

تحضير ودراسة مركبي الاميدازول آزو والبنزوثيازول آزو ومعقديهما مع السلينيوم طيفياً

ايمان حسن ميعاد محمد رضا د. نغم محمود الجمالي*
بكالوريوس بكالوريوس مدرس
* قسم الكيمياء – كلية التربية للبنات – جامعة الكوفة

الخلاصة: Summary

تم في هذا البحث تحضير مركبي الاميدازول والثيازول والتي تتمتع بفعالية عالية لدراستها في المجال الحيوي لأحد انواع البكتريا وحضرنا ايضاً معقديهما مع عنصر السلينيوم والذي يعد عنصراً مهماً ومجدياً في المجال الحيوي والذي لم يدرس سابقاً تأثيره في الفعالية الحيوية للبكتريا بصورة خاصة، ولهذا تركزت هذه الدراسة على تحضير مركبي الاميدازول والثيازول ومعقديهما واجراء مقارنة من الناحية البايولوجية بينهما ودراسة تأثير ارتباطهما بالسلينيوم على زيادة أو نقصان الفعالية البايولوجية لهذين المركبين ، وتم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام تقنيات طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية ، تحت الحمراء ، درجات الانصهار ، المجهر الضوئي.

Summary :

This research is concerned with synthesis, chemical, biological identification of new compounds from imidazol and thiazol with their complexes with selenium ion by using (Uv-Visible), (I.R.) spectroscopy, melting point and optical microscope. This study involved effect of (DBAI), (BPA) and their complexes on Staphylococcus aureus bacteria and study of biological inhibition for these compounds.

المقدمة : Introduction

احتلت مركبات الاميدازول والثيازول⁽⁴⁻¹⁾ اهمية بالغة في مجالات الكيمياء والعلوم الصيدلانية⁽⁵⁾ ومجالات لا حصر لها⁽⁶⁾ ولهذا الانتشار الواسع ، ارتأينا تحضير مشتقين منها واستخدامها كليكائنات مع ايون السلينيوم الذي لا يقل اهمية عنهما^(6, 7) حيث استخدمت عدة عناصر في دراسات سابقة⁽¹⁻³⁾ ، لهذا ارتأينا تحضير معقدين مع عنصر السلينيوم والذي لا يقل اهمية في هذا المجال عن بقية العناصر حيث لهذين المركبين فعالية حيوية عالية^(6, 7) وازدادت فعاليتها ارتباطها بهذا العنصر الذي له اهمية في المجال البايولوجي ولم يدرس هذا العنصر بالذات في مجال تثبيط فعالية البكتريا لهذا تركّز عملنا في هذا البحث على دراسة دور هذا العنصر في زيادة او تقليل الفعالية لهذين المركبين.

الجزء العملي: Experimental

المواد الكيميائية: تم العمل على المواد المزودة من الشركات الاتية:
شركة (Merck) بنزال ، سداسي الميثيلين رباعي الامين ، حامض الخليك ، خلات الامونيوم ، حامض الكبريتيك المركز.
شركة (Fluka): 2 ، 4-ثنائي برومو انيلين/السلينيوم ، 4-برومو انيلين/ثاسيونات الامونيوم ، 4-هيدروكسي استنلايد ، هيدروكسيد الصوديوم ، حامض الهيدروكلوريك ، ايثانول ، نترت الصوديوم ، وسط الاكار للبكتريا.

الاجهزة المستخدمة

- 1- مطيافية الاشعة فوق البنفسجية-المرئية
Double beam (Uv-Visible) Spectrophotometer/Shimadzu 160, Japan
- 2- مطيافية الاشعة تحت الحمراء
Pye Unicam (Sp3-300) Infrared Spectrophotometer, Japan.
- 3- جهاز قياس درجات الانصهار
Stuart Melting point Apparatus (digital), Japan.
- 3- حاضنة
Incubate, Type 2008, Germany.
- 4- مجهر ضوئي
Olympus Co., LTD, CH30RF200, Japan
- 6- جهاز تعقيم المحاليل
Autoclave, Gallen Kamp.

طرائق العمل : Preparation Methods

I- تحضير المركب (DBAI) ومعقده مع السلينيوم

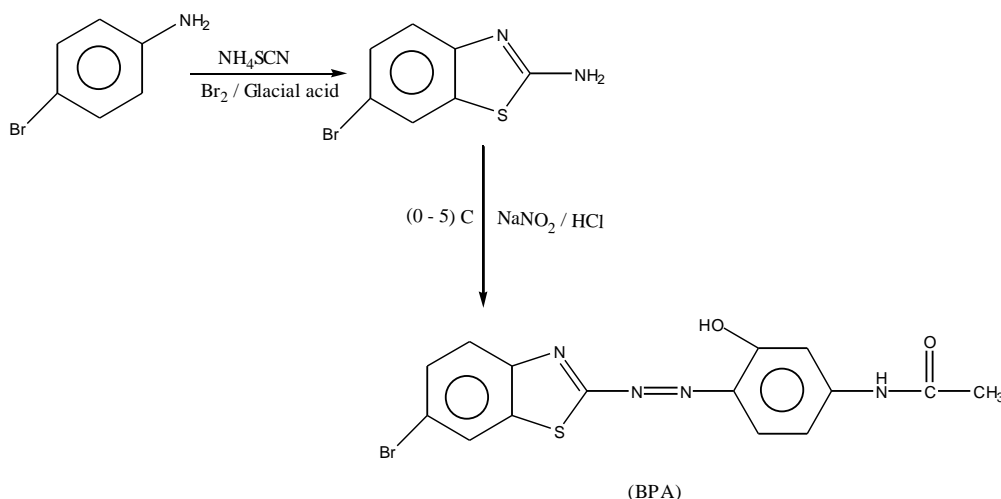
2-(2,4-Dibenzophenylazo)-4,5-diphenyl imidazole

تم استخدام الرمز (DBAI) للمركب المذكور اسمه العلمي اعلاه للاختصار ، وحضر بنفس الطريقة المستخدمة في الدراسات السابقة^(10,4) بمفاعلة (3غم, 0.014مول) من البنزال مع (0.3غم, 0.0014مول) من سداسي مثيلين رباعي الامين و (9غم, 0.042مول) من خلاص الامونيوم واضيف اليه (150) مل من حامض الخليك الثلجي وترك المزيج للتصعيد العكسي لمدة ساعة ، وبعدها تم تبريد المحلول ، اضيف اليه ماء مقطر ومحلول الامونيا بتركيز (0.6) مولاري ورشح الراسب واعيدت بلورته وترك ليحف ، اذيب (0.4غم, 0.0018مول) من 2 ، 4- ثنائي بوموانلين في (2) مل حامض الهيدروكلوريك المركز والماء المقطر و (30) مل من الايثانول مع تبريد المحلول الى الصفر المئوي واضيف اليه (0.5غم, 0.062مول) من نترت الصوديوم في (20) مل ماء مقطر ببطء وبعد استقرار المحلول نضيف الى المزيج (3غم, 0.0014مول) من مشتق الاميدازول المذاب في (0.2) مولاري من هيدروكسيد الصوديوم و (0.2) مولاري محلول بيكاربونات الصوديوم ، رشح الراسب ، واعيدت بلورته وترك ليحف فتكون راسب (DBAI). ولتحضير معقد السلينيوم مع المركب (DBAI) ، اضيف مكافئ واحد من محلول السلينيوم مع مكافئين من محلول الكاشف المذاب في الايثانول مع التحريك المستمر باستخدام المحرك المغناطيسي فتكون راسب بني محمر من المعقد $\{Se(DBAI)_2\}$ ، رشح وترك ليحف وكانت درجة انصهاره 350م ، ونسبة مئوية 82%.

II- تحضير المركب (BPA) ومعقده مع السلينيوم

2-(6-Bromo-2-benzothiazolylazo)-4-acetanilide phenol

اختصرنا المركب المذكور اسمه العلمي بالمختصر (BPA) للسهولة ، وقد تم تحضيره بنفس الطريقة المتبعة في الدراسات السابقة^(9,3-1) مع بعض التعديلات ، تمت اضافة البروم ببطء الى (1.2غم, 0.005مول) من 4- بروموانلين و (0.7غم, 0.003مول) ثايوسيانات الامونيوم الذائبان في (250) مل من حامض الخليك الثلجي في وسط مبرد الى درجة (10) م° ، اضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم ، رشح المركب واعيدت بلورته وترك ليحف ، اذيب (1.2غم, 0.007مول) منه في (2) مل حامض الكبريتيك المركز و (20) مل ماء مقطر بدرجة الصفر المئوي واضيف محلول نترت الصوديوم (0.7غم, 0.003مول) منه في (20) مل ماء مقطر والى هذا المزيج اضيف (1.4غم, 0.006مول) من 4-هيدروكسي استنلايد المذاب في الايثانول ، اضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم مع التبريد ، ترسب المركب (BPA) ، رشح الراسب واعيدت بلورته وترك ليحف وكانت درجة انصهاره 135م ، ونسبته المئوية 82% ، ولتحضير معقده مع السلينيوم اضيف مكافئ واحد من محلول السلينيوم مع مكافئين في محلول الكاشف المذاب في الايثانول مع التحريك المستمر باستخدام محرك مغناطيسي فتكون راسب مخضر من معقد السلينيوم مع الكاشف $\{Se(BPA)_2\}$ ، رشح ، واعيدت بلورته ، وترك ليحف وكانت درجة انصهاره 350م ، ونسبته المئوية 87% ، والمعادلة توضح:



Schem (1) :Reactions proceeding

النتائج والمناقشة: Result & Discution

تم في هذا البحث تحضير مركبين من مركبات ثيازول والاميدازول ومعقديهما مع السلينيوم ودراستهما بالوسائل التشخيصية الكيميائية والبايولوجية والمقارنة بينهما من حيث الفعالية الحيوية وتضمنت الدراسات الاتية:

A – أطياف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية – المرئية :

شخصت المعقدات المحضرة ومركباتها بواسطة اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية إذ اظهرت محاليل المعقدات ازاحة حمراء مقارنة بمحاليل الكاشفين لوحدهما⁽⁴⁻¹⁾ ولكلا المعقدين المحضرين في هذه الدراسة كانت ($\lambda_{max} = 480 \text{ nm}$) للمركب (BPA) في حين كانت ($\lambda_{max} = 600 \text{ nm}$) لمعقده مع السلينيوم بينما كانت ($\lambda_{max} = 460 \text{ nm}$) للمركب (DBAI) وبلغت لمعقده مع السلينيوم ($\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$) وحصلت هذه الازاحة لوجود مجاميع مطورة للون واضحة في شكل المركب في نهاية البحث.

B- اطياف الاشعة تحت الحمراء :

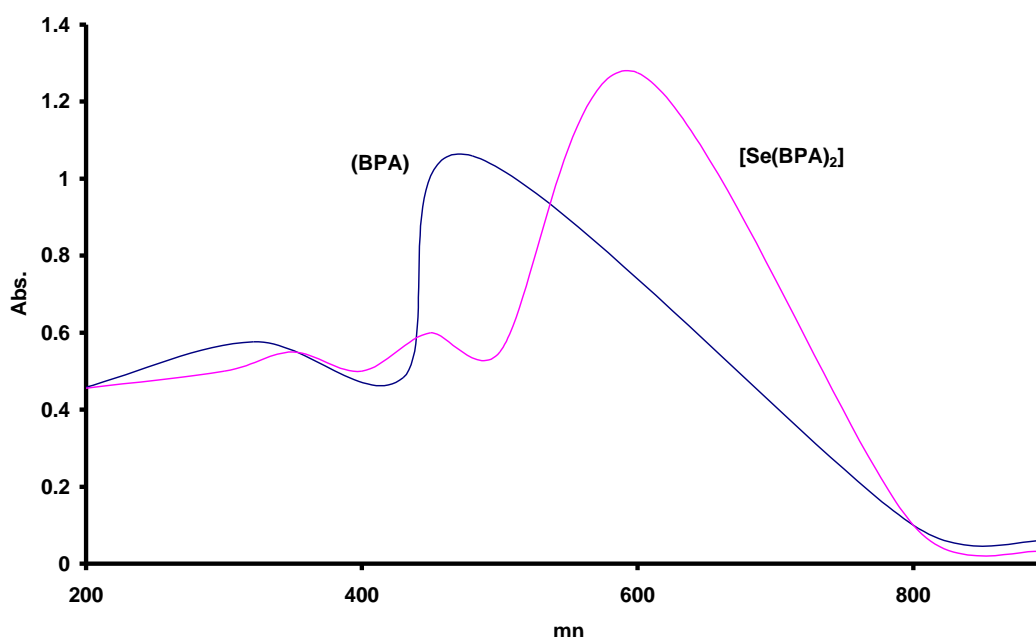
امكن من خلال هذه الدراسة تشخيص مواقع ارتباط المركبين المحضرين مع السلينيوم ومقارنتها مع الكاشفين لوحدهما حيث لوحظ انزياح الترددات عن مواقعها في حالة ارتباط الكاشفين مع السلينيوم عما كانت عليه للكاشفين لوحدهما⁽⁴⁻¹⁾ وظهور حزم امتصاص جديدة في مواقع اخرى ويبين الجدول (1) تلك الحزم والترددات ، وكان من اهمها ظهور مجموعة الأزو بتردد (1630) سم⁻¹ والتي تؤكد تكوين المركب (BPA) ، ثم ازاحة هذه المجموعة الى تردد (1600) سم⁻¹ عند ارتباط السلينيوم بالمركب وهذا دليل تكوين المعقد.

جدول (1) ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء لكاشفين لوحدهما ومعقديهما مع السلينيوم (بوحدة سم⁻¹)

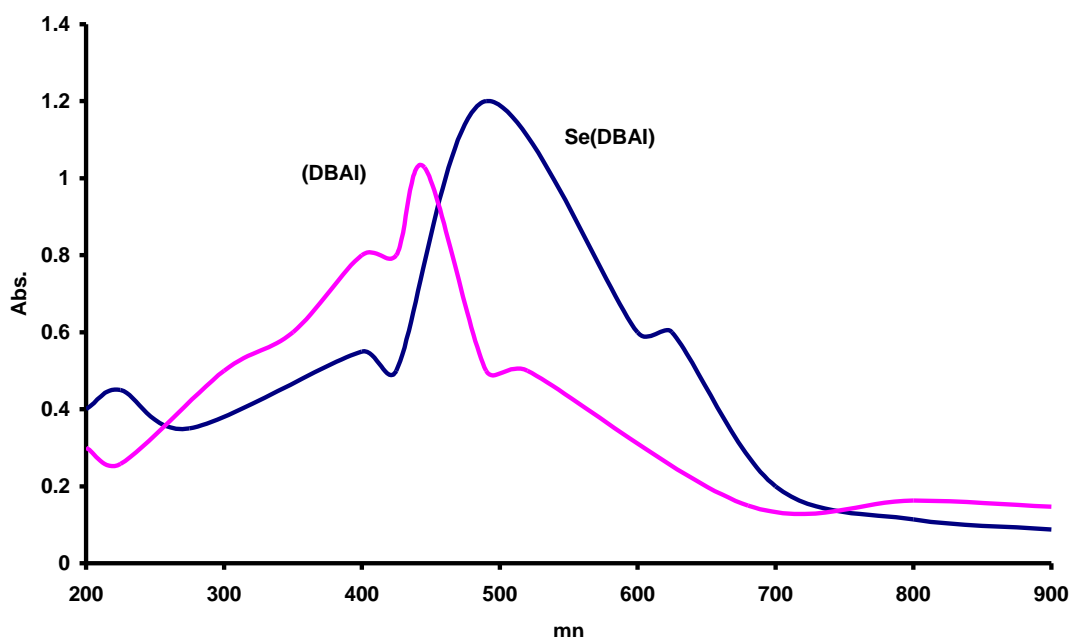
Assignment	(BPA)	[Se(BPA) ₂].H ₂ O	(DBAI)	[Se(BPAI) ₂]
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1600 (s)	1540	1630	1600
	1630(s)	1600	1600	1570
$\nu(\text{N}=\text{N})$	1570(vw)	1500	1570	1540
	1590	1510	1530	1500
$\text{N}=\text{N}-\text{C}-\nu(\text{C})$	1140	1100	1340	1320
$\nu(\text{C}-\text{H})$ Alohatic	2900	2900	3000	3000
$\nu(\text{C}-\text{H})$ Aromatic	3010	3010	—	—
$\text{N imd}-\nu(\text{C})$	—	—	2830	2810
$\nu(\text{C}-\text{Br})$	850(s)	850(s)	860(s)	860(s)
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3450(b)	3400	—	—
$\nu(\text{C}-\text{S})$	1200	1200	—	—
$\nu(\text{M}-\text{N})$	—	330	—	310
$\nu(\text{M}-\text{O})$	—	410	—	—

S

Ssghkl;kjjgdygbcx S =Strong ,M=medium ,W=weak ,b=broad ,v.w=very weak



شكل (1) طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب (BPA) ومعقده



شكل (2) طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية لمركب (DBAI) ومعهده

C- دراسة الفعالية البايولوجية للكاشفين ومعهديهما :

اشارت الدراسات السابقة^(12,11) الى وجود فعالية حيوية لهذه المركبات في تثبيط بعض الانزيمات الحيوية وتثبيط نشاط الفطريات والبكتيريا ، اذ تم صب الاطباق بمادة Nutrient Agar بوضع (0.1) من العالق البكتيري في كل طبق ونشرها بوساطة الزجاجي ثم حفر الوسط مع البكتيريا نوع *Staphylococcus aureus* بالنقبة الفليني بقطر (6) ملم بمعدل ثلاث حفر لكل مركب وطبق بثلاث تراكيز (10×10^{-4} ، 10×10^{-5} ، 10×10^{-6}) مولاري وبمقدار (0.1) مل لكل حفرة ثم حضنت الاطباق في الحاضنة لمدة (24) ساعة وكانت النتائج كالآتي:

اعطى المركب (DBAI) تثبيط جيد للبكتيريا التي عمل عليها اذ بلغ (9) ملم اما معقهده مع السلينيوم فقد اعطى تثبيط اعلى بلغ (12) ملم. بينما نلاحظ ان المركب (BPA) اعلى تثبيط اقل بلغ (4) ملم واعطى معقهده مع السلينيوم تثبيط قدره (7) ملم. ويمكن تفسير النتائج بان المركب (DBAI) هو احد مركبات الاميدازول والمعروف عنها انها تستخدم في الكيمياء الصيدلانية والسريرية^(11,5) اذ تدخل هذه المركبات في صناعة بعض العقاقير والمستحضرات الطبية وارتباط هذا المركب مع السلينيوم زاد من فعاليته التثبيطية. اما بالنسبة للمركب الثاني قيد الدراسة (BPA) وهو احد مركبات الثيازول والذي اعطى فعالية تثبيطية جيدة ولكنها اقل من مركب الاميدازول اعلاه وان ارتباط هذا المركب مع السلينيوم زاد من فعاليته التثبيطية لهذا النوع من البكتيريا ويظهر من خلال هذه النتائج ان لمركبات الاميدازول ومعهدها فعالية تثبيطية اعلى من مركبات الثيازول ومعهدهما على هذا النوع من البكتيريا قيد الدراسة.

D- قياس درجة حرارة الانصهار^(13,12) :

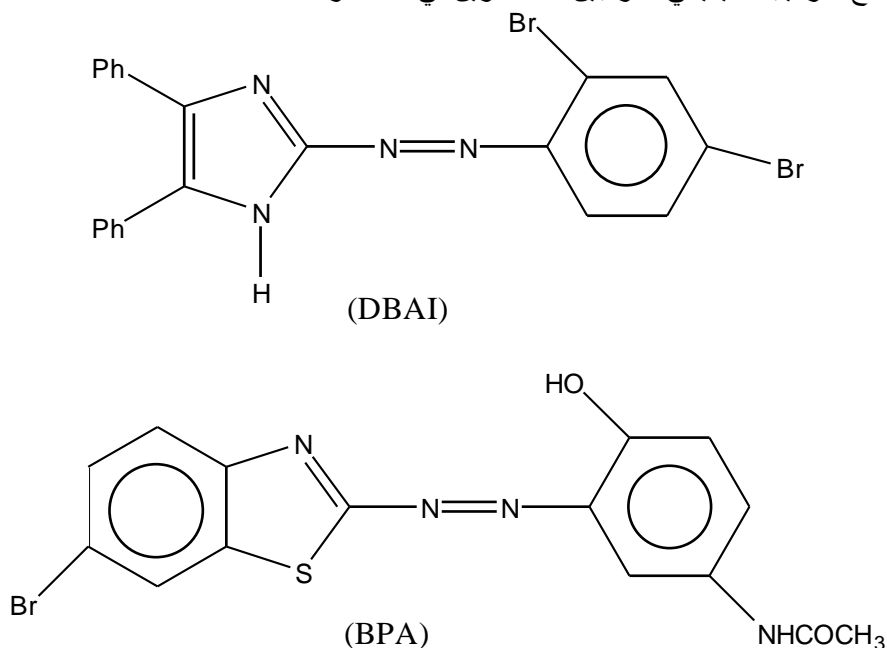
تم قياس درجات انصهار الكاشفين المحضرين ومقارنتهما مع السلينيوم ، اذ اعطى المركب (BPA) درجة انصهار (135) م° ولمعهده مع السلينيوم كانت (>350) م° بينما كانت للمركب (DBAI) هي (239) م° ولمعهده مع السلينيوم بلغت (260) م° والجدول (2) يوضح ذلك.

جدول (2) درجة انصهار المركبين المحضرين ومعهدهما مع السلينيوم

Compounds	m.p. (C°)	%
BPA	135	82%
[Se(BPA) ₂]	>350	—
DBAI	239	76%
[Se(DBAI) ₂]	>350	—

E- شكل وصيغة المركبين المحضرين :

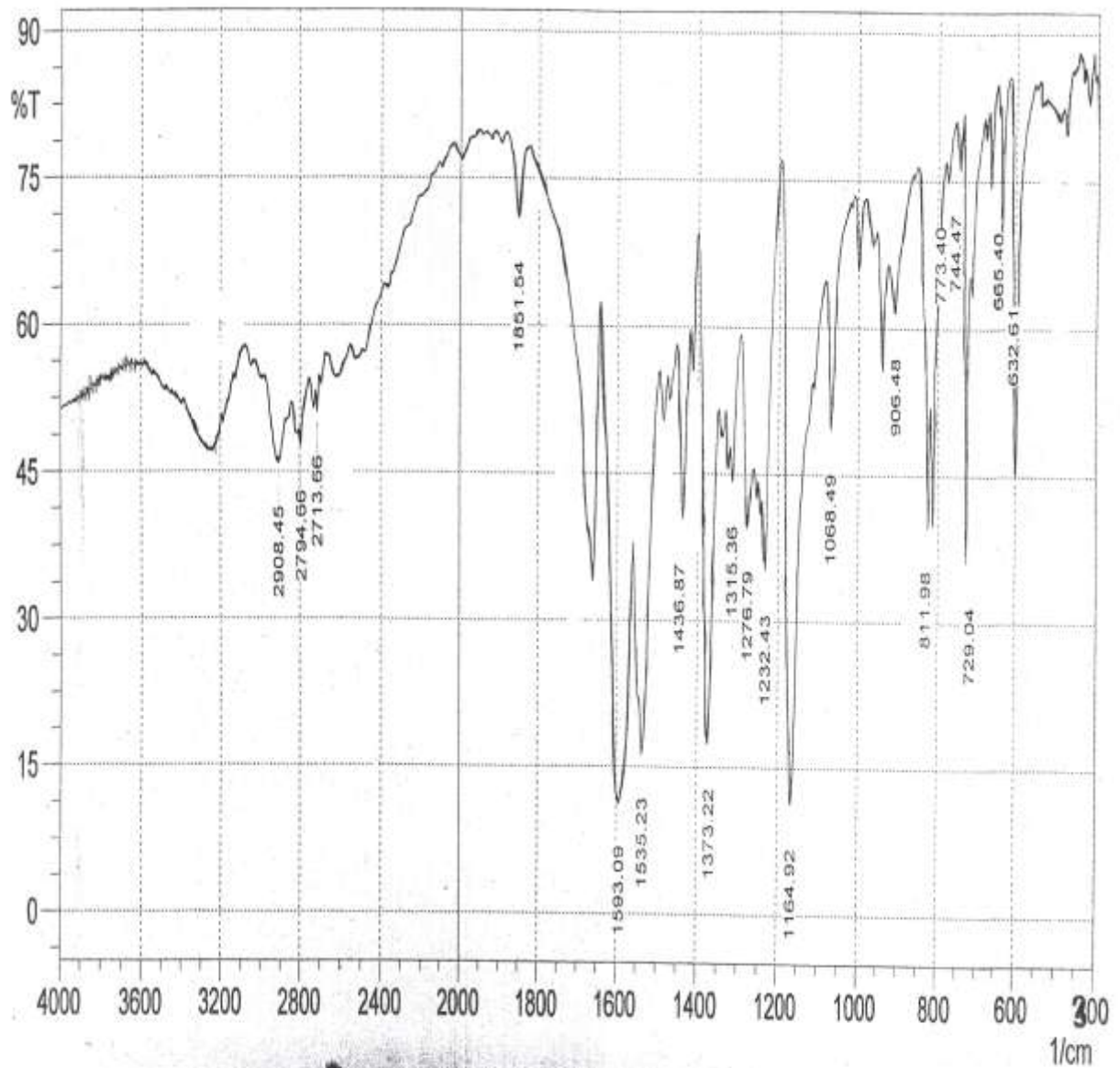
الشكل ادناه يوضح التركيب الكيميائي للمركبين المحضرين في هذه الدراسة



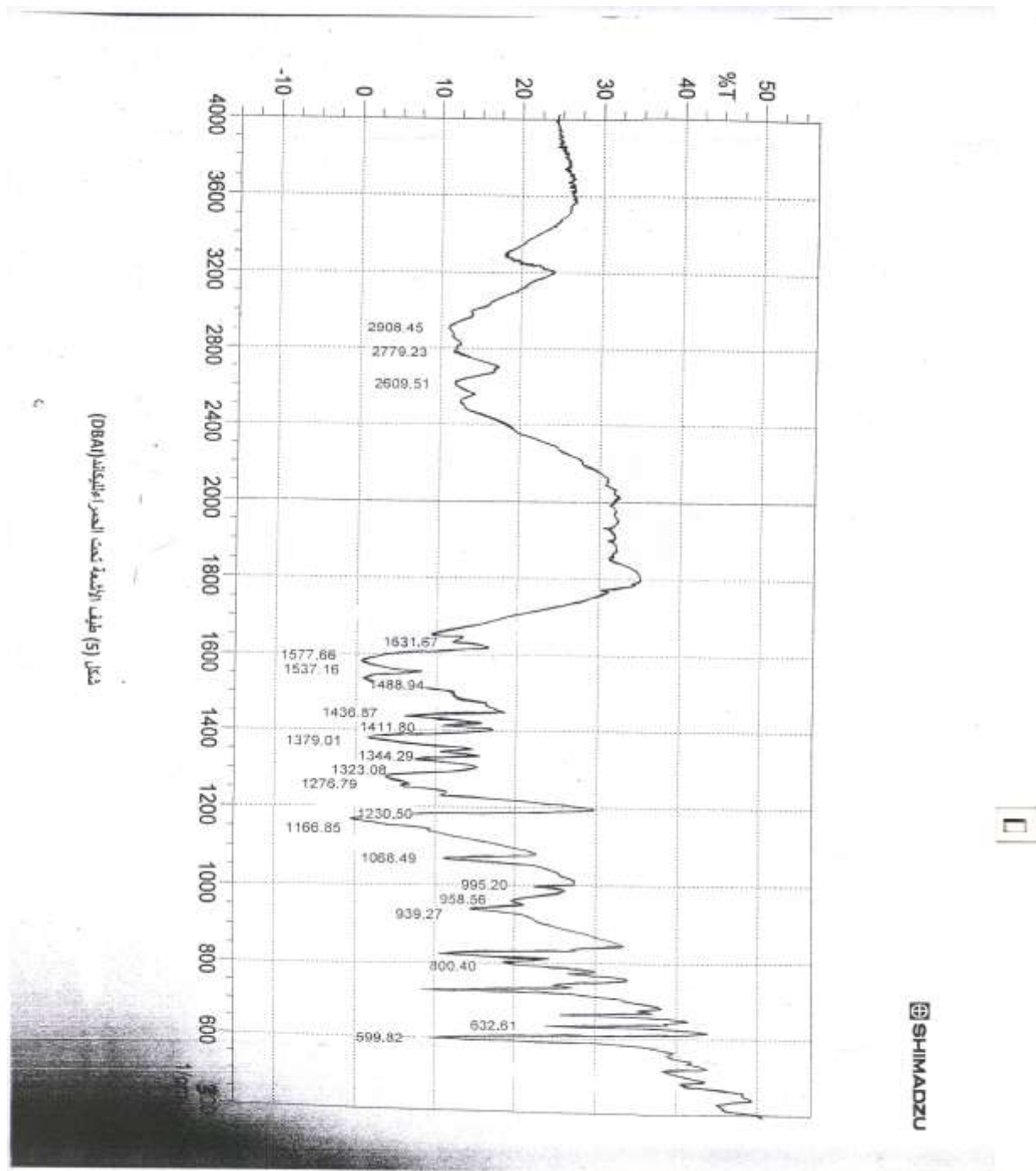
References :

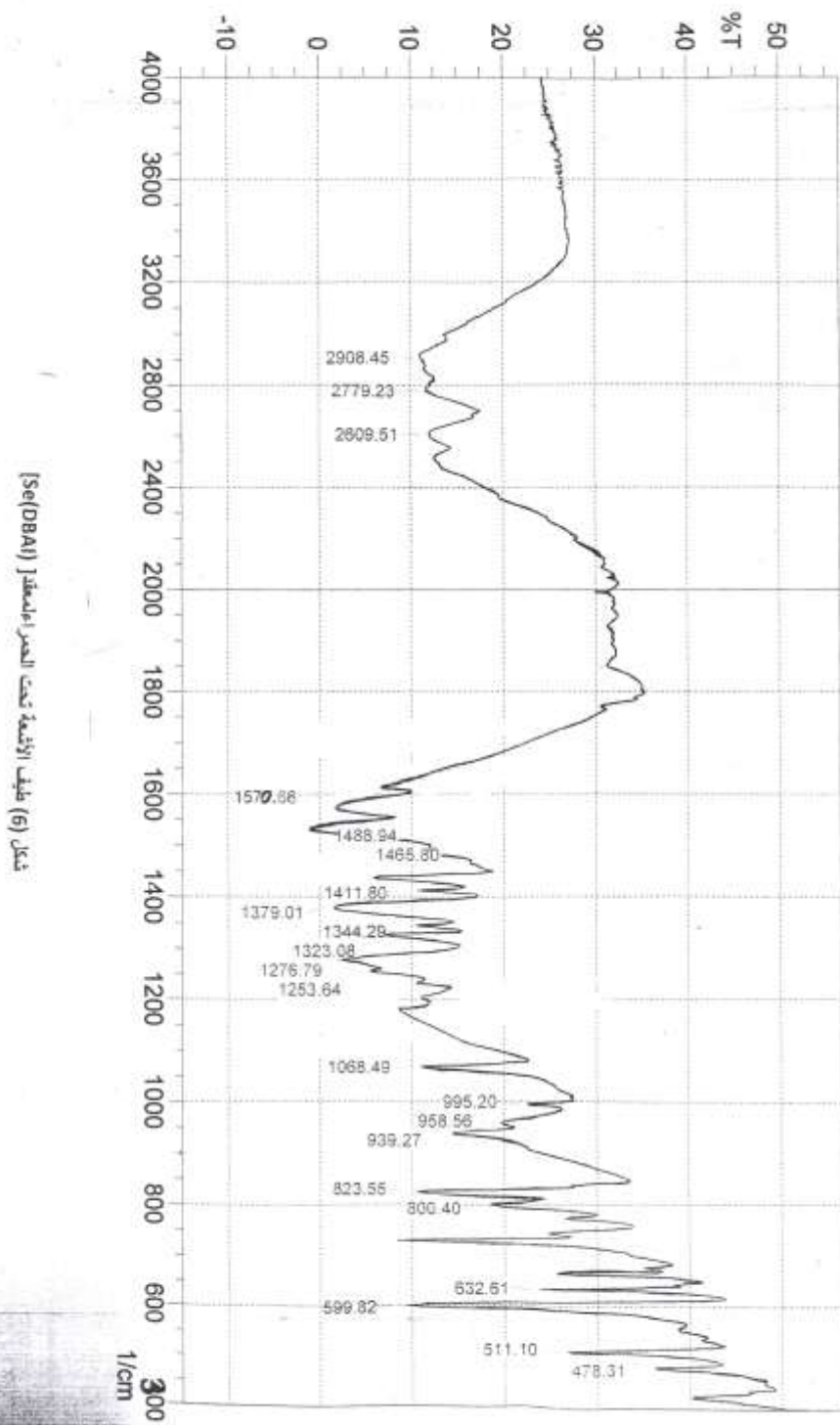
- 1- Nagham M. Al-Jamali, M.Sc. Thesis, (2002), University of Kufa.
- 2- Nagham M. Al-Jamali and F.A. Hussein, *J. of Babylon*, (2004)., 3, 9.
- 3- Nagham M. Al-Jamali and F.A. Hussein, The Eighth Scientific Conference of Baghdad University, (2002), 23-25, April .
- 4- A.N. Kadhimi, M.Sc. Thesis, (2004)., University of Kufa.
- 5- N. Uehara, Y. Annoh, T. Shimizu and Y. Shijo, *Anal. Sci.*, (1989), 5, 111.
- 6- T. Tordrov, L. Nikolova, V. Tomova and V. Dragostinova, *J. Phys. Chem*, (1992), 96, 3055.
- 7- L. Wang, C. Baolli, A. Kumar, D. Ding and W. Wiloson, *Proc. Natl. Acad. Soci. USA*, (2002), 12, 97.
- 8- J.K. Nag, P.K. Sanra, T.K. Mirsa, D. Das, C. Sinha, A.M. Slawin and J.D. Woolins, *Polyhedron*, (2001), 20, 2253.
- 9- S.I. Gusen, M.V. Zhvkina and I.A. Kozhenikova, *Zh. Anal. Khim.*, (1971), 26, 859
- 10- S. Shibata, M.Furukawa and K. Toei, *Acta*, (1973), 66, 397.
- 11- S.L. Belanger and Al-Beauchamp, *Inorg. Chem.*, (1996), 35, 7836.
- 12- N. Hadjiliads, A. Krezil, A.W. Bal, *Inorg. Chem.*, , (2002), 339, 60.
- 13- Nagham M. Aljamali., *J.Karbala*, (2008), 6, 4, p.184.

SHIMADZU



شكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للبيكند (BPA)





شكل (6) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب [Se(DBAI)]

SHIMADZU