية ضد نوعي البكتريا والفطريات بدرجات متفاوتة مما يعكس تأثير إدخال الفلز في زيادة الفعالية للمشتق المدروس ضمن نطاق التأثير المتداوب للفعالية بين الفلز والليكاند.

3- لم يظهر لمعقد المنغنيز أي فعالية تجاه تثبيط نمو جميع أنواع البكتريا والفطريات المدروسة.

4- أظهرت معقدات الفناديوم والروديوم والكادميوم فعالية عالية تجاه البكتريا السالبة الصبغة ***Pseudomonas aeruginosa*** عند التركيز 10ملي مول في حين اظهر معقد البلاديوم فعالية عند اقل تركيز 2.5 ملي مول.

5- لوحظ أن لمعقدي الفناديوم والكادميوم فعالية عالية عند التركيز 10 ملي مول تجاه البكتريا موجبة الصبغة *Staphylococcus aureus* في حين إن معقد البلاديوم له فعالية عند أوطئ تركيز 2.5 ملي مول ولم تظهر لمعقد الروديوم أي قابلية لتثبيط نمو البكتريا الموجبة الصبغة المدروسة وعند التراكيز الثلاثة المستخدمة.

6- لوحظ بأن معقد الروديوم له أعلى تثبيط ضد فطر *Candida albicans* عند التركيز العالي إما بالنسبة لمعقدي البلاديوم والكادميوم فأظهرت قابلية تثبيط للفطر عند أوطأ تركيز 2.5 ملي مول في حين أظهر معقد الفناديوم أعلى قابلية لتثبيط نمو الفطر المدروس عند التركيز الوسطي 5 ملي مول.

جدول (5): يبين فعالية المركبات المحضرة ضد الأنواع المنتخبة من البكتريا والفطريات.

المركبات		L	VL	MnL	RhL	PdL	CdL	Control
Pseudomonas aeruginosa	10 mM	+	++	-	+	-	+++	+
	5 mM	-	++	-	+	-	++	
	2.5 mM	-	+	-	+	+	+	
Staphylococcus aureus	10 mM	+	++	-	-	-	++	+
	5 mM	-	++	-	-	-	++	
	2.5 mM	-	+	-	-	+	++	
Candida albicans	10 mM	-	-	-	+	-	-	+
	5 mM	+	+++	-	+	-	-	
	2.5 mM	++	-	-	+	+	++	

(-) لا يوجد تثبيط
(+)التثبيط بقطر(0.25-0.82) ملم
(++) التثبيط بقطر (0.83-1.37) ملم
(+++)التثبيط بقطر (1.38-1.93) ملم

المصادر:-

1- الشيباني.اقبال صادق كمونة، فاضل سليمان .1986. (مقدمة في كيمياء المركبات الحلقية الغير متجانسة) مطبعة جامعة البصرة.

2- Coulson, C. A. & Goodwin, T. H. 1962. "Bent Bonds in Cycloalkanes", J. Chem. Soc, 2851.

3- Hadizadeh, F. & Vosoogh, R. 2008. "Synthesis of α-[5-(5-Amino-1,3,4-Thiadiazol-2-yl)-2-Imidazolylthio] Acetic Acids", J. Hetero. Chem., 45:1-3.

4- Khalaf, K. 2000. Ph.D. Thesis, College of Science Al-Mustansiriya.

5- Hipler, F., Fisher, R., & Muller, A. 2005. "Matrix-Isolation Pyrolysis Investigation of Mercapto-Functionalized1,3,4-Thiadiazoles: Thermal Stability of Thiadiazole Lubricant Additives", J. Phys. Chem. 7(5):731-737.

6- Kidwai, M., & Bushan, K.R. 1999. "A Novel Synthetic Method for Fungicidal Organomercurials", Chem. Papers, 53(2):114-117.

7- Ahmed, M., Jahan, J. I. & Banoo, S. 2002. "A Simple Spectrophotometric Methods for The Determination of Cu in Industrial, Environmental, Biological and Soil, Samples Using 2,5-Dimercapto1,3,4-Thiadiazole". Anal. Sci., 18:805-810.

8- Cho, N.S., Kim, G.N., & Parkany, C. 1993. "Synthesis of 5-Aroylamino-3*H*-1,3,4-Thiadiazole-2-Thiones and Their Tautomerism", J. Hetero. Chem., 30 (2):397-401.

9- Douglas, A.S., Donald, M. N., Holler, F. J., Crouch, S. R & Chen, S.C. 2011. "Introduction to Analytical Chemistry". Case bound, 1st Ed.

10- AL-Daraji, A. H. 2000. "Synthesis and Anti-Microbial Activity of Transition Metal Complexes of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives", M.Sc. Thesis, Al-Nahrin University.

11- Silverstien, R.M., Bassler, G., & Morrill, T. 2005. "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", 7th ed. John Wiley & Sons, New York, NY (USA).

12- SÖNMEZ, M. 2008. "Binuclear Cu (II) Complexes of Ono Tridentate Heterocyclic Schiff Base Derived From N-Aminopyrimidine with Substitutes Salicylaldehyde or 2-Hydroxynaphthtaldehyde", Erciyes. Üniv. Fen. Bilim. Enstit. Der. 24 (1-2): 308- 314.

13- مريم عبد الشهيد حسن.2011."تحضير ودراسة بعض معقدات العناصر الانتقالية مع قواعد شف لمشتقات 2مركبتو 4,3,1 ثاياديازول وتقييم فعاليتها البايولوجية"، أطروحة ماجستير.جامعة بغداد.

14- Nakamoto, N. 2009. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons, Inc., 6th Ed., New Jersey.

15- Alemi, A.A., Shaabani, B., Ilmaghani, K.A.D. & Ganjall, S.T. 2001."Synthesis and Characterization of Two New *p*-tert-Butylcalix[4]-arene Schiff Bases", Molecules ,6(4):417-423.

16- Gaber, M., Mabrouk, H., & Al-Shihrt, S.S. 2001. "Complexing Behavior of Naphthylidene Sulfamethazine Schiff Base Ligand Towards Some Metal Ions". Egypt. J. Chem., 44: 191-200.

17- Saydam, S. & Yilmaz , E., 2000. "Synthesis and Characterization of A New Thiazole Schiff Base Complexes of Co(II), Cu(II) And Ni(II)" Fir. Univ. Fen. Bilim. Derg, 12(2):193-199.

18- Liu, J., Wu, B., Zhang, B., & LIU, Y. 2006. "Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) with Tetradentate Schiff Bases" . Turk. J. Chem., 30 :41-48.

19- Figgis, B.N. & Hitchman, M. A. 2000. "Ligand Field Theory and its Application", Wiley-VCH, New York, Singapore, Toronto.

20- Ana Mena, B. B., Jeferson G. S., Pedro, S. M., Victor M. D., Alzir A. B., Adaliene, V.M. F., Leida M. B, Niquet, E., & Beraldo, H. 2008. "Oxovanadium(IV) and (V) Complexes of Acetylpyridine-Derived Semicarbazones Exhibit Insulin-Like Activity", Polyhedron, 27,(6): 1787–1794.

21- Jasim, Z. U. 2011. "Synthesis and Characterization of New Mn(II), Co(II),Ni(II) and Cu(II) Complexes with [α-methyl-N-(3-methylidene indol)-2-amino anthraquinone] Ligand", J. Bas. Educ. Rese. 10(4).

22- Ajibade1, P.A., & Kolawole G.A. 2008. "Synthesis, Characterization, Antiplasmodial and Antitrypanosomal Activity of Some Metal(III) Complexes of Sulfadiazine", Bull. Chem. Soc. Ethiop., 22(2):261-268.

23- Majeed, A., Yousif. E., & Farina, Y., 2010. "Synthesis and Characterization of Transition Metal Complexes of 2-Thioacetic Acid Benzothiazole Ligand", J. Al-Nahrain. Univ, 13 (1):36-42.

24- Mohamed, G.G.; El-Gamel, N. E. A.; & Teixidor, F.; 2001. "Complexes of 2-(2-benzimidazolylazo)-4-acetamidophenol, a Phenoldiazenyl-Containing Ligand. Could This Be a Moiety Suitable for Zn and Cd Extraction", Polyhedron, 20:2689–2696.

25- Shriver, F., Atkins, P.W., Overtone, T. L., Rouke, J. P., Weller, M. I. & Armstone, F. A. 2006. "Inorganic Chemistry", 4th. Ed., Oxford, New York.

Synthesis and Study Some Transition Metals Complexes with (5-(2-hydroxy benzylidene)-2-Mercapto-1,3,4-thiadiazole) and Evaluation of their Biological Activities

Mahasin. F. Alias — Professor
Mariam Abad AL-Shiheed — Assist. Lecturer
Ruaa. M. AL-Juburi — Assist. Lecturer

College of Science for Women, University of Baghdad, Baghdad, Iraq

Abstract

In this study new ligand of (**5-(2-hydroxy benzylidene)-2-Mercapto-1,3,4-thiadiazole)** have been prepared in the presence of a catalyst. This new ligand was used for the preparation of a series of complexes with some transition metals ions Pd (II), Rh (III), Mn (II), V (IV) and Cd (II) to study the effect of metal ion in the presence of ligand in biological activity. These compounds were characterized in solid state by the appropriate physical measurements using flame atomic absorption, elemental analysis (C.H.N.S), FT-IR, UV-vis Spectroscopy, conductivity and magnetic susceptibility measurements. The nature of the complexes formed in ethanolic solution was studied following the molar ratio method also was studied stability constant and the molar absorptivity for these new complexes. From the spectral studies, monomer structures were proposed for all metal complexes except rhodium (III) has dimeric structure. Square pyramidal geometry was suggested for vanadium complex and octahedral geometry was suggested for rhodium complex while cadmium and manganese have tetrahedral geometry and square planner geometry was suggested for palladium complex. Biological evaluation of considerable number of these compounds were maintained using organisms ***(Pseudomonas aeruginos, Staphylococcus aureus, Candida albicans)***, by using three concentration and they were found to exhibit the expected synergetic effect of activity. This was be attributed to the impact of the Schiff base and the metal present in these complexes.

Keywords: Benzylidene, Thiadiazole, molar absorptivity, biological evaluation، synergetic effect.