تحضير المركب Ethane dial bis[(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)hydrazine] ومعقداته مع العناصر الانتقالية ودراستها نظرياً.

أ.م.د. ابراهيم عبود فليفل
حيدر عباس مهدي
جامعة ذي قار / كلية العلوم
Email: Ibrahim.af_chem@sci.utq.edu.iq
فاطمة عبد الحسن
المعهد التقني / ذي قار

الملخص:-

تم تحضير وتشخيص المركب Ethane dial bis[(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)hydrazine] كليكاند ومعقداته مع العناصر الانتقالية (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+3} , Co^{+3} , Fe^{+3}) وباستخدام تقنيات Mass, CHN, H^1-NMR, IR,U-V . وتمت دراسة المركبات المحضرة نظرياً باستخدام برنامج Hyper chem. حيث تمت دراسة استقراريه المركبات المحضرة من خلال دراسة طاقة استقرار المركبات وتحديد المواقع التي يمكن أن يحصل معها التعقيد. وتم حساب طيف الأشعة تحت الحمراء نظرياً وتمت مقارنته مع القيم العملية ووجدت بأنها متطابقة.

المقدمة:-

المركبات الحلقية غير المتجانسة هي المركبات التي تمتلك تركيباً حلقياً مكوناً من ذرة كاربون واحدة أو أكثر مع ذرات أخرى مختلفة . ونظراً لأهمية هذه المركبات من الناحية التطبيقية في مجالات مختلفة فقد لاقت اهتماماً كبيراً من قبل الباحثين . تعد مشتقات الاوكسادايازول من المركبات الحلقية غير المتجانسة وحديثاً زاد الاهتمام بتحضيرها لكون هذه المركبات من المواد الفعالة بيولوجياً ، بسبب احتوائها على مجموعة الثايون (C=S) أو الثايو اميد (-N-C=S) (1) . مما أعطاها أهمية صيدلانية وخاصة مع بعض أنواع البكتريا (Staphylococcus aurous) الموجبة تجاه صبغة كرام(2) كما تمتلك معوضات 1 ، 3 ، 4 –الاوكسادايازول فعاليات بيولوجية مختلفة (3،4) . مثلاً تستخدم (كمضادات للديدان الطفيلية anti-tubercular) (5) ، مسكنات للألم (analgesic) (anti-pyretic) ، مضادات للتشنج (anticonvulsive) ، مضادات لتحلل البروتينات (antiproteolyses) (6،7) . مضادات للفطريات (antifungal) (8) ، مضادات الالتهابات (9) ومضادات للبكتريا(10و11)

إن دراسة الجهد الكهروستاتيكي للجزيئة يعطينا صوره واضحة عن توزيع الكثافة الالكترونية للأنظمة الجزيئية وبالنتيجة يمكن التنبوء والتحقق من المواقع الفعالة كيمياوياً وكذلك مراكز الشحنة الموجبة (12) من خلال رسم السطح المحيطي (2D-Contours) وكثافة الشحنة الكلية (Total charge density) لليكاندات المحضرة إن الكيمياء النظرية تقوم بدور كبير في تفسير كثير من التفاعلات المعقدة والتي تتعلق

بالتفاعلات النيوكلوفيلية والتفاعلات الالكتروفيلية من خلال التعبير عن صفات الاوربيتال (HOMO) (Highest Occupied Molecular Orbital) لأحد قواعد لويس و(LUMO) (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) لأحد حوامض لويس . إن حسابات الجهد الكهروستاتيكي تمكننا من معرفة المواقع الفعالة بين الجزيئات المتفاعلة أي التداخل بين (HOMO) و (LUMO) التي لها تأثير كبير في توجيه كثير من التفاعلات الكيميائية .

الجانب العملي:-

تم مزج (8.8 ml، 0.1mole) من Ethyl acetate مع (10 ml، 0.2mole) من الهيدرازين المائي في (150 ml) من الايثانول المطلق وقطر المزيج ارجاعياً لمدة (3hr). ركز المحلول الى نصف الحجم وترك ليبرد ورشح الراسب وغسل تم إعادة بلورته في الايثانول المطلق فحصلنا على بلورات بيضاء اللون (A) (13).درجة انصهاره هي (136-138° C) النسبة المئوية للناتج هي (6.6gm, 75%).

أذيب (7.4 gm, 0.1mole) من الهايدرازايد (A) مع (5.6gm , 0.1mole) من هايدروكسيد البوتاسيوم في (100ml) من الايثانول المطلق ترك حتى يبرد وبدرجة حرارة (0° C) أضيف إليه (7.6ml , 0.1mole) من ثنائي كبريتيد الكاربون بشكل دفعات صعد المزيج حتى توقف انبعاث غاز ثنائي كبريتيد الهيدروجين لمدة (3hr) الدليل:- (الرائحة، اسوداد ورقة مبللة بمحلول خلات الرصاص) يبخر المذيب الى النصف ويضاف الحجم المتبقي منه الى ماء مثلج ثم يحمض باستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف ويرشح الراسب المتكون ويعاد بلورته بالإيثانول المطلق ليعطي بلورات بيضاء اللون هي مركب (B) . درجة انصهاره هي (143-145° C) . النسبة المئوية للناتج هي (81% , 6gm).

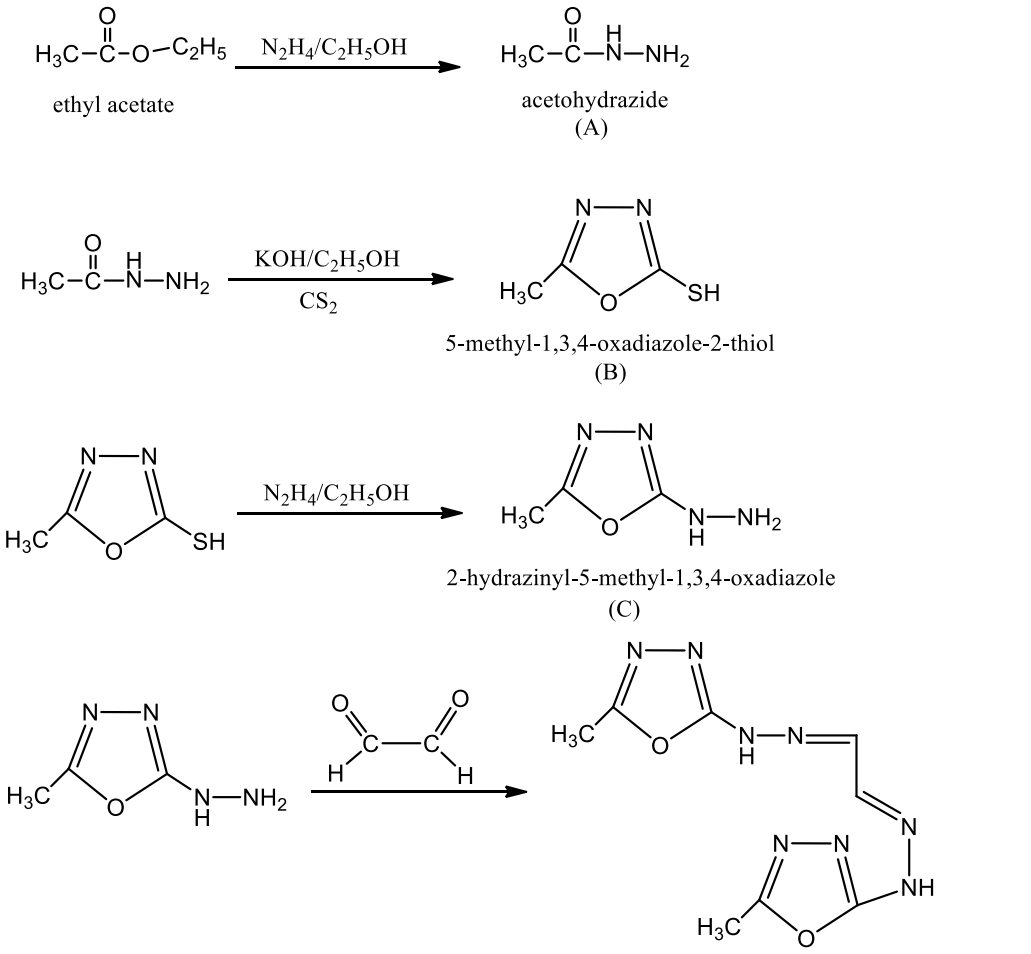
يصعد مزيج يحتوي على (11.6gm , 0.1mole) من مركب (B) مع (10ml , 0.2mole) من الهيدرازين المائي في (150ml) من الايثانول المطلق ويصعد المزيج حتى يتوقف انبعاث غاز ثنائي كبريتيد الهيدروجين ، يبخر المذيب الى نصف الحجم ويترك حتى يترسب الناتج ويعاد بلورته باستخدام الايثانول المطلق ليعطي بلورات صفراء اللون هي مركب (C) . درجة انصهاره هي (150-152° C). النسبة المئوية للناتج هي (86% , 10gm).

يصعد مزيج يحتوي على (22.8gm , 0.2mole) من مركب C مع (5.8ml , 0.1mole) الكلايوكسال glyoxal في (50ml) من الايثانول المطلق (2hr) يرشح الراسب ويعاد بلورته بالإيثانول المطلق ليعطي بلورات بيضاء اللون هي (L). درجة انصهاره هي (158-160° C) . النسبة المئوية هي (92% , 20.4gm).

تم مزج (0.01mole) من ليكاند (L) مع (0.01mole) من أملاح الكلوريدات الفلزية التالية:-

($CuCl_2.6H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $CoCl.6H_2O$, $FeCl.6H_2O$, $CrCl.6H_2O$)

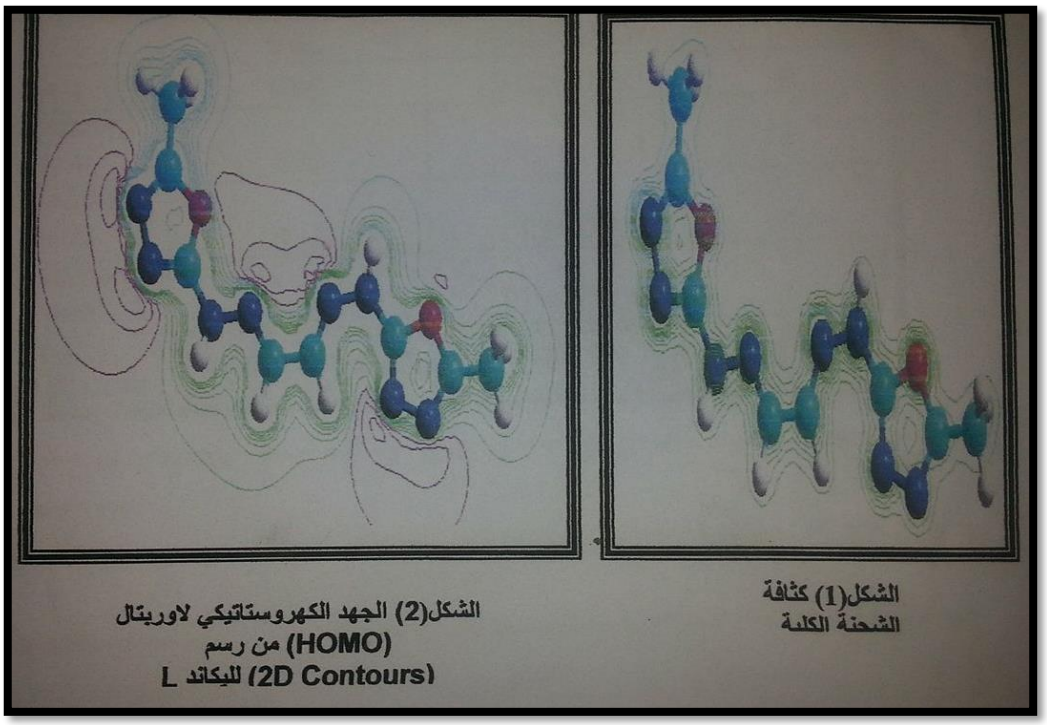
في (50ml) من الايثانول المطلق , قطر المزيج ارجاعياً لمدة (1.5hr) , ركز المحلول الناتج الى النصف , رشح الراسب واعيدت بلورته باستخدام الايثانول المطلق.



جدول (1): الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات L

No.	Formula	M.Wt.	Color	M.P.°C	Yield%
L	$C_8H_{10}N_8O_2$	250	اصفر غامق	160-158	91
1	$[Cr(C_8H_{10}N_8O_2)Cl]$	408.5	اخضر	200-199	95
2	$[Fe(C_8H_{10}N_8O_2)Cl]$	412.4	بني فاتح	190d*	80
3	$[Co(C_8H_{10}N_8O_2)Cl]$	415.5	اسود	180-179	89
4	$[Ni(C_8H_{10}N_8O_2)Cl]$	379	اسود	178-176	90
5	$[Cu(C_8H_{10}N_8O_2)Cl]$	384.5	بني غامق	166-164	92

وتم استخدام طريقة Semi-empirical/PM3 لمعرفة الجهد المستقر كهربائياً Electrostatic Potential ،الكثافة الالكترونية (Electron density) ، حرارة التكوين (Heat of Formation) وطاقة التآصر (Binding Energy) بالإضافة الى حساب أطياف تحت الحمراء .



الشكل(1) كثافة الشحنة الكلية

الشكل(2) الجهد الكهروستاتيكي لاوربتال (HOMO) من رسم (2D Contours) لليكاند L

النتائج والمناقشة:-

طريقة الميكانيك الكمي شبه التجريبية Semi-empirical Quantum Mechanical Method تم استخدام الطريقة شبه التجريبية (Semi-empirical method) لحساب الطاقة الكلية للجزيئة , تحديد طاقة الاصرة , وانثالبي التكوين وكذلك الشكل الهندسي للمعقدات المحضرة وان القيم المحسوبة تساعدنا كثيراً في إعطاء التصور الصحيح للهيئة الفراغية والصفات الفيزيائية والاستقرار النسبي للمعقدات المحضرة .

يمكن معرفة الاستقرار النسبي للمعقدات الفلزية من حساب الطاقة الالكترونية الكلية (Total electronic Energy) . ان القيمة الأصغر للطاقة الالكترونية الكلية يعني إن المعقد أكثر استقرار وان قيم هذه المعقدات موضحة في الجدول (1) .

1- تتدرج استقراريه المعقدات الفلزية ذات الحالة التأكسدية الثلاثية حسب الترتيب التالي Co(111)>Fe(111)>Cr(111) بسبب الشحنة الايونية ونقصان نصف القطر مما يزيد من الجذب الكهروستاتيكي .

2-انخفاض استقراريه معقد النيكل بسبب قلة التأثير ألكليتي (Chelate Effect) .

جدول (2): الليكاند L ومعقداته المحضرة والصفات الفيزيائية محسوبة بطريقة PM3

NO	Compound	E Total Energy KJ.mole^{-1}	H0f KJ.mole^{-1}	E Binding KJ.mole^{-1}	Geometry
L	$C_8H_{10}N_8O_2$	-68765	-103	-2807	-------
1	$[Cr(L)Cl_3]$	-96595	-72	-3165	Octahedral
2	$[Fe(L)Cl_3]$	-102901	-39	-3136	Octahedral
3	$[Co(L)Cl_3]$	-108954	-157	-3257	Octahedral
4	[Ni(L)Cl]Cl	-99810	257	-2785	Tetrahedral
5	[Cu(L)Cl]Cl	-103389	-66	-2954	Tetrahedral

L=Ligand

تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الصلبة للايونات Cr(III) ، Fe(III)، Co(III)، Ni(II) ، Cu(II)، مع الليكاند وقد أدرجت النتائج في الجدول أدناه .

جدول (3): قيم التوصيلية المولارية ∧M لمعقدات L في مذيب DMSO بتركيز 10^{-3} عند درجة حرارة 298°K.

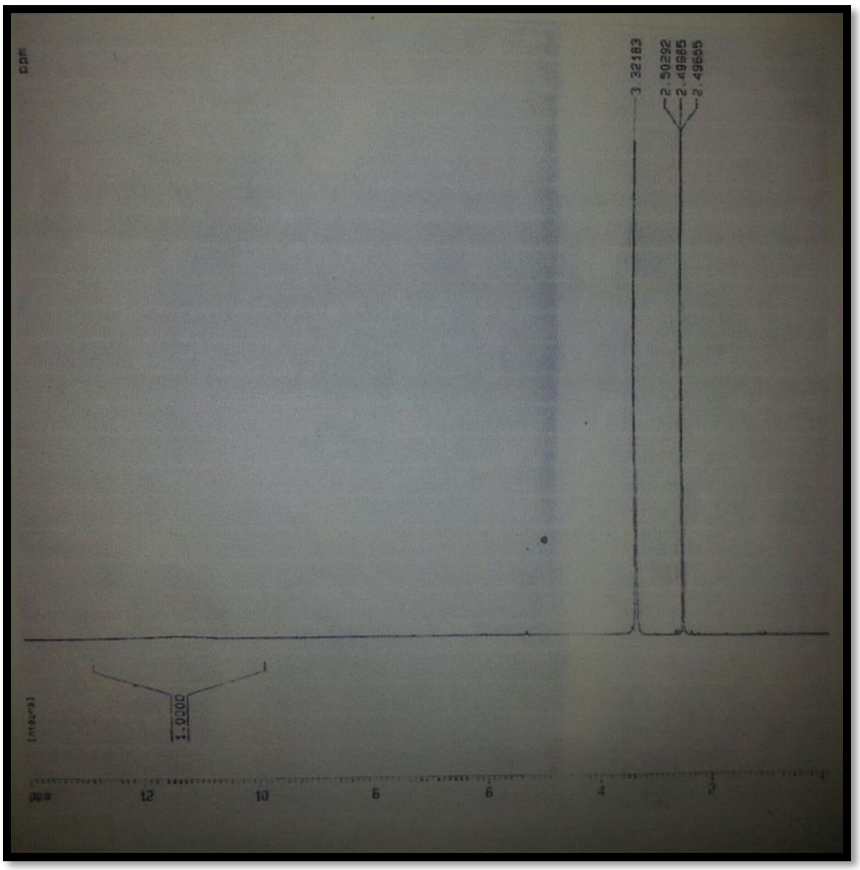
Complex Number	Complexes	∧M S.cm^2.mole^{-1}	Electrolyte Type
1	$[Cr(L)Cl_3]$	7.1	Non Electrolyte
2	$[Fe(L)Cl_3]$	21.0	Non Electrolyte
3	$[Co(L)Cl_3]$	5.3	Non Electrolyte
4	[Ni(L)Cl]Cl	30.5	1:1
5	[Cu(L)Cl]Cl	39.0	1:1

إن دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء لمشتقات 1 , 3 , 4-اوكسادايازول ومعقداتها قد أظهرت حزم امتصاص مميزة { M-Cl,M-S,M-N,M-O,NH_2,C=S,NH,(C-O-C),(C=N),(C=O)} وقد تم تحديد أهم الحزم التي تخص الليكاند الحر من خلال الطيف وملاحظة التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع بعد تآصر الليكاند مع الايون الفلزي كما في الجدول ادناه.

جدول (4): بيانات تحت الحمراء لليكاند L ومعقداته (cm^{-1})

NO	Compound	N-H υ	C=N υ	υ C-O-C	OX	M-N υ	M-O υ	M-Cl υ
L	$C_8H_{10}N_8O_2$	3300	1614	1375(asy) 1454(sy)	1037	------	-----	-----
1	$[Cr(L)Cl_3]$	3367	1600	1340(asy) 1417(sy)	1040	350	490	265
2	$[Fe(L)Cl_3]$	3442	1612	1348(asy)	1058	378	586	299

				1440(sy)				
3	$[Co(L)Cl_3]$	3320	1604	1348(asy) 1473(sy)	1082	380	595	280
4	[Ni(L)Cl]Cl	3292	1618	1348(asy) 1458(sy)	1037	327	611	241
5	[Cu(L)Cl]Cl	3460	1608	1379(asy) 1487(sy)	1047	310	635	298



اطياف الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance Spectra

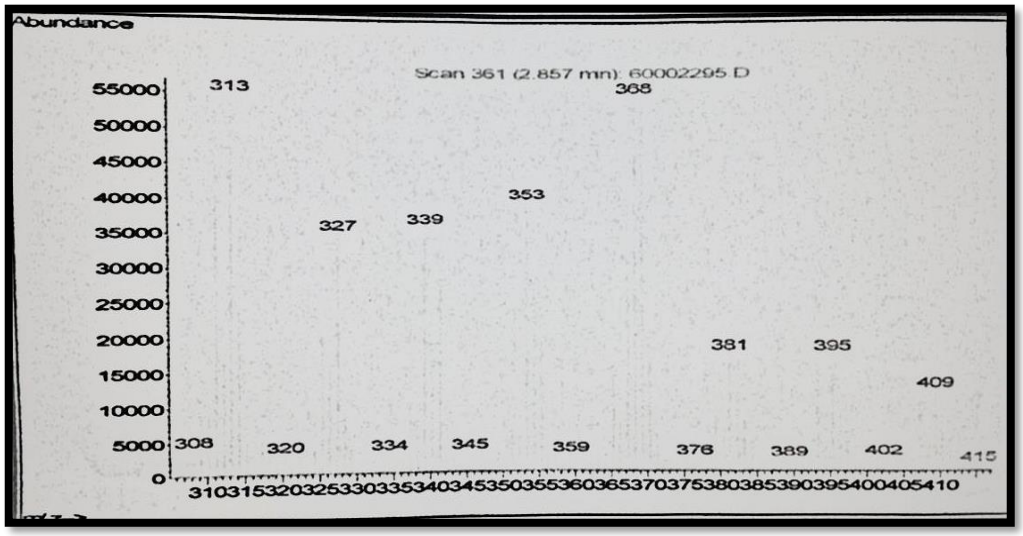
(^{1}H-NMR)

ان اطياف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR الليكاند (L) اظهر حزمة عند (2.4) ppm يمكن ان يعزى الى بروتونات مجموعة المثيل وحزمة عند (7.8-7.5) ppm تعزى الى مجموعة الازوميثين بالإضافة الى حزمة اخرى عند (5.3) ppm تعزى الى (N-H).

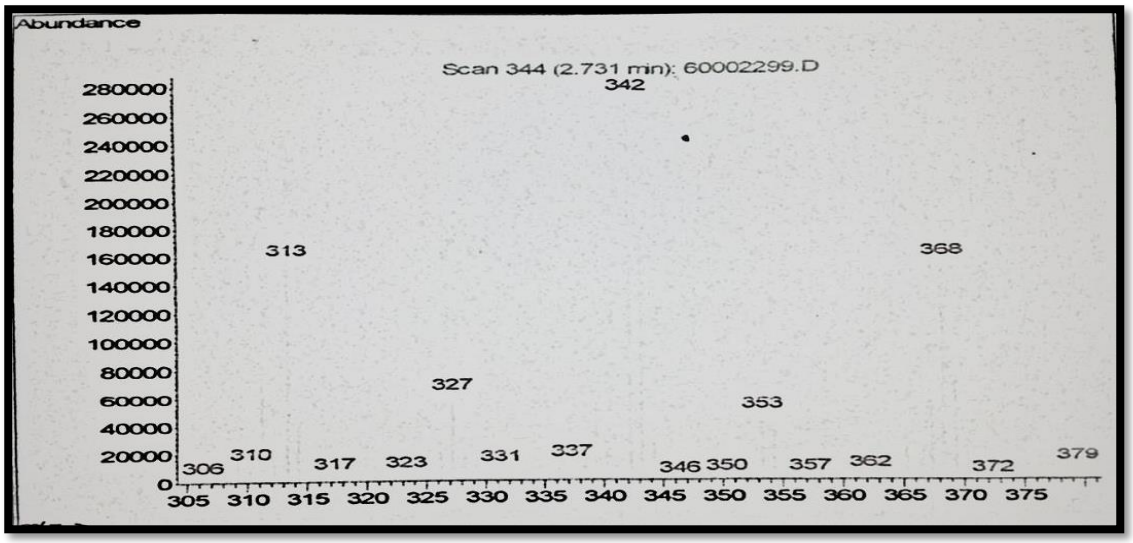
طيف الكتلة:- **Mass spectra**

اظهر طيف الكتلة لليكاند الايون الجزيئي ($M^{+\cdot}$) عند (250 M/e) كما اظهر طيف الليكاند الايونات الجزيئية عند (235 M/e) , (149,23M/e) عائدة الى $[C_7H_7N_8O]^{+}$, $[C_6H_7N_8O_2]^{+}$ على التوالي . كما اظهر الطيف الايون الجزيئي $[C_2N_2O]^{+\cdot}$ عند (68 M/e) يؤكد وجود الاوكسادايازول والايون $[C_5H_6N_4O]^{+\cdot}$ عند (137 M/e) يؤكد وجود الاوكسادايازول معوضه بالهيدرازين .

اظهر طيف الكتلة للمعقد [Co(L)Cl] وجود الايون الجزيئي للمعقد $[M^{+\cdot}]$ في (415 M/e) كما اظهر الايون الجزيئي $[Co(L)Cl_2]^{+\cdot}$ عند (381M/e) والذي يؤكد خروج ذرة كلور واظهر الطيف ايضا الايونات $[Co(L)Cl]^{+\cdot}$, $[Co(L)]^{+\cdot}$. تؤكد خروج ذرات الكلور عند (345M/e , 308M/e) على التوالي . كما تميز طيف الكتلة للمعقد [Ni(L)Cl]Cl يظهر الايون الجزيئي $[M^{+\cdot}]$ (379M/e) . اظهر الطيف عند (345M/e) عائد الى ايون $[Ni(L)Cl]^{+\cdot}$ بسبب خروج الكلور وايون اخر عند (306M/e) الى $[NiC_6H_7N_7O_2Cl]^{+\cdot}$.طيف الكتلة للمعقد [Cu(L)Cl] الايون الجزيئي $[M^{+\cdot}]$ عند (384M/e) . كما شوهد ايون عند (349M/e) عائد الى $[Cu(L)Cl]^{+\cdot}$ بسبب خروج الكلور وايون اخر عند (313M/e) عائد الى $[CuL]^{+\cdot}$ يعود الى خروج ذرة كلور اخرى وايون عند (98M/e) عائدة الى $[C_3H_4N_3O]^{+\cdot}$ يؤكد عدم ارتباط حلقة الاوكسادايازول الاخرى بالفلز.



الشكل (3): طيف الكتلة للمعقد $[Co(L)Cl_3]$



الشكل (4): طيف الكتلة للمعقد{[Ni(L)Cl] Cl}

Abstract

The present work include preparation and characterization of ethane dial bis [(5-methyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)hydrazine] as ligand ,the new complexes were prepared from the reaction of ligand with the transition metal salts ($CuCl_2.6H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $CoCl.6H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$, $CrCl.6H_2O$). The elemental analysis (C.H.N), Mass spectra, Infrared(IR) spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{1}H-NMR), UV-Visible spectroscopy and molar conductivity techniques were used to characterize the structure formula of these ligand and their complexes. The complexes of [Cr(III),Fe(III),Co(III)] for ligand have shown octahedral configuration. Complexes of Ni(II) and Cu(II) have shown tetrahedral configuration, Semi-empirical method was used for calculating the Infrared spectra for the ligand and their complexes. A comparison with the experimental data has also been done. The Semi-empirical PM3 method was used in calculating the total energy (binding energy, complexation energy and the enthalpies of formation), bond length for the ligand and their metal complexes.

References

1. B.S.Vashi, D.S.Mehta and, Indian Journal of Chemistry, 35B, 111-115,(1996).

2. A.S.Hamed, M.Sc.Thesis, University of Baghdad, Iraq (1986).
3. E. Palaska, G.Sahin., P. Kelicen., and N.T. Durlv , Formaco, 57, 101, (2002).
4. F.A. Omar, N.M. Mahfouz, and M.A. Rahman, J.Med. Chem., 31, 819, (1996).
5. G.H. Yang, L.H. Cao, P.Y. Cui, J.Chin. Chem. Soc., 52(s), 1033, (2005).
6.S.A.Al-Jibori, I.N.Al-Nassiri, Transition Metal Chem., Printed in the Netherlands,1-5, (2001).
7. A.H. Jassim, Iraqi J. Sci., 39A (3), 3-21, (1998).
8. Y.Zhang,, Wang, L.M. Mao, K.B. Yu, J.Chin. Chem. Soc., 49(3), 3369, (2002).
9. M. Amir and S.Kumar, Arch. Pharm. Chem. Life Sci., 338, 24-31, (2005).
10- Raheem.K.Barid* Mohsin.E.Al-Dokheily* Syntheses, Characterization and biological Activity of 4- {[(Z)-(2-methoxyphenyl) methylidene] amino}-5-phenyl- 4H-1, 2, 4-triazole-3-thiolwith some transition metal c..., Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research. Vol.2,pp1-14,2014.
11- Farah J Hassan, Ibrahim A Flifel, Hayder A Mahdi, "Syntheses, Characterization and biological Activity of a new ligand [4-[(1E)-ethylideneamino]-5-phenyl-4H-1, 2, 4-triazole-3-thiol with some transition metals comple", J.Thi-Qar Sci.. Vol.4,pp. 1991- 8690,2013.
12. C.H. Lee, H. Cho, K.J. Lee, Bull. Korean Chem. Soc., 22, 1153, (2001).
13. R.W. Young and K. H. Wood, J. Am. Chem. Soc., 77, 400, (1955).