جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة القادسية – كلية التربية
قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص ليكاندين جديدين مشتقة من 2- مركبتوبنزوثايازول ومعقداتهما مع بعض ايونات العناصر الفلزية وتقييم فعاليتهما الحيوية

رسالة قدمها

وسام عبد الحسن الحيدري
بكالوريوس علوم كيمياء -جامعة القادسية 1999م

الى

مجلس كلية التربية / جامعة القادسية
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

أشراف

م.د.حيدر عبيد جامل

1440 هـ 2018 م

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of AL-Qadisiyah

College of Education

Department of Chemistry

Synthesis and Characterization two Novel Ligands Derived from 2-mercptobenzothiazole and their Complexes with some of the Metallic Elements Ions and Evaluated their Biological Activity

By

Wesam Abed Al-Hassan Al-Haidry

B.Sc. Chemistry 1999
To

the Council of the College of of Education / University of Al-Qadisiyah

In Partial Fulfillment of the Requirements of the M.Sc. in Chemistry

Supervised

By
Lec. Dr.Hayder Obaid Jamel

2018AD **1440 AH.**

الخلاصة

Abstract

حُضرّ في هذه الدراسة ليكاندين جديدين نوع قواعد شف – اوكزيم مشتقة من 2- مركبتو بنزوثيازول هي كالاتي :

- -{4-[4-بنزوثايازول-2-يل- امينو)-بنزيل]-فنيل ايمينو}-بيوتان-2-اون اوكزيم (BTBPBO)
- 3-(2-1{1-[4-(بنزوثايازول-2-يل-امينو)-فنيل] اثليدين امينو}فنيل –ايمينو) بيوتان-2-اون اوكزيم (BTAPAPIBO)

حضر الليكاند BTBPBO بخطوتين:

- الخطوة الاولى: تضمنت تفاعل 2- مركبتو بنزوثيزول مع 4،4- ثنائي انيلين ميثان .
- الخطوة الثانية: تضمنت مفاعلة ناتج الخطوة السابقة مع ثنائي استايل احادي الاوكزيم

في حين حضر الليكاند الثاني BTAPAPIBO بثلاث خطوات :

- الخطوة الاولى: تفاعل 2- مركبتو بنزوثيازول مع بارا- امينو اسيتوفينون في الايثانول المطلق.
- الخطوة الثانية: تفاعل اورثو- فنيلين ثنائي الامين مع ثنائي استايل احادي الاوكزيم وباستخدام الايثانول المطلق ايضاَ.
- الخطوة الثالثة: تضمنت تفاعل ناتج الخطوة الاولى مع ناتج الخطوة الثانية .

شخص الليكاندين باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR والأشعة فوق البنفسجية - المرئية .UV-Vis وطيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR و طيف الرنين النووي المغناطسي لنظير الكاربون-13 ^{13}C-NMR وطيف الكتلة Mass Spectrum و التحليل الدقيق للعناصر CHNS.

حضر لكل ليكاند من الليكاندات المُحَضَرة خمسة معقدات من تفاعل الليكاندات مع املاح الأيونات الفلزية [الكوبلت (II) Co والنحاس (II) Cu والفضة (I) Ag والكاديوم (II) Cd والزئبق Hg] (II) في مذيب الايثانول. اظهر اختبار الذوبانية لليكاندات ومعقداتها انها ذائبة بعدد من المذيبات مثل الايثانول والميثانول وثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) ، وثنائي مثيل فورماميد (DMF) في حين تكون شحيحة الذوبان في الكلوروفورم $CHCl_2$ والماء والبنزين ورابع كلوريد الكاربون CCl_4.

تم دراسة الحساسية المغناطيسية، وكذلك دراسة التوصيلية المولارية للمعقدات الكيليتية والمذابة في الايثانول وبتركيز $1x\ 10^{-3}$ مولاري وبدرجة حرارة المختبر .استعملت مطيافية الامتصاص الذري اللهبي لتعيين النسب المئوية للأيونات الفلزية في المعقدات المحضرة .

استعملت تقنية الأشعة السينية (XRD) لمعرفة الحجم البلوري وحساب التباعد بين المستويات البلورية للمعقدات المحضرة. اظهرت النتائج بأن المعقدات المحضرة تباينت في درجة توصيليتها المولارية (بعضها ايوني اما البعض الاخر فتكون لا ايونية) وانها ذات استقرارية عالية وكانت نسبة الفلز الى الليكاند 1:1 في كلا الليكاندين، ما خلا معقدي الكوبلت والنحاس مع الليكاند BTAPAPIBO بنسبة 1:2 وان جميع المعقدات المحضرة كانت بحجم بلوري نانوي.

اطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة أظهرت حزما جديدة لم تكن موجودة في الليكاند الحر دلالة على ارتباط الأيونات الفلزية للمعقدات مع الليكاند وحدوث التناسق بينهما اضافة الى ازاحة حزم اخرى نحو اعداد موجية اوطأ مما كانت عليه في الليكاندات الحرة .كشفت نتائج التحليل الدقيق للعناصر (CHNS) بان هناك توافقا بين النسب المحسوبة نظريا والتي تم الحصول عليها عمليا .ومن خلال النتائج التي توصلت اليها الدراسة تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات الكيليتية المحضرة على انها ذات أشكال رباعية السطوح باستثناء معقدات الكوبلت والنحاس مع كلا الليكاندين ، اذ كانت ثمانية السطوح.

ولغرض معرفة مدى الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة تم دراسة التأثير التثبيطي لهذه للمركبات في نمو بعض انواع البكتريا وتم اختيار بكتريا المكورات العنقودية الذهبية *Staphylococcus aureus* الموجبة لصبغة كرام والمسببة لكثير من الامراض وخاصة امراض الجهاز التنفسي وثلاثة انواع بكتيرية سالبة لصبغة كرام هي بكتريا القولون *Escherichia coli* وبكتريا المتقلبات وهي من المسببات الشائعة لأمراض الجهاز الهضمي (الاسهال) وبكتريا الزوائف الزنجارية الشائعة في عدوى المستشفيات والملوثة للحروق والجروح ، ولقد وجد بأن لليكاندين ومعقداتهما المحضرة فعالية جيدة في تثبيط نمو البكتريا وبدرجات متفاوتة .

Abstract

In current study we syntheses two novel ligands deriving from 2-mercptobenzothiazol which is :-

- { 4- [4-benzothiazole-2-yel-amino) -benzyl-phenylimine} -Butane-2-on-oxyme (BTBPBO).
- 3-(2-1{1-[4-(benzothiazol-2-yel-amino) phenyl]Ethylidine amino (phenyle-imine), butane-2-on-oxime (BTAPAPIBO)

BTBPBO ligand was syntheses via two steps as the following:-

1-Reaction 2-mercptobenzothiazol with 4,4-dianelinemethan

2-Reaction product of first step with diacetylmonooxime .

While BTAPAPIBO ligand was prepared by three steps as the following:-

1- Reaction 2-mercptobenzothiazol with p-amenoacetophenon in absolute ethanol.

2-Reaction ortho- phenylenediamine with diacetylemonooxime in absolute ethanol.

3-Reaction of product of first step with product of second step.

The two ligands have been characterized by FT-IR,UV-Vis., ^{1}H NMR, C^{13} NMR, Mass Spectrum and CHNS. Five complexes have been prepared for each ligand by reaction the ligands with sale metallic ions (Co(II) ,Cu(II), Ag(II),Cd(II) and Hg(II) in ethanol solvent. The solubility test for ligands and their complexes reveal that they were soluble in number of solvents such as ethanol,methanol,DMSO,DMF. The magnetic sensitivity was studied, as was the study of the molar conductivity of the chelates complexes which melted in ethanol at a concentration of 10^{-13} x molar at the temperature of the laboratory. The

flaming atomic absorption spectrometry was used to determine the percentage of metallic ions in the prepared complex. XRD technique was used to determine the crystal size and calculate the spacing between crystalline levels in the prepared complexes. The results showed that the prepared complexes varied in their degree of molar conductivity (some of which are ionic, while others are non-ionic) and that they are highly stable. The ratio of the metal to the ligand was 1: 1 in both ligands except for the cobalt and copper complex with the BTAPAPIBO, which was 1:2 the prepared complexes, have nanoparticle size.

The infrared spectra of the prepared complexes showed new bands that were not present in the free ligand. This indicates the bonding of the metal ions with the ligand and the coordination between them, in addition to the displacement of other bands towards a lower wave numbers than in the free ligands. The results of the precise analysis of the elements (CHNS) are a great consensus between the ratios computed theoretically and obtained in practice. Through the results of the study was proposed formulations of creating chalet complexes as a Quadrant form except the cobalt and copper complexes with both ligands ,where octahedral geometric.

In order to determine the biological effectiveness of the compounds prepared, the inhibitory effect of these compounds on the growth of some bacterial species was studied. *Staphylococcus aureus* was selected as Gram positive bacteria which causing many diseases, especially respiratory diseases, and three types of Gram negative bacteria, *Escherichia coli* and *Proteus vilgaris* which are common causes of gastrointestinal diseases (diarrhea) and *Pseudomonas aeruginosa* bacteria are common in hospital infections (Nosocomial infection) and contamination with burns and wounds, and it has

been found that the ligands and their complexes prepared to do good in inhibiting the growth of bacteria in varying degree.

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكاندين جديدين مشتقة من البنزوثايازول ومعقداتهما مع بعض ايونات العناصر الفلزية وتقييم فعاليتهما الحيوية) وناقشنا الطالب (وسام عبد الحسن هويدي) في محتوياتها وفيما له علاقة بها بتاريخ 18 / 9 / 2018 وهي جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء اللاعضوية وبدرجة (امتياز).

التوقيع :

الأسم : خالد جواد العادلي

اللقب العلمي : استاذ

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : ٤/ ١٥/ 2018

رئيس اللجنة

التوقيع :

الأسم : شيماء عدنان بهجت

اللقب العلمي :أستاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ: ٢ / ١٠/ 2018

عضواً

التوقيع :

الاسم: طارق حسين مغير

اللقب العلمي : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة بابل / كلية الطب

التاريخ : ٢ /١٠/ 2018

عضواً

التوقيع :

الاسم: حيدر عبيد جامل

اللقب العلمي: مدرس

العنوان:- جامعة القادسية / كلية الصيدلة

التاريخ : ٢/ ١٠/ 2018

عضواً ومشرفاً

مصادقة عمادة كلية التربية

التوقيع :

الاسم : الدكتور خالد جواد العادلي

العنوان :عميد كلية التربية / جامعة القادسية

اللقب العلمي : أستاذ

التاريخ :١٥/ ١٠ /٢٠١٨