

تحضير و تشخيص لمعقد Fe (III) مع ليكاند جديد (١،٢) -ثنائي فنيل N،N'-ثنائي (٢- هيدروكسي بنزو هيدراز ايد)) ايثان -١،٢- ثنائي ايمين (DBHBED)

رحيم ظاهر مهدي**

** كلية الصيدلة/جامعة الكوفة

احمد حسين محمد*

* قسم الكيمياء/كلية العلوم/جامعة الكوفة

Abstract

The new ligand of (1,2-diphenyl-N,N-bis(2-hydroxybenzohydrazide)) ethane -1,2-diimine (DBHBED), has been prepared by reacting Salicylic acid with Benzil dihydrazone in aceto nitrile. The Ligand has been Identified by Using ¹HNMR, FTIR, C.H.N & UV-Vis. Spectra. We have also prepared chelate complex by reacting this ligand with metal ion Fe(III).The preparation has been conducted after fixing the optimum conditions of concentration. U.V-visible spectra of the complex solution of the above metal ion with the ligand (DBHBED) have been studied for a range of concentrations which obey Lambert-Beers Law. The structure of complex are deduced according to mole ratio method which was obtained from the spectroscopic studies of the complex solution. The ratio of metal: ligand obtained is (1:1) to the complex ion. The stability of complex in solution was also studied at the optimum conditions. (UV -Vis) absorpition spectrum of complex in DMF solution showed chromic shift, as compared with that of free ligand. The infrared spectra of the chelating complex have been studied, they was also compared with the ligand spectrum, they showed obvious changes in the band positions, some of them has been disappeared while others are shifted, this may indicate that a coordination between the metal ions and our ligand takes place. The conductivity measurements of our complex have shown that ionic character appear in DMF solution to complex of Fe(III).Elemental analysis and the percentage of metal ions for complex was determined, good agreement was obtained between the found and calculated values. Depending on these results, in addition to the measurements of magnetic susceptibility of our complex it seems of this complex is paramagnetic. We can conclude that the proposed geometrical structures of the complex of Fe(III)ion is octahedral. The determination of the biological activity of complex was carried out on E-Coli Pathogenic bacteria. According to the results it turned out that was not responsible of the inhibition of E-Coli at (1.5mg/2ml), instead the responsibility attributed to the metal ion.

الخلاصة

تضمن البحث تحضير الليكاند الجديد [١،٢) -ثنائي فنيل N،N'-ثنائي (٢- هيدروكسي بنزو هيدراز ايد)) ايثان -١،٢- ثنائي ايمين] هو (DBHBED)، من تفاعل Salicylic acid مع Benzil dihydrazone، وتم تشخيص الليكاند باعتماد ¹HNMR، FTIR، C.H.N. وطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، وقد تم تحضير معقد الحديد (III) بوساطة تفاعل ملح الحديد مع الليكاند، ومن خلال دراسة أطيايف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحاليل مزج هذا الايون مع محلول الليكاند، قد استخدمت تراكيز خاضعة لقانون لامبرت-بير. تم التعرف على التركيب المقترح للمعقد عن طريق إيجاد النسبة المولية (الفلز: الليكاند) وبينت الدراسة إنها (1 : 1). شخص المعقد باطيايف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية، إذ أظهر محلول هذا المعقد في DMF ازاحة حمراء نسبة لمحلول الليكاند في منطقة الطيف المرئي، وتم دراسة أطيايف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمعقد الكيلايبي المحضر وعند مقارنته بطيف الليكاند الحر لوحظ حصول اختفاء بعض الحزم أو حصول تغير في الشكل والشدّة، مما يدل على حصول تناسق بين الايون الفلزّي و الليكاند المحضر. وقد بينت دراسة التوصيلية المولارية وجود الصفة الأيونية لمعقد الحديد. كما تم إجراء التحليل الدقيق للعناصر وحساب نسبة الايون الفلزّي للمعقد وتبين ان هناك تقارب كبير بين النسب المستحصلة عملياً وتلك المحسوبة نظرياً، وبالاعتماد على هذه النتائج المستحصلة فضلاً عن قياس الحساسية المغناطيسية للمعقد التي تبين انه يمتلك الصفة البارامغناطيسية، استطعنا الاستنتاج بان الليكاند (DBHBED) يسلك سلوك ليكاند رباعي السن الأمر الذي أدى إلى تكوين معقد كيلبيتي اتخذ الشكل الهندسي ثنائي السطوح في معقد Fe(III)، وقد تمت دراسة الفعالية البيولوجية للمعقد المحضر لمعرفة تأثيره في بكتريا E-Coli.

المقدمة

إن لدراسة قواعد شف ومعداتها أهمية كبيرة إذ تعمل هذه الجزيئات كليكاندات من خلال تناسقها مع الايونات الفلزية المختلفة^(١)، حيث تعد الجزيئات التي تحتوي على أكثر من مجموعة مانحة مثل (الامين ، كاربونيل ، الهيدروكسيل... الخ)، ليكاندات متعددة السن مع إمكانية تكوين معقدات جسرية^(٢)، فضلا عن أهمية قواعد شف التناسقية ودورها المهم في الفعاليات البيولوجية^(٣). وقد كانت للمركبات المشتقة من الهيدرازين أهمية كبيرة وفوائد متعددة من الناحية الاكاديمية التي يمكن من خلالها معرفة سلوك معقداتها كيميائيا وفيزيائيا^(٤،٥)، وأما من الناحية البيولوجية فقد أثبتت معقدات هذه المركبات تأثيرات بايولوجية واضحة لعدد من البكتريا^(٦)، لذا تم تحضير معقدات لهذا نوع من المركبات ودراستها من جوانب عديدة (الكيميائية، تأثيراتها البيولوجية).

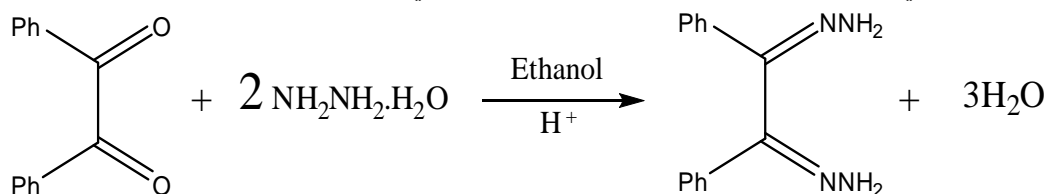
الجزء العملي

تحضير الليكاند (BDHBED)

تم تحضير الليكاند المستخدم في التعقيد بخطوتين هما:

• طريقة تحضير Benzil dihydrazone

ان طريقة تحضير المركب Benzil dihydrazone تعتمد على مبدأ التكثيف حيث يتم تفاعل احدي مجاميع الامين من مركب الهيدرازين المائي مع مجموعة الكاربونيل في Benzil بنسبة (٢-١) على التوالي، وبإضافة قطرتان من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد في التفاعل، للحصول على المركب المطلوب كما في المعادلة الآتية :-

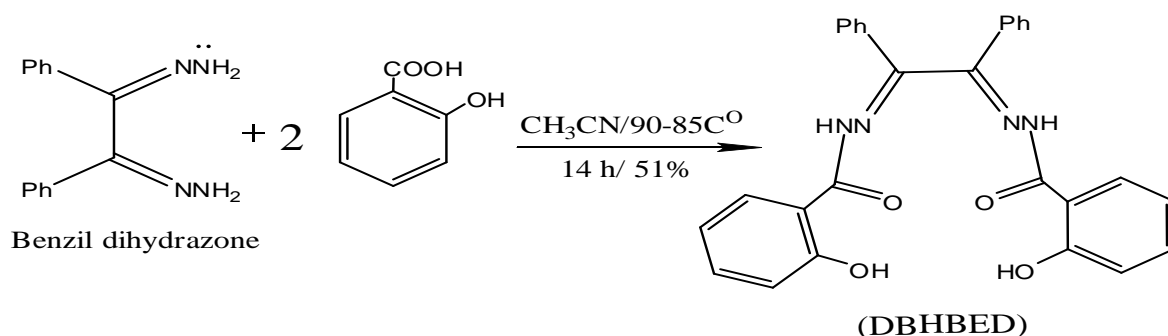


تم اخذ (0.001mol ، 0.21 gm) من مركب benzil ووضع في دورق سعة (50ml) وأضيف الايثانول بمقدار (15ml) ويحرك لفترة 10 دقائق باستخدام جهاز المحرك المغناطيسي والمسخن الكهربائي، ثم يضاف إلى الدورق وبشكل تدريجي (0.002mol ، 1ml) من الهيدرازين المائي، وبعد ذلك تضاف قطرتان من حامض الخليك الثلجي إلى المزيج، ثم تجرى عملية التصعيد لفترة ساعتان ونصف بدرجة حرارة تتراوح بين (70-75°C). وبعدها يستخدم جهاز Rotary evaporator لفصل المذيب عن المركب الناتج، يكون لون المركب الناتج اصفر باهت (ابيض مصفر) وكانت نسبة الناتج حوالي ٨٠%، أعيدت بلورة الناتج باستخدام الايثانول.

لقد استخدمت تقنية كروموتغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) لتحديد نهاية التفاعل (ظهر الناتج في موقع يختلف عن المتفاعلات)، وكان المذيب المستخدم للتصعيد في هذه التقنية هو Ethyl acetate و Toluene بنسبة (١:١).

• تحضير الليكاند (١،٢) - ثنائي فنيل - N، N' - ثنائي (٢-هيدروكسي بنزو هيدرازيد) إيثان-١،٢ - ثنائي (امين) ومختصرة (DBHBED).

في هذه الخطوة تم إذابة Benzil dihydrazone (0.001mol ، 0.238gm) في دورق سعة 50ml باستخدام المذيب (CH₃CN) aceto nitrile بمقدار 15ml، ثم يضاف المركب salicylic acid الذي أخذ منه (0.002mol ، 0.276gm) مذاب في aceto nitrile بمقدار 10ml بصورة تدريجية، بعد إكمال الإضافة يصعد المزيج لفترة ١٤ ساعة تقريبا بدرجة حرارة (٨٥°C-٩٠) ، بعد ذلك يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بمذيب aceto nitrile للتخلص من الشوائب، و تقدر نسبة الناتج بحوالي ٥١%، كما في المعادلة الآتية :-



تحضير معقد الحديد (III) الصلب

حضر معقد الحديد (III) الصلب والذي تكون نسبة الفلز إلى الليكاند (١:١) وذلك من إذابة (0.239gm ، 0.0005mol) من الليكاند في (50ml) من الإيثانول المطلق في دورق سعة (100ml) بدرجة حرارة 70°C وفي الوسط المتعادل، وذوب ملح كلوريد الحديدك رباعي الماء (0.117gm ، 0.0005mol) في (5ml) من الماء المقطر وأضيف الأخير إلى دورق التفاعل سعة (100ml) بصورة تدريجية وأجريت عملية التصعيد لمدة ١٥ دقيقة لإكمال عملية التعقيد فتكون راسب بلون بني، رشح الناتج وغسل عدة مرات بالماء المقطر والإيثانول المطلق.

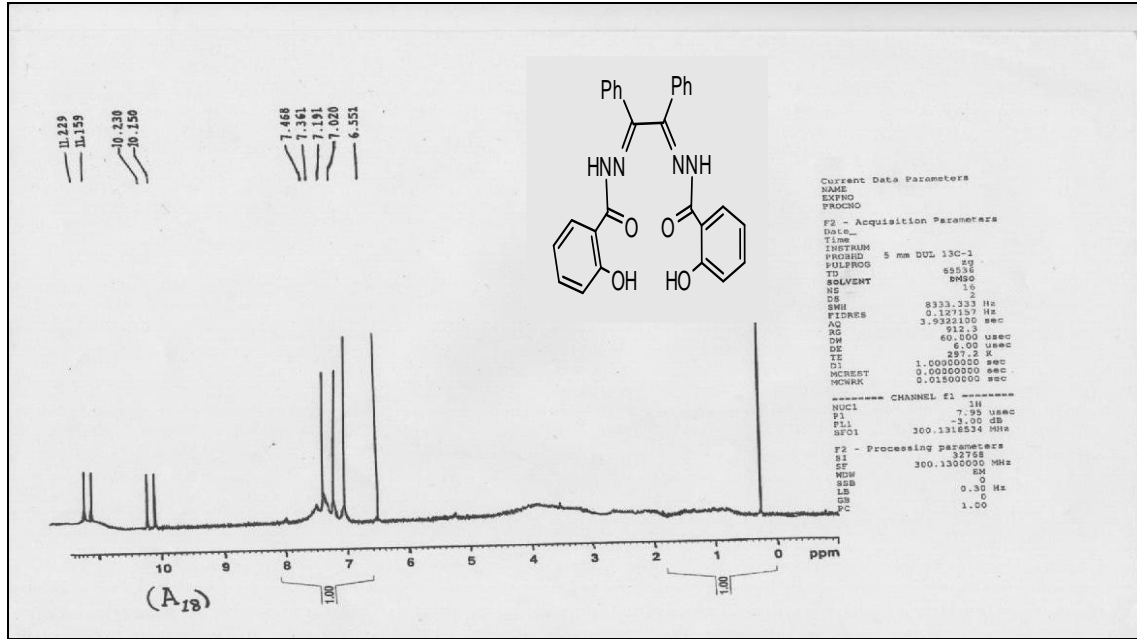
طريقة تحضير الاوساط الزرعية

ان الطريقة المتبعة لانتشار المعقدات في الوسط Nutrient Agar كانت بطريقة الحفر (wells) والمقترحة من قبل العالم (Egorove) في عام ١٩٨٥ في اختبار حساسية البكتريا ضد المركبات، حيث تتضمن عمل أربع حفر بقطر 8mm بواسطة الناقب الفيليبي Cork Borer ثم يقاس قطر التثبيط بواسطة المسطرة^(٧).

النتائج والمناقشة

طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب (DBHBED)

اظهر طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند المذاب في DMSO-d_6 قمتين منفردتين عند (10.15ppm، s، 1H) و (10.23، s، 1H) تعودان إلى بروتوني الامايد (NH) (١٠،١١،١٢) أما القمتان المنفردتان عند (11.15ppm، s، 1H) و (11.22 ppm، s، 1H) تعودان إلى بروتوني (OH) الفينولية^(١٣)، وان القمتين المنفردتين عند (7.19 ppm، s، 4H) و (7.36 ppm، s، 4H) تعودان للبروتون المرتبط بكاربون الحلقة الفينولية، وأظهر البروتون المرتبط بكاربون حلقة البنزين قمتين منفردتين في (6.55 ، s، 5H) و (7.02 ppm، s، 5H) كما في الشكل (١-١).

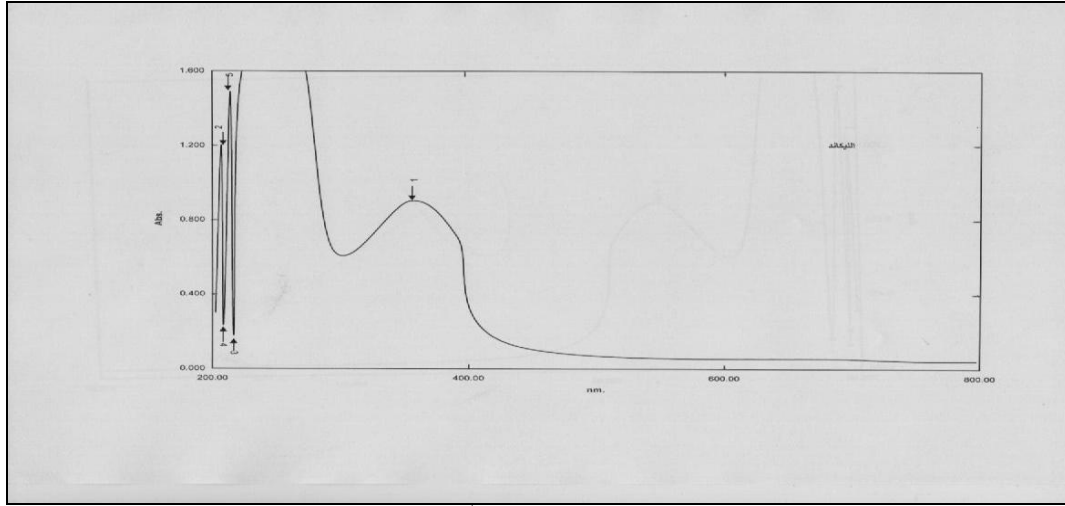


شكل ١-١: طيف $^1\text{H-NMR}$ لليكاند (DBHBED)

طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية

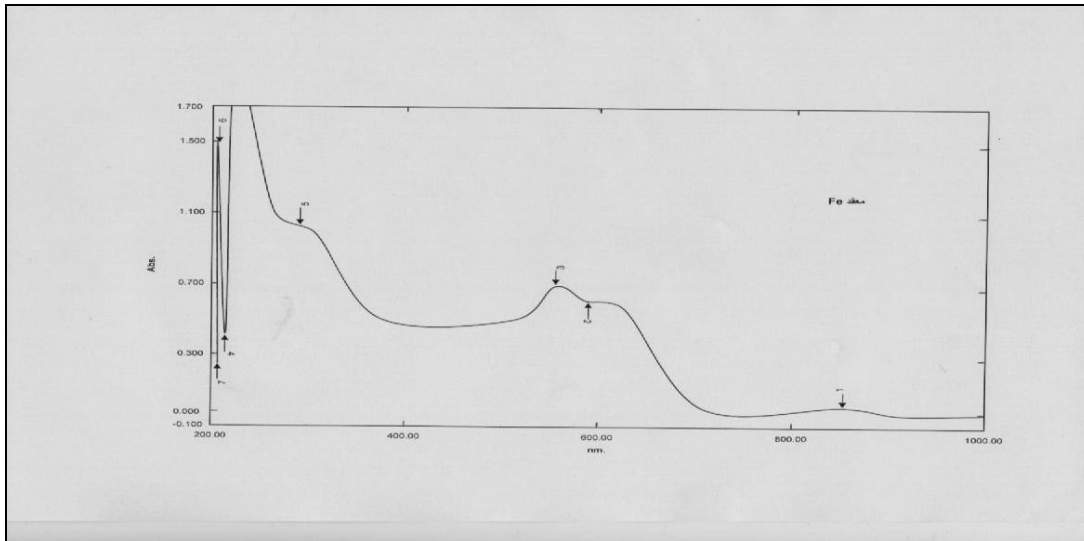
اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمحلول الليكاند في DMF حزمة عريضة واحدة رئيسية تمتد من (390 nm) ولحد (290 nm) تقريبا⁽¹⁵⁾، حيث غطت هذه الحزمة الانتقالات الالكترونية ومنها الانتقال الالكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) لحلقة البنزين المعوضة، والانتقال الالكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) العائد إلى الالكترونات الغير تاصرية (non bonding) الموجودة على الاوكسجين والنايتروجين وكانت قيمة (λ_{max}) لليكاند هي (355 nm). وهذه النتائج المستحصلة تتماشى مع ما ورد في الأدبيات^(١٦،١٧).

والشكل (٢-١) يوضح طيف الليكاند (DBHBED) بتركيز 5×10^{-4} مولاري في المذيب DMF.



الشكل ٢-١: طيف الليكاند (DBHBED) بتركيز 5×10^{-4} مولاري في المذيب DMF.

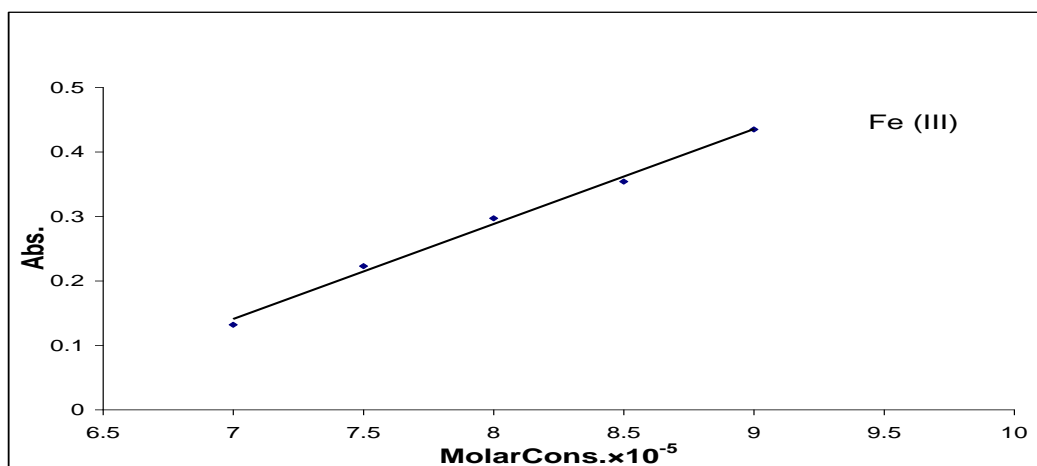
عندما مزج محلول ايون الحديد(III) Fe مع محلول الليكاند في الوسط المتعادل تغير اللون من الأصفر إلى البني (المعقد) مما أدى إلى إزاحة حمراء إلى الطول الموجي (555nm) أي ($\epsilon=1384 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)، ويعود السبب إلى الانتقال الإلكتروني في الاوربتال d للايون الفلزي. والشكل (٣-١) يوضح طيف معقد الحديد مع الليكاند (DBHBED) بتركيز 5×10^{-4} مولاري في المذيب DMF.



الشكل ٣-١: طيف معقد الحديد بتركيز 5×10^{-4} مولاري في DMF

منحني المعايرة

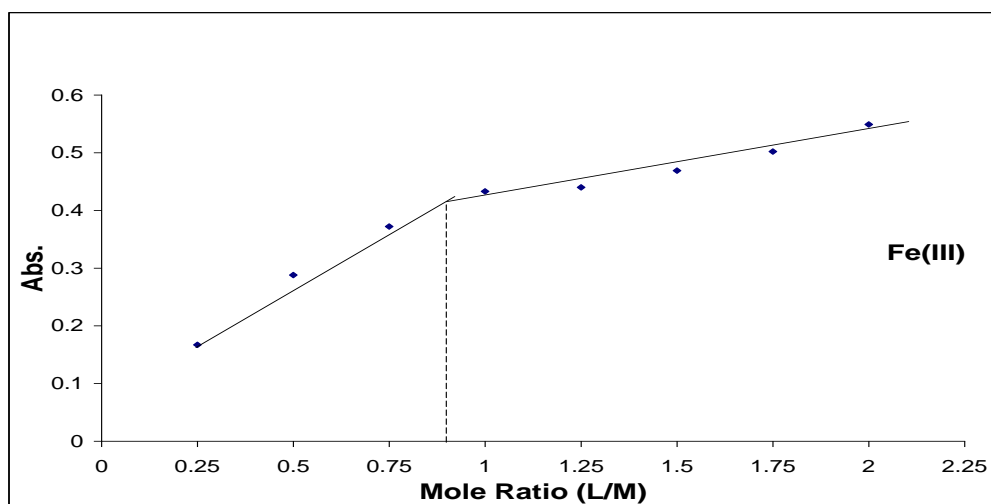
تم تحضير مجموعة من المحاليل تراوحت تراكيزها بين ($7 \times 10^{-5} - 9 \times 10^{-5}$) مولاري لكل من الليكاند والايون الفلزي عن طريق التخفيف والتي تضمنتها الدراسة حيث بينت ان هذه التراكيز تعطي امتصاصاً طيفياً ضمن قانون (لامبيرت-بيير)، ولوحظ عند تحضير محاليل المزج ذات التراكيز العالية الواقعة بين ($1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$) مولاري تكون رواسب بعد مزج محلولي الليكاند والايون الفلزي مباشرة الأمر الذي يعيق عملية القياس الطيفي لها، أما التراكيز المحصورة بين ($1 \times 10^{-6} - 6 \times 10^{-5}$) مولاري فوجد أنها غير كفؤة بسبب امتصاصية محاليلها الواطئة. ويوضح الشكل (٤-١) منحنى المعايرة لمحاليل مزج ايون الحديد (III) مع الليكاند.



الشكل ٤-١: منحنى المعايرة لايون Fe(III) عند الطول الموجي (555 nm)

النسبة المولية

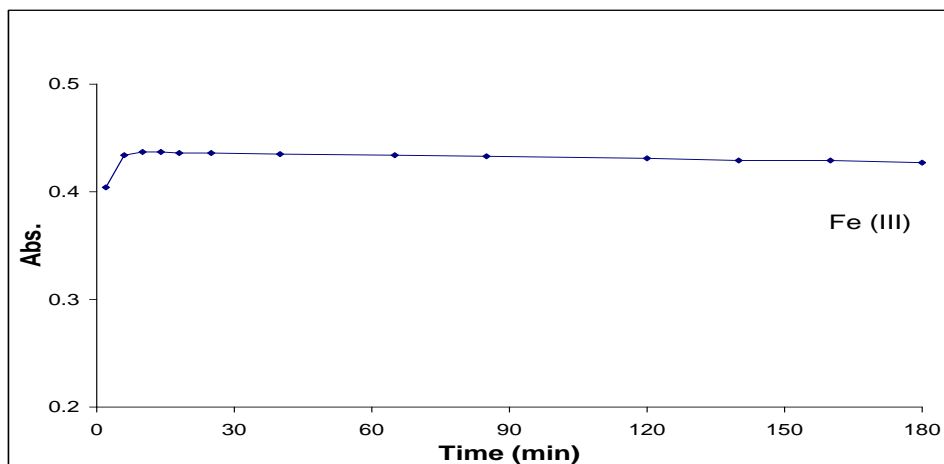
تعتبر طريقة النسبة المولية الأكثر شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات لما تتمتع به من بساطة إذ يتم فيها قياس الامتصاصية لسلسلة من المحاليل الناتجة من مزج حجوم متساوية من الايون الفلزي والذي يكون ذو تركيز ثابت مع تراكيز متزايدة من الليكاند عند $(\lambda_{max})^{(18,19)}$. تتضمن هذه الطريقة رسم مخطط بياني بين الامتصاصية على المحور الصادي والنسبة المولية (الليكاند: الفلز) لمحاليل المزج على المحور السيني، ثم ترسم خطوط مستقيمة وتعد نقطة التقاطع هي نسبة (الليكاند: الفلز) للمعقد، من المعروف زيادة شدة اللون بزيادة التركيز مع الاقتراب من نقطة التقاطع الدالة على نسبة (الليكاند: الفلز).



الشكل (٥-١) منحنى النسبة المولية لمحلول مزج ايون Fe(III) مع الليكاند (DDBH) عند الطول الموجي (555nm).

تأثير الزمن في استقرارية المعقد

لمعرفة مدى استقرارية معقد Fe(III) مع الليكاند (DBHBED) لفترات زمنية مختلفة تمت دراسة الاستقرارية بعد مزج محلول الايون الفلزي مع الليكاند بدقيقتين وصولاً إلى ١٨٠ دقيقة عند الطول الموجي (555nm)، وقد لوحظ استقرار المعقد خلال الفترة الزمنية المذكورة. ويوضح الشكل (٦-١) المنحنى البياني بين الامتصاصية والزمن بالدقيقة.



الشكل ١-٦: تأثير الزمن في امتصاصية محلول مزج الايون Fe(III) مع الليكاند عند (555 nm).

التوصيلية الكهربائية المولارية

تمت دراسة التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة لليكاند (DBHBED) بتركيز (1×10^{-3}) مولاري في مذيب DMF وفي درجة حرارة المختبر (20°) ، وقد بينت هذه الدراسة ظهور الصفة الأيونية لمعقد الحديد بحدود $(69.3 \text{ s.mol}^{-1}.\text{cm}^2)$. وتتفق هذه النتائج مع ما ورد في الأدبيات $(21,22)$ بشأن التوصيلية المولارية للمعقدات.

التحليل الدقيق للعناصر

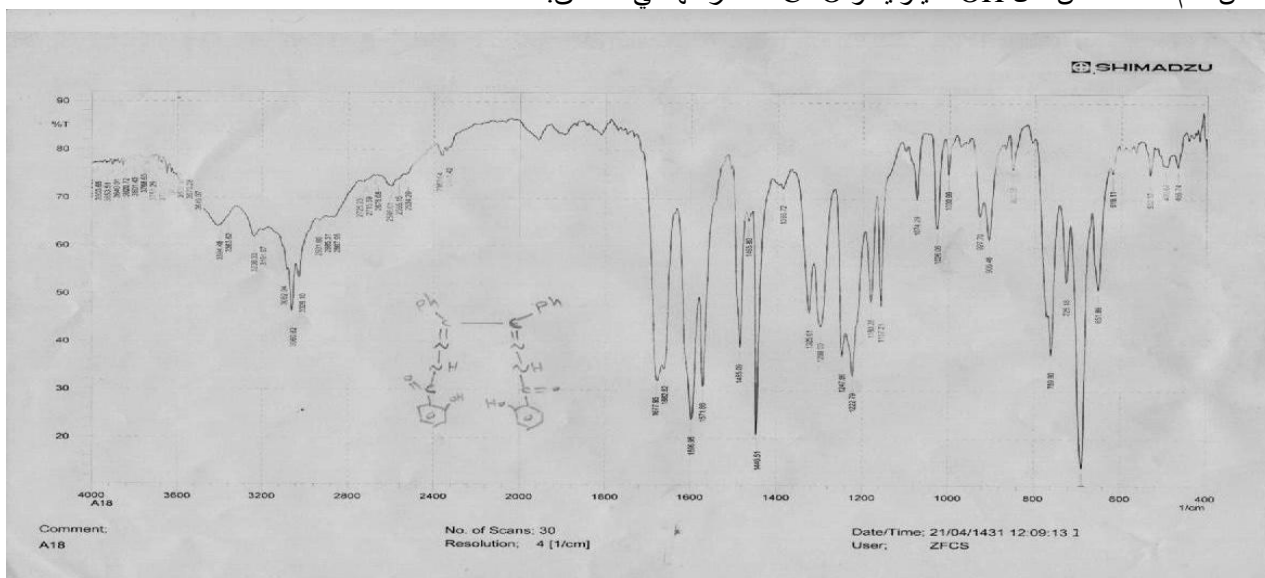
بينت نتائج تحليل C.H.N للمعقد كما يأتي: - (Calc.=9.3، Exp.=9.61) M%؛ (Calc.=55.62، Exp.=55.62) C%؛ (Calc.=3.65، Exp.=3.73) H%؛ (Calc.=9.27، Exp.=9.27) N%. وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بتلك القيم المحسوبة نظرياً يتبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (الليكاند: الفلز) وهي بعد ذلك تدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقد الكيليتي المحضر.

الحساسية المغناطيسية

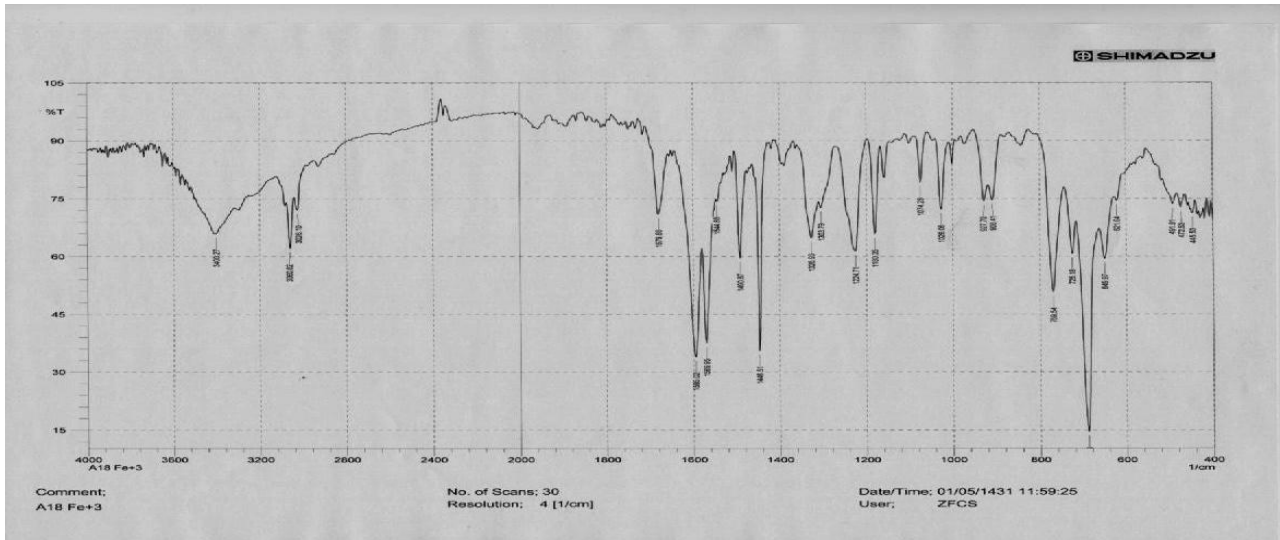
كانت قيمة العزم المغناطيسي المؤثر لمعقد الحديد هي $(6,05)$ بور مغناتون وهذه القيمة تدل على وجود صفة بارامغناطيسية لخمسة إلكترونات منفردة في أوربيتال d لايون Fe(III) وهذه النتيجة تتفق مع شكل ثماني السطوح كما ورد في الأدبيات $(20,26)$.

طيف الأشعة تحت الحمراء

تعتبر أطيف الأشعة تحت الحمراء إحدى الطرق التشخيصية لليكاند المحتوي على مجاميع فعالة مثل (C=N، C=O، OH) الخ $(27,28,29)$ ، حيث أظهر طيف الليكاند امتصاصات للمجاميع الفعالة كما يأتي: - (NH: 3399 m، OH: 1446 s، C=O: 1677، 3236 m، 1247 m، C=N: 1596 s، CH: 3060 m، 1662 m)؛ في حين أظهر طيف المعقد اختفاء بعض قيم الامتصاص مثل OH الفينولية و C=O الاشتراكها في التناسق.



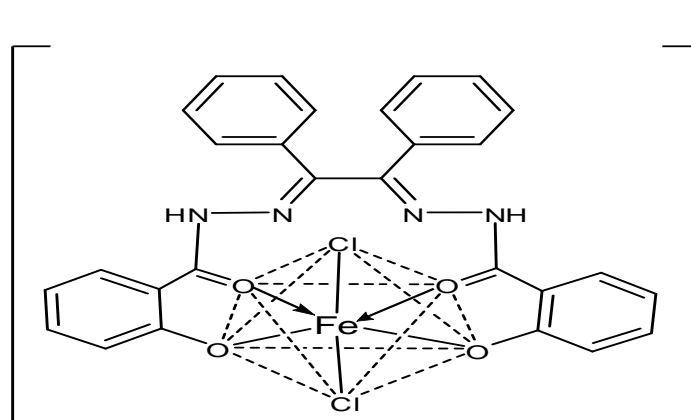
الشكل 7-1: طيف FTIR للكباندي (BDHBED)



الشكل 8-1: طيف FTIR لمعقد Fe(III)

الأشكال الفراغية المقترحة

لقد تم اقتراح الشكل ثماني السطوح لمعقد الحديد (III) من خلال ما توصلنا له من النتائج التوصيلية المولارية، الحساسية المغناطيسية، FTIR، C.H.N، النسبة المولية.



الشكل 9-1: الوضع الفراغي المقترح لمعقد الحديد(III) Fe(III)

الفعالية البيولوجية

اظهر معقد الحديد (III) تثبيط واضح لبكتريا E-Coli المزروعة في الوسط Nutrient Agar، وتراوحت التراكيز المستخدمة في الدراسة بين (2-0.5mg/2ml)، وقد تبين ان للمعقد تأثير مباشر على بكتريا E-Coli كما مبين أدناه.



الصورة ١-١: تأثير معقد الحديد على بكتريا E-Coli

References

- 1) Weast, "Handbook of Chemistry and physics", 6th Ed., Chemical Rubber Co., New York, 339 (1981).
- 2) T.M. Aminoabhavi, N.S. Biradar, S.N. Patil, V.I. Roddabasana and W.E. Rudzinski, , Inorg. Chim. Acta., 107, 231 (1985).
- 3) I.J. Sallomi, R.A.F. Hadad, "Study of preparation and biological activity of cobalt (II) and nickel (II) complexes", J. Edu. Sci., 16, 2, 110 (2004).
- 4) G.K. Patra & I. Goldberg, New J. Chem.(UK), 27, 1124-1131 (2003) .
- 5) Qiaozhen Sun, Tao Xiao, P. Chen, X. Gan & Lin Bao, Acta Crystall., 65, 1637 (2009).
- 6) S. Chandra, D. Jain, A.K. Sharma and P. Sharma, molecules, 14, 174-190 (2009).
- 7) N.S. Egorov, Antibiotics Scintific approach. Mirpublishers, Moscow, (1985).
- 8) R.M. Silverstein, F.X. Webster and D.J. Kiemle, Spectrometric Identification of organic compounds , 7th Ed., John Wiley& Sons., New York Univ., 153-154 (2005).
- ٩) جورج يونانثان سر كيس، الطرق الطيفية في الكيمياء العضوية، جامعة بغداد، سنة ١٩٨٦، صفحة ٢٠٠.
- 10) N.M. Algamali, PH.D, Baghdad Univ. ,2008.
- 11) S. Chandra, D. Jain, A.K. Sharma and P. Sharma, molecules, 14, 174-190 (2009).
- 12) N. Raman S. Ravichandran & C. Thangaraja, J.Chem.Sci. , 116, 215-219, (2004).
- 13) O. Pouralimardan, A.C. Chamayou, C. Janiak & H.H. Monfared, Inorganica Chimica Acta, 360, 1599-1608, (2007).
- 14) T. Rosu, S. Pasculescu, V. Lazar, C. Chifiriuc and R. Cenat, "molecules", Bucharest Univ. (Romania) , 11, 904-914 (2006).
- 15) B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith and A.R. Tatchell, VOGEL'S "Text Book of Practical Organic Chemistry, 5th Ed., Longman Scientific & Technical, 383-386 (1989).
- 16) N.H. Al-Sha'alan, molecules, 12, 1080-1091 (2007).
- ١٧) حيدر عبيد جامل، رسالة ماجستير، جامعة بغداد/ابن الهيثم، ٢٠٠٥.
- ١٨) عبد المحسن الحيدري، التحليل الكيمائي والالي، كلية التربية ابن الهيثم/جامعة بغداد، صفحة ١٧٤ (١٩٩٢).
- 19) D.A. Skoog, F.J. Holler and S.R. Crouch, " Principles of Instrumental Analysis", 6th Ed., Thomson BROOKS/COLE, 285-286 (2007).
- 20) خالد عيسى رمضان العاني، اساسيات الكيمياء الفيزيائية وتطبيقاتها العملية، جامعة بغداد، صفحة ٣٦٦- ٣٦٧، سنة ١٩٩٠.
- 21) سماء عدنان رؤوف، رسالة ماجستير، جامعة الموصل، ٢٠٠٤.
- 22) صهباء علي احمد، رسالة دكتوراه، جامعة الموصل، ٢٠٠٥.
- 23) F.E.M. Abbs and D. J. Machin, " Magnetism and transition Metal Complexes " , Chopman and Hall , London , (1973) .
- 24) F.A. Cotton and G. Wilkinson, "ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY A COMPREHENSIVE TEXT", 4th Ed., JOHN WILEY& SONS, New York, 625-628, 715 (1980).
- ٢٥) هدى قاسم جبر، رسالة ماجستير، جامعة النهدين، ٢٠٠٦.
- ٢٦) سلوى عبد الجبار، رسالة دكتوراه، جامعة تكريت/كلية التربية للبنات، ٢٠٠٥.
- 27) R.M. Silverstein, F.X. Webster and D.J. Kiemle, Spectrometric Identification of organic compounds , 7th Ed., John Wiley& Sons., New York Univ., 153-154 (2005).

28) Colthup, J. Opt. Soc. Am., 40, 397 (1950).

٢٩) هادي كاظم عوض، فهد علي حسين، صبحي صالح العزاوي و باسل هاشم الصدر، "التشخيص الطيفي للمركبات العضوية"، الطبعة الرابعة، الجزء الاول، جامعة بغداد، سنة ١٩٨١.