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

تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية الحيوية لليكاند الازو المشتق من مشتقات الثيازول

بحث مقدم
إلى مجلس كلية العلوم / قسم الكيمياء
كجزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في علو م الكيمياء

من قبل الطالبة

مروة سلام فضيل

بأشراف
م،م:- حيدر محمد حسون

2019 م 1440 هـ

بسم الله الرحمن الرحيم

(قَالَ رَبِّ اشْرَحْ لِي صَدْرِي (25) وَيَسِّرْ لِي أَمْرِي
(26) وَاحْلُلْ عُقْدَةً مِنْ لِسَانِي (27) يَفْقَهُوا قَوْلِي
(28)) صدق الله العظيم

سورة طه آية ٢٥ إلى آية ٢٨

الإهداء

الى ملائكي في الحياة. . .الى معنى الحب والحنان

والتفاني الى بسمة الحياة. . .الى سر الوجود الى من كان

دعاءها سر نجاحي ،بسلم جراحي والى اغلى الحبايب أمي

ملاكي الحارس"

الى مرشدي الى طريق النور. . .الى من دربني على

الفضيلة والاخلاق وكان درع امان احتماني به وتحمل عبء الحياة

ومنحني الارادة وله الفضل في تعليمي ومثلي الاعلى في الحياة

خالي العزيز حفظه الله واطال في عمره"

الى اختي والى من جمعني بهم القدر فكانوا اجمل ما قدمت لي

الحياة من رفقاء درب"

الى صديقاتي وكل من جادو وجدو في نجاحي

شكر وتقدير

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، والصلاة والسلام على رسوله الكريم ومن تبعه بإحسان إلى يوم الدين.

أتقدم بجزيل الشكر واسمى عبارات التقدير والأحترام للأستاذ المشرف.(الأستاذ الدكتور حيدر محمد حسون) الذي تفضل بالإشراف على هذا البحث حيث قدم لي كل النصح والارشاد ولم يبخل على يوما بتوجيهاته القيمة طيلة فترة الاعداد فله مني كل التقدير

كما لا يفوتني ان أتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى عمادة كلية العلوم. ورئاسة قسم الكيمياء. لأتاحتهم الفرصه لي لأتمام دراستي. كذلك أتوجه بالشكر الي جميع اساتذتي الافاضل في قسم الكيمياء لتسهيلهم لي مجريات البحث.

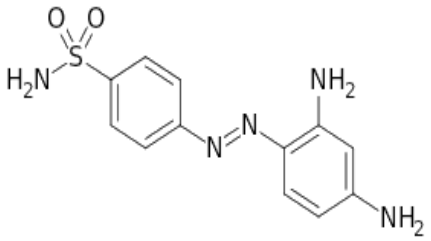
هذا واسأل الله العلي العظيم ان يعينني على ذكره وشكره وحسن عبادته وان يكون عملي دائما خالصاً لوجهه الكريم....انه نعم المولى ونعم النصير

1-1:- مقدمة عامة General Introduction

اخذت كيمياء المركبات التناسقية حيزاً كبيراً من الكيمياء اللاعضوية حيث كانت موضع اهتمام و بحث مستمر منذ اكتشاف المركب $CoCl_3.6NH_3$ عام (1789) [1]. ولعلها حازت في القرن المنصرم على مساحة واسعة في الكيمياء وذلك لتطورها السريع من الناحية العملية المتمثلة في تحضير المركبات المعقدة التناسقية ومعرفة تراكيب هذه المعقدات، وقد استغلت هذه المركبات في المجالات الطبية [2] والصناعية [3] والزراعية [4] لأهميتها في الحياة المعاصرة.

تتكون المركبات التناسقية عندما تتحد الليكاندات والتي هي أما ايونات سالبة أو ايونات موجبة أو جزيئات متعادلة اتحادا مباشراً مع الفلز والذي هو عادة احد العناصر الانتقالية[6,5] والذي يمتلك اوربيتالات d and f الممتلئة جزئيا أو فارغة ويسمى الفلز الأيون المركزي او الذرة المركزية وتسمى مجموعة الفلز والليكاند بكرة التناسق. تهب الليكاندات زوج من الإلكترونات إلى الفلز المركزي وتعرف بالجزيئات الواهبة وتترتب بعدد غير محدد من الاحتمالات لتكوين المركب التناسقي ، ويحمل المعقد شحنة تتعين بمقدار شحنة الأيون الفلزي وشحنة الليكاندات المحيطة به [7].

أن الدراسات فتحت أبواب كثيرة لأجراء العديد من البحوث التطبيقية ذات الأهمية البيولوجية[8]، اذ تخبرنا الكيمياء الحيوية بشكل مميزبالمعلومات بواسطة الكيمياء اللاعضوية عموما ، وكيمياء التناسق خصوصا، حيث تستخدم كأدوية لما لها من تأثير حيوي على تثبيط نمو البكتريا إذ تم استعمال مركبات الآزو الحاوية على مجموعة 4-Sulfon Amide Group كمضادات للبكتريا ويعد المركب Prontosil أول صبغة آزو تستعمل كمضاد حيوي للبكتريا[9].



4-[(2,4-Diaminophenyl)azo]benzenesulfonamid

أما في مجال الصناعة فقد ازداد الاهتمام في أصباغ الآزو ومعقداتها مؤخراً لما لها من استعمالات متعددة لما تتميز به من ثبات عال وحساسية وانتقائية عاليتين عندما تتفاعل مع العديد من الايونات الفلزية [10 ، 11]، وجد أن المعقدات التناسقية تلقى تطبيقات عديدة منها

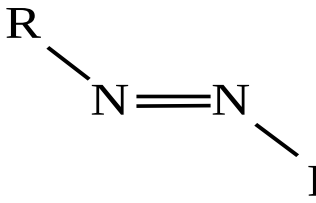
استخدامها كمقاومات للتآكل[12]، كما استخدمت كأصباغ للأنسجة الصوفية والقطنية والجدران والسجاد وغيرها، فضلا عن ذلك فإنها استخدمت كعوامل محفزة في تحضير العديد من المركبات العضوية الفلزية [13].

إن مركبات الآزو واحدة من أهم الكواشف التي استخدمت بشكل واسع في عدة مجالات لقابليتها على تكوين معقدات عينية ملونة مع العديد من عناصر الجدول الدوري فضلا عن كونها تمتلك حساسية وانتقائية عالية الأمر الذي اعطى الفرصة لإمكانية استعمالها في مجالات عدة منها التحاليل الطيفية وكواشف تحليلية لتعيين الأيونات الفلزية(14 ، 15)

1-2:- مركبات الآزو Azo compounds

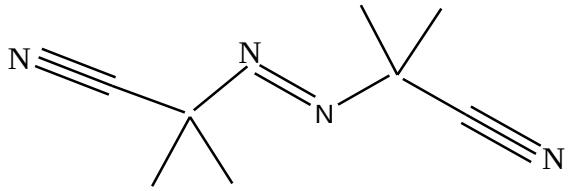
اكتشفت مركبات الآزو سنة 1860 م من قبل العالم Greiss [10] وتعرف على انها مركبات عضوية حاوية على ذرتي نيتروجين مرتبطتين بآصرة مزدوجة (-N=N-) وترتبط على كلا طرفيها مجموعتان عضويتان متجانستان فسميت مركبات الآزو المتجانسة او مجموعتين عضويتين احداهما او كلاهما غير متجانستين فسميت مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة ، حيث من الممكن أن تكون المجموعة اريل أو الكيل .

إن التسمية النظامية وفق النظام العالمي (IUPAC) تعرفها كمشتقات للديازين (diazene) أو HN=NH(diimide) حيث تستبدل كلا ذرتي الهيدروجين بمجموعتي فنيل فتسمى عندها diphenyldiazene أو azobenzene[11] واذا كانت المجموعتان العضويتان اليفاتيتين سميت بمركبات الآزو الاليفاتية R-N= N-R وهي الاقل شهرة بسبب تفككها السريع الى الهيدروكربونات والنيتروجين [16] . ومثالها المركب diethyl diazene أو diethyl azo ET-N= N-ET [17]كما موضح ادناه :



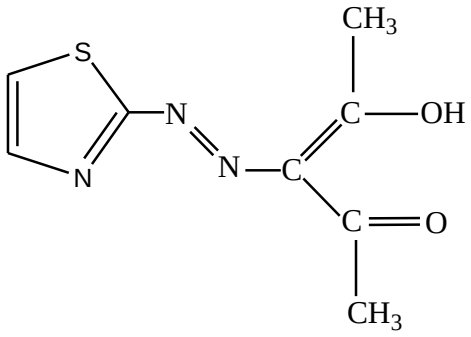
حيث كل من R,R' تمثل مجموعتي اثيل

في درجات الحرارة المرتفعة او عند التشعيع فأن الاصرة (C-N) في مركبات الالكيل ازو تتأصر مع فقدان غاز نيتروجين لتنتج الجذور الحرة وبسبب هذه العملية فان بعض مركبات الازو الاليفاتية تستخدم كبادئات في تفاعلات الجذور الحرة مثل المركب azobisis – butylonitrile (AIBN) المستخدم بشكل واسع في عمليات البلمرة كبادئ [18]



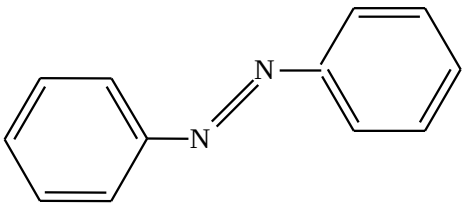
(AIBN)

وتزداد استقراريه مركب الآزو الاليفاتي عندما يحتوي في تركيبه على صيغ رنينية عندها تكون استقراريته عالية كما في صيغة [3- (2- ثايوزوليل ازو)] بنتان 2-4 دايون (2-TAA) والمبينة صيغتها ادناه [19].

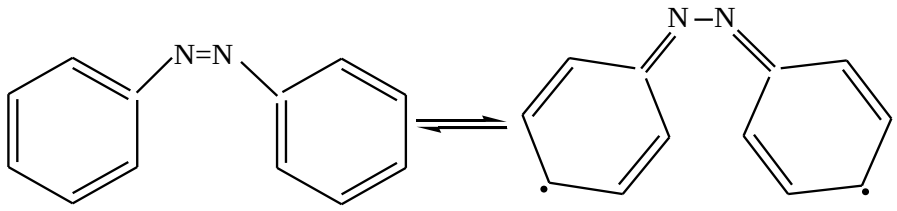


(2-TAA)

اما اذا كانت المجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الآزو الجسرية هي مجاميع اروماتية عندئذ تعرف بمركبات الازو الاروماتية Aryl azo compounds وهي عادة مركبات اكثر انتشاراً من مركبات الازو الاليفاتية [20] بسبب استقراريتها العالية وسرعة تفاعلها مع الايونات الفلزية واستقرار معقداتها المتكونه لذلك اعتبرت مركبات واسعة الانتشار والاستخدام [21]. فضلا عن كونها ذات حساسية وانتقائية عاليتين ولعل ابسط مثال لها هو الازو بنزين [22] وكما موضح ادناه:



وبذلك نلاحظ ان سبب استقراريتها وجود الصيغ الرنينية للحلقات الاروماتية المرتبطة على طرفي جسر الازو كما هو الحال في مركب الازو بنزين [23] والموضحه صيغته التركيبية ادناه :



وترجع اهمية مركبات الازو الاروماتية ايضا الى احتوائها على موقعين او اكثر من مواقع التآصر كما سنلاحظ في التصنيف التالي :

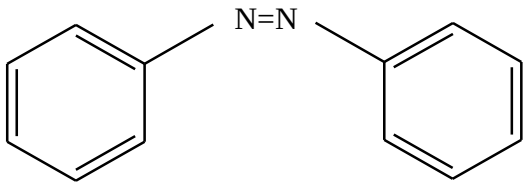
1-3- تصنيف مركبات الازو Classification of azo compounds

1-3-1- اعتماداً على موقع التناسق

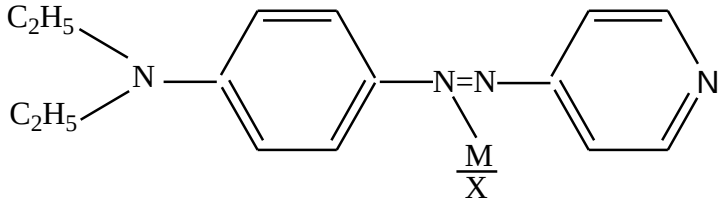
ان مركبات الازو من الممكن ان تحتوي على اكثر من موقع للتأصر لذلك يمكن ان تصنف الى ثلاثة انواع من الليكاندات اعتمادا على عدد مواقع التناسق في المركب :

أ- ليكاندات الازو احادية السن Mono azo ligand

هنا تسلك مركبات الازو كليكاندات احادية المخلب عند ارتباطها مع بعض الايونات الفلزية ويكون التناسق عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية مثل مركب الازوبنزين Azo benzene[24] .

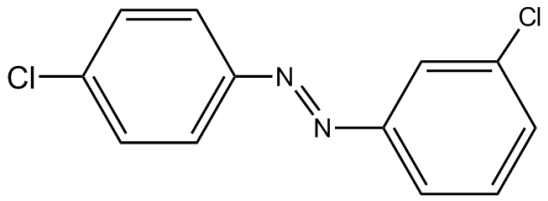


والمركب 4 -(4-بريديل ازو) ثنائي اثيل انلين 4 –[(4 – pyridyl azo)]diethyl aniline (PAEA)[25] .



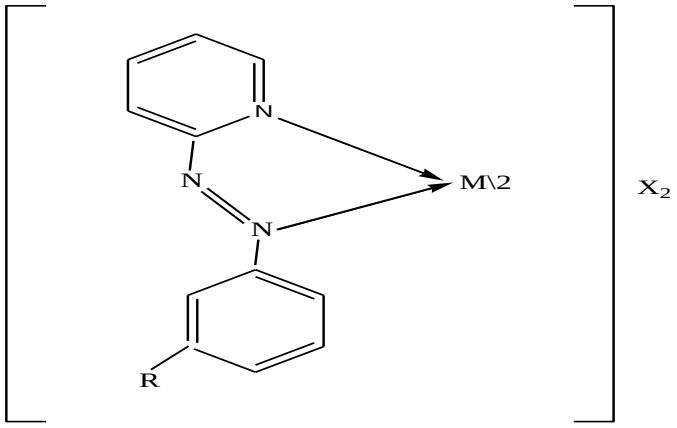
$M=Ag^{+},Cu^{+2}X=1,2$

وكذلك المركب4,3-ثنائي كلورو آزو بنزين3, 4-Dichloro azo benzene [26]



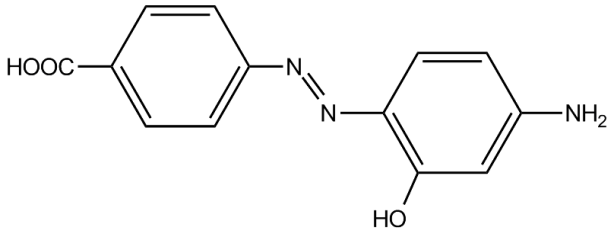
ب- ليكاندات الازو ثنائية السن **Bidentate azo ligands**

هنا يكون التناسق من موقعين عن طريق احدى ذرتي نيتروجين مجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ، اما الموقع الاخر فهو عن طريق المجاميع المعوضة على جانبي مجموعة الازو الجسرية كما هو الحال في مركبات الازو غير متجانسة الحلقة لمركبات 2-فنيل ازو بريدين (2-Phenylazopyridine) (PAP) واحد مشتقاته2-(ميتا-توليل ازو) بريدين (2-TAP) 2-(*m*-Tolylazopyridine) [27] :-



M=Ru(II) ,Os(II)R=H;(PAP) or CH3,(TAP)X=Cl,Br

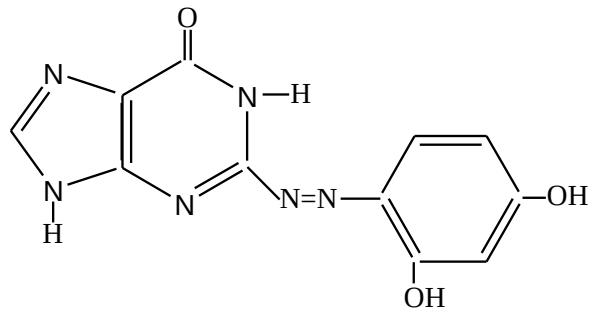
حيث يكون التناسق عن طريق ذرة نيتروجين مجموعة الازو البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين الحلقة غير المتجانسة ولا يكون في ذرة نيتروجين الازو القريبة للحلقة غير المتجانسة بسبب تكون حلقة رباعية غير مستقرة [28] ، وكذلك الحال في مركب الازو متجانس الحلقة 2-[4-(بارا حامض البنزويك)آزو]-5-امينوفينول -5-[(p-benzoic acid azo)]-2-amino phenol والموضحة صيغته في ادناه [29]:-



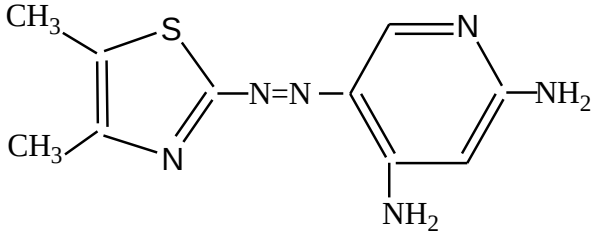
فيكون هنا المركب ثنائي التكافؤ بسبب احتواء احدى المجموعتين العضويتين المتجانستين على مجاميع معوضة تمثلت بمجموعة الهيدروكسيل كونها مجموعة واهبة للاليكترونات .

ج- ليكاندات الازو ثلاثية السن Terdentata azo ligends

ان التناسق في هذا النوع من الليكاندات يكون عن طريق احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية البعيدة عن الحلقة غير المتجانسة ونيتروجين تلك الحلقة ، اما الموقع الثالث فيكون على الطرف الاخر لمجموعة الازو اذا احتوى على مجموعة معوضة في الموقع اورثو تكون حاوية على بروتون قابل للاستبدال مثل مجاميع (-OH, COOH , $-SO_3H$)- كمجاميع حامضية او اذا كانت المجاميع المعوضة قاعدية ايضا مثل الامينات ويؤدي الارتباط الى تكوين حلقتين خماسيتين مستقرتين مثل المركب 2-[(2,4-ثنائي هيدروكسي فنيل ازو)] -9,1 ثنائي هيدروبايرين - 6 ون 1,9 dihydropyrine – [(2,4 – Dihydroxy Phenyle azo)] -2 6 one–[26] وكما موضح في ادناه:

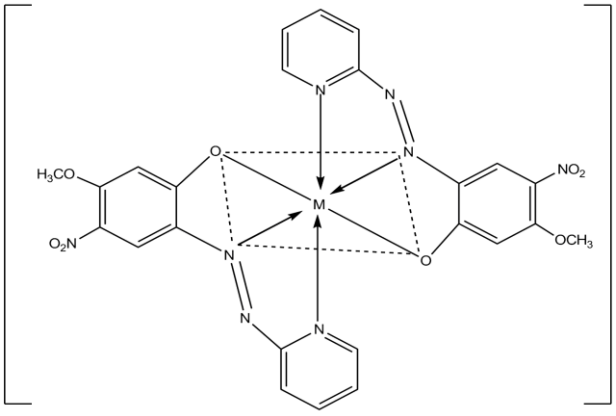


ومن الممكن ان يشغل الموقعان اورثو وبارا بمجموعتين كما هو الحال في المركب 3-[(5,4 ثنائي مثيل -2-ثايوزوليل ازو)]-6,4-ثنائي امين بريدين-2-(4,5-Dimethyl-2-thiazolylazo)]-4,6-diaminpyridine (DMTADAP) [30] الموضح صيغته التركيبية في ادناه:



وكما هو الحال في المركب الثلاثي المخلب الآتي2-[(2-بريديل)ازو]-4-نايترو-5-ميثوكسي فينول

2-[(2-Pyridyl)azo]-4-nitro-5-methoxy phenol (PANMP) [31]:

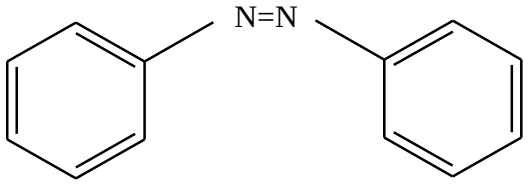


M= Zn^{+2},Cd^{+2} and Hg^{+2}

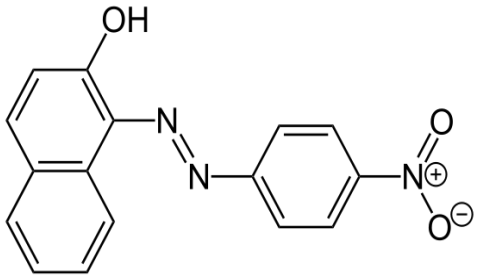
1-3-2- اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيبه

ا-مركبات احادية الازو Mono azo compounds

هذا النوع من المركبات يحتوي ضمن تركيبه على مجموعة ازو جسرية واحدة فقط ويستطيع ان يتاصر مع الايون الفلزي سالكا سلوك ليكاند احادي السن ولعل ابسط مثال على ذلك هو الازو بنزين Azo benzene:

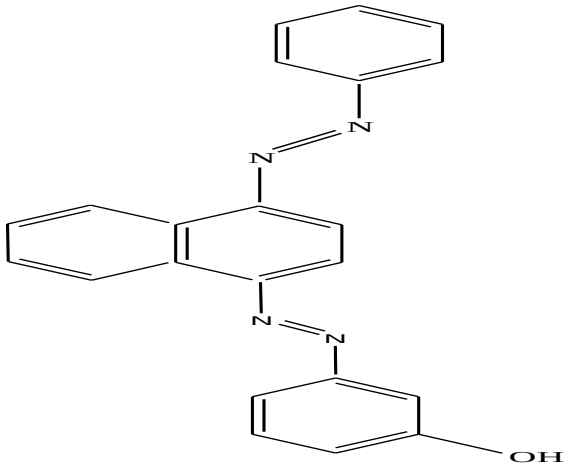


ولكن تستطيع مركبات احادية الازو ان تسلك سلوك الليكاندات احادية السن تارة وليكاندات ثنائية السن تارة اخرى ففي حالة احتواء احدى المجموعتين العضويتين على جانب مجموعة الازو الجسرية على مجاميع معوضة واهبة للالكترونات او اذا كانت المجاميع العضوية احداهما او كلاهما غير متجانسة فمن الممكن ان تدخل التناسق عن طريق ازواجها الالكترونية غير المشاركة وعندها تتحول من كونها احادية السن الى مركبات ثنائية السن كما هو الحال في الصيغة التالية لمركب1-[(بارا نيتروبنزين ازو)]-2-نفثول (PAN) [32] :

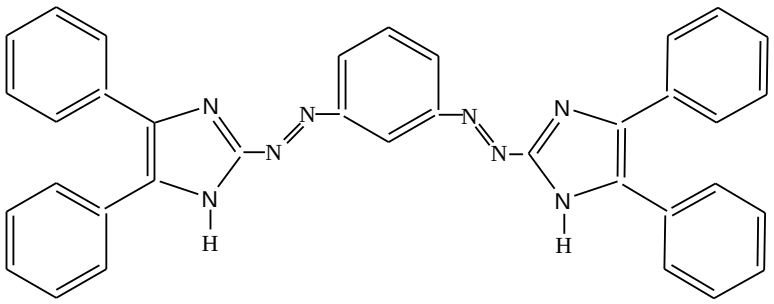


2- مركبات ثنائية الازو **Bis azo compounds**

المركبات من هذالنوع تحتوي على مجموعتي ازو تربط على اطرافها حلقات متجانسة او غير متجانسة وبذلك فان الليكاندات ايضا تختلف تماشيا مع نوع الحلقات او المجاميع المعوضة على جوانب مجاميع الازو الجسرية وكما هو الحال في المركب 4-[(4-فنيل ازو)-1-نفثالين]ازو فينول [33] الموضح ادناه:

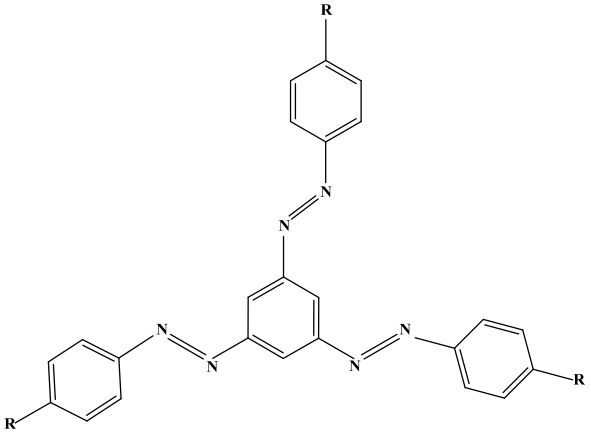


وتم تحضير المركب 3,1- بس [(5,4- ثنائي فنيل اميدازول آزو)] بنزين [31] والموضحة صيغته ادناه :



3- مركبات ثلاثية الازو **Tris azo compounds**

توجد مركبات ازو تحتوي في تركيبها على ثلاثة مجاميع ازو جسرية ترتبط فيما بينها بحلقات اروماتية مختلفة وهي تحتوي على معوضات حامضية او قاعدية كما تتباين كذلك في مواقع تعويض هذه المعوضات على الحلقات الاروماتية لذلك توجد صعوبة في تسمية مثل هذا النوع من المركبات ومثالها المركب [5,3,1 -تريس ازو بنزين] 1,3,5-Tris-azobenzenes [34] :-



R=H,Me,OMe,tBu,Ph,NO2

,CO2Me,COMe,COPh,CN

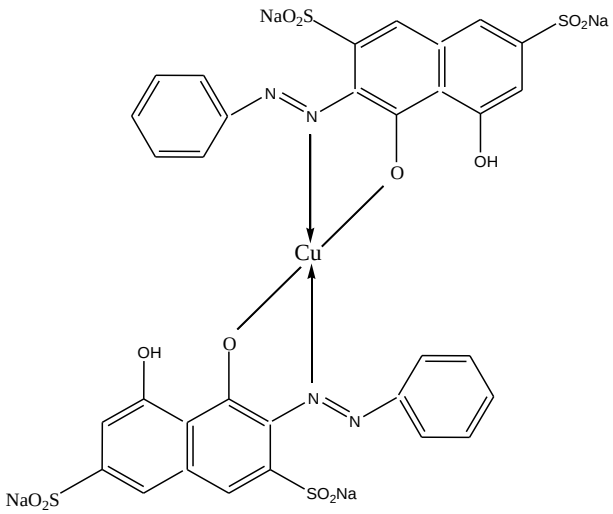
وهناك مركبات ازو رباعية واخرى خماسية او متعددة اعتمادا على عدد مجاميع الازو الداخلة في تركيب هذه المركبات ويذكر هنا ان الوان هذه المركبات تزداد شدتها بزيادة عدد مجاميع الازو الرابطة بين الحلقات [35].

1-3-3- تصنيف مركبات الازو اعتمادا على نوع الحلقات المرتبطة على طرفي مجموعة الازو الجسرية

أ- مركبات الازو متجانسة الحلقة Homecyclic azo compounds

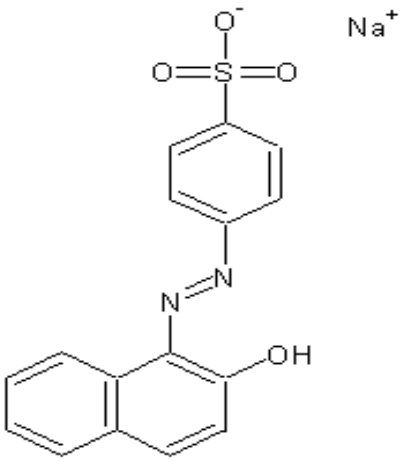
هنا في هذا النوع من المركبات ترتبط مجموعة الازو الجسرية بطرفيها بحلقتين متجانستين أي لا تحتوي على ذرات مغايرة مثل الكبريت او الاوكسجين او النيتروجين وهنا يعتبر هذا النوع من مركبات الازو ضعيفا" لأن مركز التاصر الوحيد هو احدى ذرتي النيتروجين لمجموعة الازو الجسرية [36] . لكن عندما تكون الحلقات المتجانسة حاوية على معوضات حامضية او قاعدية مثل مجاميع الكاربوكسيل او الهيدروكسيل او الامين وغيرها بحيث تكون الحلقة حاوية على مجموعة بالموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو الجسرية فان مواقع اخرى للتناسق سوف تضاف مما يضفي قابلية اعلى لتناسق الليكاند مع الايونات الفلزية[37] . وقد بينت دراسة سابقة[38] اهمية المعوضات من حيث نوعها وموقعها على الحلقات المرتبطة بالازو الجسرية لانها تساهم بالتناسق بين الليكاند والايون الفلزي وتؤثر بدورها على نوع الحلقات الكلابية المتكونة والامثلة على هذا النوع من المركبات كثيرة ومنها المركب 4,5 –ثنائي هيدروكسي -3-(فنيل ازو)-7,2-ثنائي حامض السلفونيك ملح ثنائي صوديوم نفثالين (HPASASN) [39]

4,5 - dihydroxy – 3- (phenyl azo) -2,7- disulfonic acid disodium naphthalene salt:



(HPASASN)

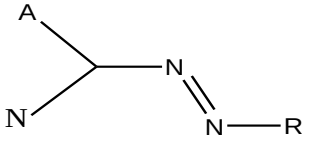
وكذلك المركب 1-[(4-سلفو فنيل ازو)]-2-نفثول المعروف باسم الصبغة OrangeII [40] ذو الصيغة التركيبية التالية:



OrangeII

ب- مركبات الآزو غير متجانسة الحلقة Hetrocyclic azo compounds

ينطوي تحت هذا العنوان مركبات الازو التي تكون فيها احدى المجاميع العضوية على جانبي مجموعة الازو الجسرية او كلاهما حلقات حاوية على ذرة هجينة واحدة على الاقل قادرة على المشاركة في عملية التناسق مع الايون الفلزي من خلال زوجها الالكتروني غير المشترك وتمثل كل من ذرة الاوكسجين والكبريت والنيتروجين الاكثر شيوعا وانتشاراً سواء اكانت الحلقات خماسية ام سداسية وتدعى بذلك بالحلقات غير المتجانسة [41] . وقد اخذ هذا النوع من مركبات الازو شهرة وانتشارا اكثر من مركبات الازو المتجانسة الحلقة رغم كونه احدث نسبيا مقارنة بالاخير [42] ، ومن البديهي انه اذا كانت هذه المجاميع المعوضة على كلا جانبي مجموعة الازو الجسرية سيؤدي بذلك الى كون هذا المركب ذا قابلية على التناسق اكثر لتعدد مواقع التناسق المتوفرة [43] .توجد انواع اخرى من مركبات ازو غير متجانسة الحلقة النتروجينية تتصف جميعا بوجود ذرة نيتروجين في احدى الحلقات غير المتجانسة على الاقل تقع في الموقع اورثو نسبة الى مجموعة الازو الجسرية وتكون صيغتها العامة كالاتي:



واختلاف A يحدد اختلاف الفعالية واختلاف الصفات الكيميائية والفيزيائية والقاعدية والحامضية وذوبانيتها في المذيبات القطبية [44] .

الجزء العملي Experimental

والاجهزة المستخدمة في الجزء العملي Tools and devices used

تم استخدام الاجهزة في انجاز القياسات الفيزيائية والتحليلية والطيفية لليكاند التي تم تحضيره ومعقداتهما الفلزية :-

1:الميزان الكهربائي electrical balance

تم ضبط الاوزان المطلوبة من الليكاندان واملاح الايونات الفلزية والمواد الاخرى المستعمله بواسطة الميزان الحساس ذي المراتب العشرية الاربع ،من نوع GMBH لشركة Sartorius الالمانية في قسم الكيمياء /كلية العلوم /جامعة القادسية .

2:جهاز قياس درجة الانصهار electrothermal 93 00m.p

قيست درجات انصهار المركبات المحضرة الصلبة باستعمال الجهاز Electrothermal 9300 M.P في قسم الكيمياء /كلية العلوم / جامعة القادسية

3:جهاز طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية (uv-visb.spectrophotometer)

سجلت اطياف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية لمحاليل الليكاند ومعقداتهما الفلزية الصلبة باستعمال الجهاز T80-Spectrophotometer في قسم الكيمياء /كلية التربية /جامعة القادسية

4:جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء infrared spectrophotometer

سجلت اطياف الاشعه تحت الحمراء باستخدام جهاز Shimadzu.FT-IR.844S في جامعة المثنى كلية العلوم

5:جهاز التعقيم autoclave

تم تعقيم الاوساط الزراعية والاطباق من البكتريا والفطريات باستخدام جهاز من نوع Hirayama-HVE-50 وحدة ابحاث البيئة جامعة القادسية كلية العلوم.

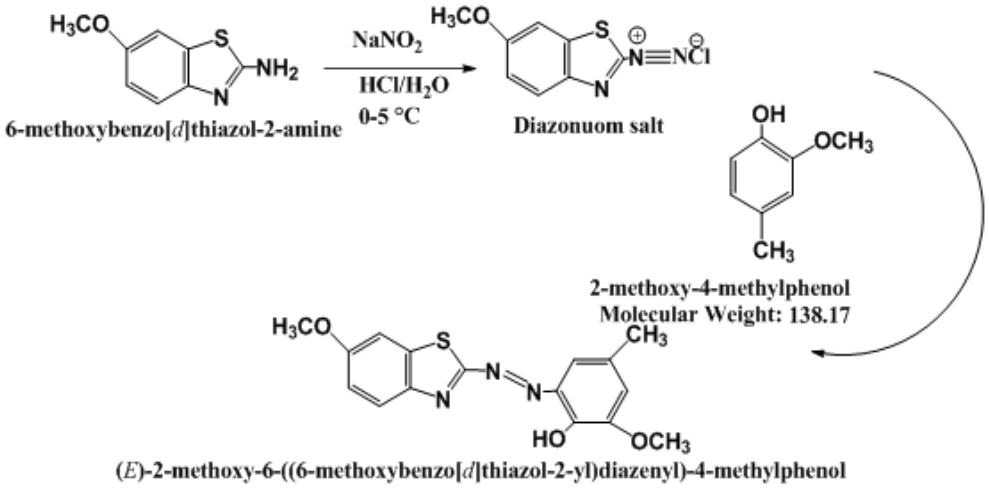
6:المسخن والمحرك الكهربائي hot plate&magnatic.stirrer

استخدم جهاز المسخن الكهربائي والمحرك المغناطيسي لتحضير الليكاند والمعقد الفلزي الصلب وهو من نوع LabTech كوري المنشأ في قسم الكيمياء /كلية العلوم /جامعة القادسية

1-تحضير الليكاند

حُضر الليكاند غير متجانس الحلقة الجديد بوساطة الطريقة المقترحة من قبل العادلي وجماعته[45، 46] مع اجراء بعض التحويرات حيث أذيب 1.8 غرام (0.01 مول) من 6- methoxybenzo[d]thiazol-2-amine في مزيج مكون من4 مل من حامض الهايدروكلوريك المركز في 30 مل من الماء المقطر. بُرد المزيج إلى درجة (5-0)°م وأضيف له محلول 0.7 غم(0.01 مول) من نتريت الصوديوم المذابة في 25 مل الماء المقطر قطرة فقطرة مع التحريك المستمر وملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق 5 °م ، ترك المحلول ليستقر مدة 15 دقيقة لإتمام عملية الأزوته، ثم أضيف هذه المحلول المحضرمحلول ملح

الديـازونـيوم قـطرة فقـطرة مـع التـحريك المـستمر إلـى محلول 1.38 غم(0.01 مول) من2-4-methoxy-methylphenol المذاب في مزيج من الإيثانول 40 مل و 14 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 6% المبرد إلى درجة °(0-5)م في حمام ثلجي ، لوحظ تلون المحلول باللون (البرتقالي المحمر) وبعد إتمام عملية الإضافة ترك المحلول في حالة حركة مستمرة لمدة ساعة واحدة وبعدها ترك المحلول إلى اليوم التالي فلوحظ ظهور راسب رُشح وغُسل مرات عدة بالماء المقطر وأعيدت بلورته باستخدام مذيب الإيثانول الساخن. رشحت البلورات وتركت لتجف في الهواء جمع الراسب وجفف في الفرن الكهربائي تحت 70م^{0}ولمدة 6 ساعات . ويوضح المخطط (2-1) في ادناه عمليتي الأزوتة والإزدواج لتحضير الليكاند



مخطط(2-1) تحضير الليكاند.

الفعالية الحيوية **Biological Activity**

تم دراسة الفعالية البايلوجية لليكاند التي تضمن استعمال صنفين من البكتريا المرضية، ،الموجبة لصبغة كرام ***Streptococcus*** والسالبة لصبغة كرام ***Escherichia coli*** وصنفين من الفطريات ***Aspergillus Niger*** و ***penicillium sp.*** المسببات لكثير من الامراض الشائعة التي تم الحصول عليها من وحدة ابحاث البيئة في كلية العلوم جامعة القادسية.

تحضير المحاليل **Preparation of solutions**

حضر محلول الليكاند باذابة0.01غرام منه في 5مل من مذيب (DMSO) .

تحضير الوسط الزرعي للبكتريا وحساب منطقة التثبيط

Preparation of the plant's bacterial medium and calculation of the inhibition zone

حُضر الوسط الزرعي با ضافة (38) غم من الوسط المحضر الزرعي في(1) لتر من الماء المقطر، ثم وضع الوسط في جهاز (Autoclave) بدرجة (121 مْ) وبضغط 15 باوند/ أنج^2 ولمدة خمس عشر دقيقة ، ثم صُبت في اطباق معقمة (اطباق يتري)، وتركت لتبرد ،و استعمل لوب (loop) من اجل زرع البكتريا في الأطباق داخل الهود Hood وحفرت ثقوب في الأطباق بالثاقب الفليني، (Cork- borer) المعقم مع ترك مسافة بين ثقب واخر من اجل تلافي التداخل بين مناطق التثبيط بعد ذلك أضيفت المحلول المحضر إلى الحفر بمقدار (0.1 مل) ثم تم وضع الاطباق لمدة 24 ساعة في الحاضنة بدرجة 37م°.بعد ذلك تم قياس المقدار المثبط لتلك الليكاند باستعمال مسطرة ملمترية[47].

2- 14- 3:- تحضير الوسط الزرعي للفطريات وحساب منطقة التثبيط

Preparation of the artificial center of fungi and calculation of the inhibition zone

تم تحضيرالوسط الغذائي بالطريقة المثبتة على العبوة التي تخص بنموالفطريات حيث استعمل وسط زرعي (أكار) من نوع السابروید (Sabouraud Agar Medium) بواسطة اذابة 62 غرام منه في 1 لتر من الماء المقطر ، وعقم بواسطة جهاز (Autoclave) بعدها تم صب الاطباق واضافة المحلول (المادة الكيمياوية المراد قياس قدرة تثبيطها على الفطريات) ثم تركت الاطباق من اجل ان تبرد وتم زراعة الفطريات على الوسط .

تم حضن الاطباق بدرجة حرارة 25±2 مؤي لمدة 7 ايام بعدها قيس قطر المستعمرة التابعة للنمو بواسطة مسطرة [48].

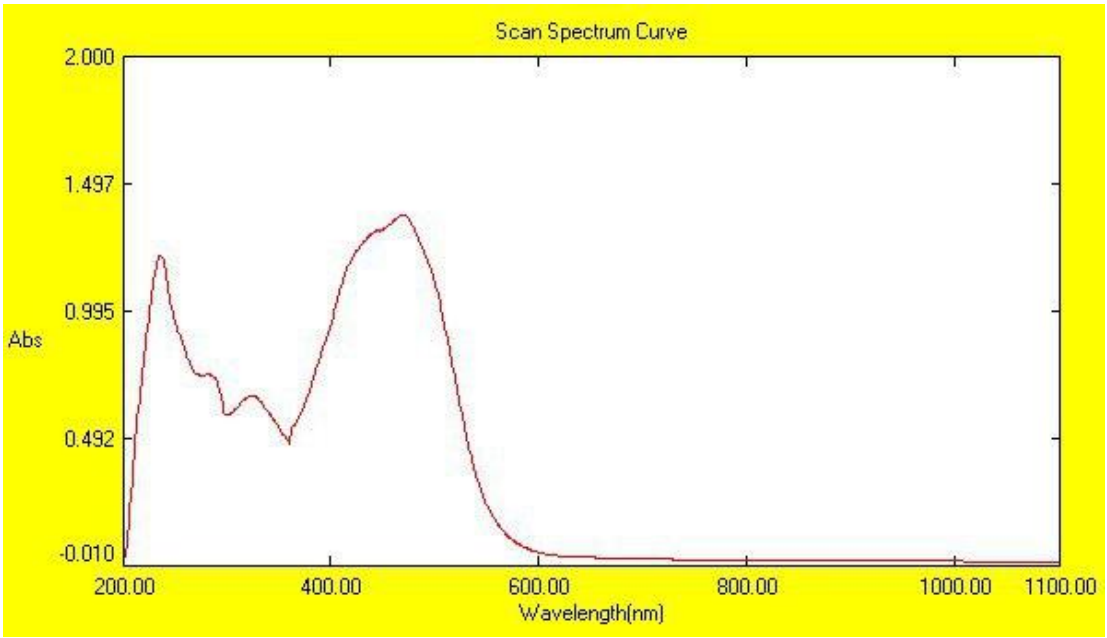
3:-النتائج والمناقشة :Results and discussion

3-1:- قياس درجة الانصهار: Measuring the degree of fusion

قيست درجة الانصهار لليكاند الذي تم تحضيره فلوحظ ان ينصهر عند درجة 113c°

3-2:-الطيف الالكتروني لليكاند: Spectacular Spectrum

اظهر طيف الليكاند ثلاث قمم :الاولى (470nm)) تابعة للانتقال الاليكتروني ($n\rightarrow\pi^*$) لمجموعة الازو(N=N) ومجموعة (C=N). اما القمتين الاخرتين فظهرتا عند (326nm-236) تابعة للانتقال الاليكتروني($\delta\rightarrow\delta^*$) للاصرة (C=C) في حلقة الثيازول والحلقة الاروماتية وكما موضح بالشكل التالي:-



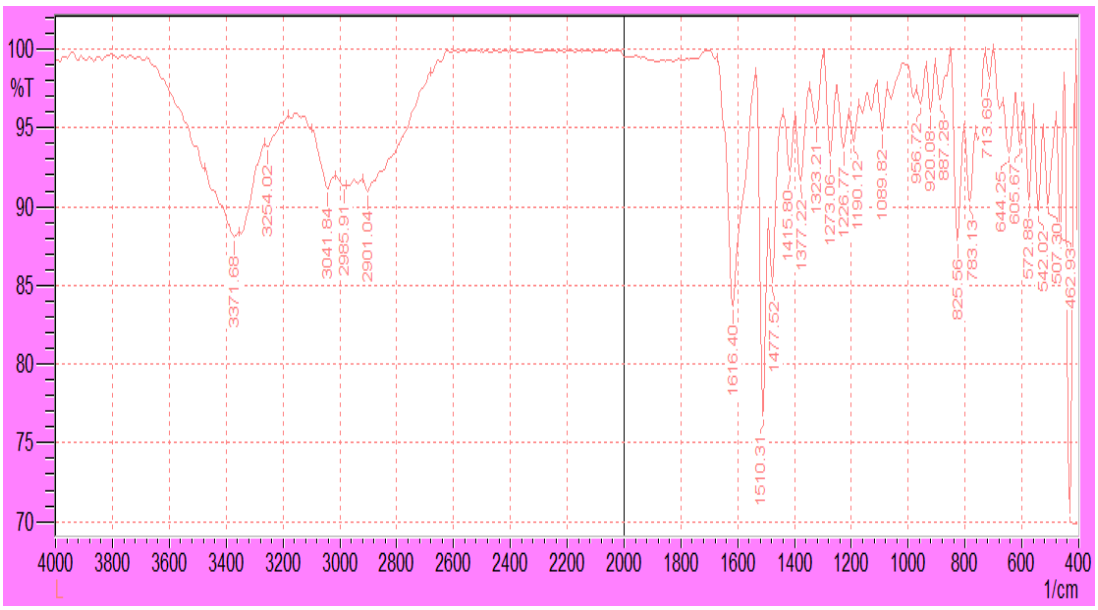
شكل(3-1) طيف الليكاند

3-3:-طيف الاشعة تحت الحمراء: : Infrared spectrum

تم تشخيص الليكاند قيد الدراسة من حيث مواقع الحزم وشدتها والمبينه في الجدول (3-1) والشكل(3-2) :-

جدول (3-1)ترددات أطياف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند الثيازوليل ازو

Group	Ligand
υ- (OH)	3371.68 m.br
υ (C-H)Ar-ring	3041.84 W.
υ (-CH_3)	2901.04 W.
υ-(C=N)	1616.40 S
υ-(N=N)	1510.31 S
υ (C=C) Ph	1477.62 M 644.25 M..
υ-(C-S) Thia.	1273.06 M.
υ-(C-N) Thia.	1190.12 W

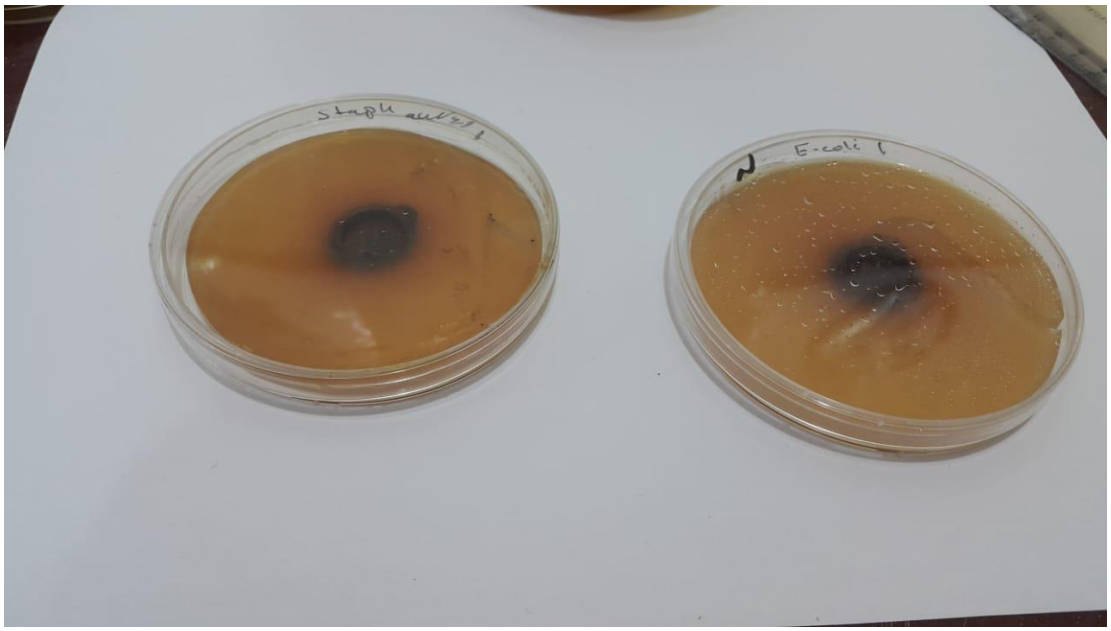


شكل (3-2) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند

3-4:-الفعالية البايلوجية biological activity

امتاز المركب المحضر بفعالية في تثبيط البكتريا والفطريات قيد الدراسة ،ولذلك لقدرة محاليل الليكاند المحضر في عملية اذابة الجدار الخارجي للخلية مما يؤدي الى خروج ونضوح السوائل في خارج الخلية وفصلها ،حيث تضمنت الدراسة استعمال صنفين من البكتريا ونوع من الفطريات وذلك لمعرفة التاثير التثبيطي لهم والجدول (3-2) يوضح التأثير الحيوي للمحلول الليكاند والشكل (3-3) و(3-4)

Anti-bocderial Activity		Anti- fungal activvty
الموجبة لصبغة كرام Streptococcus	السالبة لصبغة كرام Escherichia coli	Aspergillus niger
+	+	+++



(+) slightly active in hibitionzone

الشكل (3-3)

(+++) High actve in Hiviton > 12 mm

الشكل (3-4)

sources المصادر

1. Mohamed, G., *Structural chemistry of some new azo complexes.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001. **57**(3): p. 411-417.

2. Dhanaraj, C.J., et al., *Synthesis, spectral characterization, DNA interaction, anticancer and molecular docking studies on some transition metal complexes with bidentate ligand.* Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2016. **162**: p. 115-124.

3. Khammas, Z.A., A.A. Ghali, and K.H. Kadhim, *Combined cloud-point extraction and spectrophotometric detection of lead and cadmium in honey samples using a new ligand.* Int. J. Chem. Sci, 2012. **10**(3): p. 1185-1204.

4. Lemos, V.A., et al., *Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods.* Microchimica Acta, 2007. **158**(3-4): p. 189-204

5. Graddon, D.P., *An Introduction to Co-Ordination Chemistry: International Series of Monographs in Inorganic Chemistry*. 2017: Elsevier.

6. Korkmaz, Ş.A., *Six coordination compounds: mode of cytotoxic action and biological evaluation.* Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, 2016. **3**(3): p. 313-328.

7. Kettle, S., *Coordination Compounds, Thomas Nelson and Sons*. 1975, London

8. Singh, S.P., et al., *Synthesis and pharmacological screening of some noval benzoxazole derivatives.* Pharm Lett, 2014. **6**: p. 283-288.

9. Hill, R.A. and M. Goodwin, *" Prontosil" in Treatment of Malaria. Report of 100 Cases.* Southern Medical Journal, 1937. **30**(12).

10. Galperin, M.Y. and G.R. Cochrane, *Nucleic acids research annual database issue and the NAR online molecular biology database collection in 2009.* Nucleic acids research, 2008. **37**(suppl_1): p. D1-D4.

11. Lee, T.J., et al., *BioWarehouse: a bioinformatics database warehouse toolkit.* BMC bioinformatics, 2006. **7**(1): p. 170

12. Maradiya, H.R., *Disperse dyes derived from 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole*. Chemistry of heterocyclic compounds, 2009. **45**(10): p. 1252-1256

13. Helms, R., *Tax policy and the history of the health insurance industry*. Using Taxes to Reform Health Insurance: Pitfalls and Promises, 2008: p. 13-35

14. *Zadafiya, S., J. Tailor, and G. Malik, *Disperse dyes based on thiazole, their dyeing application on polyester fiber and their antimicrobial activity.* Journal of Chemistry, 2012. **2013**.

15. El-Mossalomy, E. and A. Ibrahim, *Synthesis and characterization of Cu (II) complexes with some thiazole dye derivatives and its application in corrosion inhibition* .Pigment & resin technology, 2002. **31**(6): p. 375-380.

16. Smith, M.B. and J. March, *Aliphatic, alkenyl, and alkynyl substitution, electrophilic and organometallic*. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, Sixth Edition, 2007: p. 752-852.

17. R.T. Mehdi and A. M. Ali; *Ibn All- Haitham J. for pure and appl . Sci.* **, 2005** ,18(3),50.

18. A. M. Ali; *Sci . J . Babylon univ.* **, 2004**,9(3),841.

19. H. Lucaus;*"Organic Chemistry",2nd edition American Book Company ,New York*; **1960** ,484- 488.

20. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"),**1997**. Online corrected version: **2009**

21. S. Patel ," *The Chemistry of the Hydrazo,Azo and Azoxy Group"*,John Wiley and Sons,*London, New York , Part (1)* , **1975**.

22. Ohme, R.; Preuschhof, H.; Heyne, H.-U. ,**1988**, *"Azoethane"*, *Org. Synth.*; *Coll. Vol.* 6: 78

23. Jean-Pierre Schirmann, Paul Bourdauducq *"Hydrazine" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim*, **2002**.

24. T. Ishizuki,H. Wada and G. Nakagawa; *Anal. Chem. Acta*., **1988**,212,253, .

25. Golka K, Kopps S, Myslak ZW., "Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability". *Toxicology*,June **2004**, *Letters* 151 (1): 203–10.

26. S. Ikeda, Y. Murakami and K. Akatsua; *Chem. Lett*; **1981**,363.

27. Y. M. Issa, N. T. Abdel–Gheni and M. O. Aboudan; *J. Indian chem. Soc. ,Lx*,**1983**, 24.

28. J. H. Bowic, G. E. Lewis and R. G. Cooks; *Chem. Soc; (B)*,**1967**, 621.

29. Swatil, G., R. Karnawat , I. K. Sharmal and P. S. Vermal *; Int. J. of Applied Biology and Pharmaceutical Technology* , **2011** , 2, 2, 332.

30. N. Al–Kheshali, *M.Sc. thesis, university of Baghdad*, **2001** .

31. R.Sharma ,M.Singla and K.C.Kalia ,*Indian Journal of chemistry*; **1996**, **35**,611.

32. B. Gosh, S. Goswami and A. Chakravorty; *Inorg. Chem.*,**1983**,22 3358.

33.S. Goswami , A. R. Chakravorty and A. Chakravorty; *Inorg. Chem.*, **1982**,21,2737 .

34.Issa ,O ,Issa ,*J. Al – Qadisia for Pure sci.*, **2010**,15(1), 85- 98.

35.Yousif H. Khalaf , *J. of Al – Anbar for pure science,* **2008** ,vol.2: No.3.

36.M. Sanchez, B. Santana and F. Montelongo; *Polyhedron* , **1988**,7,495.

37. افاق جابر كاظم ، *مجلة الكوفة لعلوم الكيمياء* ، العدد (1) السنة **2011** ، صفحة 50- 59 .

38.K.L. Williamson *;" Macroscale and Microscale Oranic Experments ", 4th ed Houghton – Mifflin Punlisher* , **2002** .

39.Cl´audia Gomes Silva, Wendong Wang 1, Joaquim Lu´ıs Faria, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181* ,**2006**, 314–324.

40.A. Razzaq Al- Faris , *M.sc. Thesis , University of Kufa* , **2010** .

41.Est1'baliz Merino; *Chem. Soc. Rev.* , **2011,**40,3835- 3853.

42.G. Albert, J.Fertiq and M.Skoultchi; *Us Patent* , **1965**,No ; 3.190.860.

43.S. Shibata , M. Furukawa and K. Goto; *Anal. Acta*., **1974**,71,85.

44.Y.K.A. Haider and M.H. Mohammed; *J. Al-Qadisiya Pure Sci.* **, 2001**,4,603.

45.Khalid J. AL-Adilee, Ahmed K. Abass and Ali M. Taher; ***J. Molecular Structure***, (2016) **,**1108, 378-397.

46. Khalid J.AL-Adilee and Dunya Yo.Fanfon; ***J.Chem.Chem.Eng***., (2012) , 6 , 1016-1028.

47.N.S.gorove.;AntibioticsScientificproach.Mirpublishers.Moscow (1985).

48.الاء فاهم عباس وهيفاء عباس وطيف مظهر،مجلة جامعة القدسية للعلوم الصرفة،(2008)مجلد 13 العدد1

أهداف البحث

تبين لنا الأهمية الكبيرة لمركبات الازو المشتق من(ثيازول)في المجالات الصناعيه والحيوية لذا تتلخص أهداف البحث بالاتي:

١ .تحضير ليكاند ازو جديد غير متجانس للحلقةمن مشتق الثيازول مع دراسة الخصائص الطيفية له.

٢ .تشخيص الليكاند المحضر بالوسائل التحليلية والطيفية ألمتيسرة لدينا مثل) (FT_IRواطياف. (UV_Vis)

٣ .دراسة التاثير الحيوي باليكاند المحضر قيد الدراسة لمعرفة إمكانية استعماله في الجاني الطبي في تثبيط نمو أصناف متنوعه من البكتريا) الموجبة لصبغة كرام . (streptococcusو)السالبة لصبغة كرام (Escherichia وتثبيط نمو آلفطريات الحرة من نوع(Aspergillus Niger) ، (Penicillium Sp) المسببة للكثير من الامراض الشائعه.