



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة كربلاء

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

**تحضير وتشخيص ألكاندات عضوية مشتقة من بعض الأحماض الأمينية
مع معقداتها الكيلوتية ودراستها بايولوجيا**

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة كربلاء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

كتبت بواسطة

ضحى مهدي نوري علي البحراني

(بكالوريوس كيمياء-جامعة كربلاء 2020)

بإشراف:

أ.م.د. شذى عبد الأمير جواد

الإشراف الثاني :

أ.م. ألاء جواد كاظم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((لَقَدْ أَرْسَلْنَا رُسُلَنَا بِالْبَيِّنَاتِ وَأَنْزَلْنَا مَعَهُمُ الْكِتَابَ وَالْمِيزَانَ لِيَقُومَ النَّاسُ

بِالْقِسْطِ وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنْفَعٌ لِلنَّاسِ وَلِيَعْلَمَ اللَّهُ مَنْ يَنْصُرُهُ

وَرُسُلَهُ بِالْغَيْبِ إِنَّ اللَّهَ قَوِيٌّ عَزِيزٌ))

صدق الله العلي العظيم

إقرار المقوم اللغوي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

(تحضير وتشخيص ليكنادات عضوية مشتقة من بعض الأحماض الأمينية مع
معداتها الكيليتية ودراستها بايولوجيا)

التي تقدم بها الطالبة ضحى مهدي نوري البحراني
قد جرى تقويمها لغوياً بإشرافي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الكيمياء.

التوقيع:

الأسم: أ. د. مسلم مالك الأسدي

العنوان: جامعة كربلاء / كلية العلوم الإسلامية

التاريخ: / / ٢٠٢٣

إقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

(تحضير وتشخيص ليكنونات عضوية مشتقة من بعض الاحماض الامينية مع
معقداتها الكيليتية ودراستها بايولوجيا)

التي تقدم بها الطالبة ضحى مهدي نوري البحراني
قد جرى تقويمها علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الكيمياء.



التوقيع:

الاسم: أ.م.د. رجاء عبد الأمير غافل

العنوان: جامعة الكوفة كلية التربية للبنات قسم الكيمياء

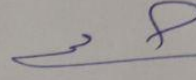
التاريخ:

إقرار المقوم العلمي

أقر بأن رسالة الماجستير الموسومة:

(تحضير وتشخيص ليكنادات عضوية مشتقة من بعض الاحماض الامينية مع
معداتها الكيليتية ودراستها بايولوجيا)

التي تقدم بها الطالبة ضحى مهدي نوري البحراني
قد جرى تقويمها علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في
علوم الكيمياء.


التوقيع:

الاسم: أ.د. طارق حسين مغير

العنوان: كلية الطب - جامعة بابل

التاريخ:

إقرار لجنة المناقشة

نشهد باننا أعضاء لجنة المناقشة إطلعنا على هذه الرسالة الموسومة (تحضير وتشخيص
ليكادات عضوية مشتقة من بعض الاحماض الامينية مع معقداتها الكيلتية
ودراستها بايولوجيا)، وقد ناقشنا الطلبة (ضمن مهدي نوري علي) في محتوياتها وفي
ما له علاقة بها ووجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء وبالتقدير
(إستبار).



التوقيع:

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان

التاريخ: / / 2023

رئيساً



التوقيع:

الاسم: أ.م.د. جهان حميد عبد الامير

التاريخ: / / 2023

عضواً



التوقيع:

الاسم: أ.د. ابتهاج كاظم كريم

التاريخ: / / 2023

عضواً

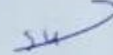


التوقيع:

الاسم: أ.م. ألاء جواد كاظم

التاريخ: / / 2023

عضواً و مشرفاً



التوقيع:

الاسم: أ.م.د. شذى عبد الامير جواد

التاريخ: / / 2023

عضواً و مشرفاً



التوقيع:

الاسم: أ.د. حميدة عيدان سلمان

المنصب: عميد كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2023 / 12 / 21

مصادقة السيد عميد الكلية

الإهداء

إلى الذي بدأ معي الخطوة الأولى .. إلى الذي ارشدني إلى الطريق القويم .. إلى الذي علمني كيف أقف بكل ثبات على الأرض .. أنت سندي و أول طموحاتي سجلت بأسمك ..

والذي العزيز اطل الله وجودك

إلى مثال التقاني والاخلاص .. إلى من قدمت سعادتي وراحتي على سعادتها .. إلى من كانت صلاتها ودعائها يمداني بالقوة والعزيمة ..

أمي الغالية

إلى من آمنوا بي .. إلى من كانوا سندي .. إلى من علموني أن الحياة بدون الحب والترابط لا تعني شيئاً ..

أخوتي واختي

إلى من شاركني رحلتي العلمية وكان عوناً لي ..

زوجي

إلى من أتمنى رؤية مستقبله المشرق بأذن الله ..

ولدي علي

ضحى مهدي الهجراني

الشكر والتقدير

الحمد لله على ما انعم وله الشكر على ما لهم والثناء بما قدم الحمد لله الذي بعث لنا محمدا معلما وخاتما للأنبياء وايداه بعلي سيد الأوصياء وعلى الأئمة من ولده عليهم افضل الصلاة والسلام وبعد...

فلا يسعني وأنا انهي هذه الرسالة إلا أن أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى

الأستاذ المساعد الدكتور (شذى عبد الأمير جواد)

والأستاذ المساعد (الاء جواد كاظم)

لما أبدياه من توجيهات وعناية واهتمام طوال مدة إعداد الرسالة فجزاهما الله عني خير الجزاء .

كما أتوجه بالشكر إلى رئيس القسم وأساتذة قسم الكيمياء كافة لما لهم من فضل كبير في مسيرتي

العلمية فكانوا أنواراً يهتدى بضياؤها...

وختاماً لا يسعني إلا أن اشكر زميلاتي وجميع الذين رافقوني في مسيرتي العلمية.

ضحى مهدي الهجراني

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة مسارين : المسار الاول :- تحضير وتشخيص ليكاندات رباعية وسداسية المخلب من نوع N_4O_2 و N_4 و N_4S_2 على التوالي و معقداتها مع الايونات الفلزية للعناصر الثنائية التكافؤ للحديد ، الكوبلت ، النيكل و النحاس، تضمن تحضير الليكاندات الاميدية مفاعلة ثلاثي الاثيلين رباعي الامين مع الاحماض الامينية الفينيل الانين ، التايروسين و الستائين على التوالي ، تم تشخيص الليكاندات و المعقدات المحضرة باستخدام الوسائل الطيفية مثل طيف الاشعة تحت الحمراء ، وطيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون اضافة الى طيف الكتلة لليكاندات ، وكذلك قياس التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة والتحليل الكمي الدقيق للعناصر ومن دراسة الطرق الطيفية والحساسية المغناطيسية تم اقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات المحضرة اذ تبين أن جميع المعقدات تمتلك الصفة الغير الالكتروليئية والشكل ثماني السطوح حول الايونات الثنائية للحديد والكوبلت والنيكل والنحاس مع الليكاندات الثلاث H_2L^1 , L^2 , H_2L^3 على التوالي

المسار الثاني :- الدراسة البايولوجية للمركبات المحضرة ضد نوعين من البكتيريا (*E.Coli*) السالبة صبغة الكرام و (*Staph.aureus*) الموجبة صبغة الكرام .حيث حضر العالق البكتيري ووضع في اطباق بتري ثم حضن لمدة أربعة وعشرون ساعة بدرجة حرارة سبعة وثلاثون سيليزية وتم قياس حساسية التثبيط بطريقة الحفر وباستخدام محاليل بتركيز 500 ppm لجميع المركبات قيد الدراسة وقد تبين أن أعلى تثبيط لبكتريا *E.Coli* كانت في معقدات الكوبلت والنحاس لليكاند الاول حيث بلغت 14mm لكليهما ولمعقد الكوبلت في الليكاند الثاني حيث بلغ 12 mm و لمعقدي الحديد والنيكل لليكاند الثالث حيث بلغ 15mm لكليهما ، ومن جهة ثانية فإن أعلى تثبيط لبكتريا *Staph.aureus* ظهر في معقد النحاس لليكاند الاول بمقدار 10mm وفي الليكاند الثاني بمقدار 12mm ، فيما لم يبدي الليكاند الثالث أو أي من معقداته اي حساسية تثبيطية تجاه هذه البكتريا .

المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	رقم الموضوع
	الفصل الأول – المقدمة	
	الخلاصة	
1	المقدمة	1
2	المركبات الامايدية	1-1
3	تطبيقات المركبات الامايدية	2-1
3	تناسق الليكاندات المخيلية	3-1
4	الليكاندات الامايدية ومعقداتها	4-1
10	الاحماض الامينية	5-1
12	الحامض الاميني تيروسين أو التايروسين	1-5-1
13	الحامض الاميني الفينيل ألانين	2-5-1
14	الحامض الاميني السستين	3-5-1
16	ثلاثي الايثيلين رباعي الأمين	6-1
16	العناصر الانتقالية	7-1
16	الحديد ومعقداته	1-7-1
18	الكوبلت ومعقداته	2-7-1
19	النيكل ومعقداته	3-7-1
20	النحاس ومعقداته	4-7-1
22	الفعالية البايولوجية	8-1
	الجزء العملي	2
23	المواد الكيميائية المستعملة	1-2
24	الاجهزة المستعملة	2-2
26	تحضير الليكاندات	3-2
26	تحضير الليكاند الاول H_2L^1	1-3-2
26	تحضير الليكاند الثاني L^2	2-3-2
26	تحضير الليكاند H_2L^3	3-3-2
27	تحضير المعقدات	4-2
27	تحضير معقدات الليكاند الاول H_2L^1	1-4-2
27	تحضير معقد الحديد $[Fe^1]$	1-1-4-2
27	تحضير معقد الكوبلت $[CoL^1]$	2-1-4-2
27	تحضير معقد النيكل $[NiL^1]$	3-1-4-2
27	تحضير معقد النحاس $[CuL^1]$	4-1-4-2
28	تحضير معقدات الليكاند الثاني L^2	2-4-2
28	تحضير معقد الكوبلت $[CoL^2]$	2-2-4-2

28	تحضير معقد النيكل $[NiL^2]$	3-2-4-2
28	تحضير معقد النحاس $[CuL^2]$	4-2-4-2
29	تحضير معقدات الليكاند الثالث H_2L^3	3-4-2
29	تحضير معقد الحديد $[FeL^3]$	1-3-4-2
29	تحضير معقد الكوبلت $[CoL^3]$	2-3-4-2
29	تحضير معقد النيكل $[NiL^3]$	3-3-4-2
29	تحضير معقد النحاس $[CuL^3]$	4-3-4-2
30	القياسات الطيفية لليكاندات ومعقداتها	5-2
30	القياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات	6-2
30	القياسات المغناطيسية	7-2
31	الفعالية البايولوجية	8-2
31	تحضير الوسط الزراعي	1-8-2
31	تحضير محاليل الليكاندات H_2L^1, L^2, H_2L^3 ومعقداتها الفلزية	2-8-2
31	مصدر البكتريا	3-8-2
32	طريقة التلقيح وتثبيت العزلات البكتيرية وحساب مناطق التثبيت	4-8-2
النتائج والمناقشة		3
33	تحضير وتشخيص الليكاندات مع معقداتها الفلزية	1-3
33	تحضير الليكاند الاول H_2L^1	1-1-3
34	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند H_2L^1	2-1-3
34	تحضير الليكاند الثاني L^2	3-1-3
35	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند L^2	4-1-3
36	تحضير الليكاند الثالث H_2L^3	5-1-3
37	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند H_2L^3	6-1-3
38	التشخيص الطيفي للمركبات المحضرة	2-3
38	اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات و معقداتها	1-2-3
47	اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية	2-2-3
57	طيف الرنين النووي المغناطيسي	3-2-3
59	طيف الكتلة لليكاندات	4-2-3
63	التحليل الكمي الدقيق للعناصر	3-3
63	قياسات الحساسية المغناطيسية	4-3
65	التوصيلية الكهربائية المولارية	5-3
67	الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات	6-3
69	الفعالية الحيوية	7-3
69	نتائج الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة	1-7-3
73	الاستنتاجات	1-4
74	المقترحات	2-4
75	المصادر	

الجدول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
37	بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية	1-3
41	يبيّن ترددات الأشعة تحت الحمراء لليكاند الأول ومعقداته	2-3
43	يبيّن ترددات الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني ومعقداته	3-3
46	يبيّن ترددات الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثالث ومعقداته	4-3
56	نتائج قياسات الأطياف الالكترونية و الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المعنية بالدراسة	5-3
63	نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N) لليكاندات الكيليتية و معقدات	6-3
66	قيم التوصيلية المولارية ($1 \times 10^{-3} M$) لانواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة .	7-3
66	قيم التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة مع الليكاند في مذيب ثنائي مثيل سلفو كسايد	8-3
70	مناطق التثبيط الناتجة من التأثير البايولوجي لليكاند H_2L^1 ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm) مع البكتيريا قيد الدراسة (بوحدّة قياس mm)	9-3
71	مناطق التثبيط الناتجة من التأثير البايولوجي لليكاند L^2 ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm) مع البكتيريا قيد الدراسة (بوحدّة قياس mm)	10-3
71	مناطق التثبيط الناتجة من التأثير البايولوجي لليكاند H_2L^3 ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm) مع البكتيريا قيد الدراسة (بوحدّة قياس mm)	11-3

جدول الاشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
38	الاشعة تحت الحمراء لليكاند الحر الاول H_2L^1	1-3
39	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد FeL^1	2-3
39	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت $[CoL^1]$	3-3
40	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل $[NiL^1]$	4-3
40	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس $[CuL^1]$	5-3
41	طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني L^2	6-3
42	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد FeL^2	7-3
42	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت CoL^2	8-3
42	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل NiL^2	9-3
43	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس CuL	10-3
44	طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الثالث H_2L^3	11-3
45	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد FeL^3	12-3
45	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت CoL^3	13-3
45	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل NiL^3	14-3
46	طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس CuL^3	15-3
48	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند H_2L^1	16-3
50	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد FeL^1	17-3
50	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد CoL^1	18-3
51	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد NiL^1	19-3
51	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد CuL^1	20-3
51	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند L^2	21-3
52	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الحديد FeL^2	22-3
52	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت CoL^2	23-3
53	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل NiL^2	24-3
53	طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس CuL^2	25-3

53	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند H_2L^3	26-3
54	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الحديد FeL^3	27-3
55	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت CoL^3	28-3
55	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل NiL^3	29-3
55	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس CuL^3	30-3
57	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند H_2L^1	31-3
58	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند L^2	32.3
59	طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند H_2L^3	33.3
59	طيف الكتلة لليكاند H_2L^1	34.3
60	طيف الكتلة لليكاند L^2	35.3
61	طيف الكتلة لليكاند H_2L^3	36.3
72	تشبيط الليكاند الأول ومعقداته بالبكتيريا السالبة صبغة الكرام	37.3
72	تشبيط الليكاند الأول ومعقداته بالبكتيريا الموجبة صبغة الكرام	38.3
72	تشبيط الليكاند الثاني ومعقداته بالبكتيريا السالبة صبغة الكرام	39.3
72	تشبيط الليكاند الثاني ومعقداته بالبكتيريا الموجبة صبغة الكرام	40.3
72	تشبيط الليكاند الثالث ومعقداته بالبكتيريا السالبة صبغة الكرام	41.3
72	تشبيط الليكاند الثالث ومعقداته بالبكتيريا الموجبة صبغة الكرام	42.3

المخططات

رقم الصفحة	عنوان المخطط	الرقم
33	تحضير الليكاند H_2L^1	1-3
34	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند H_2L^1	2-3
35	تحضير الليكاند L^2	3-3
35	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند $[L^2]$	4-3
36	تحضير الليكاند H_2L^3	5-3
37	تحضير معقدات الليكاند L^3	6-3

60	H ₂ L ³ مخطط التجزئة لطيف الكتلة لليكاند	7-3
----	--	-----

قائمة
المختصرات

Abbreviation	Systematic name
μ_{eff}	Effective Magnetic Moment
¹ HNMR	Proton - Nuclear Magnetic Resonance
AAS	Atomic Absorption Spectrometer
DMSO	Dimethyl sulphoxide
FT.IR	Fourier Transform Infrared
L	Ligand
LSD	Lysergic acid diethylamide
m.p	Melting Point
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	part per million
UV-Visb.	Ultra Violet - Visible
PAN	61-(2-pyridylazo)-2-naphthol

الفصل الأول

المقدمة

INTRODUCTION

1- المقدمة

Introduction

تعرف المركبات التناسقية (coordination compounds) بأنها نوع من المركبات تتألف من ايون فلزي مركزي الموقع أو ذرة مركزية الموقع محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات التي تسمى الليكاندات . اذ ترتبط هذه الليكاندات باواصر تناسقية مع الذرة المركزية. [1] وقد احتلت مركبات النظام التي تحتوي على ذرات النايتروجين والأوكسجين والكبريت كذرات واهبة أهمية كبيرة في عدد كبير من المركبات العضوية . اذ تساهم هذه المركبات بشكل هام واساسي في مجالات عدة حيث ان لبعضها فعالية كبيرة واهمية حيوية ضد الأورام. [2] وضد الحمى (anti fever) كحافظات للحراره ، و ضد البكتيريا [3] و الفطريات، و فايروس نقص المناعة المكتسبة (anti-HIV) ومثبطات لانزيم بيتا - لاكتاميز في التفاعلات الحياتية [4] . بالاضافة الى اهميتها في التشخيص و العلاج للأورام عن طريق المعقدات التناسقية لنظيري التكنيشيوم 99- mTc والرنيوم 188 - Re حيث تعتمد على خاصية الانبعاث النووي لاشعة كاما للاول وكاما وبيتا للثاني كون الاستفادة من الصفة النفاذية العالية لاشعة كاما و سهولة الاستدلال عليها من خلال كاميرا كاما خاصة لهذا الغرض وكذلك الاستفادة من صفة النفاذية المحدودة لاشعة بيتا التي يطلقها نظير الرنيوم التي تتركز في النسيج الهدف دون التأثير على الخلايا السليمة من النسيج المصاب [5] . كما وبينت الدراسات ان الكثير من المركبات الحاوية على هذه الذرات الواهبة تدخل في تحضير معقدات مع ايونات فلزية مختلفة تدخل في عدة مجالات مثل الصناعة و تستخدم أيضا كمحفزات لكثير من التفاعلات الكيميائية [6] ومن تطبيقاتها الاخرى استخدامها كمواد فوتوغرافية وككواشف وكنماذج احيائية (mimics) لعدد من الانظمة البايولوجية [7,8] . بالاضافة الى ذلك استخدام هذا النوع من الليكاندات في مجالات الصيدلة الاشعاعية (Radio pharmaceutical) [9] فضلا عن اهميتها في مجالات الهندسة والزراعة . كما تتميز هذه المركبات بان لها ميل قوي لتكوين اواصر تساهمية مفردة أو متعددة ، لذلك ليس من الدهشة أن تكون لهذه المركبات العضوية كيمياء واسعة [10].

Amid compounds

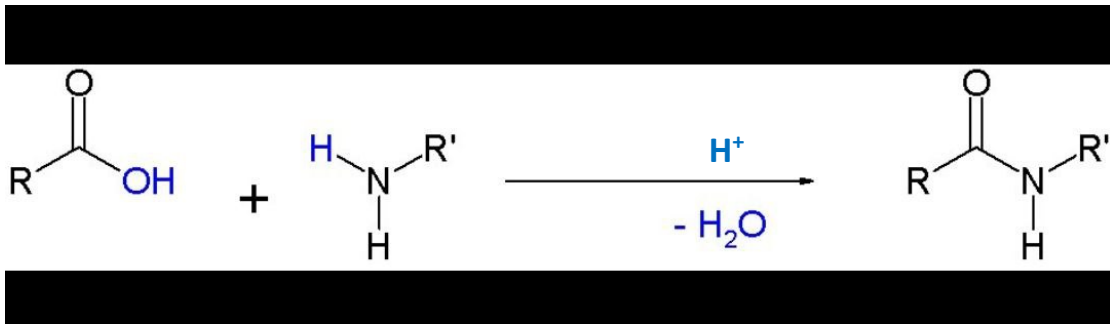
(1-1) المركبات الاميدية

تعرف الاميدات بأنها مركبات عضوية المجموعة ، الوظيفية لها تدعى الاميد وهي عبارة عن مجموعة كاربونيل (C=O) مرتبطة بمجموعة امين (-NH₂) اولي . تصنف الاميدات الى اروماتية و اليفاتية . كما تصنف بطريقة أخرى الى اميدات أولية ، ثانوية أو ثالثة و تعد أقل المركبات الوظيفية فاعلية لأن المجموعة المغادرة فيها هي الاميد الذي يعتبر قاعدة قوية لحامض ضعيف جدا هو الامين اذ يصعب مغادرته لذلك نجد ان الاستبدال لا يتم الا في اوساط حامضية أو قاعدية وعند درجات حرارية عالية . وتعد الاميدات الاروماتية أقل فاعلية من الأليفاتية بسبب اقتراب زوج الالكترونات الحرة على ذرة النيتروجين مع الكترونات (π) في مجموعة الكاربونيل و بالتالي يؤدي الى الروزونانس أي عدم تمركز الالكترونات بسبب الهجوم النيوكلوفيلي على ذرة كاربون مجموعة الكاربونيل ومن ثم تقل الفاعلية للاميدات الحلقية و التي تدعى اللاكتامات . تعد معظم الاميدات صلبة ما عدا ابسطها وهو الفورماميد الذي يكون بشكل سائل ويعد مذيب جيد كما أن لهذه المركبات درجات انصهار عالية وغير موصلة للكهرباء .

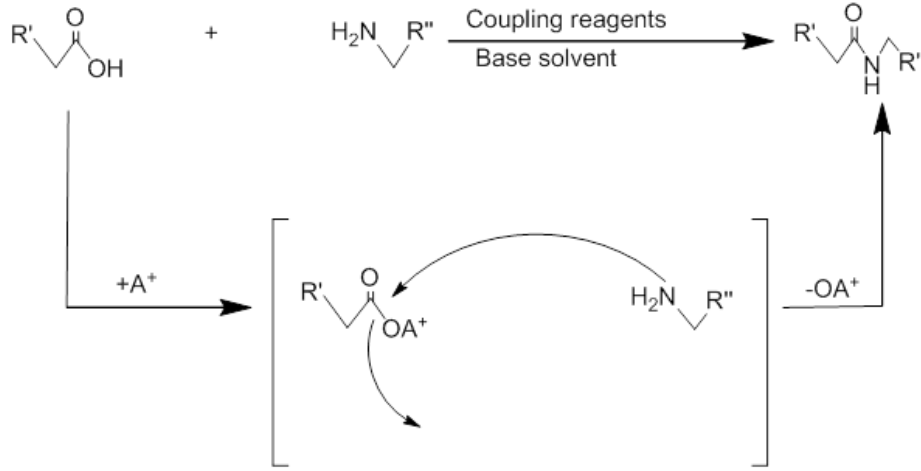
[11,12]

وتحضر الاميدات بطرق كثيرة ومنها تفاعل الكحول مع الامينات [13] وتفاعل الاسترات مع الامينات و لكنها تتم ببطئ [14]

أما طريقة العمل في هذا البحث فتتم من تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الأمين الاولي الالفاتي مع لفظ جزيئة ماء كما في المعادلة الآتية :



ومن الجدير بالذكر أن لتحضير الاميدات من الحوامض الكاربوكسيلية والامينات الأولية ميكانيكية عامة كما هو مبين في المخطط التالي :



(2-1) تطبيقات المركبات الامايدية

للاميدات تطبيقات مختلفة في مجالات عدة منها الصناعية اذ يدخل في صناعة النايلون والذي يعتبر اميد متعدد (Poly amide). حيث يمتاز بالمقاومة العالية للعوارض الطبيعية والحرارة . و يدخل في صناعة الاكياس البلاستيكية و تدخل في صناعة العوازل الكهربائية و الألياف الصناعية و المواد الكيماوية . وبالإضافة الى ذلك بينت الدراسات الحديثة ان للاميدات المحضرة من الاستر تطبيقات مهمة في التحضيرات العضوية والكيمياء الحياتية والكيمياء الصناعية [15] كما أن العديد من الأدوية هي مركبات امايدية و من ضمنها البنسيلين (Penicillin) الذي يعد من المضادات الحيوية المعروفة و (LSD) وكذلك فأن لل (Plant N - alkyamides) تطبيقات واسعة جدا في الوظائف البيولوجية [16].

(3-1) تناسق الليكاندات المخليبية

تفسر عملية التناسق في المعقدات على أنها تفاعل حامض - قاعدة حيث توصف الذرة أو الايون المركزي (حامض لويس) كونه يمتلك نقصا الكترونيا لاحتوائه على اوربيتالات فارغة جزئيا يمكنها استيعاب الشحنة الالكترونية المتأتية من الليكاند باعتباره (قاعدة لويس) التي تحتوي على ازواج الكترونية غير مرتبطة (غير متاصرة) اي حرة بإمكانه منحها الى الذرة المركزية .

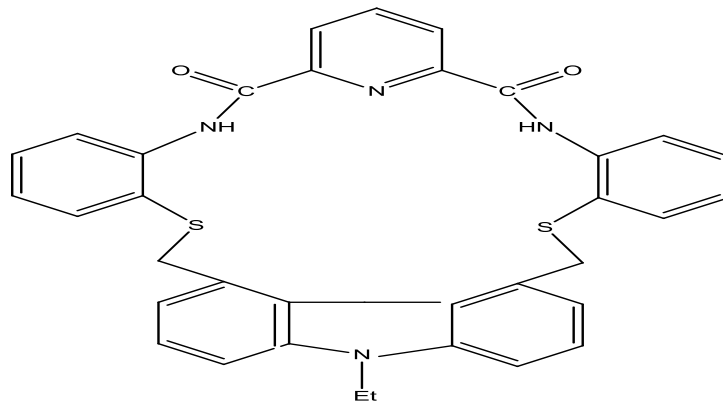
ومن البديهي أن عملية التفاعل هذه تعتمد على العديد من العوامل منها ما يتعلق بتركيب الليكاند العضوي من حيث وجود الذرة المانحة او مجموعة الذرات الداخلة في تركيبها الكيميائي و التي قد تؤدي الى تكوين الحلقات الكلابية وفيما اذا كانت هذه الحلقات مدغمة من عدمها فضلا عن عدد اضلاع هذه الحلقات وطبيعة الاواصر المكونة لهذه الحلقة [17] . وقد تساعد هذه الخاصية في هذا

النوع من الليكاندات في دراسة استقرار المركبات اذ ان العوامل التي يعتمد عليها استقرار المركبات المعقدة هي طبيعة الترابط بين الليكاندات (قواعد لويس) من جهة و بين الأيون الفلزّي (حامض لويس) من جهة أخرى . وبشكل عام تؤدي زيادة قاعدية الليكاند الى زيادة استقرارية المعقد اذ تزداد قاعدية الليكاند بزيادة المنح الالكتروني للذرات الواهبة . [18]

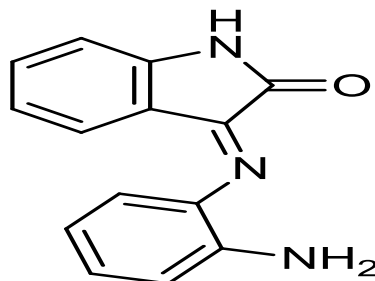
تعد المركبات المخليبية (الكيليتية) الكبيرة ذات نطاق واسع سواء في الليكاندات والمعقدات المحضرة او في الانظمة البايولوجية في الانسان أو في الأحياء الأخرى واعتمادا على عدد و نوع الذرات الواهبة في النظام غير المتجانس اصبح بالامكان ايجاد أنظمة كثيرة ومتعددة وذات استخدامات مختلفة [19]. اذ تحتوي معظم هذه المركبات الحلقية (المتعددة) على اواصر باي (π) بالاضافة الى اواصر سكما (6) ، ومن الامثلة على مثل هذه الأنظمة N_2 و N_4, N_2O_2, N_2O . ان للنجاح الكبير الذي حققته المعقدات من هذا النوع لايونات النحاس والبلاديوم والبلاتين في تطبيقات صناعية وطبية مهمة ومنها استخدامها كمضادات للسرطان وقد ساعد هذا في زيادة اهمية الكيمياء اللاعضوية [20].

(4-1) الليكاندات الأمايدية ومعقداتها

تمكن عدد كبير من الباحثين من تحضير أنواع مختلفة من الليكاندات الامايدية التي استخدمت في مجالات كثيرة منها الصناعة والزراعة والطب والصيدلة ومن الأمثلة على هذه المركبات ما قام به الباحث (Rajakumar) [21] وجماعته من تحضير ليكاند الكاربازول الحلقى ثنائي الامايد مع ارتباطات للكبريت والنيتروجين المنتمية للنظام N_3S_2 وقد بينت الدراسة الاهمية الكبيرة لهذا الليكاند في تثبيط البكتريا التي تصيب الانسان والفطريات التي تصيب النبات . وقد تم تشخيص الليكاند بمطيافية الاشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية – المرئية وبينت النسب المولية أن نسبة (M:L) هي (1:1) . والشكل أدناه يبين الليكاند :

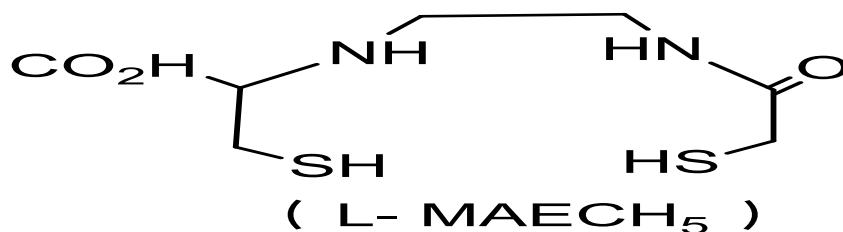


كما تم تحضير الليكاند الامايدي من قبل العالم (M.F.Manan) وجماعته . اذ يعد هذا الليكاند ومعقداته مع الليثيوم [Li (APIISA)] والكوبلت [Co(APIISA)₂] موصلات جيدة للكهربائية وتستخدم ايضا في التكنولوجيا . [22]



(E)-3-(2-amino phenylimino) indolin-2-one

كما تم تحضير الليكاند (L-MAECH₂) ومعقداته [Re(v)₀(N₂S₂)] مع رينيوم والتكنينيوم (Re = o 99mTc (v)₀ (N₂S₂)) من قبل الباحث (Lipowska) وفريقه حيث يستخدم الليكاند المذكور ومعقداته في الصيدلة الإشعاعية ، اذ يستخدم في الكشف عن الأورام ولها ميزة أن الدم ينقى منها بسرعة وتخرج من الجسم عن طريق الكلى [23] . والشكل الاتي يبين الليكاند

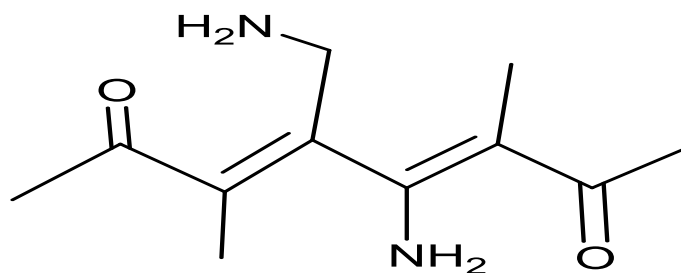


L=bis(3-oxo-2-butylidene)propane-1,3-diamine

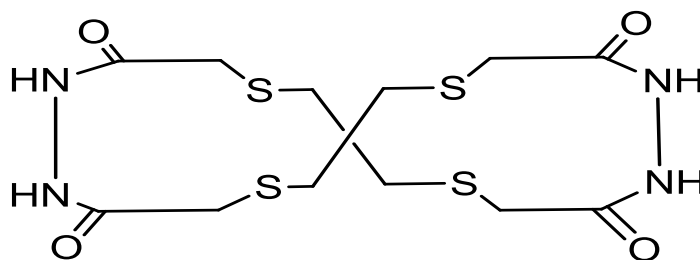
.L= is made up of mercaptoacetate, ethylene, L, and cysteine

كما حضر الليكاند الامايدي من قبل العالم (Sharma) [24] وفريقه البحثي

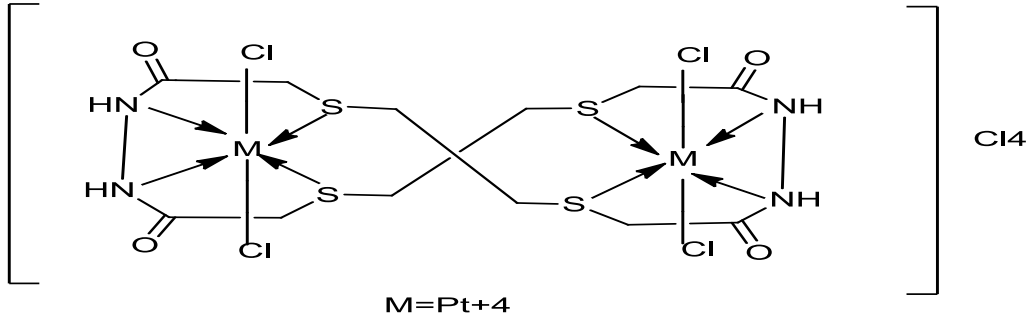
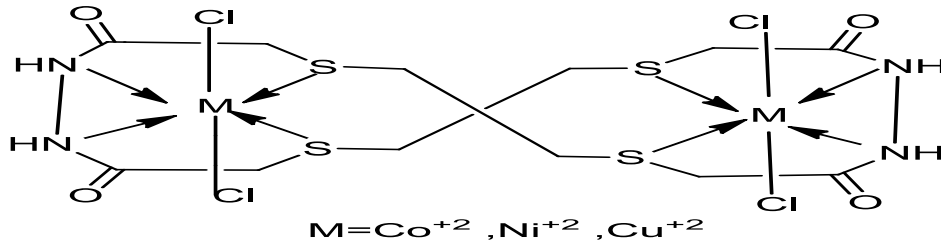
ومعقداته مع القصدير Sn(II) التي اثبتت فعاليتها البايولوجية اذ تعد كمضادات للبكتريا والفطريات و كذلك تم استخدامها في المجال الصيدلاني اذ استخدمت في صناعة الأدوية كما في الشكل ادناه :



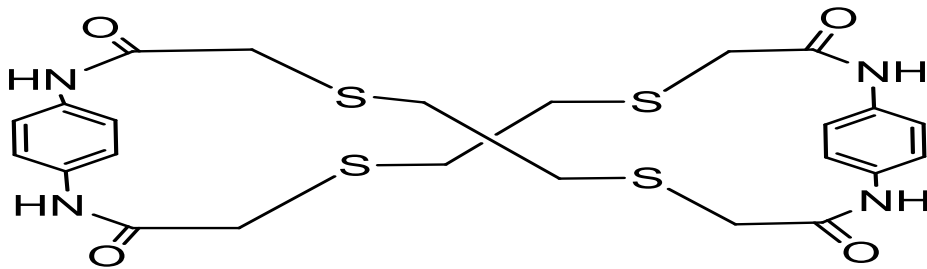
ومن جهة اخرى تمكن الباحث (S.A. Jawad) [25] وفريقه من تحضير اليكاند امايدي ثنائي الحلقة الكبيرة المدمجة (macro- cyclic) مشتق من الهيدرازين والذي يحتوي على النايتروجين و الكبريت كذرات الواهبة، مع عدد من معقداته الثنائية الفلز ذات التكافؤ الثنائي مثل Co (II), Ni (II) Cu (II) , Pd (II) بلاضافة الى البلاتين الرباعي Pt (IV). كما في الشكل ادناه :



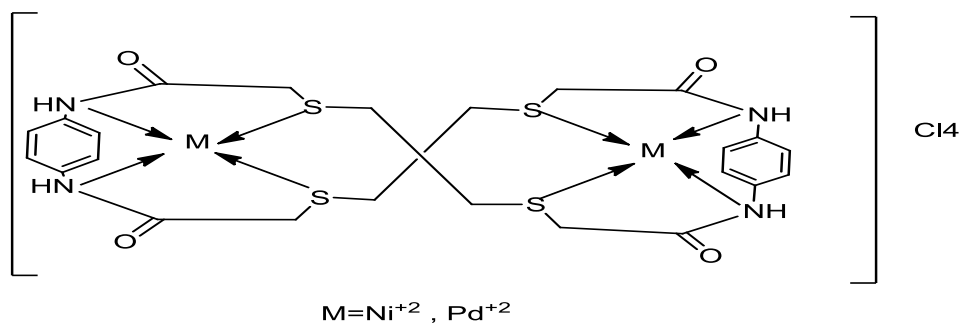
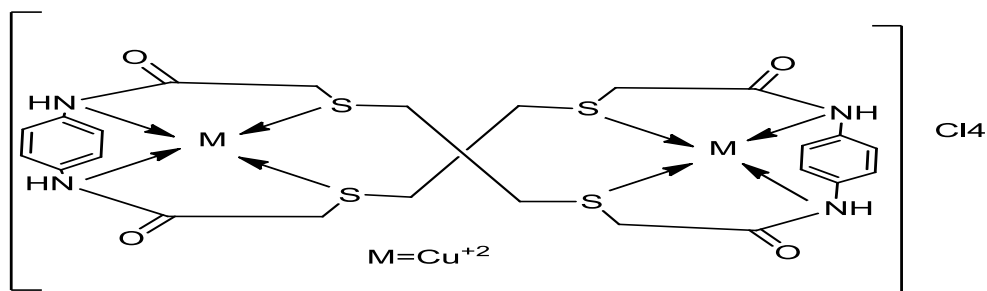
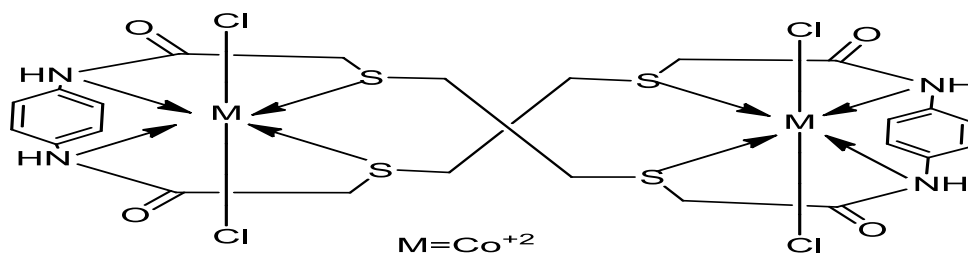
وقد بينت القياسات الطيفية مثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{HNMR}$ ، و طيف الاشعة تحت الحمراء ، والاطياف فوق البنفسجية – المرئية ، ان معقدات الكوبلت والنيكل والنحاس ذات شكل ثماني السطوح اما معقد البلاديوم فقد كان ذا شكل مربع مستوي ، أما معقد البلاتين الرباعي التكافؤ فقد كان ذا شكل (Octahedral). عن طريق قياس التوصيلية تبين أن معقدات الكوبلت والنيكل والنحاس غير الكتروليتية بينما معقدات البلاديوم والبلاتين تتصف بالتوصيلية (الكتروليتية) كما في الاشكال التالية :



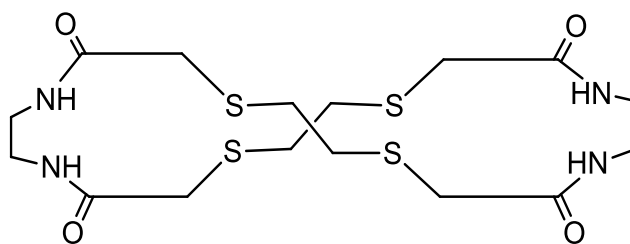
كما قام الباحث (S.A.Jawad) [26] وفريقه بتحضير ليكاند امايدي حلقي غير متجانس كبير او ضخم مشتق من الامين الاروماتي 1,4-phenylene di amine من نوع NNSS ، اذ كانت النسبة المولية له (M:L) هي (2:1) وقد أجرى دراسة فيزيائية له ولمجموعة من معقداته بينت ثباتية هذا الليكاند تجاه الظروف المحيطة به وتلقائية تكوينه ، كما في الشكل ادناه :



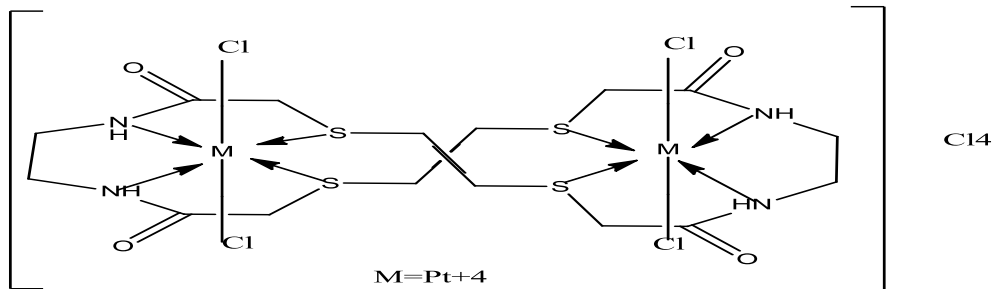
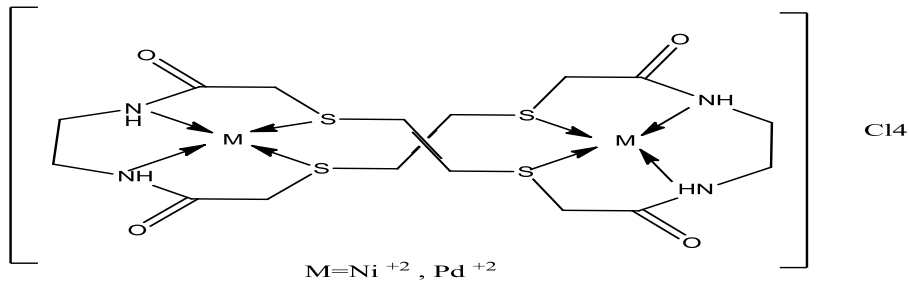
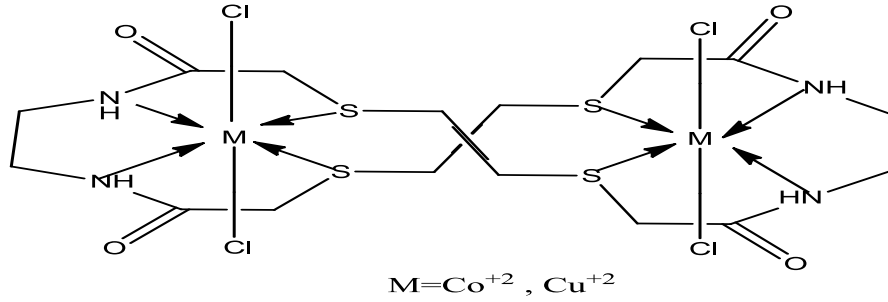
وقد بينت القياسات الطيفية مثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{HNMR}$ ، و طيف الاشعة تحت الحمراء ، والأطياف فوق البنفسجية - المرئية ، أن معقد الكوبلت ذو شكل ثماني السطوح اما معقد البلاديوم والنيكل فقد كانا ذا شكل مربع مستوي ، أما بالنسبة لمعقد النحاس فقد كان ذا شكل رباعي السطوح (Tetrahydral). بوساطة قياس التوصيلية المولارية تبين أن معقدات البلاديوم والنيكل والنحاس الكتروليتية (موصلة) بينما معقد الكوبلت اتصف بعدم التوصيلية (غير الكتروليتي) كما في الأشكال التالية :



تمكن الباحث (Hadawi) [27] وفريقه من تحضير ليكاند امايدي ثنائي الحلقة الكبيرة المدمجة (macro- cyclic) مشتق من القاعدة الاثيلين داي أمين والذي يحتوي على النايتروجين و الكبريت كذرات الواهبة ، ذو الصيغه الجزيئية $C_{17}H_{28}N_4S_4O_4$ والذي يمتاز بثباته واستقراره تجاه درجة الحرارة والعوامل الجوية الأخرى . كما موضح في الشكل ادناه :



كما تم تحضير عدد من معقداته الثنائية الفلز ذات التكافؤ الثنائي مثل Cu (II) , Pd (II) و Co (II) , Ni (II) بالإضافة الى البلاتين الرباعي Pt (IV) . اذ كانت معقدات الكوبلت و النحاس و البلاتين ذات اشكال ثمانية السطوح ، ومعقد البلاديوم ذو شكل مربع مستوي ، أما شكل رباعي الأوجه المنتظم فكان من نصيب معقد النيكل ، كما في الاشكال ادناه :



(5-1) الأحماض الأمينية

الحامض الأميني هو عبارة عن مركب يحتوي على مجموعة الأمينو Amino groups ومجموعة الكربوكسيل Carboxyl groups الفعالتين. أما في الكيمياء الحياتية فان هذا المصطلح اقصر واكثر عمومية وهو يستخدم للإشارة بأن الأحماض الأمينية الفا (α) هي الأحماض التي تكون فيها مجموعتين الأمينو والكربوكسيل مرتبطين بذرة الكربون الفا (α). [28]

تعد الأحماض الامينية وحدة التركيب الأساسي للبروتينات الموجودة في الطبيعة وعددها أكثر من 20 فضلا عن دورها في أنشاء الخلايا وإصلاح الأنسجة، وتكوين الأجسام المضادة التي تحارب البكتريا والفيروسات، وتشارك في فعالية العضلات، وتخدم الجسم في تصنيع العديد من المركبات الخلوية المتضمنة الهرمونات والصبغات، فضلا عن أنها تمثل الحالة الوسطية في عمليات الايض الخلوي .

ينتج التمثيل الغذائي في جسم الإنسان عددًا كبيرًا من الاحماض المختلفة وتعتبر البيبتيدات اللبنيات الأساسية للبروتينات وهناك مئة الف نوع من البروتينات التي تتكون من عشرين حامض أميني فقط وهي مجموعة من المركبات العضوية وجميعها يتبع التقسيم المذكور أعلاه من جهة تكوينها من طرف أميني وطرف كربوكسيلي، ولكن توجد تسعة أحماض أمينية لا يستطيع الجسم تصنيعها ولا بد من أن يأكلها الانسان في غذائه؛ وتسمى تلك الأحماض الأساسية الأحماض الأمينية الضرورية وذلك لان اجسامنا لايمكنها أن تنتج الأحماض الأمينية جميعها لذلك يتم استهلاك بعض الاحماض الامينية الضرورية من خلال الوجبات الغذائية من الأطعمة المختلفة نظام غذائي متوازن كامل مع الاحماض الضرورية مهمة جدا لوظيفة الجسم السليم. [29]

ولكي تكون قدرة الجسم على انتاج ما يحتاجه من أحماض أمينية فهو يقوم بهضم الغذاء - وهنا على الأخص هضم البروتينات - فيتم تحليل البروتين إلى أجزاء صغيرة وهي أحماض أمينية من الضروري تناول نظام غذائي حاوي على توازن مناسب للبروتينات ذات الجودة العالية وهي الاحماض الامينية التي لايمكن للجسم تصنيعها وهي 10 أحماض أمينية أساسية مهمة جدا (لايستطيع الجسم البشري صنعها من تلقاء نفسه) والبقية غير أساسية (يستطيع الجسم تصنيعها داخل الجسم البشري، على شرط التغذية السليمة). على الرغم من قابلية الجسم على صنع الأحماض الأمينية الغير أساسية، إلا أنه يحتاج الأحماض الأمينية الضرورية حتى يكون سليما معافيا. توجد تسعة من الأحماض الضرورية في المواد الغذائية المتعددة : في اللحم والسّمك

والبيض والحليب والبقوليات تشمل الأطعمة الحاوية على نسبة عالية من اللايسين منتجات الالبان والفول بينما الأرز لا يحتوي على اللايسين كاف .

يستخدم العلماء اسم "حمض أميني" لأن هذه الأحماض تحتوي على كل من المجموعات الأمينية ومجموعات الأحماض الكربوكسيلية. يتم تمثيل الأحماض الأمينية بحرف كبير مفرد أو باختصار مكون من أول ثلاثة أحرف للأحماض الأمينية. [30] على سبيل المثال، يمثل الحرف V أو الرمز المكون من ثلاثة أحرف val الحمض الأميني فالين valine .

وغالبا لا يتم حدوث خلل في الناس لأن غذاء الأنسان متنوع وحامل على مجموعه من الأحماض الأمينية الضرورية، لذلك من الممكن ان نحصل على الأحماض الأمينية الضرورية إذا قمنا باتباع نظام نباتي كامل بشكل مناسب. [31]

وكما ذكرنا أنفا تعد هذه الأحماض وحدة التركيب الأساسي للبروتين في الكائنات الحية، ولها فوائد فسيولوجية جمة داخل جسم الانسان فهي تدخل في تكوين العضلات والأنسجة والأعضاء والجلد، وأيضا في تركيب الهرمونات والإنزيمات .

يمكن تقسيم الأحماض الألفا-أمينية العشرين الموجودة في البروتينات، والمشفرة جينيا ، والتي تحمل نوعين من الجذور الكيميائية، وهي طرف قاعدي أميني (نشادري) NH_2 - وطرف حمضي كربوكسيل COOH - متحدتين مع ذرة كربون مرتبطة بدورها بمجموعة عضوية جانبية Side chain (R) تكون مختلفة من حمض أميني إلى آخر. إلى مجموعات حسب عدد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية والأحيائية، وكما يلي :

- الطبيعة الكيميائية للسلسلة الجانبية : بما أن المجموعة الجانبية هي التي تحدد هوية الحمض الأميني، يمكن تقسيم الأحماض الأمينية إلى ذات سلسلة هيدروكربونية ، اما أليفاتية Aliphatic أو أروماتية Aromatic أو مختلفة الحلقة Heterocyclic .
- القطبية الكهربائية : تقسم الأحماض الأمينية على حسب قطبيتها الكهربائية، وذلك حسب حالة التآين، إلى قطبية Polar (سالبة أو موجبة الشحنة) أو غير قطبية Nonpolar (عديمة الشحنة). تحدد هذه الخاصية المهمة قابلية الأحماض الأمينية للانحلال في الماء (وهي عبارة عن محلول قطبي للماء)، فتكون الأحماض الأمينية ذات المجموعات الجانبية القطبية متجاذبة مع الماء Hydrophilic ، وهي عادة ما تكون على الجزء الخارجي للبروتينات. بينما الأحماض الأمينية ذات السلاسل الجانبية غير القطبية، وغير المتجاذبة مع الماء Hydrophobic ، تميل إلى التجمع للداخل. [31].

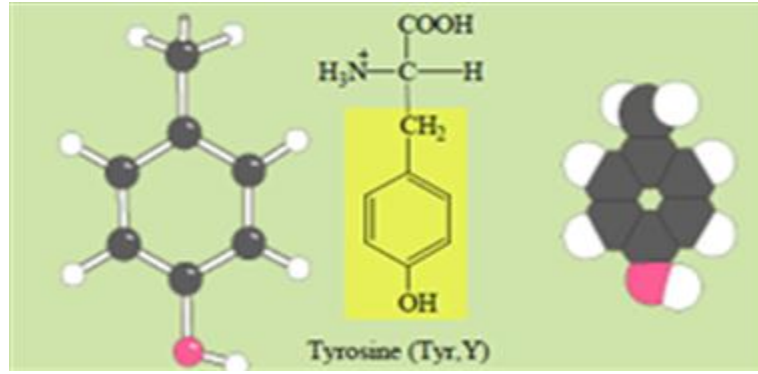
- القاعدية \ الحمضية : السلسلة الجانبية من الممكن أن تكون قاعدية، مثل حمض الليسين Lysine أو الأرجينين Arginine وهو شديد القاعدية، أو متعادلة مثل الجليسين والليوسين Leucine أو حمضية، مثل الجلوتاميت Glutamic acid والأسبارتيت Aspartic acid، وعادة ما تكون الأحماض الأمينية ذات المجاميع الجانبية القاعدية والحمضية قطبية جداً وهي توجد بصورة كبيرة على سطح البروتينات المماس للماء. [32]

(1-5-1) الحامض الأميني تيروسين أو التايروسين

هو أحد الأحماض الأمينية المهمة الموجودة بالجسم، وهو موجود في معظم البروتينات؛ ويستخدمه الجسم البشري لإنتاج عدّة أنواع من الهرمونات مثل النورادرينالين والأدرينالين [33]

يوجد التايروسين في كثير من المواد الغذائية المحتوية على بروتينات، مثل: لحوم الدجاج، والبقرة والزبادي والجبن والفول والسمك و البيض والحليب و اللوز والسمسم والرمان وفول الصويا و البقوليات و اللوبياء و الموز والرمان و البقوليات فمثلا بياض البيضة يحتوي على 250 مليجرام من التايروسين في البيضة الواحدة بينما يحتوي لحم البقر أو سمك السلمون أو لحم الدجاج على 1 و2 جرام تيروسين لكل 100 جرام من اللحم يتحول التايروسين في خلايا الدماغ التي تفرز دوبامين عن طريق إنزيم هيدروكسيلاز التايروسين TH إلى ليفودوبا. و هيدروكسيلاز التايروسين يدخل في تركيب الناقل العصبي دوبامين ويحدد سرعة هذا التفاعل. بذلك يمكن ان يتحول الدوبامين إلى نورأدرينالين وأدرينالين في الغدة الكظرية (غدة فوق الكلوية)؛ وهما يعملان على زيادة نبض القلب وانقباض الأوعية الدموية وبالمجمل يؤدي إلى تحضير الجسم لحالات الهروب أو الصراع في حالة الخطر المفاجيء .

كما أن التايروسين هام بالنسبة لإفرازات الغدة الدرقية ويتحد مع ذرات اليود لتكوين هرمونات الغدة الدرقية فلا عجب ان من نقص التايروسين يؤدي الى مرض انخفاض تنشيط الغدة الدرقية. ومن اعراض نقص التايروسين انخفاض ضغط الدم وهبوط حرارة الجسم خاصة في الايدي والاقدام (4) والشكل الاتي يمثل التركيب الجزيئي للحامض الاميني التايروسين [34]



(2-5-1) الحامض الأميني الفينيل ألانين

حامض أميني بلوري موجود في البروتين وهو ضروري لنمو الأطفال ولأيض البروتين في الأطفال والبالغين ، ومهم في تخليق البروتين. متوفر في الحليب والبيض والنانج وهو يتحول - عادةً- إلى تايروسين في جسم الإنسان. فينيل ألانين، صيغته (C₉H₁₁N O₂) هو حمض أميني غير قطبي و أساسي في البشر، ولذلك من الضروري توفيره في النظام الغذائي اليومي للإنسان ومعظم الحيوانات. يوجد هذا البروتين (وباقى البروتينات) في اللحوم ولحم الطيور والبيض والحليب والسّمك، البقوليات. تنوع الغذاء يضمن حصول الجسم على ما يحتاجه من تلك البروتينات. يمكن ان يحول الفينيل الانين لتكوين التايروسين بوساطة اكتسابه مجموعة هيدروكسيل ترتبط بالموقع بارا في مجموعة الفينيل. [35]

من أعراض نقص هذا الحامض الأميني في جسم الانسان شعور الشخص بالضعف و بالنعاس معظم الوقت ، عدم الشهية للطعام ، التقيء ، وان لاستمرار هذه الأعراض لأكثر من اسبوعين تأثير ضار على الدماغ والتمثيل الغذائي في الجسم .

كما ان لارتفاع مستوى هذا الحامض في الجسم اضرارا كبيرة منها حدوث تلف بالدماغ وتدني في القدرة الذهنية خاصة لدى الاطفال ، لذلك يجب اتباع الحمية الغذائية ، وايضا أن يعتاد المصاب على تناول طعامه الخاص مع العائلة ، يحدث هذا الخلل عادة عند الذهاب للمدرسة أما الأعراض فهي فرط الحركة لإحداث الفوضى، الصراخ والعدوانية، الضعف عند المشي، تكرار الاستيقاظ عند النوم ليلاً ، التشنجات التي تحدث فجأة ، تداني التحصيل العلمي في المدرسة، وارتعاش اليد عند تناول شيء عدم السيطرة عند الكتابة. كما في الشكل ادناه



(3-5-1) الحامض الاميني السستين

السستين وهو غير ضروري، بمعنى آخر يمكن تصنيعه داخل الجسم. له شفرتان جينية هما UGC و UGU. يحتوي السستين على مجموعة فعالة وهي الثيول (SH)، مما يكسبه خاصية هيدروفوبية (كارهة للماء). بسبب تفاعل جذر الثيول مع مركبات كيميائية أخرى، يعتبر السستين مادة بنيائية ووظيفية هامة تدخل في تركيب الانزيم والبروتين. اعتقد العلماء هذا الحامض كان له دورا هاما في انشاء وتطوير الحياة على الأرض. [36,37]

على الرغم من أن السستين يعد من الأحماض الأمينية غير الضرورية، فإنه يعتبر في حالات نادرة جدًا ضروريًا للأطفال، كبار السن والأشخاص الذين يعانون من الأمراض الاستقلابية أو الذين يعانون من الأعراض المرضية (المتلازمة) المتميزة بسوء الامتصاص يوجد في الطبيعة على شكل بلوري صلب صيغته الكيميائية $C_3H_7NO_2S$ ، وكتلته المولية 121.16 جرام/مول، اما بالنسبة لقابلية الذوبان للحامض فهو يذوب بسهولة في الماء والكحولات و حامض الخليك ، ولا يذوب في الكلوروفورم و الأستون و البنزين و رباعي كلوريد الكربون. وهو يستخدم كمزيل للسموم .

و السستين حاوي على الكبريت. ففي البيبتيدات والبروتينات ، ترتبط ذرات الكبريت لجزيئين منه ببعضهما البعض لصنع حامض السستين . تكون ذرات الكبريت المرتبطة جسراً ثاني كبريتيد ، ويكون عاملاً رئيسياً في أشكال ووظائف البروتينات الأنسجة الضامة والضمامية وفي الاستقرار الكبير للبروتينات الهيكلية مثل الكيراتين.

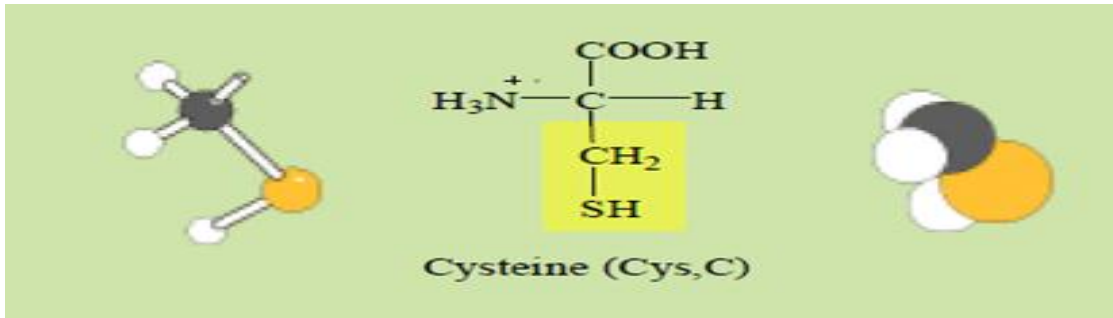
وعلى الرغم من تصنيفه حامض أميني غير أساسي ، إلا أنه في حالات نادرة ، قد يكون السستين مهماً للأطفال الرضع وكبار السن والأشخاص المصابين بأمراض استقلابية معينة أو الذين يعانون من متلازمات سوء الامتصاص.

يتواجد هذا الحامض بشكل طبيعي في الأغذية الغنية بالكبريت مثل صفار البيض ، والفلفل الأحمر ، والثوم ، والبصل ، والبروكلي ، والقرنبيط ، واللفت ، وبراعم بروكسل ، والجرجير ، و الخردل الأخضر. كما أنه موجود بشكل رئيسي في الأطعمة الحاوية على البروتين مثل لحوم البقر والبقوليات مثل العدس والشوفان ومنتجات الألبان وفي زهرة عباد الشمس . [38]

عند تناوله يمنع تساقط الشعر ويحفز على نموه. في صناعة المواد الغذائية ، يتم استخدامه على نطاق واسع كمحسن لعجينة الخبز وأيضًا "لإعادة إنتاج" نكهات تشبه اللحم.

كما ان لهذا الحامض الاميني عدة فوائد فقد أفاد باحثون أن تناول المكملات الغذائية أو الأطعمة الغنية بالسيستين يقلل من الإصابات الكيميائية الحيوية الناجمة عن الاستهلاك المفرط للأطعمة الملوثة بالعناصر المعدنية ، لأنها تشارك في تفاعلات "عملية إزالة معدن ثقيل". كما ان بعض المكملات الغذائية المتعلقة بالسيستين يستخدمها البشر كمضادات للأكسدة ، والتي تعد مفيدة من وجهة نظر "تأخير" الشيخوخة.

هناك بعض المنشورات العلمية التي تربط مستويات عالية من البلازما السيستين بالسمنة والأمراض الأخرى ذات الصلة مثل أمراض القلب والأوعية الدموية ومتلازمات التمثيل الغذائي الأخرى. كما يرتبط نقص السيستين بالإجهاد التأكسدي ، فإن النقص في هذا الحمض الأميني يمكن أن يؤدي إلى الشيخوخة المبكرة.



(1-6) ثلاثي الإيثيلين رباعي الأمين

Triethylenetetramine مادة يرمز لها أيضا بالاختصار TETA ، كما تعرف باسم ترينتين Trientine ، و هي مادة سائلة زيتية عديمة اللون قد يميل لونها أحيانا إلى الإصفرار، صيغتها الكيميائية $C_6H_{18}N_4$ ووزنها الجزيئي 146.23 جرام/مول . درجة انصهارها -34.6 درجة سيليزية و درجة غليانها تتراوح ما بين 266-267 درجة سيليزية و كثافتها 0.987 جرام/سم³ ، قابلة للذوبان في الماء و الكحول . هذه المادة كاوية يجب التعامل معها بكل حذر .

قدمت العديد من البحوث التي تناولت هذا الامين الاليفاتي المتعدد ومنها البحث الذي قام به العالم (Liu) وجماعته [39] حول مدى كفاءة ارتباط هذا المركب مع غاز ثنائي الكربون في الاوساط المائية وغير المائية اذ بينت النتائج ان الكفاءة تزداد بمقدار اعلى بكثير في الوسط غير المائي مثل الكحول.

إن ملح هيدروكلوريد ثلاثي الإيثيلين رباعي الأمين، المشار إليه باسم trientine hydrochloride ، هو عامل مخلبي يستخدم لربط وإزالة النحاس في الجسم لعلاج مرض ويلسون ، وخاصة في أولئك الذين لا يتحملون البنسيلامين penicillamine . يتم تحضير ثلاثي الإيثيلين رباعي الأمين عن طريق تسخين مخاليط إيثيلين ثنائي الأمين أو إيثانول أمين / أمونيا بوجود محفز أكسيدي. تعطي هذه العملية مجموعة متنوعة من الأمينات ، وخاصة أمينات الإيثيلين التي يتم فصلها عن طريق التقطير والتسامي [39] .

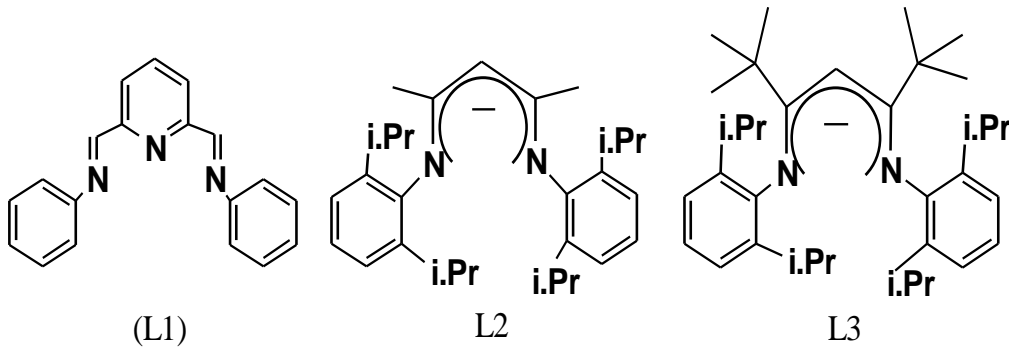
(1-7) العناصر الانتقالية**(1-7-1) الحديد ومعقداته**

يعد الحديد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى التي تمتلك أوربيتالات 3d وله التركيب الالكتروني $3d^6 4s^2$ ولا يظهر الحديد حالة التأكسد القصوى (+8) التي تناظر إزالة الالكترونات الخارجية أثمان ، و أعلى حالة تأكسد له هي (+6) وتعد حالات التأكسد التي أعلى من (+3) غير مهمة. أما الحالتان (+2 و +3) فتعدان حالتين سائدتين ومهمتين للحديد. [40]

ان معقدات الحديد (II) ثمانية السطوح تكون عالية البرم في حالة استخدام ليكاندات ضعيفة وتكون ذات برم مزدوج في حالة استخدام ليكاندات قوية المجال إن معظم معقدات الحديد (III) ذات بنية ثماني السطوح فضلا عن امتلاك بعضها بنية رباعي السطوح، كما يعد الحديد (III) مشابها

الكرونييا للمغنيز Mn^{+2} اذ يمتلك ايونه الحر الترتيب الالكتروني في الحالة المستقرة $d^5 4s^0$ وقد تمت دراسة الخواص المغناطيسية لمعقدات الحديد والتي كانت بحدود B.M. (2.9 – 3.4) للحالة $3d^5$ والذي يكون واطئ البرم.

قام الباحث (Britovsek) وجماعته [41] بتحضير المعقدات ($FeL_3(CO)_2COCH_3$, $[FeL_2(CO)_2COCH_3]$, $[FeL_1(CO)_2$ ، ويبين الشكل ادناه تراكيب هذه الليكاندات.



وهناك تقنيات عديدة استخدمت لتقدير الحديد ومن هذه الطرائق : الطرائق الطيفية ، الامتصاص الذري ، والأطياف الجزيئية و الطرائق اللونية وطرق الفصل الكروموتوكرافية و الحقن الجرياني وغيرها من الطرائق.[42] اذ استطاع الباحث Bautis من تعيين بعض الفلزات (Na,K,Mg,Zn,Pb,Ca,Mn,Fe) في الأسمنت مستخدما طريقة الامتصاص الذري [43].

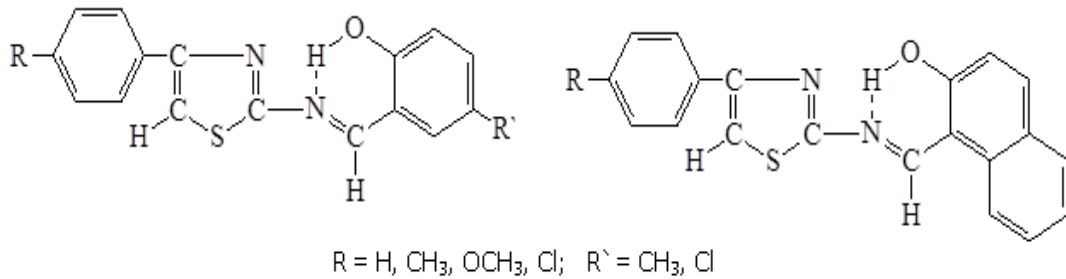
كما وجد (Gao) وجماعته [44] طريقة طيفية لتقدير كل من عنصري الحديد الثنائي والزنك باستعمال الكاشف 1-(6- Bromo-2-benzothiazolylazo)-2-naphthol حيث كانت الاطوال الموجية للامتصاص الاعظم 540 نانوميتر لمعقد الحديد و580 نانوميتر لمعقد الزنك أما مدى التقدير فكان 1- 30 جزء بالمليون للحديد و1- 20 جزء بالمليون للزنك وتم تطبيق هذه الطريقة لتقدير الحديد والزنك في نماذج من الماء والشعر والتبغ .

و استطاع (Komy) وجماعته [45] من تقدير الحديد (II) طيفيا في الأعشاب والصخور والفاصوليا باستخدام الكاشف 2,6- Diacetyl Prydine Dioxime الذي يقوم باختزال الحديد (III) إلى الحديد (II) عند الطول الموجي 428 نانوميتر في وسط حامضي وبنسبة مولية (M:L) 1:2.

(2-7-1) الكوبلت ومعقداته

الكوبلت فلز أزرق فضي ويوجد بأكثر من شكل بلوري واحد ويستعمل في السبائك لإغراض خاصة وقد استعملت مركبات الكوبلت منذ قرون بوصفه مادة صبغية (زرقاء اللون) في الزجاج والخزف (سيليكات مزدوجة من الكوبلت والبوتاسيوم) اذ يعد من العناصر واسعة الانتشار [46]. وهو العنصر السابع من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى اذ يمتلك الترتيب الإلكتروني $(3d^7 4s^2)$ وله حالات التأكسد (III, II, I) وتعد حالتا التأكسد (III, II) أكثر استقراراً وأهمية أما حالة التأكسد (I) فإنها أقل شيوعاً. [47]

لقد درست العديد من معقدات الكوبلت (II) بصورة تفصيلية مع أنواع مختلفة من الليكاندات مثل قواعد شف فلقد حضرت معقدات الكوبلت مع ليكاندات مختلفة من قبل (Bhaskare & More) [48] مثل قواعد شف المشتقة من سالسالديهايد المعوض و هيدروكسي نفتالديهايد، كما موضح في الشكلين التاليين .



شخصت هذه المعقدات باستخدام التوصيلية الكهربائية والتحليل الدقيق للعناصر والأطياف الإلكترونية وأطياف الأشعة تحت الحمراء والقياسات المغناطيسية فقد أظهرت نتائج التحليل الدقيق للعناصر أن المعقدات الناتجة كانت بنسبة 1:2 (ليكاند: فلز) وأعطت توصيلية واطئة جداً في محلول نتروبنزين مما يشير إلى طبيعتها غير الموصلة.

كما ان هناك تقنيات عديدة استخدمت لتقدير الكوبلت اذ تمكن (Al-Niami) وجماعته [49] من تعيين العناصر النزرة (الكوبلت و المنغنيز فضلاً عن الخارصين و النحاس و الحديد و النيكل و الكادميوم و الكروم و المغنيسيوم والعناصر النزرة جدا" مثل السلينيوم) في مصل دم المرضى المصابين باحتشاء العضلة القلبية و الذبحة الصدرية والذين راجعوا المركز العراقي للأمراض القلب خلال عام 2001 اذ أوضحت النتائج إن مستويات Co، Mn، و Cu تزداد مقارنة مع مجموعة السيطرة، أما بقية العناصر فتقل مقارنة مع السيطرة.

تمكن (Hossan) Ahmed & [50] من إيجاد طريقة طيفية انتقائية وحساسة وبسيطة جداً لتقدير الكوبلت في عدّة مواد (سبائك، مياه بيئية (مشروب وملوث)، عينات حيوية (الدم والادار)، نماذج (صيدلانية وعينات تربة) التي تحتوي كل من الكوبلت (II) والكوبلت (III) باستخدام الكاشف $(\text{bis}(5\text{-bromosalicylaldehyde})\text{orthophenylenediamine})$ اذ تكون معقد برتقالي اللون عند الطول الموجي 473 نانوميتر ونسبة M:L كانت 1:1 .

كما تمكن (Pouretedal & Asefi) [51] من تقدير الكوبلت (II) طيفياً بالإضافة إلى الخارصين في الماء الصالح للشرب وفي نماذج صناعية عند الدالة الحامضية (pH=6) باستخدام $\text{methylthymol blue (MTB)}$.

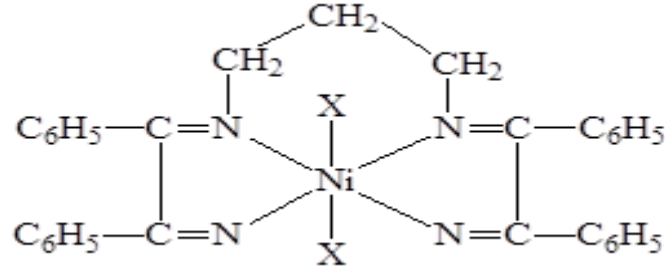
وفي دراسة تمكن (Dospatljev) وجماعته [52] من تقدير الكوبلت(II) في التربة بتقنية الاستخلاص الطيفي بواسطة $\text{iodine nitrotetrazole chloride (INT)}$ عند الطول الموجي 630 نانوميتر ومقارنتها مع تقنية الامتصاص الذري (AAS).

(3-7-1) النيكل ومعقداته

النيكل بصورة طبيعية فلز ذو بريق لامع فضي اللون ويستعمل بكثرة في السبائك وفي عمل الصفائح ذات المتانة والمقاومة العالية ويستعمل كذلك عاملاً مساعداً في الصناعة في عمليات الهدرجة للمركبات العضوية غير المشبعة. [53]

يمثل النيكل العنصر الثامن من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ويمتلك الترتيب الإلكتروني $(3d^8 4s^2)$ وله حالات الأكسدة (II، III) لكن حالات الأكسدة (II) هي الأكثر استقراراً، وتقل الاستقرارية كلما زادت حالة التأكسد [54]

حضر (Sallomi) [55] عدداً من معقدات النيكل مع ليكاندين ونتجت هذه المعقدات من تفاعل هذين الليكاندين مع أملاح النيكل المختلفة في مذيب الايثانول، وبينت الدراسات تناسق الايونات اللاعضوية السالبة لتتكون معقدات سداسية التناسق لها بنية ثماني السطوح كما مبين في الشكل.



و هناك تقنيات عديدة استخدمت لتقدير النيكل. فلقد قام (Shamsi & Taher) [56] بتقدير النيكل وذلك بعد استخلاصه وتركيزه بواسطة عملية الاستخلاص صلب- سائل .

كما تم تقدير النيكل والكوبلت والنحاس في مياه البحر باستخدام مطيافية الامتصاص الذري الكهروحراري متعدد العناصر وذلك بعد عملية التركيز باستخدام أعمدة مايكروية ، كان حجم العينة المطلوب هو 2 مليلتر وحد الكشف يساوي 4.8×10^{-4} جزء بالمليون اما قيمة ال-R.S.D % فكانت 4.8 % . [57]

وفي دراسة أخرى تم [58] تقدير تركيز النيكل في الزعتر، التبغ، الفجل في تركيا باستعمال تقنية السائل العالي الأداء (HPLC). وتعد هذه الطريقة طريقة انتقائية وسريعة لتقدير الايونات باستخدام كواشف ازو مختلفة التي تكون مناسبة للكشف الطيفي اذ تعطي معقدات ملونة خلال (1-40 ثانية).

وفي دراسة تمكن (Kaur & Gupta) [59] من تقدير (Ni (II) و Mn (II) طيفيا في عينات صناعية وعينات الماء والسبائك ومنتجات غذائية باستخدام الكاشف (PAN) وفي pH=7.5



(4-7-1) النحاس ومعقداته

النحاس فلز طري محمر وذو توصيل عال للحرارة والكهربائية ، وله استخدامات كثيرة حيث يستخدم في الاجهزة الكهربائية وفي السبائك وغيرها. يمتلك النحاس حالات التأكسد (III, II, I) وتعد حالة التأكسد (II) أكثرها أهمية. [60]

للنحاس ومركباته العديد من الاستخدامات اذ انه يساعد على امتصاص الحديد من الأمعاء ويسهل بروتوبلازما الحديد حيث انه مهم في تكوين الهيموغلوبين وكريات الدم الحمراء في جوهر الهيكل العظمي وكذلك يعد النحاس ضرورياً في التركيب الكيميائي للمادة البروتونية ، وقد استخدمت مركبات النحاس لشفاء الجروح وتعقيم مياه الشرب ومعالجة التلوث [61]، اذ يعد ذلك ذا فائدة

خاصة في ضوء الإثباتات الحديثة المرتبطة باستخدام معقدات النحاس للوقاية من مرض السرطان وللمعالجين بالأشعاع . [62]

هناك العديد من الطرق الكهروكيميائية التي استخدمت لتقدير النحاس فمثلاً تم تقدير النحاس في الشاي الأسود باستخدام قطب انتقاء ايوني مصنوع من غشاء الـ PVC الحاوي على احد قواعد شف بوصفه متحسناً ، كان مدى التقدير من 10-6 - 10-1 مولاري والاستجابة الخطية 29 ملي فولت لكل تركيز عشري وبمدى $pH = 3.5-7$

وفي دراسة ثانية (Attah) [63] من تقدير النحاس (II) طيفياً بعد إن يكون معقد اصفر مع الكاشف الطيفي 2- Ketobutric acid thiosemicarbazone ، الطول الموجي للامتصاص الأعظم لمعقد النحاس مع الكاشف كان 387 نانوميتر وعند $(pH = 6.5)$.

كما تمكن (Hasdemir & Karaboduk) [64] من تقدير النحاس والبزموت طيفياً باستخدام الكاشف ethylenediaminetetraacetic acid عند $pH = 8.0$.

وتمكن الباحث [65] من تقدير النحاس (II) طيفياً في عينة الشعر البشري عند $pH = 4.0$ وبوجود $NaNO_3$ بطريقة بسيطة وأكثر إقتصادية ووافقت النتائج إلى النتائج التي تم الحصول عليها بطريقة AAS. وقيمة الـ R.S.D % كانت تتراوح بين 2.2 % ~ 2.5 %.

(1-8) الفعالية البايولوجية

المضاد البايولوجي أو الحيوي هو دواء (علاج) يستخدم في معالجة الأمراض الناتجة عن الإصابة بالبكتريا ، ولايؤثر في معالجة الامراض الناتجة عن الفايروسات .

عرف المضاد الحيوي سابقا بأنه مادة تنتج من قبل كائن حي مجهري اختياريا لتقليل نمو الاحياء المجهرية الاخرى التي تنمو في نفس المستعمرة . [66] وفيما بعد تم اكتشاف البنسلين من قبل العالم (الكسندر فلمنج) والذي استخدم في تثبيط البكتريا وهو مركب ينتج من قبل بعض الفطريات. يمكن لهذه المواد ذات الفعالية الحيوية القضاء على البكتريا أما عن طريق تحطيم جدارها الخلوي السايئوبلازمي أو بواسطة منع تكوين المواد المهمة في حياة الخلية البكتيرية مثل الأحماض الأمينية والبروتينات . [67]

والبكتريا هي كائنات حية مجهرية وحيدة الخلية . ولها الاف من الأنواع تعيش في كل بيئة ووسط حول العالم ، فهي تعيش في التربة ، مياه البحر ، عمق قشرة الأرض وحتى في النفايات النووية . كما أن هناك أنواع تعيش على أجسام البشر والحيوانات (في الجلد ، المجاري التنفسية ، الفم ، الجهاز الهضمي أو في المجاري البولية) دون أن تسبب أذى ، وتسمى مثل هذه البكتريا بالنبيب المقيم (resident flora) أو الميكروبيوم (microbiome) والعديد منها تكون مفيدة للبشر أما في المساعدة في هضم الطعام أو في الوقاية من نمو أنواع مختلفة خطيرة من البكتريا .

وهناك أنواع قليلة من البكتريا التي تسبب المرض يطلق عليها مسببات الامراض يتراوح قطرها (0.5-1.06 µm) ومعدل طولها (1-6 µm)، اذن يمكن للبكتريا أن تسكن الجسم بشكل طبيعي ومسالم او تسبب الامراض في بعض الاحيان ، ويمكنها ذلك أما عن طريق انتاج مواد مؤذية للجسم (سموم) أو غزو الانسجة أو كلا الأمرين . [68]

الهدف من البحث

1- نظرا لأهمية المركبات الامايدية في الكثير من المجالات فقد تم تحضير ثلاث ليكاندات جديدة منها مع عدد من المعقدات الفلزية لها لايونات Fe (II) و Co (II) و Ni (II) و Cu(II) عن طريق مفاعلة محاليل املاح هذه الأيونات مع محاليل الليكاندات الجديدة قيد الدراسة .

2- عزل المركبات المحضرة النقية بشكلها الصلب وتشخيصها بالعديد من الوسائل الطيفية و التحليلية المتوفرة ومنها التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وتسجيل أطياف كل من الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) وأطياف الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) ، طيف الكتلة (Mass- Spectrum) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) وقياسات الحساسية المغناطيسية و التوصيل الكهربائي المولاري.

3- تشخيص المعقدات الفلزية الصلبة لكل من الايونات التالية :

Fe (II) و Co (II) و Ni (II) و Cu(II) بالوسائل الطيفية والتحليلية المتوفرة وهي

(FT- IR و $^1\text{H-NMR}$ و UV-Vis) فضلا عن قياسات الحساسية المغناطيسية والتوصيل الكهربائي المولاري

4- اعتماد النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات الوسائل التشخيصية المختلفة لاقتراح الأشكال الهندسية للمعقدات قيد الدراسة .

5- دراسة الفعالية البايولوجية لليكاندات الامايدية الثلاث الجديدة ومعقداتها التناسقية المحضرة في نوعين من البكتريا الموجبة لصبغة الكرام (Staph.aureus) و السالبة لصبغة الكرام (E.Coli) كدراسة تطبيقية لها.

الفصل الثاني

الجزء العملي

EXPERIMENTAL

PART

(2) الجزء العملي

(1-2) المواد الكيميائية المستعملة

تم استعمال مواد كيميائية على درجة عالية من النقاوة ومن مناشئ عالمية مختلفة ،
والجدول ادناه يبين المواد الكيميائية المستعملة في هذا البحث

جدول (1-2) : يبين المواد الكيميائية المستعملة مع بعض خصائصها

NO.	Substance	M.wt	Formula	Company	Purity%
1	Cobalt(II)chloride hexa-hydrate	237.9	CoCl ₂ .6H ₂ O	Merek	99.0
2	Copper (II) chloride dehydrate	170.55	CuCl ₂ .2H ₂ O	Merek	99-0
3	Cysteine	157.62	C ₃ H ₇ NO ₂ S	HIMEDIA- India	98.5
4	Diethyl ether	70.12	C ₄ H ₁₀	B.D.H	98.0
5	Ethanol	46.07	C ₂ H ₅ OH	G.C.C	99.9
6	Iron(II) chloride hexa-hydrate	234.84	FeCl ₂ .6H ₂ O	Merek	99.5
7	Methanol	32.04	CH ₃ OH	B.D.H	99.9
8	Nickel (II)chloride hexa-hydrate	237.7	NiCl ₂ .6H ₂ O	Merek	98.0
9	Phenyl alanine	165.188	C ₉ H ₁₁ NO ₂	HIMEDIA- India	98.0
10	Tri ethylene tetra amine	146.23	C ₆ H ₁₈ N ₄	Aldrich	98.0
11	<i>Tyrosine</i>	181.188	C ₉ H ₁₁ NO ₃	HIMEDIA- India	99.0

Apparatus used

(2-2) الاجهزة المستعملة

1-ضبطت الاوزان المطلوبة من المواد المستعملة في تحضير المركبات بواسطة الميزان الكهربائي الحساس ذي المراتب العشرية الثلاثة من نوع-KERN ABS - Type ABS 220
4

Melting points apparatus

2- جهاز قياس درجات الانصهار

قيست درجات الانصهار للمركبات المحضرة باستعمال جهاز قياس درجة الانصهار الكهروحراري من نوع [(Stuart Melting points apparatus (England)]

(Hot plate stirrer)

3- مسخن كهربائي

استخدم في اجراء التفاعلات مسخن كهربائي من نوع { IKA RH Basic2 (Korea)}

UV-Visible-

4- جهاز قياس أطيايف الأشعة فوق البنفسجية المرئية

spectrophotometer

سجلت أطيايف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل المركبات المحضرة (الليكاندات ومعقداتها الفلزية (المذابة في مذيب الميثانول باستخدام خلية من الكوارتز بمسار طولي 1سم في كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء) وبأستخدام الجهاز

[UV-Visible spectrophotometer – 1800 , shimadzu , (japan)]

5- جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء

سجلت أطيايف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها الفلزية من تحضير نماذج للقياس على شكل (اقراص بروميد البوتاسيوم KBr بدلالة العدد الموجي في مختبر أبحاث كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وبأستخدام الجهاز [(FT-IR-8400 S shimadzu (Japan)]

Molar Conductivity

6- جهاز قياس التوصيلية الكهربائية المولارية

قيست التوصيلية الكهربائية لمحاليل المعقدات الكليتيية المحضرة في مذيب ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) في مختبر الابحاث في جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة و بأستعمال الجهاز [(Digital Conductivity Meter - WT -720 – ino Lab (Germany)]

NMR Spectrophoto meter

7- مطيايف الرنين النووي المغناطيسي

[Broker - 400 Germany] الجمهورية الاسلامية في ايران / جامعة طهران

8 - جهاز قياس الحساسية المغناطيسية Magnetic Susceptibility Balance

قيست الحساسية المغناطيسية للمعقدات الصلبة في كلية العلوم /جامعة المستنصرية و باستخدام الجهاز [(Magnetic Susceptibility Balance , Johnson Matthey (England)]

9- جهاز التحليل الكمي الدقيق للعناصر Elemental Analysis (C.H.N.)

عينت نسب العناصر الكربون ، الهيدروجين و النيتروجين (C.H.N.) لليكنات ومعقداتها الفلزية باستعمال الجهاز (V . 3 . O . EuRoE A3000 Single- Instruction Manual) الجمهورية الاسلامية في ايران .

10- جهاز قياس الامتصاص الذري اللهبى Flame Emission Spectrophotometer

قيست مطيافية الامتصاص الذري اللهبى للأيونات الفلزية في معقداتها في المختبر المركزي – كلية الصيدلة – جامعة الكوفة باستخدام الجهاز

Shimadzu AA-6300 Atomic Absorption / Flame Emission Spectrophotometer

11- جهاز قياس الكتلة Mass Spectra

استخدم الجهاز من نوع (Shimadzu UFms Gcms – TQ 8030) في الجمهورية الإسلامية في ايران /جامعة طهران في تسجيل اطياف الكتلة للمركبات قيد الدراسة (الليكاندات) .

(3-2) تحضير الليكاندات

Synthesis of Ligand (H_2L_1)

(1- 3-2) تحضير الليكاند الاول H_2L_1

أذيب (0.362 g 0.00 2 mole) من الحامض الاميني Tyrosine في 15 ml من الايثانول في دورق دائري الشكل ذو حجم (100 ml) مغمور في حمام ثلجي مع التحريك وأضيف اليه 0.146 mole من الأمين المتعدد tri elethlene tetra amine لمدة ساعة مع الحفاظ على درجة الحمام الثلجي ما بين $^{\circ}C$ (0-5) [69] ثم أضيف 15 ml من الميثانول المسخن عند درجة حرارة $^{\circ}C$ 30 . سوف يتكون راسب ابيض وزنة 1.2 g ونسبته المئوية %75 ووزن الليكاند 0.472 g .

Synthesis of Ligand L_2

(2-3-2) تحضير الليكاند الثاني

أذيب (0.330 g ، 0.00 2 mole) من الحامض الاميني phenyl-alanine في 15 ml من الايثانول في دورق دائري الشكل ذو حجم (100 ml) مغمور في حمام ثلجي مع التحريك وأضيف اليه 0.146 mole من الامين المتعدد tri elethlene tetra amine مع الحفاظ على درجة الحمام الثلجي ما بين $^{\circ}C$ (0-5) [69] لمدة ساعة ثم أضيف 15 ml من الميثانول المسخن سوف يتكون راسب ابيض مصفر عند درجة حرارة $^{\circ}C$ 30. ونسبته المئوية

75.5 % ووزن الليكاند 0.44 g

Synthesis of Ligand (H_2L_3)

(3-3-2) تحضير الليكاند H_2L_3

أذيب (0.315 gm, 0.00 2 mole) من الحامض الاميني L-cysteine في 15 ml من الايثانول في دورق دائري الشكل ذو حجم (100 ml) مغمور في حمام ثلجي مع التحريك وأضيف اليه 0.146 mole من الامين المتعدد tri elethlene tetra amine لمدة ساعة مع الحفاظ على درجة الحمام الثلجي ما بين $^{\circ}C$ (0-5) ثم أضيف 15 ml من الميثانول المسخن سوف يتكون راسب اصفر فاتح عند درجة حرارة $^{\circ}C$ 30. ونسبته المئوية %82.1 ووزن الليكاند 0.353 g

Synthesis of complexe

(4-2) تحضير المعقدات

(1-4-2) تحضير معقدات الليكاند الاول H_2L_1 (1-1-4-2) تحضير معقد الحديد $[FeL_1]$

وضع (0.472 g, 0.001 mol) من الليكاند H_2L_1 المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.234 g, 0.001mole من $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $^{\circ}C$ (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون تكون راسب بني وكان وزنه 0.525 g نسبته المئوية % 81. [70]

(2-1-4-2) تحضير معقد الكوبلت $[CoL_1]$

وضع (0.165 g, 0.001 mol) من الليكاند (H_2L_1) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.23 g, 0.001mole من $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $^{\circ}C$ (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون تكون راسب ازرق اللون وزنه 0.528 g نسبته المئوية 70 %.

(3-1-4-2) تحضير معقد النيكل $[NiL_1]$

وضع (0.165 g, 0.001 mol) من الليكاند (H_2L_1) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.237g, 0.001mole من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة $^{\circ}C$ (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون تكون راسب ذو لون جوزي وزنه 0.528 g ونسبته المئوية 80 %.

(4-1-4-2) تحضير معقد النحاس $[CuL_1]$

وضع (0.165 g, 0.001 mol) من الليكاند (H_2L_1) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.170g, 0.001mole من $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ساعتين عند درجة حرارة $^{\circ}C$ (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون راسب اخضر اللون وزنه 0.533 g ونسبته المئوية 84 %

(2-4-2) تحضير معقدات الليكاند الثاني L_2 **(1- 2-4-2) تحضير معقد الحديد $[FeL_2]$**

وضع (0.440 g, 0.001 mol) من الليكاند المحضر (H_2L_2) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.001 mole, 0.234 g من $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون راسب بني وزنه 0.567 g نسبته المئوية 84 %.

(2- 2-4-2) تحضير معقد الكوبلت $[CoL_2]$

وضع (0.165 g, 0.001 mol) من الليكاند (H_2L_2) المذاب في 15 ml من الايثانول مع mole 0.001, 0.237 g من $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون راسب ذو لون ازرق وزنه 0.5704 g نسبته المئوية 81 %.

(3- 2-4-2) تحضير معقد النيكل $[NiL_2]$

وضع (0.165 g, 0.001 mol) الليكاند (H_2L_2) المذاب في 15 ml من الايثانول مع mole 0.001, 0.237g من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون راسب ذو لون بني وزنه 0.5702 g نسبته المئوية 70 %.

(4- 2-4-2) تحضير معقد النحاس $[CuL_2]$

وضع (0.165 g, 0.001 mol) من الليكاند (H_2L_2) المذاب في 15 ml من الايثانول مع mole 0.001, 0.170g من $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثر تم الترشيح لوحظ تكون راسب اخضر اللون وزنه 0.575 g نسبته المئوية 80 %.

(3-4-2) تحضير معقدات الليكاند الثالث H_2L_3 **(1- 3-4-2) تحضير معقد الحديد $[FeL_3]$**

وضع (0.352 g, 0.001 mol) من الليكاند المحضر H_2L_3 المذاب في 15 ml من الايثانول مع (0.23 g, 0.001 mole) من $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثرتم الترشيح لوحظ تكون راسب بني وزنه 0.4063 g نسبته المئوية 81%.

(2- 3-4-2) تحضير معقد الكوبلت $[CoL_3]$

وضع (0.352 g, 0.001 mol) من الليكاند (H_2L_3) المذاب في 15 ml من الايثانول مع 0.23 g, 0.001mole من $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثرتم الترشيح لوحظ تكون راسب ذو لون ازرق فاتح وزنه 0.409 g نسبته المئوية 70%.

(3- 3-4-2) تحضير معقد النيكل $[NiL_3]$

وضع (0.352 g, 0.001 mol) من الليكاند H_2L_3 المذاب في 15 ml من الايثانول مع mole 0.001, 0.237g من $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثرتم الترشيح لوحظ تكون راسب ذو لون بني وزنه 0.4092 g نسبته المئوية 80%.

(4- 3-4-2) تحضير معقد النحاس $[CuL_3]$

وضع (0.165 g, 0.001 mol) من الليكاند (H_2L_3) المذاب في 15 ml من الايثانول مع mole 0.001, 0.170g من $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ في دورق سعته 250ml وترك المحلول للتحرريك والتصعيد لمدة ثلاث ساعات عند درجة حرارة C (60-70) وبعد اعادة بلورته بالايثرتم الترشيح لوحظ تكون راسب اخضر اللون وزنه 0.414 g نسبته 84%.

(5-2) القياسات الطيفية لليكاندات ومعقداتها

Spectroscopic measurements complexs

تم تشخيص الليكاندات المتعددة السن المحضرة بعدة طرق منها استخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visb) وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الكتلة (Mass) وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون H^1 -NMR لليكاندات H_2L^3, L^2, H_2 كما سجلت اطياف (FT IR) للمعقدات على شكل اقراص صلبة من Bromide potassium (KBr) بالمدى $4000-400\text{ cm}^{-1}$ وتم اجراء قياس (UV-Visb) لمحاليل هذه المعقدات وذلك باذابتها في الايثانول المسخن الى 30 C^0 بتركيز 0.001M .

(6-2) القياسات التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات

حضرت محاليل المعقدات في درجة حرارة 25 C^0 في مذيب DMSO وبتركيز (0.001M) وذلك لقياس التوصيلية المولارية الكهربائية للمعقدات الكيليتية المحضرة .

(7-2) القياسات المغناطيسية للمعقدات Magnetic measurements of complexe

لقياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات بدرجة حرارة 25 C^0 وضع النموذج في اناء من الزجاج الحراري (Pyrex) يتدلى من كفه ميزان حساس وسط قطبي مغناطيس كهربائي وتم الحصول على قيم الحساسية الغرامية (Xg) وتحويلها الى الحساسية المولارية (Xm) ثم حولت الى الحساسية الذرية (X_A) ويمكن قياس العزم المغناطيسي المؤثر (μ_{eff}) [70] وفق المعادلات الاتية :

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{XAT B.M} \dots\dots\dots(1)$$

$$Xm = Xg \times Mwt \dots\dots\dots(2)$$

$$XA = Xm - D \dots\dots\dots(3)$$

$$XA = \text{الحساسية الذرية} \quad T = \text{درجة الحرارة}$$

$$D = \text{معامل التصحيح الدايمغناطيسية} \quad Xm = \text{الحساسية المولارية}$$

$$Mw = \text{الوزن الجزيئي للمعقد} \quad B.M = \text{وحدة العزم المغناطيسي بورمغنتون}$$

$$Xg = \text{الحساسية الغرامية} \quad \mu_{\text{eff}} = \text{العزم المغناطيسي المؤثر}$$

(8-2) الفعالية البيولوجية**(1- 8-2) تحضير الوسط الزراعي**

حضر الوسط الزراعي Mueller- Hinton agar وفقا لتعليمات الشركة الهندية المصنعة (Himedia) وذلك باذابة (38 gm) من الوسط الزراعي في لتر واحد من الماء المقطر ومزجها جيدا في دورق زجاجي ، بعدها وضع الوسط الزراعي في جهاز التعقيم (Autoclave) بدرجة حرارة (121°C) لمدة (15 min.) ، ثم صب الوسط الزراعي في اطباق زجاجية معقمة (petridish) بمعدل (15-20 ml) للطبق الواحد . تم ترك هذه الأطباق لحين اتمام عملية تصلب الوسط (Solidification) ، بعد ذلك وضعت الاطباق في حاضنة من نوع (Memmert) المجهزة من قبل شركة (Memmert) الالمانية لمدة (24) h وبدرجة حرارة C (37)° لمنع تكون اي تلوث فيها. [71]

(2-8-2) تحضير محاليل الليكاندات H_2L^1, L^2, H_2L^3 ومعقداتها الفلزية

تم تحضير محاليل الليكاندات في هذا البحث H_2L^1, L_2, H_2L^3 ومعقداتها الفلزية مع ايونات الحديد (II) ، الكوبلت (II) ، النيكل (II) ، النحاس (II) على التوالي بتركيز (500) ppm فقط باذابة الوزن المناسب لكل مركب في (50 ml) من الايثانول المطلق لجميع المركبات التي تم اختبار الفعالية البيولوجية لها .

(3-8-2) مصدر البكتريا

تم استخدام نوعين من البكتريا المرضية المعزولة مختبريا التي تم الحصول عليها من مختبر الاحياء المجهرية في مستشفى الاطفال / محافظة كربلاء المقدسة، ممثلة ببكتريا Staph.aureus كمثال للبكتريا الموجبة صبغة الكرام (Gram Positive Bacteria) وبكتريا (E. Coli) التي تمثل البكتريا السالبة لصبغة الكرام (Gram Negative Bacteria) و اللتان تمتازان بمقاومتها العالية للكثير من المضادات الحيوية .

(4-8-2) طريقة التلقيح وتنشيط العزلات البكتيرية وحساب مناطق التنشيط

في هذه الدراسة تم اعتماد طريقه الحفر (hools) ، اذ لقت اطباق البتري (Petri dish) المعقمه و المحتوية على الوسط الزراعي التام التصلب Mueller-Hinton agar المحضرة سابقا بالبكتريا المعزولة المشار اليها في الفقرة (2-8-3) وذلك بسكب حجم مقداره (0.1 ml) من العالق البكتيري (المرق) ذو التركيز (0.5) على الوسط الزراعي الصلب وباتجاهات مختلفة وبعدها تم تحريك الاطباق لضمان نشر البكتيريا المطلوب اختبار فاعليتها بالتساوي في كل طبق ،تم عمل الحفر ووضع محاليل الليكاندات ومعقداتها ذات التركيز (500) ppm فيها ثم تركت الاطباق بدرجة حرارة الغرفة لضمان امتصاص سائل المرق بمحاليل المركبات المحضرة وبمعدل ستة محاليل في الطبق الواحد ثم حضنت الاطباق لمدة (24) h وبدرجة حرارة بلغت 37°C ، وبعدها قيست مناطق التنشيط [71] للنمو البكتيري بواسطة المسطرة الملمتريية ، وقد ظهرت هذه المناطق بشكل هالة تحيط بالشريحة الحاوية على المركب الكيميائي المحضر قيد الدراسة ، تكون هذه المساحة خالية تماما من النمو البكتيري .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

RESULTS

AND

DISCUSSION

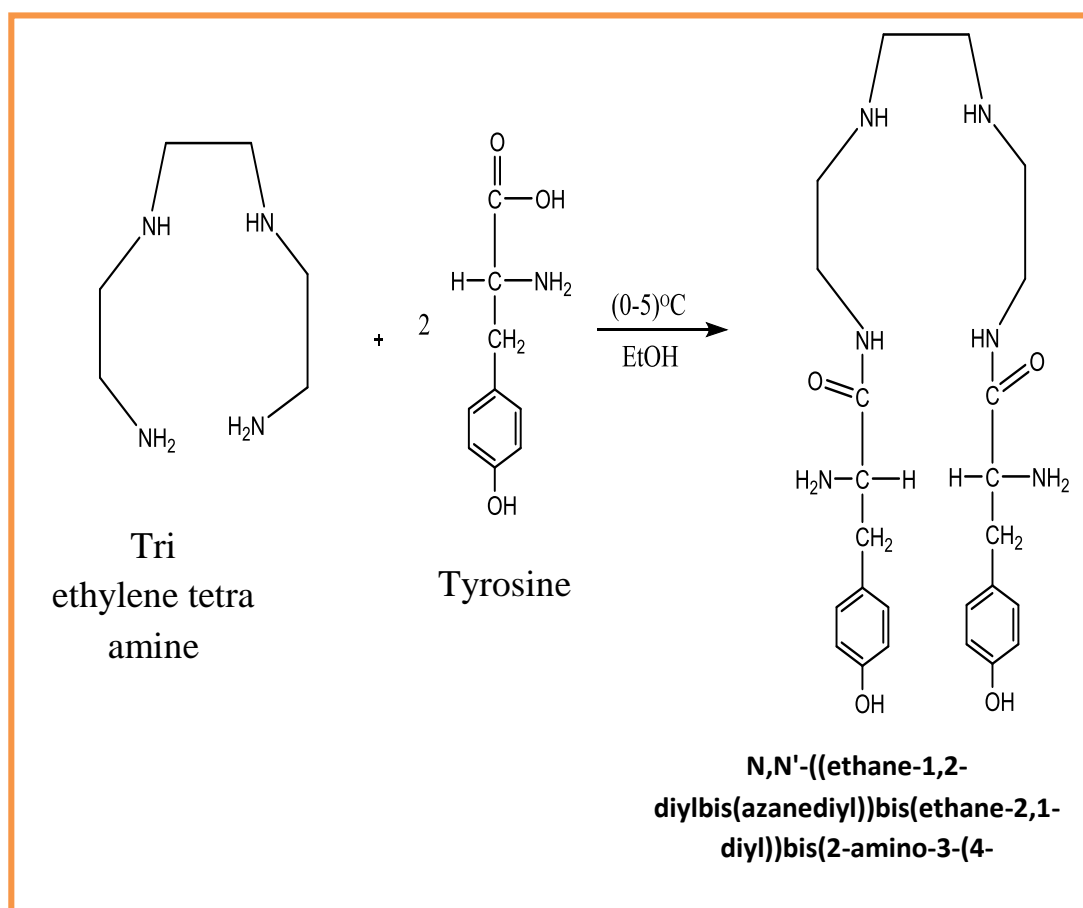
3- النتائج والمناقشة

(1-3) تحضير وتشخيص الليكاندات مع معقداتها الفلزية

(1-1-3) تحضير الليكاند الاول H_2L^1

N,N'-((ethane-1,2-diylbis(azanediy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(2-amino-3-(4-hydroxyphenyl)propanamide

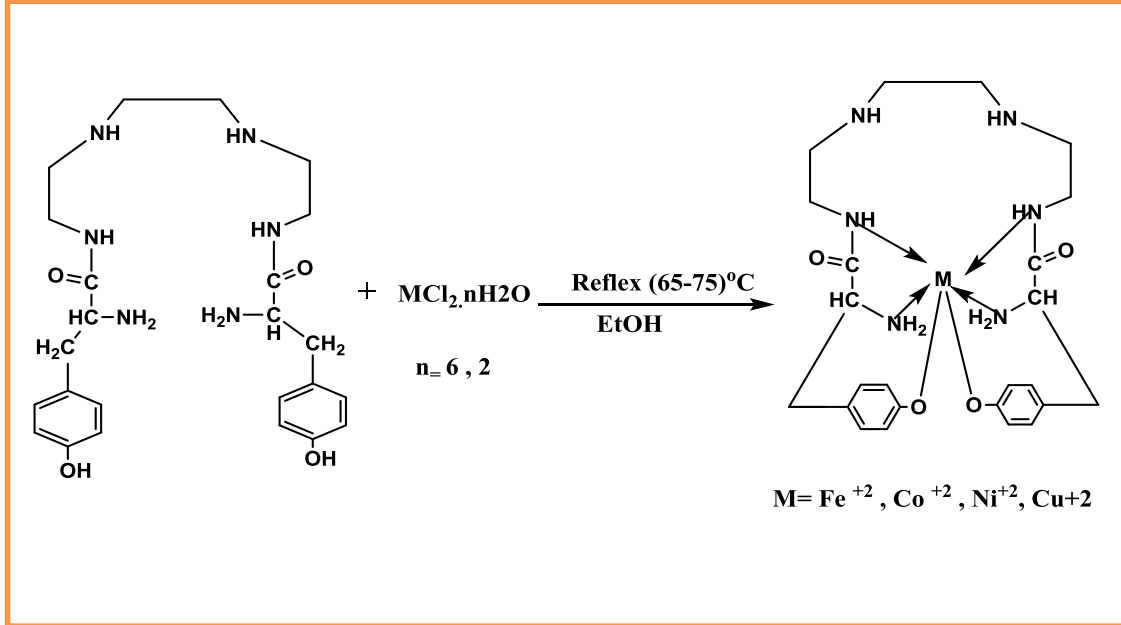
حضر الليكاند الامايدي الاول من تفاعل مولين من الحامض الاميني التايروسين (Tyrosine amino acid) مع مول واحد من الامين المتعدد ثلاثي اثيلين رباعي الامين (tri ethylene tetra amine) في حمام ثلجي وبمدى درجة حرارة $0-5^{\circ}C$ باستخدام مذيب الايثانول كوسط للتفاعل مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة ، ثم اضافة 30 مل من الميثانول المسخن لدرجة حرارة $30^{\circ}C$ للحصول على الناتج. كما موضح في المخطط ادناه :



المخطط 1-3 : تحضير الليكاند H_2L^1

(2-1-3) تحضير المعقدات الفلزية لليكاند H_2L^1

تم تحضير معقدات الليكاند الاول H_2L^1 من تفاعل الليكاند المحضر مع الايونات الفلزية الثنائية التكافؤ لكلوريدات (الحديد و الكوبلت و النيكل و النحاس) مع التصعيد في مدى من درجة الحرارة $65-75^{\circ}C$ و التحريك المستمر لمدة ثلاث ساعات و بوجود الايثانول المطلق كوسط للتفاعل ،

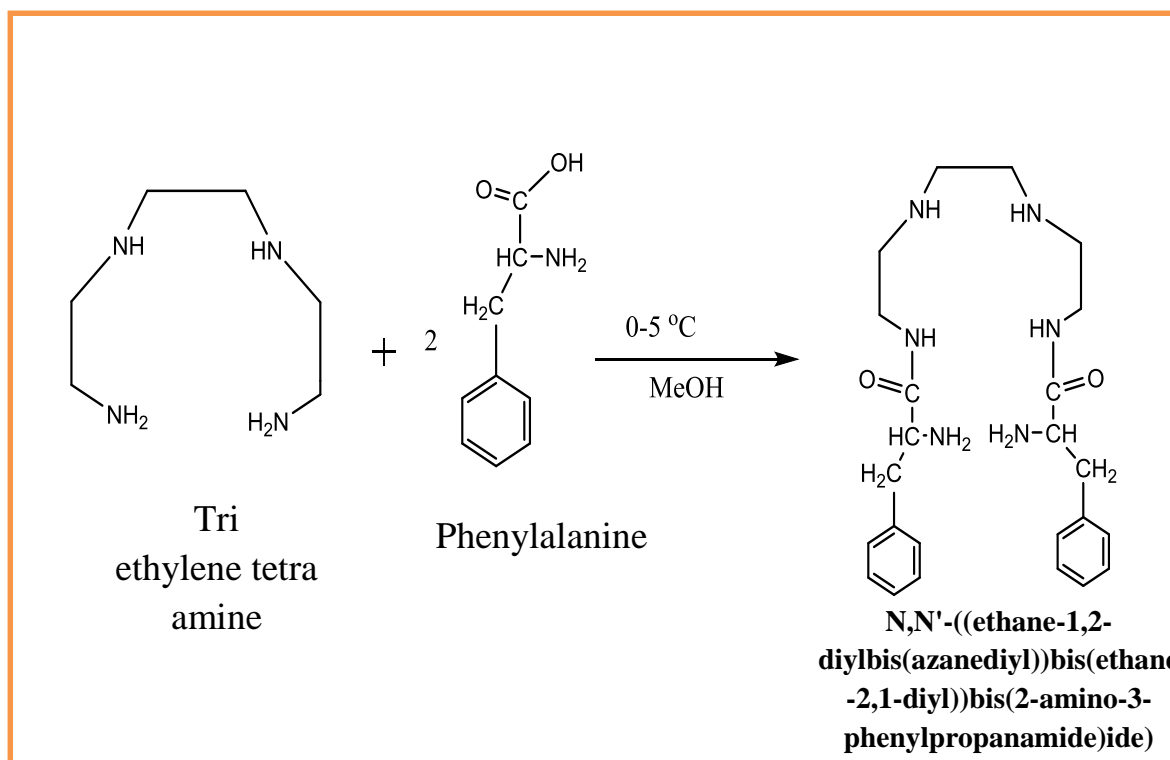


المخطط 2-3 : تحضير المعقدات الفلزية لليكاند H_2L^1

(3-1-3) تحضير الليكاند الثاني L^2

N,N' -((ethane-1,2-diylbis(azanediyl))bis(ethane-2,1-diyl))bis(2-amino-3-phenylpropanamide)

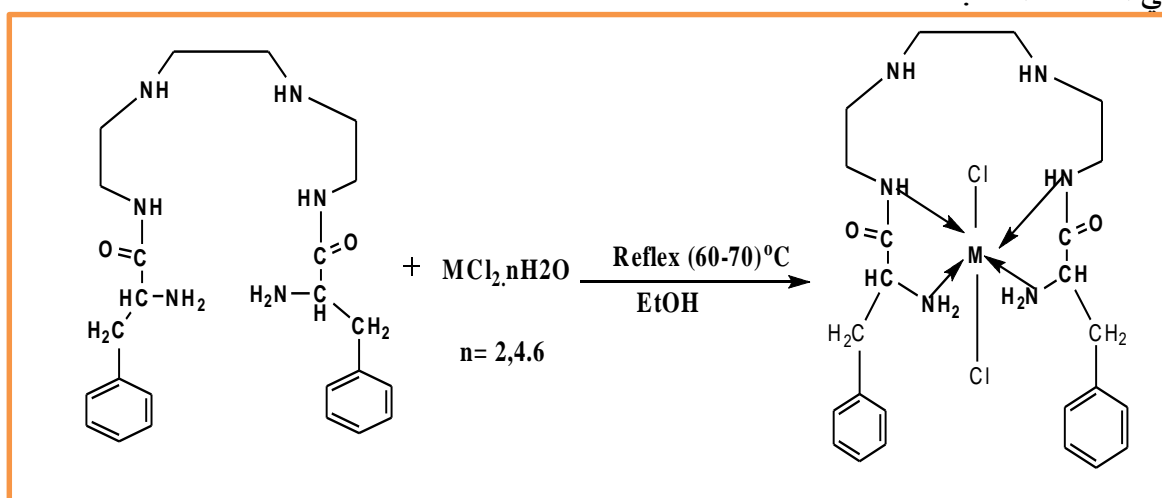
حضر الليكاند الامايدي الثاني من تفاعل مولين من الحامض الاميني الفينيل الانين (Phenylalanine amino acid) مع مول واحد من الامين المتعدد ثلاثي اثيلين رباعي الامين (tri ethylene tetra amine) في حمام ثلجي وبمدى درجة حرارة $0-5^{\circ}C$ بأستخدام مذيب الايثانول كوسط للتفاعل مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة ثم اضافة 30 مل من الميثانول المسخن لدرجة حرارة $30^{\circ}C$ للحصول على الناتج. كما موضح في المخطط ادناه :



المخطط (3-3) : تحضير الليكاند L^2

(4-1-3) تحضير المعقدات الفلزية لليكاند L^2

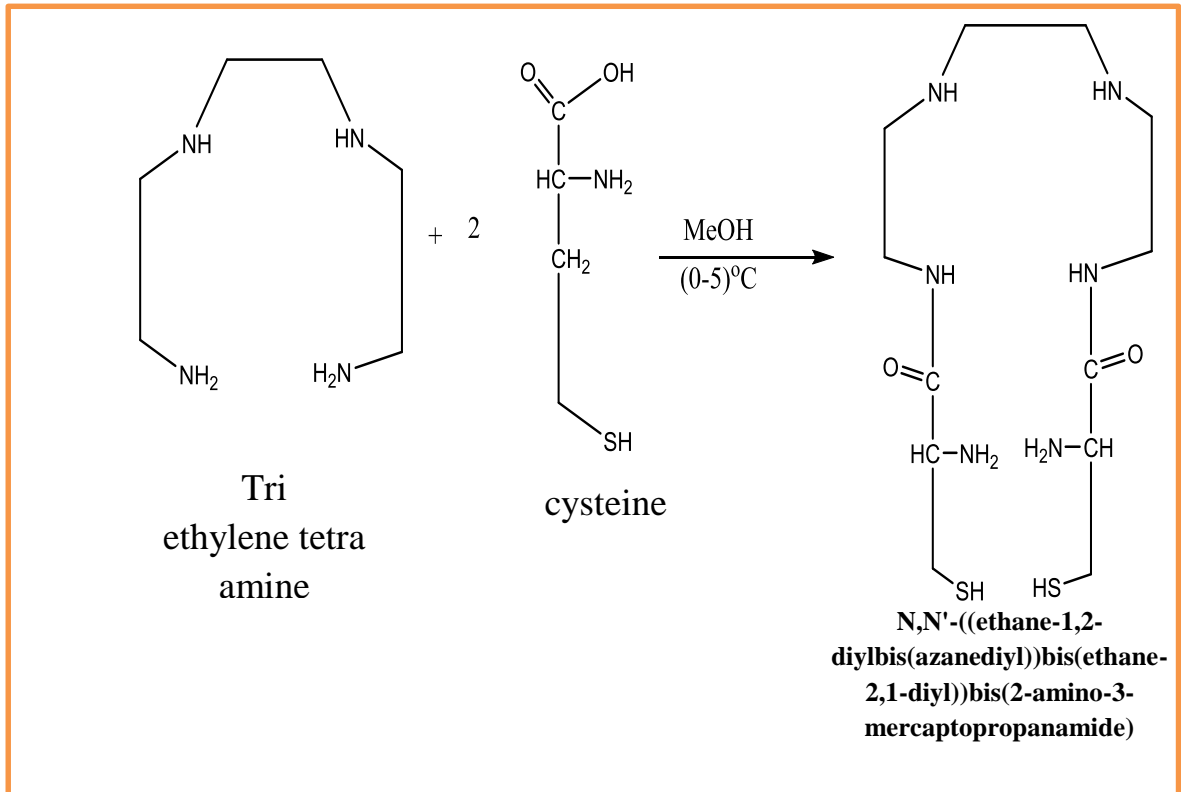
اما المعقدات الفلزية فقد تم تحضيرها من تفاعل الليكاند المحضر مع الايونات الفلزية الثنائية التكافؤ لكلوريدات (الحديد والكوبلت والنيكل و النحاس) وبالتصعيد في مدى من درجة الحرارة يبلغ $60-70^\circ C$ و التحريك المستمر لمدة ثلاث ساعات وبوجود الايثانول المطلق كوسط للتفاعل ، كما في المخطط ادناه :



المخطط 4-3 : تحضير المعقدات الفلزية لليكاند $[L^2]$

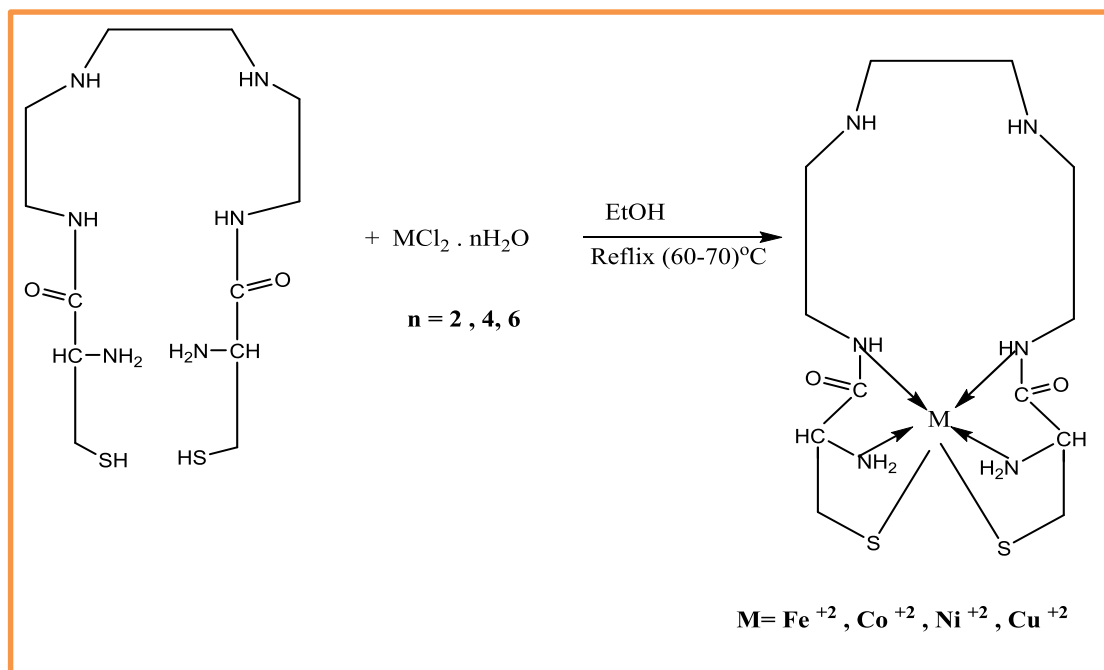
(5-1-3) تحضير الليكاند الثالث H_2L^3 **N,N' -((ethane-1,2-diylbis(azanediy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(2-amino-3-mercaptopropanamide)**

حضر الليكاند الامايدي الثالث من تفاعل مولين من الحامض الاميني السستائين (cysteine amino acid) مع مول واحد من الامين المتعدد ثلاثي اثيلين رباعي الامين (tri ethylene tetra amine) في حمام ثلجي وبمدى درجة حرارة يبلغ $(0-5)^\circ C$ بأستخدام مذيّب الايثانول كوسط للتفاعل مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة ثم اضافة 30 مل من الميثانول المسخن لدرجة حرارة $30^\circ C$ للحصول على الناتج. كما في المخطط الآتي :

المخطط 5-3 : تحضير الليكاند H_2L^3

H₂L³ تحضير المعقدات الفلزية لليكاند (6-1-3)

اما المعقدات الفلزية فقد تم تحضيرها من تفاعل الليكاند المحضر مع الايونات الفلزية الثنائية التكافؤ لكلوريدات (الحديد و الكوبلت و النيكل و النحاس) وبالتصعيد في مدى من درجة الحرارة يبلغ $60-70^{\circ}\text{C}$ و التحريك المستمر لمدة ثلاث ساعات وبوجود الايثانول المطلق كوسط للتفاعل ، كما في المخطط ادناه :

**المخطط 6-3 : تحضير معقدات الليكاند L³**

جدول 1-3 : بعض الخصائص الفيزيائية لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية

Compounds	Color	M.P	M.wt	%
C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₄	White	369-371	472.579	75
C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ Fe	Brown	dec. 386	526.408	81
C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ Co	Deep brown	343-345	529.512	70
C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ Ni	Brown	300	529.272	80
C ₂₄ H ₃₄ N ₆ O ₄ Cu	green	185-187	534.119	84
L ₂ = C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₂	Off White	367-369	580	75.5
C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₂ FeCl ₂	Brown	229-231	567.331	84
C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₂ CoCl ₂	Deep brown	243- 245	570.419	81
C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₂ Ni Cl ₂	Brown	dec.360	570.179	70
C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₂ Cu Cl ₂	green	188-189	575.032	80.1
L ₃ = C ₁₂ H ₂₈ N ₆ O ₂ S ₂	White	377-378	518	82.1

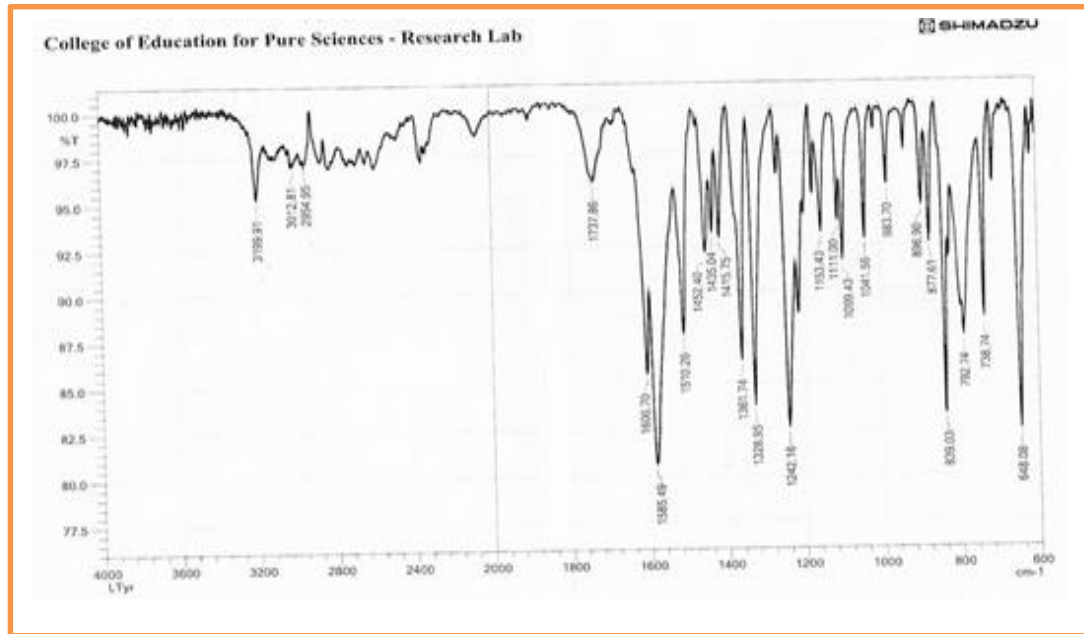
C ₁₂ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₂ Fe	Deep yellow	dec.230	406.348	81
C ₁₂ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₂ Co	Deep brown	dec.240	409.436	70
C ₁₂ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₂ Ni	Brown	dec.224	409.196	80
C ₁₂ H ₂₆ N ₆ O ₂ S ₂ Cu	green	dec.223	414.049	84

(2-3) التشخيص الطيفي للمركبات المحضرة

(1-2-3) اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات و معقداتها

A- طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الاول H₂L¹

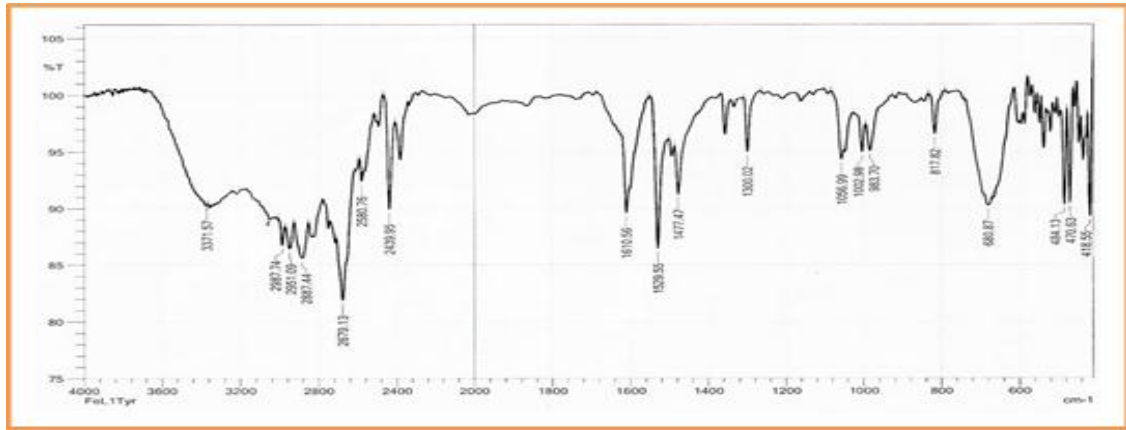
شخص الليكاند الحر H₂L¹ يتتبع طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) له ، إذ ظهرت الأصرة U(N-H) عند التردد (3105) سم⁻¹ وكذلك U(-CH₂) عند (2956) سم⁻¹. [72] و حزمة مميزة عند العدد الموجي (3201) سم⁻¹ تعود نمط الأصرة U(-NH₂). [73] وتردد آخر عند (3055) سم⁻¹ يعود للأصرة (C-H) الأروماتية. و(2879) سم⁻¹ لتردد (C-H) الأليفاتية، وظهرت حزمة قوية عند التردد (1585) سم⁻¹ تعود لمط اصرة الكربونيل (C=O) [74] و التي ظهرت بتردد اقل بسبب تكون الاصرة الامايدية. أما تردد الأصرة (-OH) فقد اندمج مع تردد مجموعة الأمين بسبب تقارب ترددهما نتيجة لتكون الأصرة الهيدروجينية بين مجموعتي الهيدروكسيل المتقاربة . [75, 76] كما في الشكل ادناه :



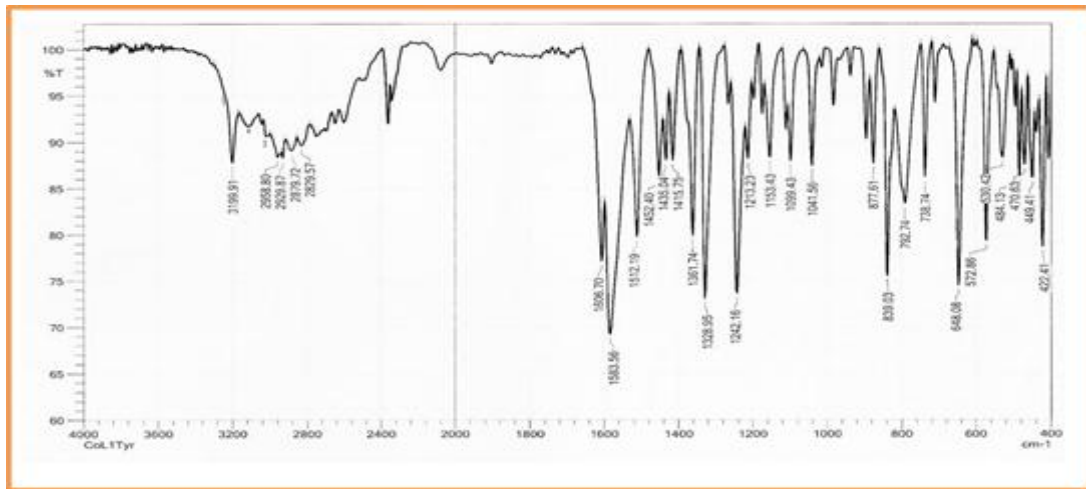
الشكل (1-3): الاشعة تحت الحمراء لليكاند الحر الاول H₂L¹

B- اطياف الأشعة تحت الحمراء لمعدتات الليكاند الاول H_2L^1

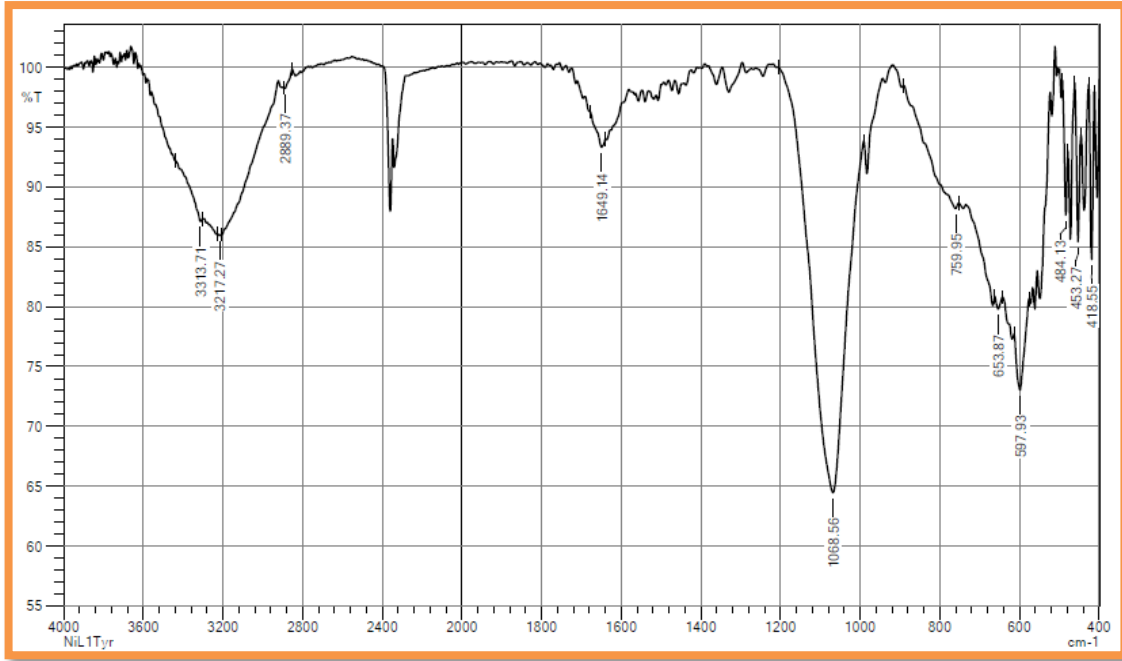
من خلال مقارنة طيف الليكاند الحر مع اطياف معدتاته تبين اختفاء و اختلاف ترددات بعض الحزم مع ظهور حزم جديدة اخرى دلالة على حصول التناسق بينه وبين الفلزات الانتقالية قيد الدراسة . فقد اظهرت الاشعة تحت الحمراء للمعدتات المحضرة FeL^1 ، CoL^1 ، NiL^1 و CuL^1 (2-3) و(3-3) و(4-3) و (5-3) على التوالي حزم الامتصاص العائدة لمجموعة (N-H) بترددات مختلفة عند المدى (3180-3280) سم⁻¹ ويعود ذلك بسبب تناسق ذرة النيتروجين الامايدية مع الايون الفلزي . كما اظهر الطيف حزم عند مدى للتردد (413- 470) سم⁻¹ و (579-530) سم⁻¹ والعائد لمط الاصرة (M-N) و (M-O) على التوالي وتعزى الحزمة العريضة عند (3500-3200) سم⁻¹ و (3000-3400) سم⁻¹ و (3600-3000) سم⁻¹ لمعدتات $[FeL^1]$ ، $[CoL^1]$ ، $[NiL^1]$ على التوالي الى الرطوبة، وتظهر هذه الترددات في منطقة طبع الاصابع من اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدة ولا نلاحظ هذه الترددات في طيف الليكاند الحر. [77,78]



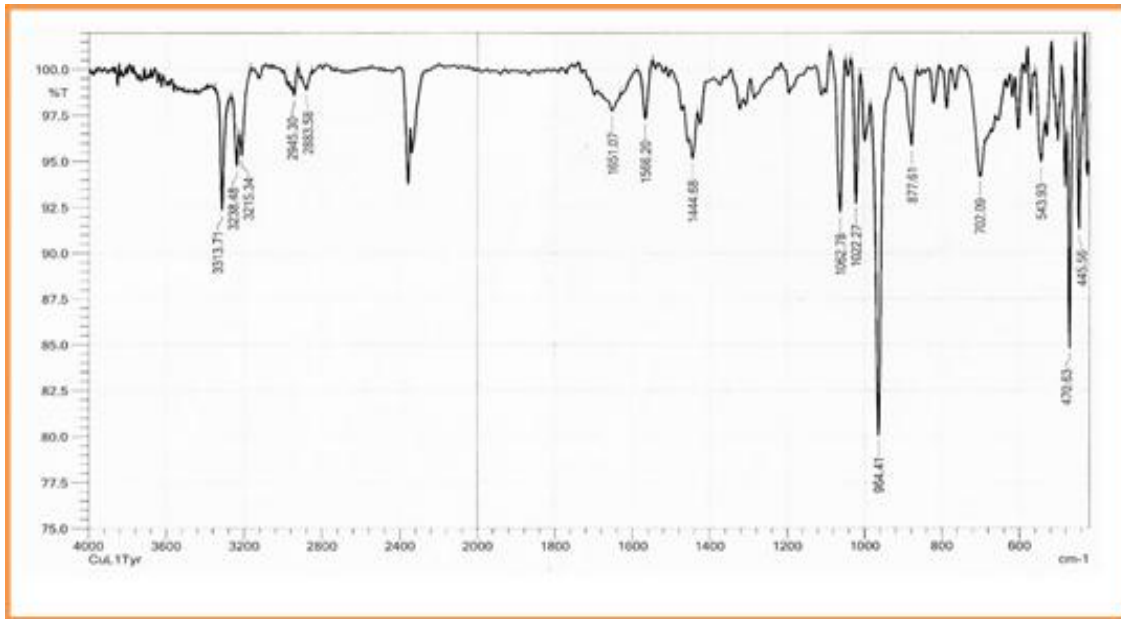
الشكل (2-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد $[FeL^1]$



الشكل (3-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت $[CoL^1]$



الشكل (3-4): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل [NiL¹]



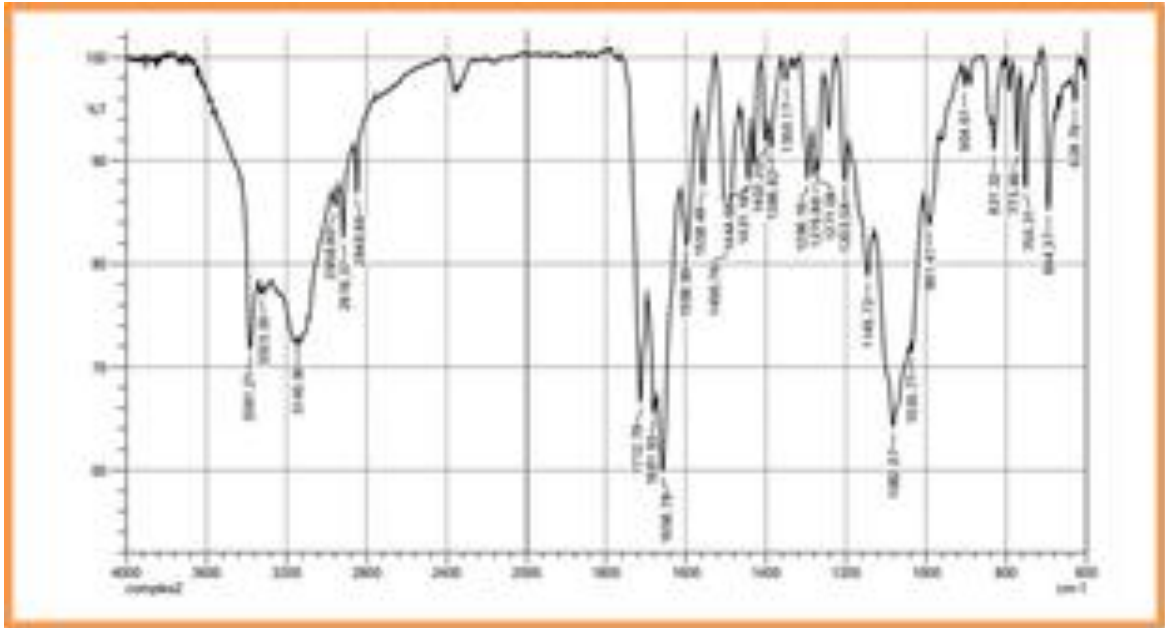
الشكل (3-5): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس [CuL¹]

الجدول (2-3): يبين ترددات الاشعة تحت الحمراء لليكاند الاول ومعقداته

Comp.	$\nu(-NH_2)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$ aromatic	$\nu(CH_2)$ aliphatic	$\nu(C-H)$ aliphatic	$\nu(C=O)$	$\nu(M-O)$	$\nu(M-N)$
$C_{24}H_{36}N_6O_4$	3201	3105	3055	2956	2879	1585
[$C_{24}H_{34}N_6O_4Fe$]	3371	3280	3080	2951	2887	1529	560	448-418
[$C_{24}H_{34}N_6O_4Co$]	3200	3180	3040	2958	2829	1583	572-530	449-422
[$C_{24}H_{34}N_6O_4Ni$]	3313	3217	3005	2920	2889	1649	597	453-413
[$C_{24}H_{34}N_6O_4Cu$]	3313	3238	3120	2945	2883	1566	543	470-445

C- طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني L^2

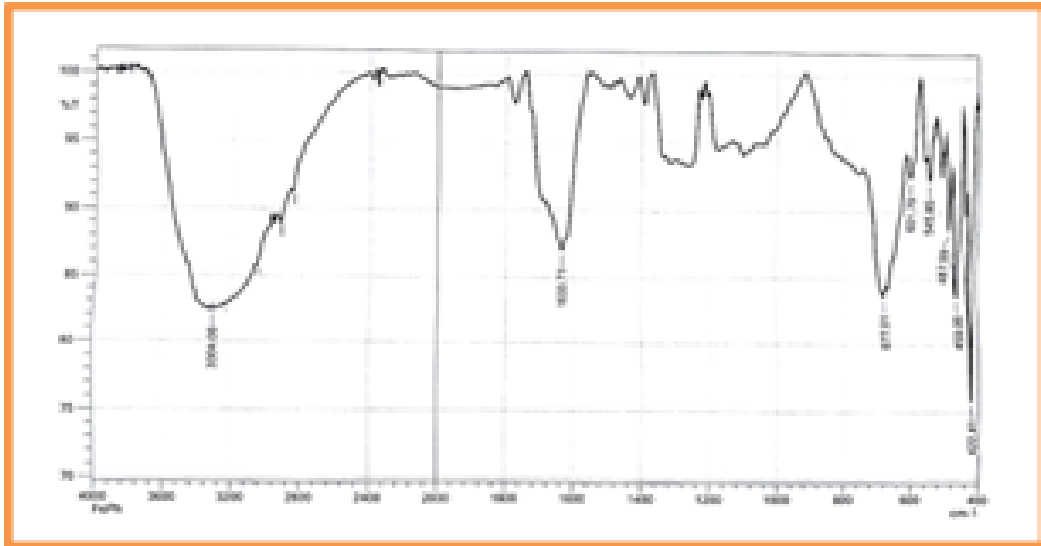
شخص الليكاند الحر L^2 الثاني بتتبع طيف الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) له ، اذ ظهرت الاصرة $U(-NH_2)$ عند التردد (3381) سم⁻¹ [79] و للاصرة الامايدية $U(-NH)$ عند (3223) سم⁻¹ والتردد للاصرة $(-CH)$ الاروماتية عند (3145) سم⁻¹ ، و $(-CH_2)$ الاليفاتية عند (2957) سم⁻¹ و $(-CH)$ الاليفاتية عند (2848) سم⁻¹ ، كما ظهرت حزمة واضحة وقوية عند العدد الموجي. $1(1658)$ سم⁻¹ تعود لمط اصرة الكربونيل $(C=O)$ [80] و التي ظهرت بتردد اقل بسبب تكون الاصرة الامايدية.



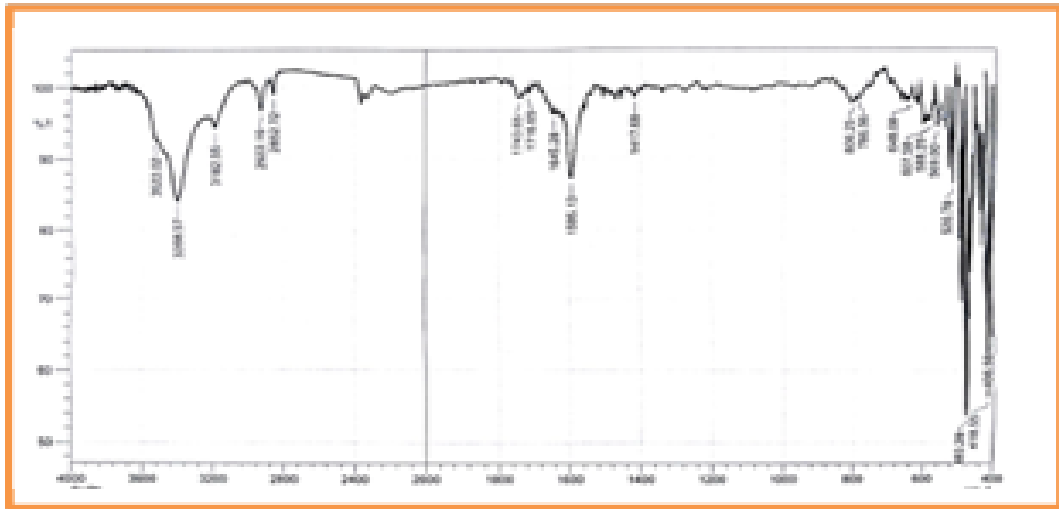
الشكل (3-6): طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني L^2

D- أطيف الأشعة تحت الحمراء لمعدّات الليكاند الثاني L^2

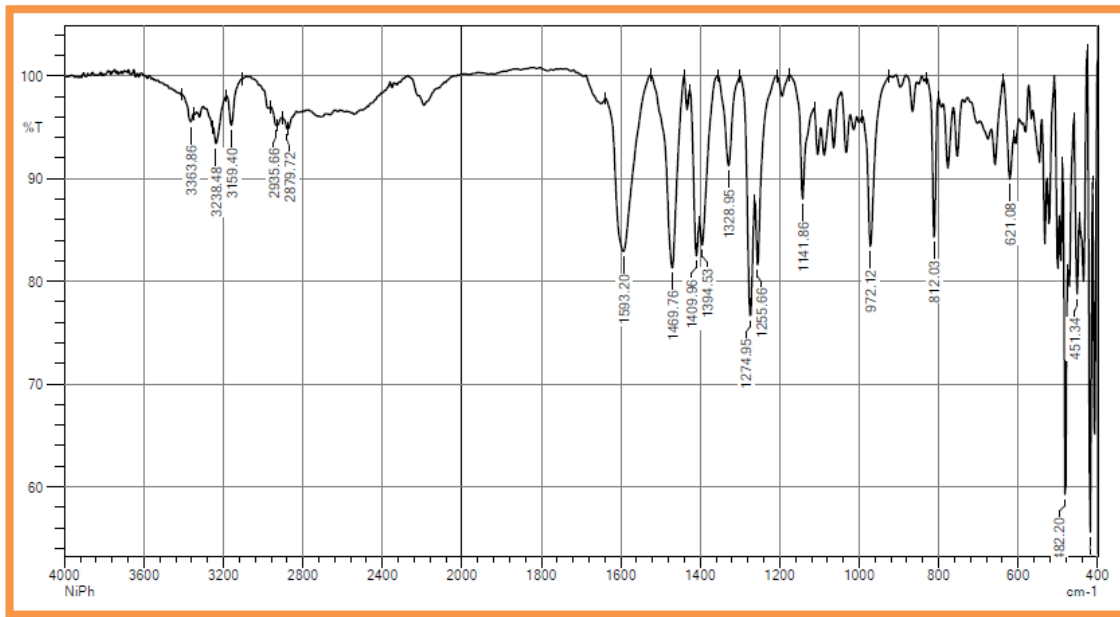
من خلال مقارنة طيف الليكاند الحر مع أطيف معدّاته تبين اختفاء و اختلاف ترددات بعض الحزم مع ظهور حزم جديدة اخرى دلالة على حصول التناسق بينه وبين الفلزات الانتقالية قيد الدراسة . فقد اظهرت الأشعة تحت الحمراء للمعدّات المحضرة FeL^2 ، CoL^2 ، NiL^2 ، CuL^2 (7-3) و(8-3) و(9-3) و (5-3) على التوالي حزم الامتصاص العائدة لمجموعة (N-H) بترددات مختلفة عند المدى (3499-3419) $سم^{-1}$ ويعود ذلك بسبب تناسق ذرة النيتروجين الامايدية مع الايون الفلزي . كما اظهر الطيف حزم عند مدى للتردد (465-451) $سم^{-1}$ والعائد لمط الاصرة (M-N)، وتظهر هذه الترددات في منطقة طبع الأصابع من أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدة ولا نلاحظ هذه الترددات في طيف الليكاند الحر. [81,82]



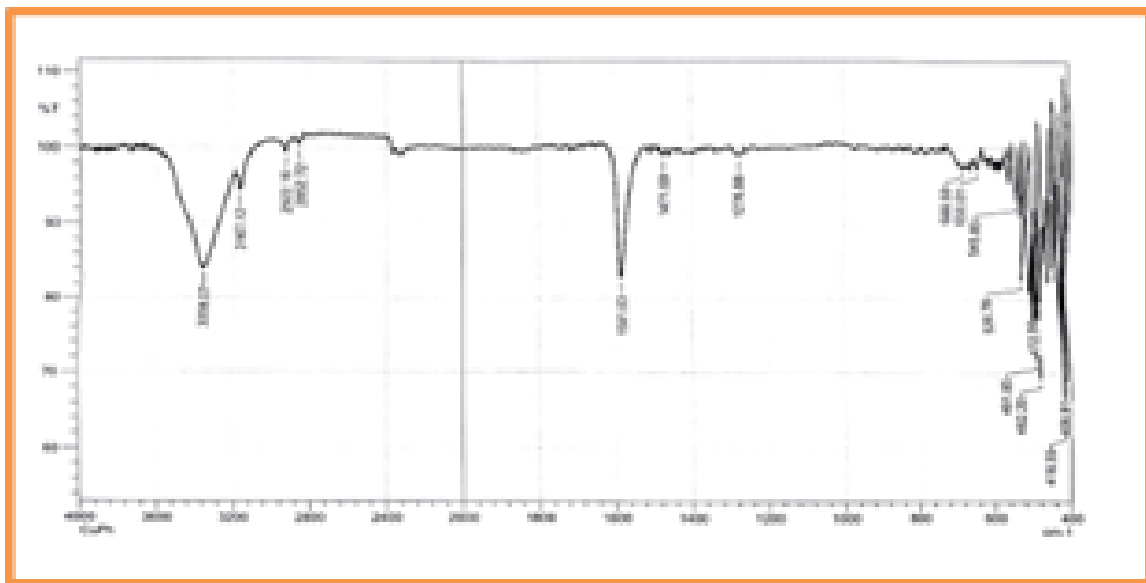
الشكل (7-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدّد الحديد FeL_2



الشكل (8-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت CoL_2



الشكل (9-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل NiL_2



الشكل (10-3): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس CuL_2

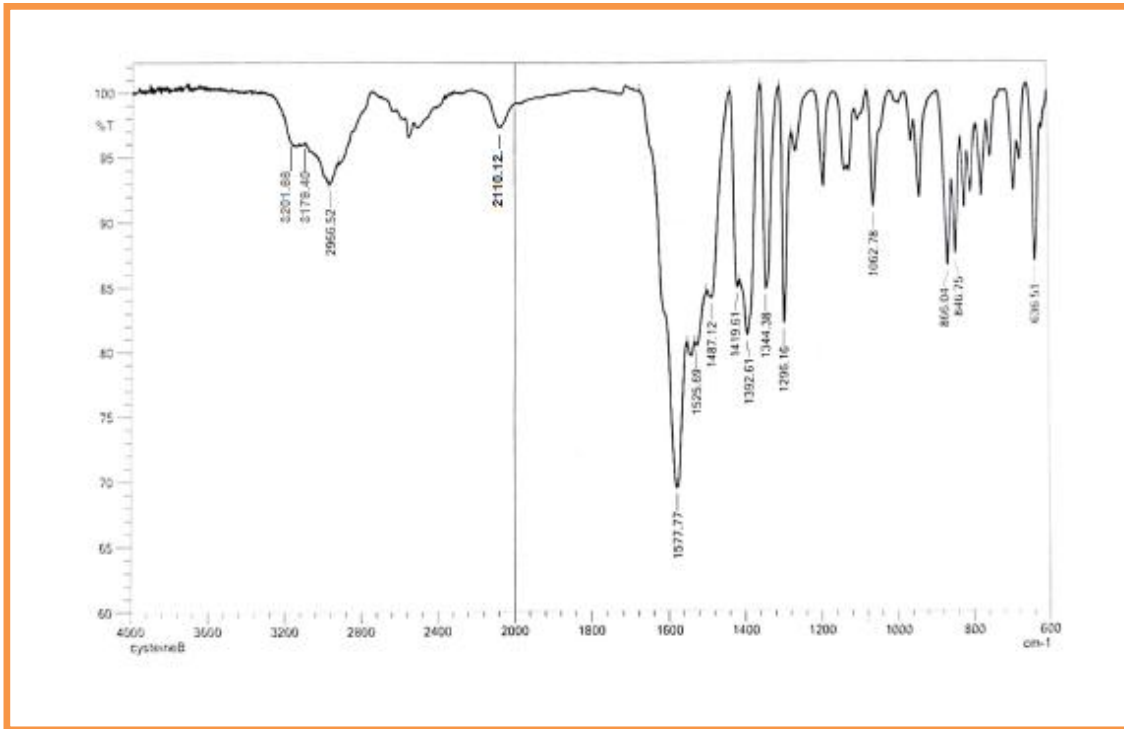
Comp.	$\nu(-NH_2)$	$\nu(N-H)$	$\nu(C-H)$ aromatic	$\nu(CH_2)$ aliphatic	$\nu(C-H)$ aliphatic	$\nu(C=O)$	$\nu(M-N)$
$C_{24}H_{36}N_6O_2$	3381	3223	3145	2957	2848	1658
$[C_{24}H_{36}N_6O_2Cl_2Fe]$	3304	3240	3060	2960	2840	1633	422-459
$[C_{24}H_{36}N_6O_2Cl_2Co]$	3389	3182	3000	2922	2852	1595	406-480

[C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₂ NiCl ₂]	3363	3238	3159	2935	2879	1593	451-482
[C ₂₄ H ₃₆ N ₆ O ₂ CuCl ₂]	3358	3167	mix	2922	2852	1581	418-482

الجدول (3-3): يبين ترددات الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثاني ومعقداته

E- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثالث H₂L³

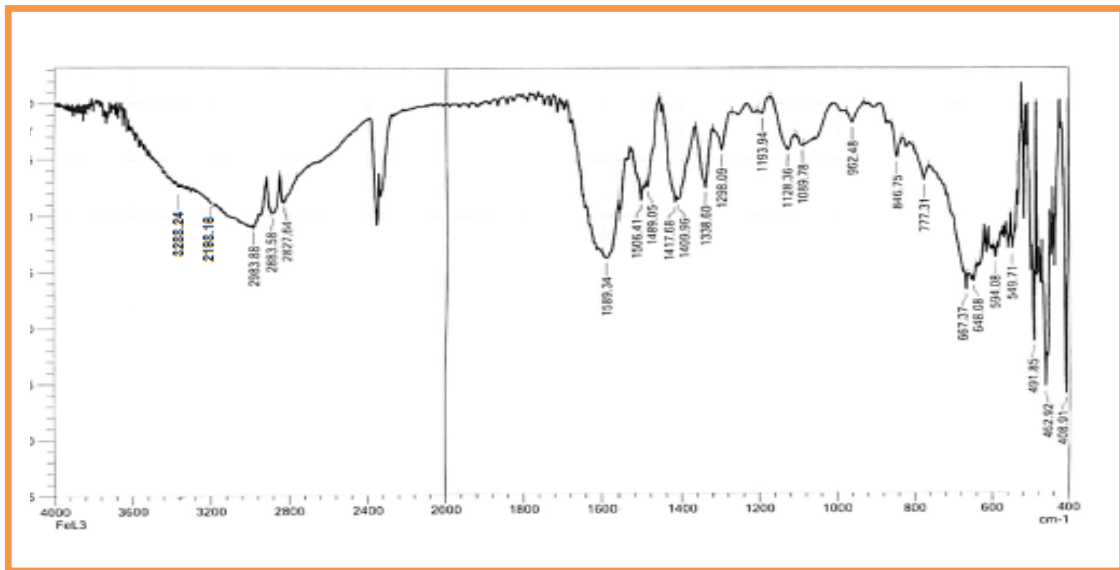
شخص الليكاند الحر H₂L₃ الثالث بتتبع طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) له ، اذ ظهرت الاصرة (-NH₂) U. عند التردد (3201) سم⁻¹ وللاصرة الامايدية U(-NH) عند (3179) سم⁻¹ ، و (-CH₂) الاليفاتية عند (2966) سم⁻¹ [83]، كما ظهرت حزمة واضحة وقوية عند العدد الموجي (1577) سم⁻¹ تعود لمط اصرة الكربونيل (C=O) و التي ظهرت بتردد أقل بسبب تكون الأصرة الأمايدية. وأخيرا تردد الاصرة (-SH) عند (2116) سم⁻¹. [84]. كما هو موضح في الجدول (4-3) ادناه.



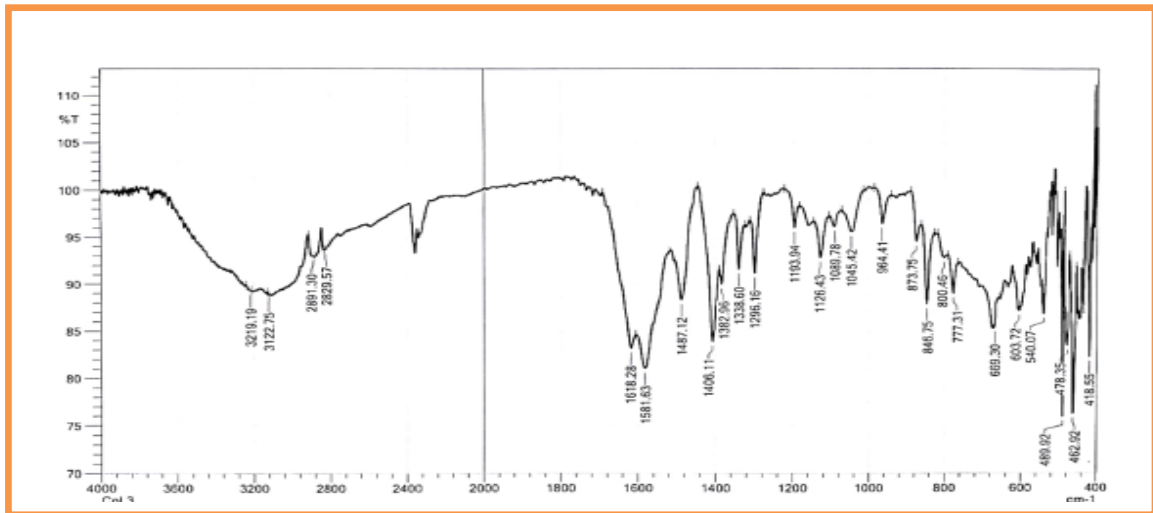
الشكل (11-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الثالث H₂L³

F- أطيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند الثالث

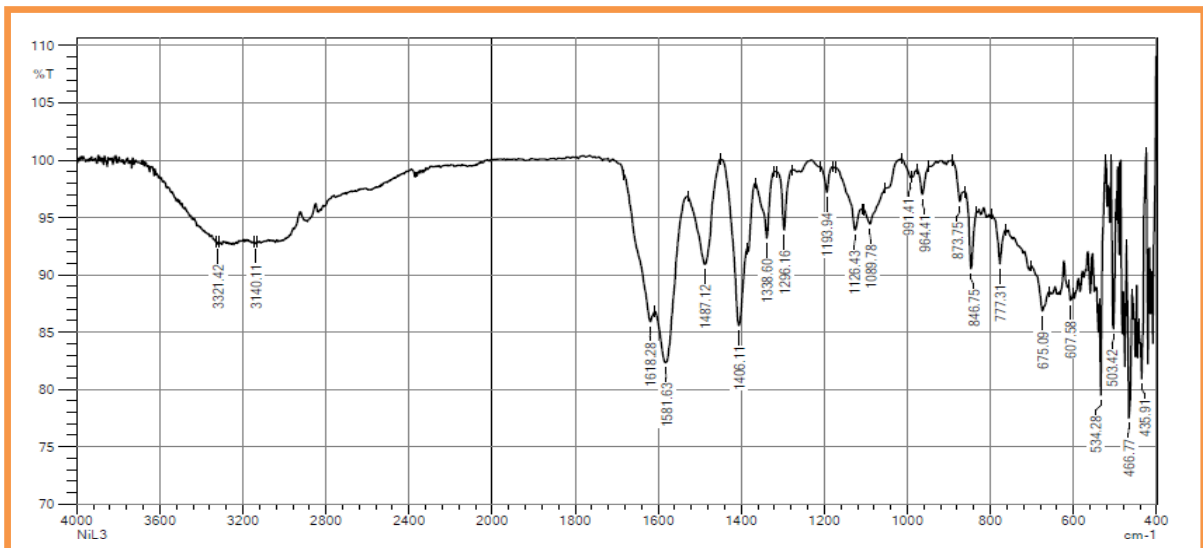
عن طريق مقارنة طيف الليكاند الحر مع أطيف معقداته تبين اختفاء و اختلاف ترددات بعض الحزم مع ظهور حزم جديدة أخرى دلالة على حصول التناسق بينه وبين الفلزات الانتقالية قيد الدراسة. فقد اظهرت الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة FeL^3 ، CoL^3 ، NiL^3 ، CuL^3 (12-3) و(13-3) و(14-3) و(15-3) على التوالي حزم الامتصاص العائدة لمجموعة (-NH) بترددات مختلفة عند المدى (3128-3226) سم⁻¹ ويعود ذلك بسبب تناسق ذرة النيتروجين الامايدية مع الايونات الفلزية ، وكذلك عند المدى (3219-3328) سم⁻¹ تعود لمط الاصرة (-NH₂). اما بالنسبة لمط الاصرة (-C=O) فقد ظهر عند مدى الترددات (1618-1581) سم⁻¹، واختفاء الاصرة (-SH) نتيجة لحدوث التناسق ، كما اظهر الطيف حزم عند مدى للتردد (-491) (408) سم⁻¹ و (500-594) سم⁻¹ والعائدة لتردد الأصرة (M-N) و (M-S) على التوالي [85,86] ، وتظهر هذه الترددات في منطقة طبع الأصابع من أطيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدة ولا نلاحظ هذه الترددات في طيف الليكاند الحر. كما هو مبين في الجدول (4-3).



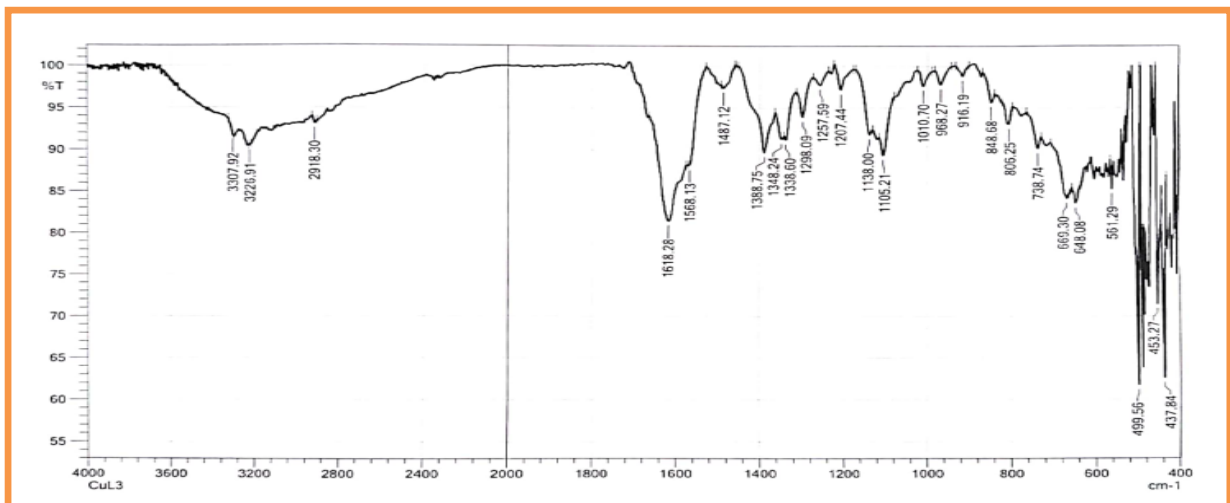
الشكل (12-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد FeL^3



الشكل (3-13): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت CoL^3



الشكل (3-14): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل NiL^3



الشكل (3-15): طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس CuL^3

الجدول (4-3): يبين ترددات الاشعة تحت الحمراء لليكاند الثالث ومعقداته

Comp.	$\nu(-NH_2)$	$\nu(N-H)$	$\nu(CH_2)$ aliphatic	$\nu(-SH)$	$\nu(C=O)$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-S)$
$C_{12}H_{22}N_6O_2S_2$	3201	3179	2966	2116	1577
[$C_{12}H_{20}N_6O_2S_2Fe$]	3288	3198	2943	1589	491-408	594-589
[$C_{12}H_{20}N_6O_2S_2Co$]	3219	3122	2891	1581	489-418	540
[$C_{12}H_{20}N_6O_2S_2Ni$]	3321	3140	2901	1581	466-435	534-503
[$C_{12}H_{20}N_6O_2S_2Cu$]	3307	3226	2918	1618	453-437	561-500

(2-2-3) اطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية

ان معظم معقدات العناصر الانتقالية ملونة لانها تحتوي على مجاميع وظيفية تمتص الضوء المرئي اوفوق البنفسجي والتي تدعى بحاملات الالوان (chromophore) لذا فهي تظهر امتصاصات عند اطوال موجية معينة في المنطقة المرئية من الطيف [87]، كما وتوجد امتصاصات اخرى في المنطقة تحت الحمراء القريبة وفوق البنفسجية البعيدة المجاورة لها. ويعود سبب الاهتمام بكيمياء معقدات العناصر الانتقالية والتركيز عليها الى التطور في النظريات الناجحة في تفسير هذه الخواص التي ترتبط بالمركبات الفلزية الحاوية على اوربينالات d الممتلئة جزئيا ، اذ يمكن تفسير الوان المعقدات وخواصها المغناطيسية استنادا الى هذه النظريات ، ويمكن تقسيم الاطياف الالكترونية للمعقدات الى:

1- طيف الليكاند : Ligand spectrum

اطياف ترتبط اساسا بالليكاند وغالبا ما تسلك الجزيئات العضوية كليكاندات في معقدات الفلزات الانتقالية وبخاصة عندما تحتوي تلك الجزيئات على انظمة الكترولونات باي . وتمتلك هذه الجزيئات حزم امتصاص متميزة تظهر عادة في المنطقة فوق البنفسجية ، فهي تاخذ عموما شكل حزم قوية لانها تمتلك انتقالات مسموحة من نوع $(\pi \rightarrow \pi^*)$ وانتقالات غير مسموحة من نوع $(n \rightarrow \pi^*)$.

[88]

2- اطياف انتقال الشحنة : Charge – transfer Spectra

تتضمن انتقالات الكترونية بين الفلز والليكاند لتقارب محيط ذرة الفلز والليكاند والتاصر بينهما ، وهناك احتمال قوي لحدوث انتقالات جديدة تشمل انتقال الكترون من الليكاند الى الفلز (اختزال الفلز) او انتقال الكترون من الفلز الى الليكاند (تاكسد الفلز) . او بمعنى اخر انتقال الكثافة الالكترونية من اوربیتال مركز بدرجة رئيسة على جزيئة الليكاند الى اوربیتال مركز بدرجة رئيسة على الايون الفلزي وبالعكس ($M \leftarrow L$ او $L \leftarrow M$) .

3- اطياف (d-d) : d-d Spectra

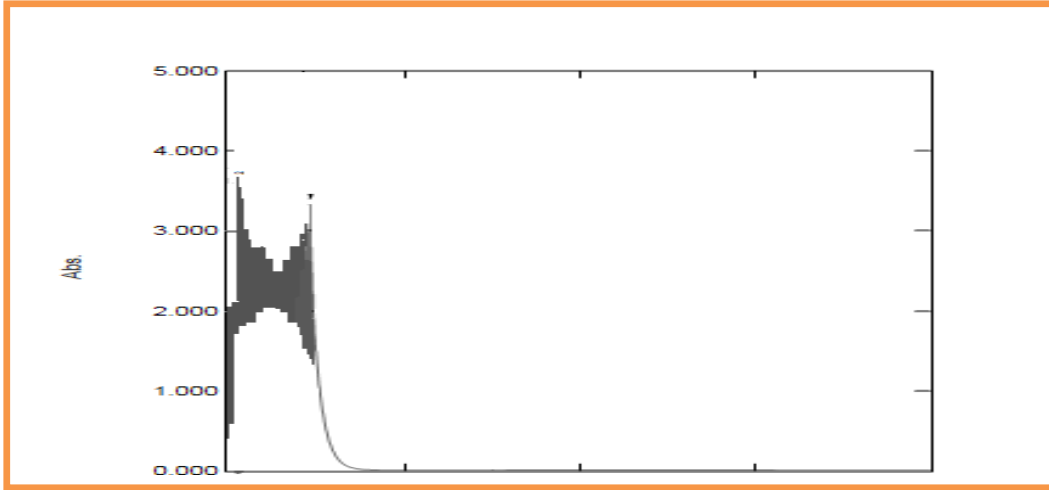
هي اطياف ترتبط اساسا بالفلز الذي يتاثر بوجود الليكاند وتنتج عن اثاره الكترون بين اثنين من مستويات الطاقة يتمثل كلاهما باوربيتالات d للفلز ، اذ ان اطياف انتقال الشحنة والانتقال في الليكاند الحر يعطيان حزما قوية . ونجد العكس صحيحا في اطياف d-d ، فالانتقالات الالكترونية بين اوربيتالات d لطبقة الكم نفسها غير مسموح بها بحسب قاعدة لابورت (Laporte Rule) ولهذا تكون حزم الانتقال في حالة حدوثها ضعيفة جدا وتقع هذه الحزم لمعقدات الفلزات الانتقالية في المنطقة المرئية . [89]

4- اطياف الايون المرتبط بالايون المعقد : Counter – ion Spectra

اطياف ترتبط بالايون المرتبط بالايون المعقد ، ويمكن ان توجد اطياف الامتصاص من هذا النوع في العديد من اطياف المعقدات ، فالكثير من الايونات المرتبطة بالايون المعقد حزم امتصاص يمكن ان يحدث وجودها تداخلا من الافضل التخلص منه بتغيير الايون المرتبط وتعيين طيف الايون المرتبط . في دراستنا هذه قيست الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة باستخدام مذيبة الايثانول وقد اعطت المعقدات المحضرة اطياف (d-d) فضلا عن اطياف انتقال الشحنة وكما هو مبين في ادناه :

أ- طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند H_2L^1

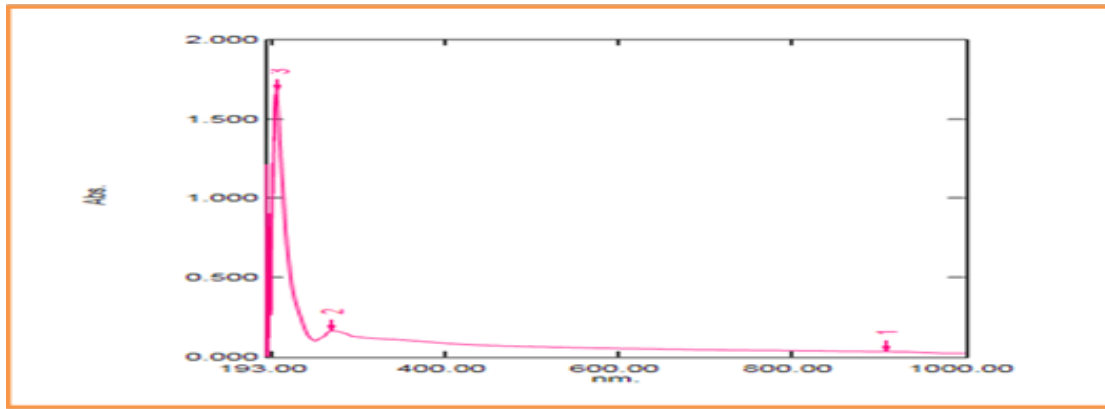
بين طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند الحر H_2L^1 ، شكل (3 - 16) قمتان عند ($\lambda=209$) نانومتر ، (47847) سم⁻¹ ، وعند ($\lambda=290$) نانومتر ، (34483) سم⁻¹ تعودان الى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ على التوالي [90].



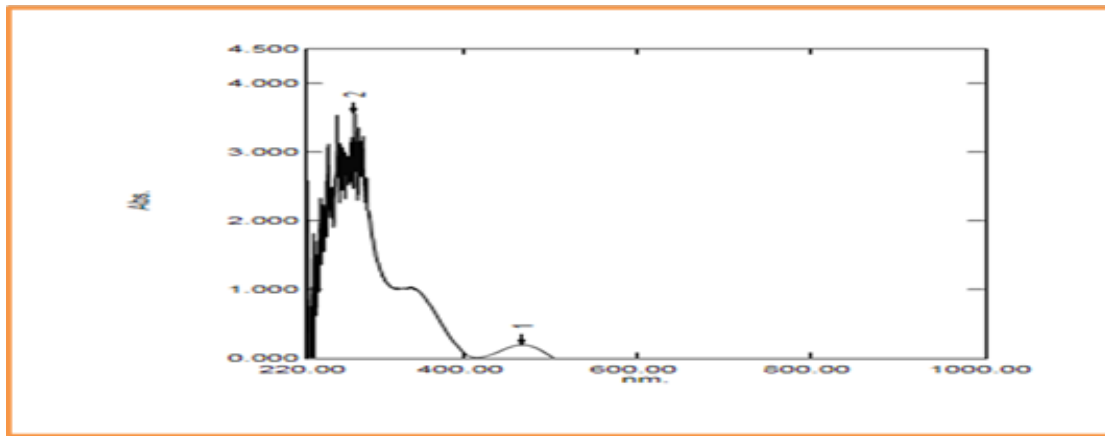
الشكل (3 - 16) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند H_2L^1

ب - اطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدّات الليكاند H_2L^1

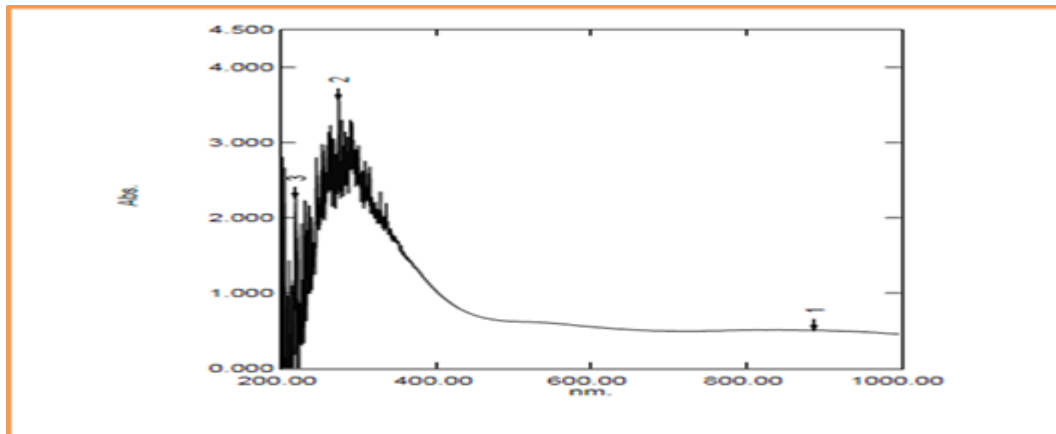
اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعدّد $[FeL^1]$ شكل (3-17) قمّي امتصاص عند $(\lambda = 204.5)$ نانومتر و (269.5) نانومتر تعودان الى انتقالات الشحنة ، فيما اظهر طيف المنطقة المرئية قمة عند $(\lambda = 908)$ نانومتر ، (11013.2) سم⁻¹ ، تعود الى انتقالات (d-d) من نوع $({}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g})$ وتوافق هذه الحزمة الشكل الثماني السطوح لمعدّات الحديد حسب مخطط اوركل الاول . [91] بينما اظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعدّد CoL^1 شكل (3-18) قمة عند $(\lambda = 275.5)$ نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة. اما المنطقة المرئية فقد بينت قمة واحدة عند $(\lambda = 469)$ نانومتر ، (21321.7) سم⁻¹، تعود الى انتقالات (d-d) من نوع $({}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g})$ وتوافق هذه الحزمة شكل ثماني السطوح . واطهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعدّد NiL^1 شكل (3-19) قمّي امتصاص عند $(\lambda = 219.5)$ نانومتر و عند $(\lambda = 275)$ نانومتر تمثلان المجال الليكاندي وانتقال الشحنة ، وبينت المنطقة المرئية قمة عند $(\lambda = 887.5)$ نانومتر ، (11267.6) سم⁻¹ تعود للانتقالات من نوع $({}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g})$. [92] اما طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعدّد CuL^1 شكل (3-20) فقد اظهر قمة عند $(\lambda = 229.5)$ نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . وبينت المنطقة المرئية قمة واحدة عند $(\lambda = 666.5)$ نانومتر ، (15003.6) سم⁻¹ تعود للانتقالات من نوع $({}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g})$ والتي توافق شكل الثمانية السطوح لمعدّات النحاس. [93]



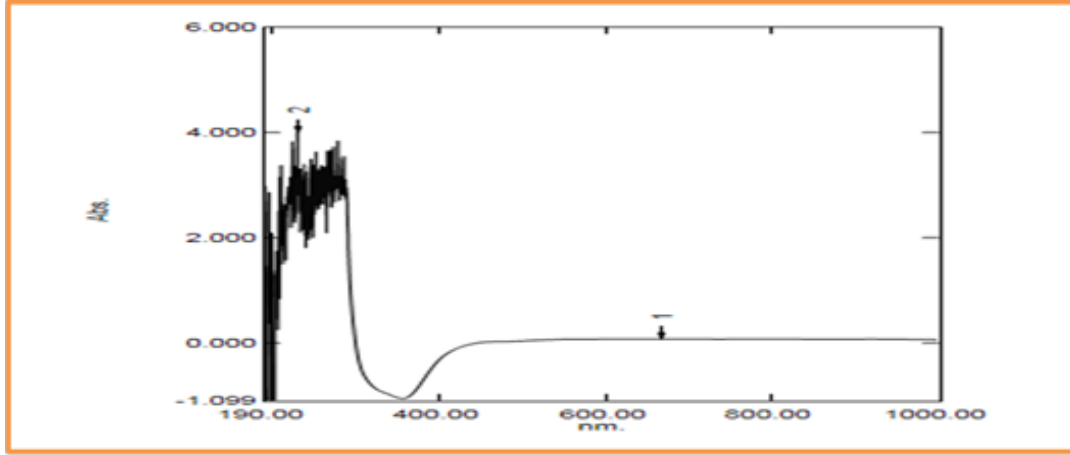
الشكل (3 - 17) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد FeL^1



الشكل (3 - 18) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد CoL^1



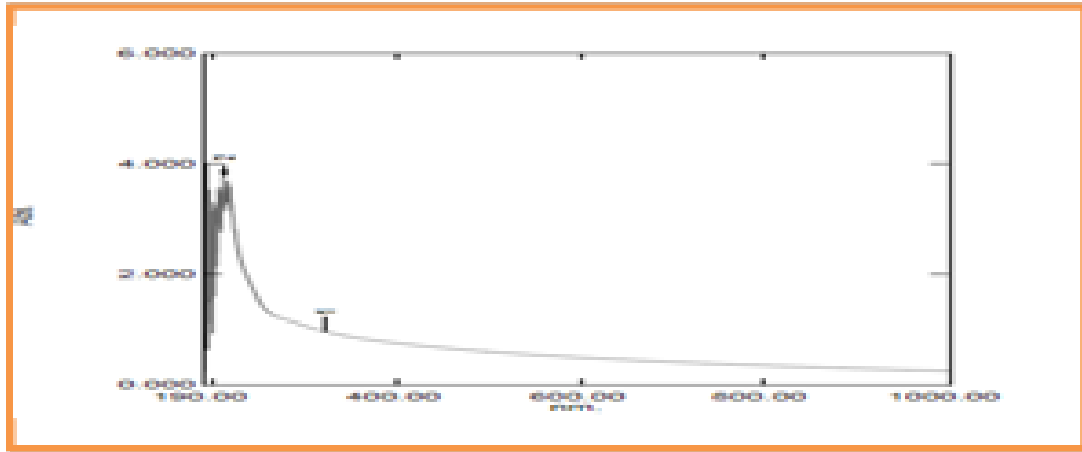
الشكل (3 - 19) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد NiL^1



الشكل (3 - 20) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية للمعقد CuL^1

(ج) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند L^2

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند الحر L^2 ، شكل (3-21) قمة عند (210) نانومتر ، $\lambda = 47619.0$ سم⁻¹ ، واخرى عند (324) نانومتر ، $\lambda = 30864.2$ سم⁻¹ تعودان الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ على التوالي. [94]

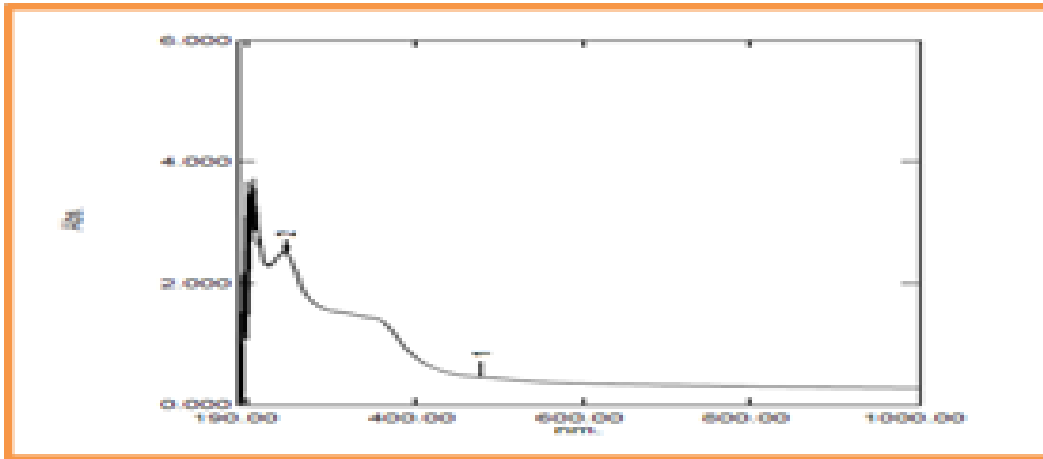


الشكل (3 - 21) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند L^2

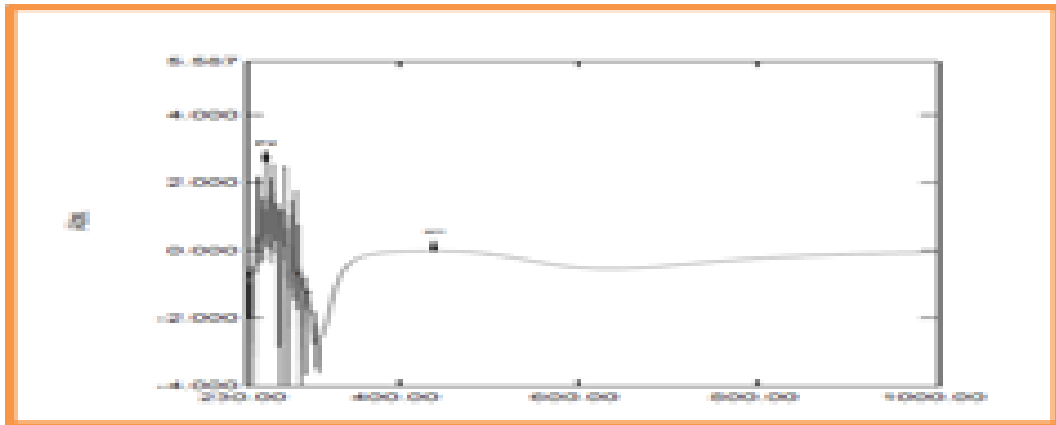
(د) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات L^2

اظهر طيف المعقد $[FeL^2]$ شكل (3-22) قمة عند (247) نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . كما اظهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة مميزة عند (480) نانومتر ، $\lambda = 20833.3$ سم⁻¹ ، تعود الى انتقالات (d-d) من نوع ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ والتي تعود

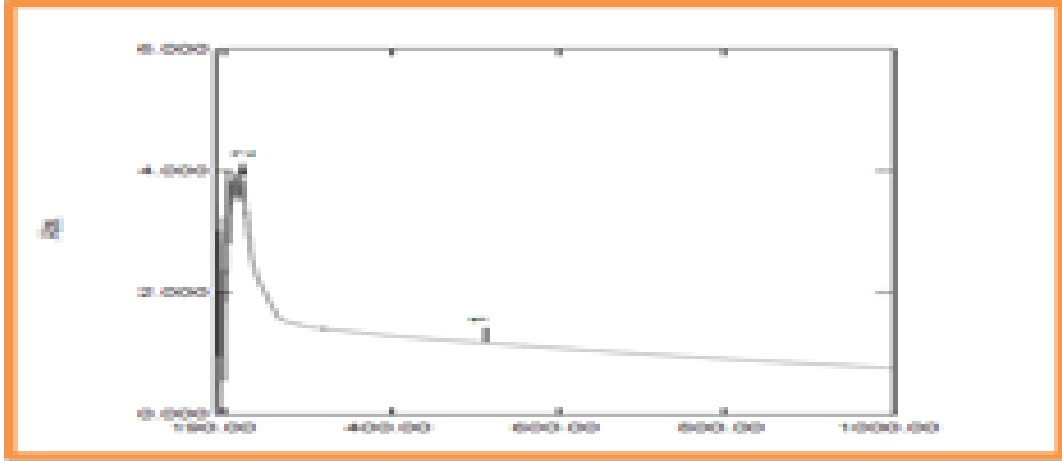
للمعقدات ثمانية السطوح حسب مخطط اوركل. اما طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت [CoL²] فقد بين قمة عريضة عند (λ= 252) نانومتر تمثل المجال الليكائدي وانتقال الشحنة ، اما المنطقة المرئية فقد بينت قمة عند (λ = 439) نانومتر ، (22779.0) سم⁻¹ ، تعود الى انتقالات (d-d) من نوع (4T_{1gF} → 4A_{2gF}) (4T_{1gF} → 4T_{1gP}) على التوالي. والتي توافق معقدات الثمانية السطوح.[95] واطهر طيف المعقد [NiL²] شكل (3-24) قمة عند (λ=220) نانومتر تعود الى المجال الليكائدي وانتقال الشحنة واطهر طيف المنطقة المرئية قمة واحدة عند (λ=491) نانومتر ، (20366.6) سم⁻¹ تعود الى انتقالات (d-d) من نوع (3T_{2g} → 3A_{2g}) حسب مخطط اوركل، اما طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس CuL² شكل (3-25) فقد اظهر قمة عند (λ= 301) نانومتر تعود الى المجال الليكائدي وانتقال الشحنة . فيما اظهرت المنطقة المرئية قمة عند (λ=879) نانومتر ، (11376.6) سم⁻¹ تعود لانتقالات (d-d) من نوع (2B_{1g} → 2B_{2g}) والتي توافق المعقدات الثمانية السطوح. [96]



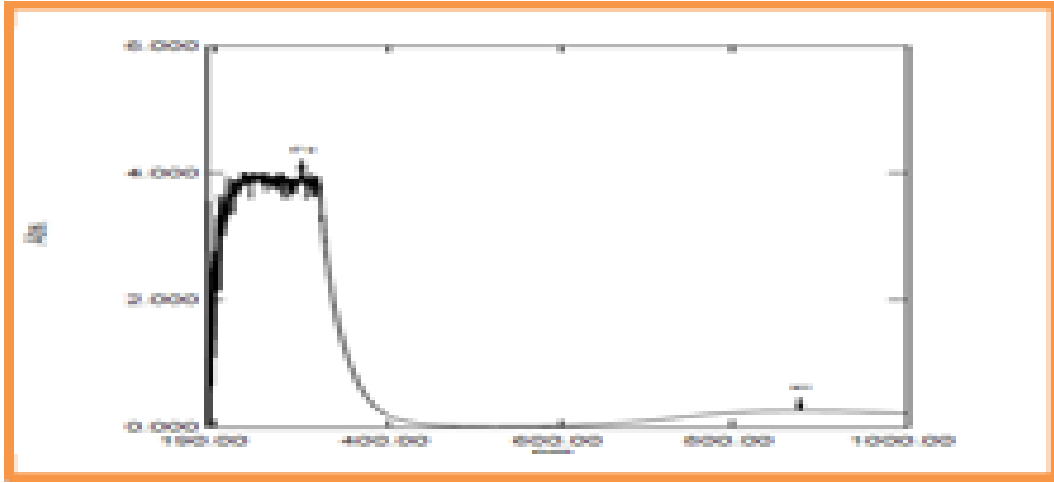
الشكل (3 – 22) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الحديد FeL²



الشكل (3 – 23) : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت CoL²



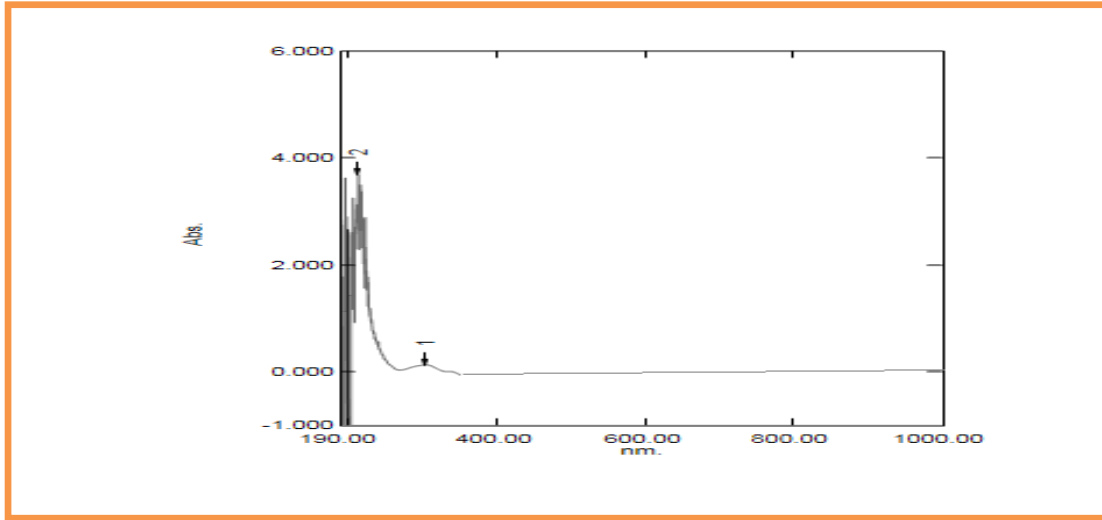
الشكل (3 - 24) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل NiL^2



الشكل (3 - 25) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النحاس CuL^2

(هـ) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند H_2L^3

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند الحر H_2L^3 شكل (3-26) قمة عند $(\lambda = 213)$ نانومتر ، (46948.4) سم⁻¹، واخرى عند $(\lambda = 304)$ نانومتر ، (32894.7) سم⁻¹ تعود الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ على التوالي. [97] كما في الشكل ادناه :

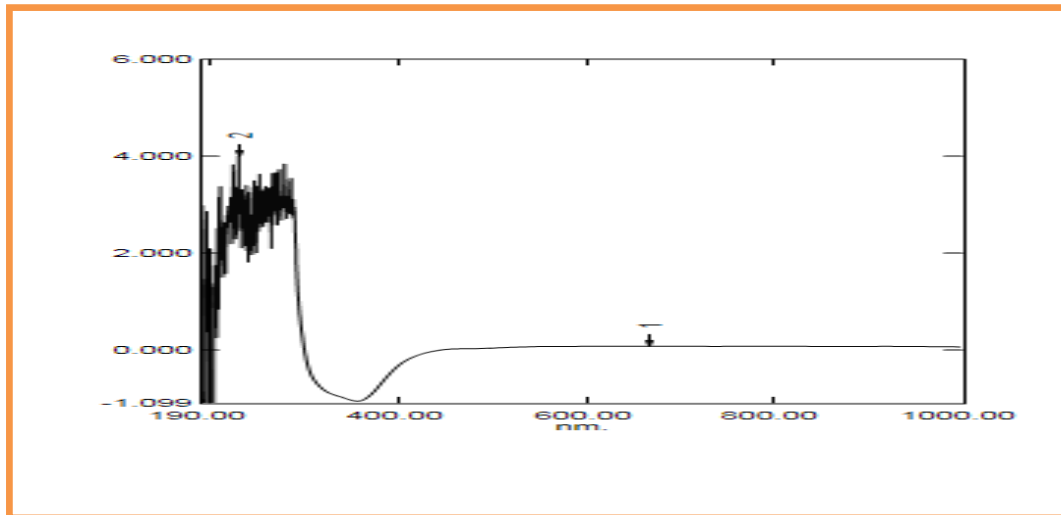


الشكل (3 - 26) : طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند H_2L^3

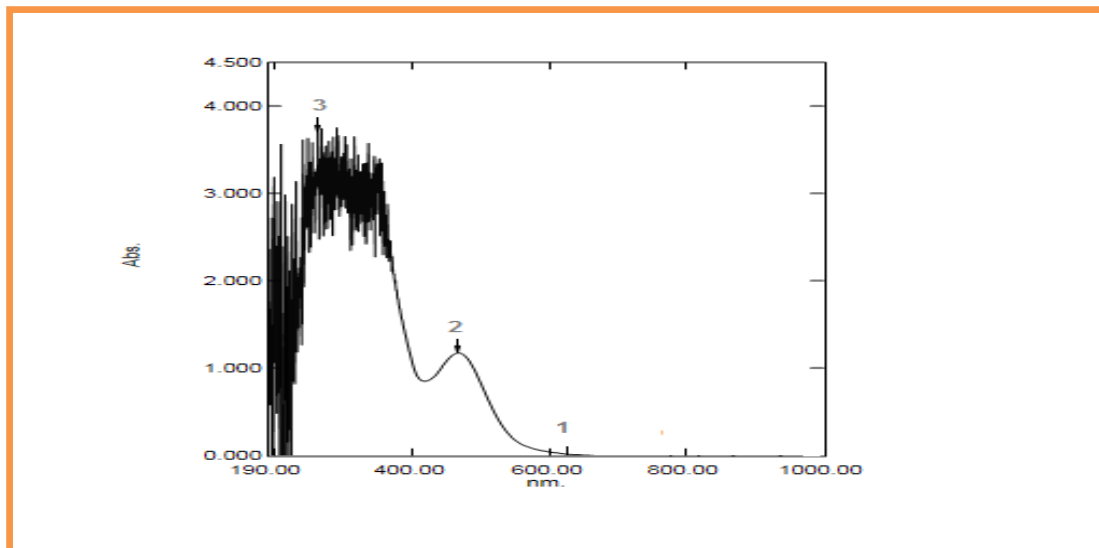
(و) طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقدات H_2L^3

اظهر طيف المعقد FeL^3 شكل (3-27) قمة عند $(\lambda = 229.5)$ نانومتر تعود الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة. واظهر طيف المنطقة المرئية قمة عند $(\lambda = 666.5)$ نانومتر، (15000.4) سم⁻¹، - تعود الى انتقالات (d-d) من نوع $E_2 g \rightarrow {}^5T_2 g$ والتي يتوافق مع المعقدات ثمانية السطوح [98] حسب مخطط اوركل. واظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد CoL^3 شكل (3-28) قمة في $(\lambda = 262.5)$ نانومتر تمثل المجال الليكاندي وانتقال الشحنة . اما المنطقة المرئية فقد بينت قمتين الاولى عند $(\lambda = 467.5)$ نانومتر، (21390.4) سم⁻¹ والثانية عند $(\lambda = 610)$ نانومتر ، (16393.4) سم⁻¹، تعودان للانتقالات (d-d) من نوع

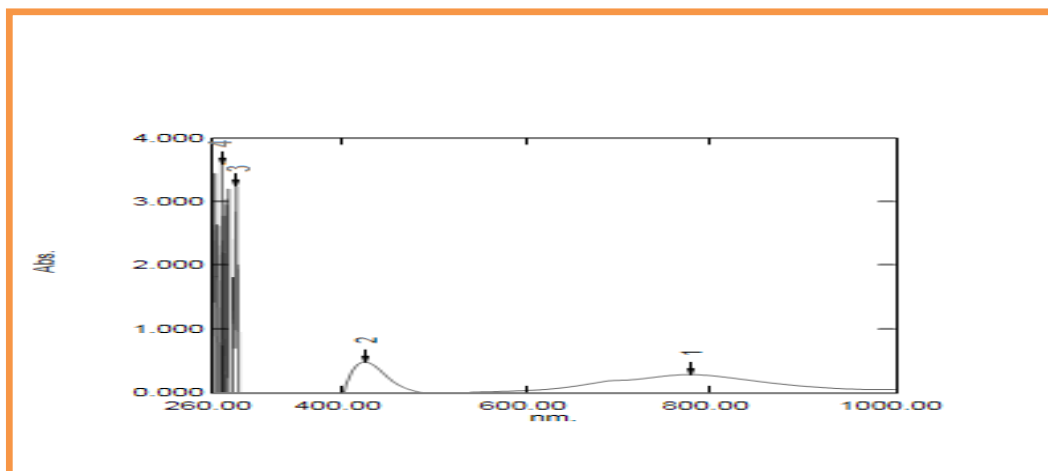
${}^3T_1 g \rightarrow {}^3T_2 g^F$ و ${}^3T_1 g \rightarrow {}^3T_2 g^P$ على التوالي . والذي يتوافق مع المعقدات ثمانية السطوح حسب مخطط اوركل. اما طيف المعقد NiL^3 شكل (3 - 29) قمتين في $(\lambda = 271)$ نانومتر و $(\lambda = 286.5)$ نانومتر تعودان الى المجال الليكاندي وانتقال الشحنة و اظهر طيف المنطقة المرئية قمتين عند $(\lambda = 426)$ نانومتر ، (23474.2) سم⁻¹ و $(\lambda = 778)$ نانومتر و (12853.5) سم⁻¹ تعودان الى انتقالات (d-d) من نوع ${}^3A_2 g \rightarrow {}^3T_2 g$ و ${}^3A_2 g \rightarrow {}^3T_1 g$ الذي يقابل شكل ثماني السطوح حول فلز النيكل حسب مخطط اوركل. اما بالنسبة لمعقد النحاس فقد ظهرت قمتين عند $(\lambda = 301)$ نانومتر تمثل انتقالات المجال الليكاندي وعند $(\lambda = 640)$ نانومتر ، (15625.0) سم⁻¹ انتقالات (d-d) من نوع ${}^2T_2 g \rightarrow {}^2E_2 g$ الذي يقابل شكل ثماني السطوح لمعقدات النحاس. [99]



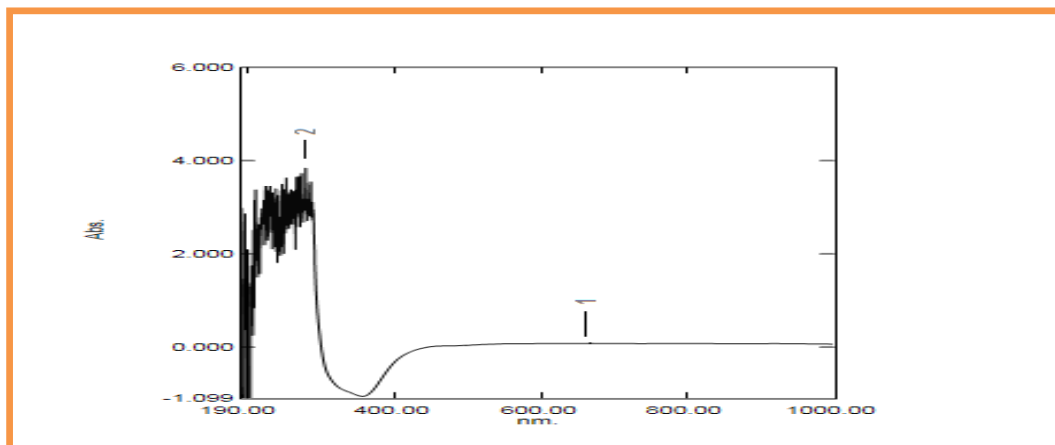
الشكل (3- 27) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الحديد FeL^3



الشكل (3- 28) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت CoL^3



الشكل (3- 29) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد النيكل NiL^3



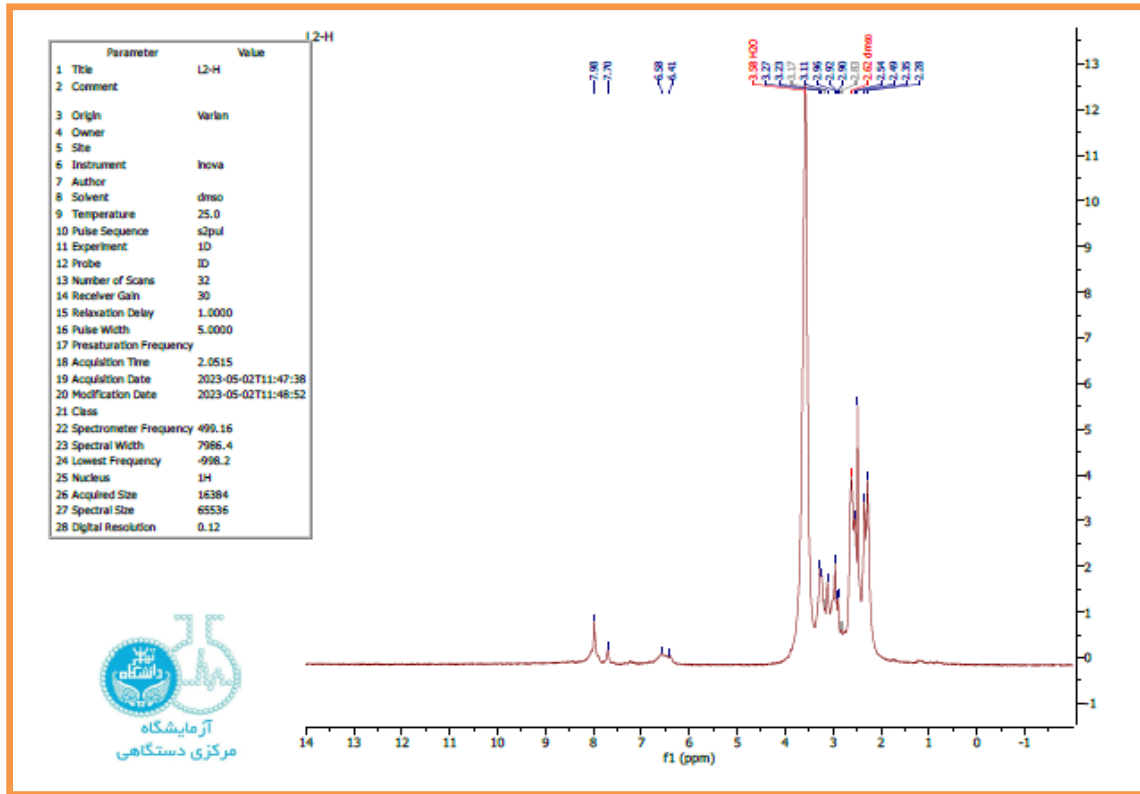
الشكل (3 - 30) : طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدن CuL^3

جدول (5-3) : نتائج قياسات الأطياف الإلكترونية و الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المعنية بالدراسة

complex	λ (nm)	ν (cm^{-1})	Assignment	Proposed Structure
[FeL ¹]	204.5 269.5 908	11013.2	C.T C.T $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	octahedral
[CoL ¹]	275.5 469	21321.7	C.T $^4T_{1gF} \rightarrow ^4T_{1gP}$	octahedral
[NiL ¹]	219.5 275 887.5	11267.6	C.T C.T $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	octahedral
[CuL ¹]	229.5 666.5	15003.6	C.T $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$	octahedral
[FeL ² Cl ₂]	247 480	20833.3	C.T $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$	octahedral
[CoL ² Cl ₂]	252 439	22779.0	C.T $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	octahedral
[NiL ² Cl ₂]	220 491	20366.6	C.T $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	octahedral
[CuL ² Cl ₂]	301 879	11376.6	C.T $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$	octahedral
[FeL ³]	229.5 666.5	15000.4	C.T $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	octahedral
[CoL ³]	262.5 467.5 610	21390.4 16393.4	C.T $^4T_{1gF} \rightarrow ^4T_{1gP}$ $^4T_{1gF} \rightarrow ^4T_{2gF}$	octahedral
[NiL ³]	271 286.5 426 778	23474.2 12853.5	C.T C.T $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	octahedral
[CuL ³]	301 640	15625.0	C.T $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$	octahedral

(B) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ لليكاند L^2

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) شكل (32-3) لليكاند الحر L^2 في مذيب DMSO-d^6 ازاحة كيميائية له عند ($\delta = 2.54 \text{ ppm}$) كما ظهرت ازاحة عند ($\delta = 2.26 \text{ ppm, 2H}$) تعود الى بروتونات ذرتي النايروجين للامين الاليفاتي ، و ازاحات اخرى عند المدى ($\delta = 2.35-3.23 \text{ ppm, 16H}$) تعود لبروتونات مجاميع المثيلين المختلفة. اما الازاحة الكيميائية عند ($\delta = 6.58-6.41 \text{ ppm, 10H}$) فتعود الى بروتونات مجموعة الفينيل [103]، اما مجموعتي (NH) الامايدية فقد ظهرت في ازاحة اقل من المعتاد بسبب التوتومية ($\delta = 7.70$) وظهرت ازاحة اخرى عند ($\delta = 7.98 \text{ ppm, 4H}$) تعود لبروتونات مجاميع الامين ($-\text{NH}_2$) وقد ظهرت في ازاحة اقل من المعتاد بسبب تكون الاصرة الهيدروجينية . [102]

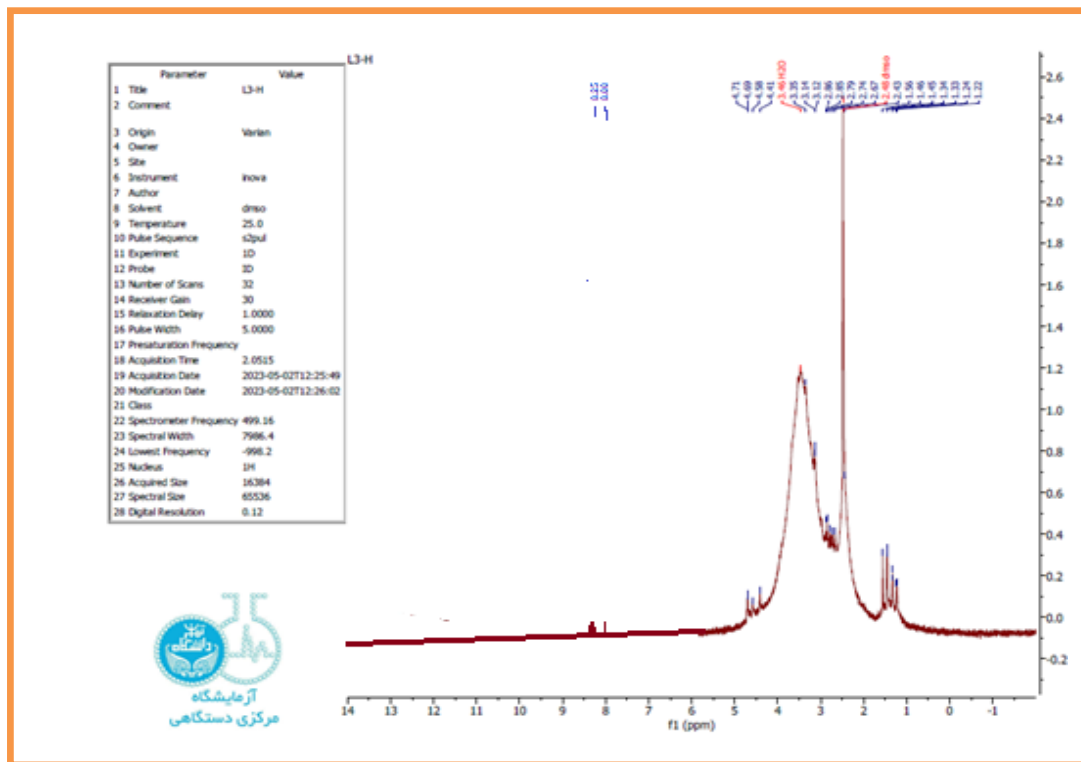


الشكل (32-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند L^2

(C) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) لليكاند H_2L^3

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) شكل (33-3) لليكاند الحر H_2L^3 في مذيب DMSO-d^6 ازاحة كيميائية له عند ($\delta = 2.54 \text{ ppm}$) كما ظهرت ازاحة عند ($\delta = 1.48 \text{ ppm, 2H}$) تعود الى ذرتي النايروجين للامين الاليفاتي ، و ازاحات اخرى عند

المدى ($\delta=2.48 - 4.48\text{ppm}$, 16H) تعود لبروتونات مجاميع المثلين المختلفة [104]، وازاحة ($\delta=8.25\text{ ppm}$, 4H) يمكن اعزائها الى مجموعتي الامين ($-\text{NH}_2$). واخرى عند ($\delta=8.00$) ($\delta=1.22\text{ ppm}$, 2H) تعود لمجموعة (NH) الامايدية، اما الازاحة الكيمائية عند ($\delta=1.22\text{ ppm}$, 2H) فتعود الى بروتوني مجموعتي ($-\text{SH}$). [105]



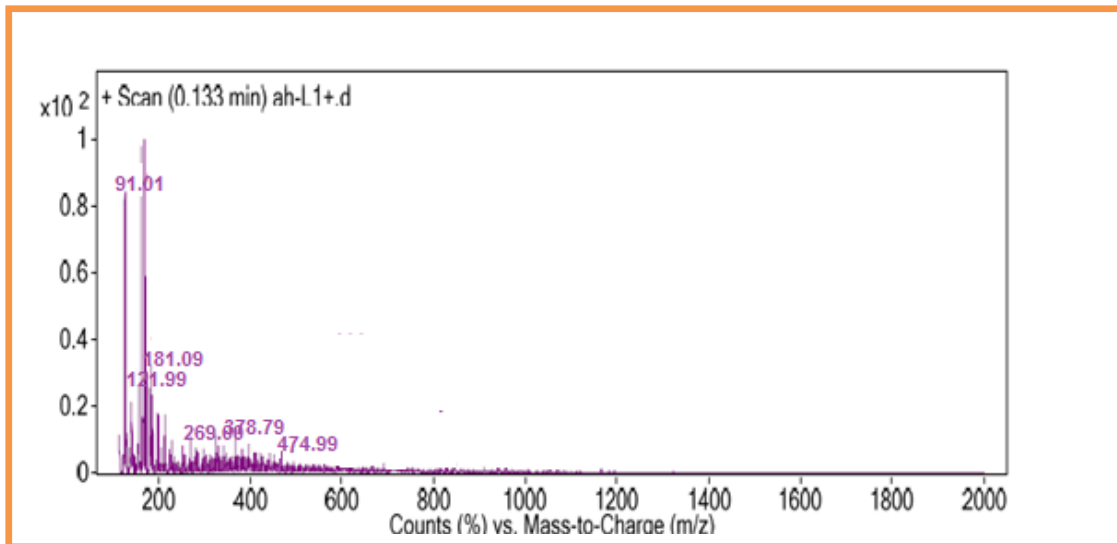
الشكل (3-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للليكاند H_2L^3

Mass Spectra of Ligands

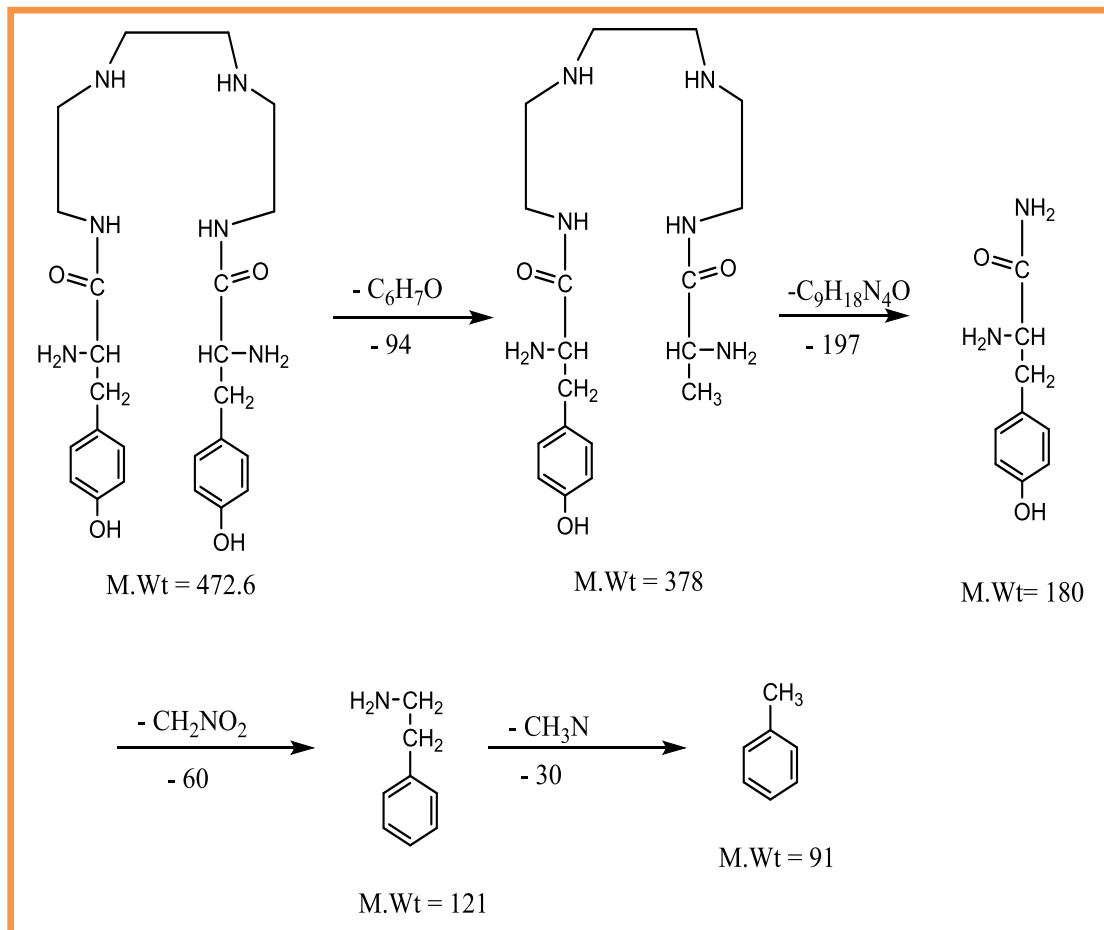
(4-2-3) طيف الكتلة للليكاندات

(أ) طيف الكتلة للليكاند H_2L^1

اظهر طيف الكتلة للليكاند الحر H_2L^1 شكل (3-34) نسبة الشحنة الى الكتلة M/Z^+ (M.wt=472.6) والذي يتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب. [106] والشكل التالي يوضح طريقة التجزئة لطيف كتلة المركب



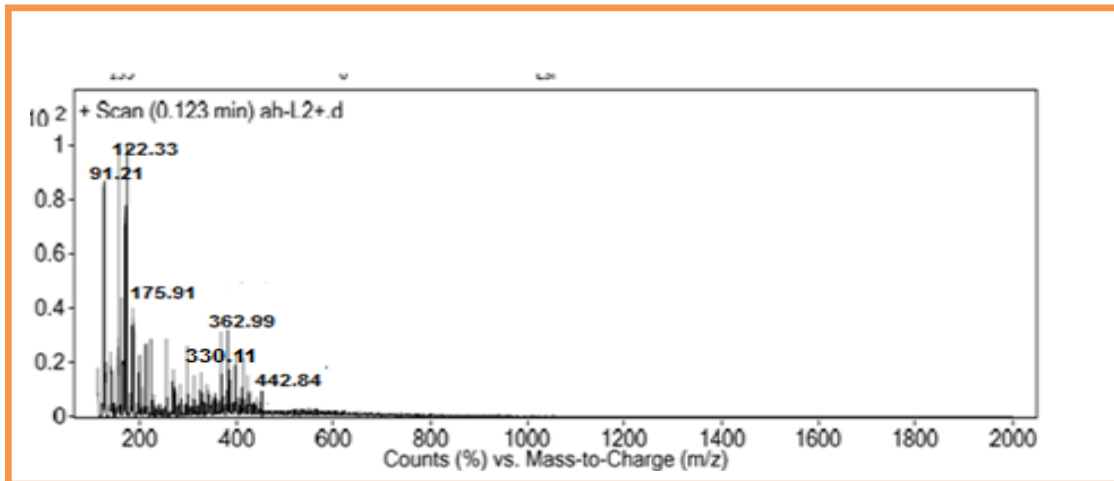
الشكل (3-34): طيف الكتلة لليكاند H_2L^1



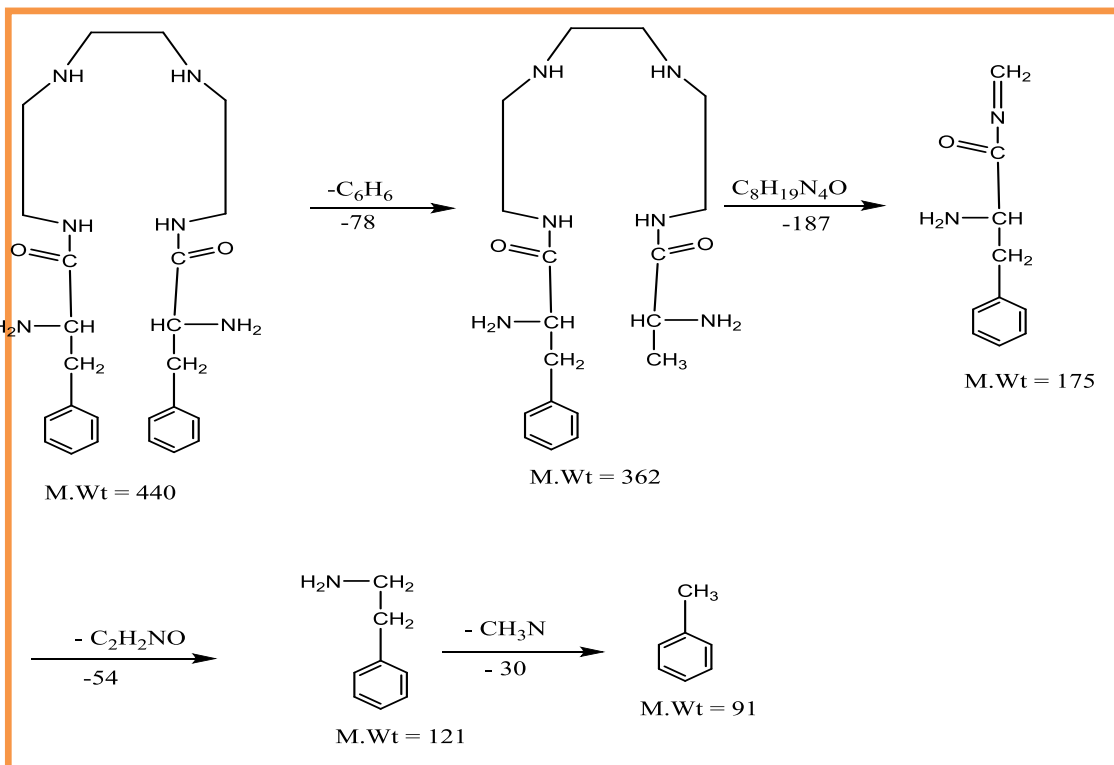
مخطط (7-3) التجزئة لطيف الكتلة لليكاند H_2L^1

(ب) طيف الكتلة لليكاند L^2

اظهر طيف الكتلة لليكاند الحر L^2 شكل (3-68) نسبة الشحنة الى الكتلة M/Z^+ الذي يتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب [106]. والشكل التالي يوضح طريقة التجزئة لطيف كتلة المركب :



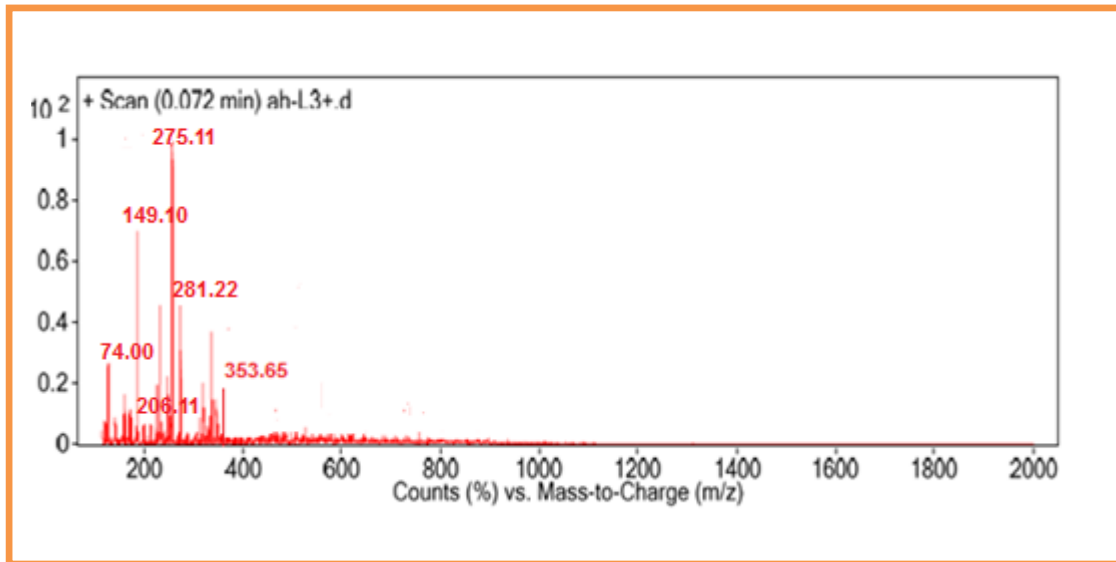
الشكل (3-35): طيف الكتلة لليكاند L^2



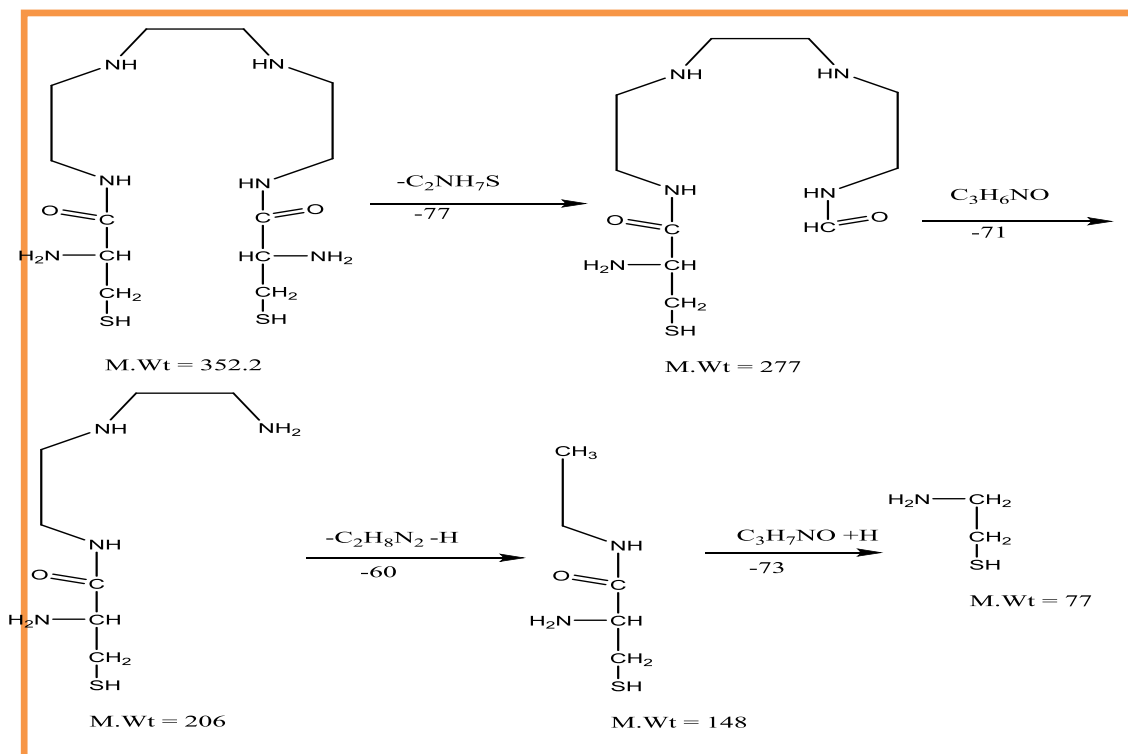
مخطط التجزئة لطيف الكتلة لليكاند L^2

(ج) طيف الكتلة لليكاند H_2L^3

اظهر طيف الكتلة لليكاند الحر H_2L^3 شكل (36-3) نسبة الشحنة الى الكتلة M/Z^+)
 والذي يتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب. [106] والشكل التالي يوضح طريقة
 التجزئة لطيف كتلة المركب :



الشكل(36-3): طيف الكتلة لليكاند H_2L^3



مخطط التجزئة لطيف الكتلة لليكاند H_2L^3

(3-3) التحليل الكمي الدقيق للعناصر

Compound	C%		H%		N%		M%	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
H ₂ L ¹	61.00	60.61	7.78	7.64	17,76	17,81
[FeL ¹]	54.76	54.64	6.51	6.43	15.96	15.83	10.61	10.55
[CoL ¹]	54.44	54.21	6.47	6.70	15.87	15.90	11.13	10.99
[NiL ¹]	54.46	54.70	6.48	6.77	15.88	15.00	11.09	11.20
[CuL ¹]	53.97	54.13	6.42	6.59	15.73	16.01	11.90	11.79
L ²	65.43	65.61	18.24	18.34	19.07	19.21
[FeL ² Cl ₂]	50.81	50.94	6.40	6.63	14.81	14.99	9.84	10.09
[CoL ² Cl ₂]	50.53	50.21	6.36	6.70	14.73	15.00	10.33	10.21
[NiL ² Cl ₂]	50.56	50.70	6.36	6.77	14.74	15.00	10.29	10.65
[CuL ² Cl ₂]	50.13	50.33	6.31	6.59	14.62	14.41	11.05	11.10
H ₂ L ³	40.89	41.02	8.01	7.88	23.84	23.55
[FeL ³]	43.54	43.88	8.93	8.89	16.93	16.70	11.25	11.30
[CoL ³]	43.27	42.99	8.88	8.99	16.83	16.96	11.80	11.70
[NiL ³]	43.29	43.40	8.88	8.50	16.83	16.99	11.75	11.42
[CuL ³]	42.87	42.43	8.80	9.01	16.67	16.29	12.60	13.10

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الليكاندات المحضرة و معقداتها الصلبة ، وقد أدرجت نتائج هذه التحليل في الجدول (3-6) وعند مقارنة القيم العملية مع المحسوبة نظريا تبين بشكل واضح التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب للعناصر في المعقدات .

جدول (3-6): نتائج التحليل الكمي الدقيق (C.H.N) للليكاندات الكيليتية و معقداتها الفلزية

(4-3) قياسات الحساسية المغناطيسية

استخدمت القياسات المغناطيسية بكثرة في دراسة معقدات الفلزات الانتقالية اذ أن اغلب الفلزات الانتقالية تمتلك الكترونات منفردة وتظهر صفات بارا مغناطيسية . فضلا عن ذلك ، فكلما كان عدد الالكترونات المنفردة اكبر ، كان العزم المغناطيسي للايون أكبر [107] ، اذ أنها تعطي معلومات عن المركب من ناحية التركيب الالكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الانتقالية ، فتعيين عدد الالكترونات المنفردة لايون فلزي يوضح لنا فيما اذا كانت حالة المعقد قيد البحث ذات برم عال أو واطئ . أن العزوم المغناطيسية التي تكون فيها المراكز البارا مغناطيسية منفصلة بعضها عن بعض بعدد من الذرات ذات صفات دايامغناطيسية (ليكاندات) لا تتداخل فيما

بينها ويقال عنها أنها مخففة مغناطيسيا (diluted Magnetically) وفي حالة حدوث تداخل لعزوم الذرات المتجاورة مع بعضها البعض فإنها تؤدي الى ما يعرف بالفيرومغناطيسية (Ferromagnetism) (تتنظم الأقطاب المغناطيسية المتجاورة با اتجاه واحد) والمضادة للفيرومغناطيسية (Antiferromagnetism) (تتنظم الاقطاب المغناطيسية باتجاهات متعاكسة) . تنتج الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة الحركة الاوربيبتالية والحركة البرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري لايونات فلزات السلسلة الانتقالية الاولى بالعلاقة :

$$\mu = \sqrt{4S(S + 1) + L(L + 1)} \quad \text{B.M.}$$

S = عدد كم البرم الكلي

L = عدد كم الزخم الزاوي الاوربيبتالي الكلي

B.M. = مغناطون بور = 9.27×10^{-20} erg/gaus

وتكون قيمة العزم المغناطيسي مقتصرة على الحركة البرمية فقط عندما تكون مساهمة الاوربيبتال اقل بكثير من البرم لذلك تختصر العلاقة السابقة الى صيغة برم فقط (Spin – only formula) :

$$\text{B.M.} \quad S = n/2 \quad \mu_s \cdot o = \sqrt{4S(S + 1)}$$

$$\text{B.M.} \quad \mu_s \cdot o = \sqrt{n(n + 2)}$$

اذ ان n = عدد الالكترونات المنفردة للذرة الفلزية المركزية

لقد تم حساب قيمة الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة عند درجة حرارة الغرفة فوجد العزم المغناطيسي الفعال (μ_{eff}) من العلاقة الاتية :

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A \cdot T} \cdot B.M \mu$$

حيث : $D + X_M = X_A$

$X_g = X_M \times \text{الوزن الجزيئي للمعقد}$ ، $T =$ درجة الحرارة المطلقة

$X_A =$ الحساسية الذرية المصححة من وجود الدايمغناطيسية D

$X_M =$ الحساسية المولارية

$X_g =$ الحساسية الغرامية

$$\mu_{\text{eff}} = \text{العزم المغناطيسي الفعال}$$

D = معامل التصحيح للمركبات المحضرة ضمن هذه الدراسة

ومن قيم العزم المغناطيسي الفعال الذي يبين عدد الالكترونات المنفردة في الغلاف الخارجي للايون الفلزي يمكن معرفة ان المركب عالي او واطئ البرم .

واعتمادا على هذه القواعد فلقد اظهرت معقدات الحديد لليكاندات الثلاث عزوما مغناطيسية بلغت (5.01 , 4.92, 4.91) على التوالي والتي توافق الشكل الثماني السطوح . اما معقدات الكوبلت (II) مع الليكاندات (L^3 , L^2 , L^1) فقد اظهرت عزوما مغناطيسية مقدارها B.M (4.25 , 4.20 , 4.10) وهذه القيم مشابهة لقيم معقدات الكوبلت (II) ذات الشكل ثماني السطوح (120) كما اظهرت معقدات النيكل (II) مع الليكاندات المحضرة عزوما مغناطيسية بلغت B.M (2.87 , 2.79 , 2.82) وبهذا يكون ضمن معقدات النيكل (II) الثمانية السطوح اما معقدات النحاس مع الليكاندات الثلاث فقد اظهرت عزوما مغناطيسية مساوية الى B.M (1.78 , 1.78 , 1.81) و هذه القيم مشابهة لمعقدات النحاس (II) ذات الشكل الثماني السطوح [108]

(5-3) التوصيلية الكهربائية المولارية

تعد التوصيلية الكهربائية من الطرائق المهمة لمعرفة تأين المعقد في المحلول وفي الحالة الصلبة ، وتستعمل هذه الطريقة للمحاليل بشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الايونية للمركب في المحلول [109] وفي الحالة الصلبة ، فكلما كان عدد الايونات التي يحررها المعقد في المحلول اكثر كلما كانت درجة موصليته الكهربائية اكبر . والمعقد الذي لا يتأين له توصيلية كهربائية واطئة جدا يمكن اهمالها كما لا يجذب استخدام الماء في تعيين التوصيلية الكهربائية بسبب تحلل المعقدات فيه او صعوبة اذابتها . اما المذيبات العضوية مثل النتروميثان والنتروبنزين وسيانيد الميثيل والكحول المطلق فغالبا ما تستخدم لهذا الغرض ، اذ يكون المذيب خاملا تجاه المعقدات وله ثابت عزل كهربائي عال ، ولزوجة قليلة. ويمكن استنتاج نوع الالكتروليت من قياس يتوقع في كل حالة مدى من القيم . والقيم النموذجية مدونة في الجدول (3-7). ان الغاية من قياس التوصيلية الكهربائية هي استنتاج الصيغ الايونية للمعقد في المحلول او في الحالة الصلبة . التوصيلية المولارية عند تركيز ثابت وهو عادة ($10^{-3}M$) .

جدول (7-3): قيم التوصيلية المولارية ($1 \times 10^{-3} M$) لأنواع مختلفة من الالكتروليتات في مذيبات مختلفة.

المذيب	غير الكتروليتي	نوع الالكتروليت			
		1:1	1:2	1:3	1:4
water	0	120	240	360	480
Methyl cyanide	0-30	120 - 160	220 - 300	340 - 420	500
Nitromethane	0- 20	75 - 95	150-180	220 - 260	290-300
Ethanol	0 - 20	35 - 45	70 - 90	120	160
Methanol	0 - 50	80 - 115	160 220	270-350	400
Dimethyl formamide	0 - 30	65 -90	130 - 170	200 - 240	300
Dimethyl sulfoxide	0 - 20	30 - 40	70 - 80	90 - 100	-

في بحثنا هذا قيست التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليزية الصلبة للأيونات المعنية بالدراسة مع الليكاندات المحضرة عند تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) في مذيب الكبريت (داي مثيل سلفوا وكسايد) (DMSO) وفي درجة حرارة المختبر وقد تبين من نتائج التوصيلية الكهربائية ان المعقدات المحضرة كلها كانت غير الكتروليتية (non- Electrolytic)

جدول (3 - 8): قيم التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة مع الليكاند في مذيب ثنائي مثيل سلفو كسايد

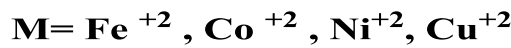
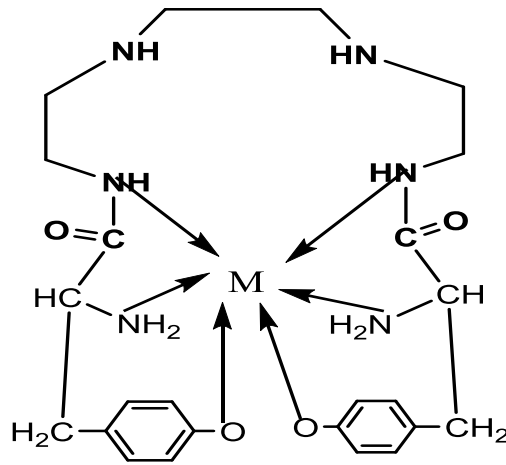
Complex	Δm (S.mol ⁻¹ .cm ²) In(DMSO)
[FeL ¹]	5.2
[CoL ¹]	5.9
[NiL ¹]	6.1
[CuL ¹]	3.2
[FeL ² Cl ₂]	10.2
[Co L ² Cl ₂]	8.9
[Ni L ² Cl ₂]	7.1
[CuL ² Cl ₂]	6.2
[FeL ³]	11.2
[CoL ³]	9.7
[NiL ³]	10.5
[CuL ³]	12.7

(3 - 6) الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات

ان الاشكال الفراغية لهذه المعقدات تختلف تبعا لاختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند فضلا عن طبيعة الايونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد واستنادا الى معطيات القياسات التشخيصية المذكورة آنفا للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وباعتماد الاستنتاج بان الليكاندات المحضرة سلكت كليكاندات سداسية السن لليكاند الاول والثالث ، ورباعية السن لليكاند الثاني. ومن كل ما تقدم يمكننا وضع الصيغ المقترحة للمعقدات موضوع الدراسة والأشكال الفراغية لها ويمكن تصنيفها وفق اشكالها الفراغية [110] كما يأتي :

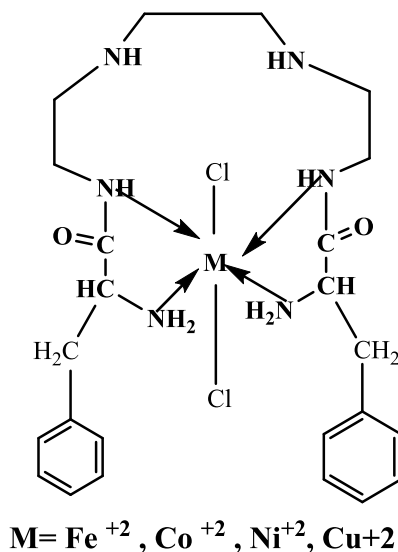
أ- معقدات الليكاند الاول H_2L^1

من النتائج التي توصلت اليها هذه الدراسة اقتراح شكل ثماني السطوح لمعقدات Fe^{+2} و Cu^{+2} و Ni^{+2} مع الليكاند H_2L^1 وكما موضح في الشكل الفراغي ادناه :

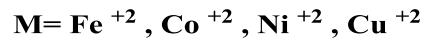
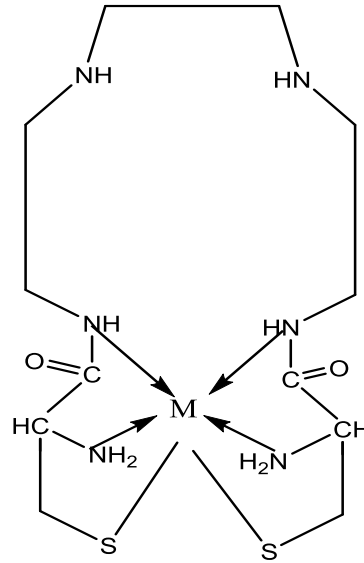


ب – معقدات الليكاند L^2

من النتائج التي توصلت اليها هذه الدراسة اقتراح شكل ثماني السطوح لمعقدات Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} مع الليكاند L^2 وكما موضح في الشكل الفراغي ادناه :

ج – معقدات الليكاند H_2L^3

من النتائج التي تم التوصل اليها في هذه الدراسة اقتراح شكل ثماني السطوح لمعقدات Fe^{+2} و Co^{+2} و Ni^{+2} مع الليكاند H_2L^3 وكما موضح في الشكل الفراغي ادناه :



(7-3) الفعالية الحيوية

بالنظر لتواجد أنواع عديدة من البكتريا المقاومة للمضادات الحيوية فقد أصبح من الضروري تطوير هذه المضادات عن طريق تحضير مركبات جديدة للعلاجات الكيماوية. لذلك تم اجراء الدراسات لمعرفة الوسائل التي تعمل بها هذه المضادات والمركبات الكيماوية لقتل هذه الاحياء المجهرية او تثبيط عملها . وهناك مصدران رئيسيان لهكذا مضادات اولهما هو المركبات المعزولة من الكائنات الحية مثل البنسلين المستخرج من فطر البنسيليوم . والثاني هو المركبات الكيماوية التي تم تحضيرها من قبل الباحثين المتميزة بفعاليتها البيولوجية و سهولة تحضيرها . حيث لوحظ ان معظم هذه المواد الفعالة هي مركبات امينية اذ استخدمت في المستشفيات في القضاء على التلوث البكتيري فيها . [110 - 112]

وتعد السمة الانتقائية لاي علاج كيميائي أو بايولوجي أهم صفة فيه و التي تبين بان الدواء يكون مؤذي للعامل المرضي وغير مؤذي للمضيف بشرط نسبية هذه الانتقائية وعدم كونها مطلقة ، أي أن الدواء يكون بتركيز معين حتى يكون فعالا للقضاء على الجراثيم التي تسبب الالتهاب . [113]

وتبعاً لذلك درست الفعالية البيولوجية للمركبات قيد البحث بواسطة اختبارها على نوعين من البكتريا المرضية الاولى موجبة لصبغة الكرام (gram positive) وهي (Staph.aureus) والأخرى سالبة لصبغة الكرام (gram negative) وهي (E.Coli) ، اذ درست حساسية النوعين بطريقه الحفر المملوئة بمحاليل المركبات قيد الدراسة وبتركيز (500) ppm لكل منها في مذيب (EtOH) وفي ظروف متشابهة . وقد اظهرت الليكاندات والمعقدات المحضرة استجابات

مختلفة في تثبيط البكتريا المستعملة قيد الدراسة. كما هو مبين في الجداول (9-3) و (10-3) و (11-3).

1-7-3 نتائج الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة

أ- الليكاند الأول H_2L^1 ومعقداته

يتضح من خلال النتائج قيد الدراسة ان معقد النحاس $[CuL^1]$ اظهر اعلى تأثير تثبيطي تجاه البكتريا الموجبة صبغة الكرام (*Staph. aureus*) عند تركيز ppm (500) حيث بلغ قطر التثبيط mm (10) اما الليكاند وبقية المعقدات فلم تظهر لها اي حساسية. اما بالنسبة للبكتريا السالبة صبغة الكرام (*E.Coli*) فقد اظهر الليكاند (H_2L^1) تثبيط عند تركيز ppm (500) بلغ mm (13) وظهر اعلى تثبيط يمثل معقدي الكوبلت والنحاس $[CoL^1]$ و $[CuL^1]$ فقد بلغ mm (14) ويليه معقد الحديد $[FeL^1]$ بتثبيط بلغ mm (12) ، ولم يظهر اي تثبيط لمعقد النيكل $[NiL^1]$. كما موضح بالاشكال (37-3) و (38-3) ادناه .

ب- الليكاند الثاني L^2 ومعقداته

يتضح من خلال النتائج قيد الدراسة ان الليكاند (L^2) اظهر اعلى تأثير تثبيطي تجاه البكتريا (*Staph.aureus*) عند تركيز ppm (500) حيث بلغ قطر التثبيط mm (12) فيما لم تظهر المعقدات قيد الدراسة اي تأثير يذكر. اما بالنسبة لبكتريا (*E.Coli*) فلم يظهر الليكاند (L^2) اي تثبيط عند تركيز ppm (500) اما تثبيط المعقدات $[CoL^2]$ و $[CuL^2]$ فقد بلغ mm (12) و mm (11) على التوالي فيما لم يظهر اي تثبيط لبقية المعقدات . كما موضح بالاشكال (39-3) و (40-3) ادناه .

ج- الليكاند الثالث H_2L^3 ومعقداته

يتضح من خلال النتائج قيد الدراسة ان الليكاند (H_2L^3) لم يظهر اي تأثير تثبيطي تجاه نوعي البكتريا عند تركيز ppm (500) ، اما بالنسبة للمعقدات فقد اظهر معقدي الحديد والنيكل $[FeL^3]$ و $[NiL^3]$ تأثير تثبيطي بلغ mm (15) للبكتريا سالبة صبغة الكرام (*E.Coli*) فيما لم تظهر بقية المعقدات اي حساسية تجاهها . اما بالنسبة للبكتريا موجبة صبغة الكرام (*Staph.aureus*) فلم تظهر المعقدات اي تثبيط عند تركيز ppm (500) تجاهها . كما موضح بالاشكال (41-3) و (42-3) ادناه .

جدول (9-3) : مناطق التثبيط الناتجة من التأثير البيولوجي لليكاند H_2L^1 ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm) مع البكتيريا قيد الدراسة (بوحدّة قياس mm)

bacteria Compound	G(-) E.Coli	G(+) Staph.aureus
	500ppm	500ppm
H_2L	13	R
FeL	12	R
CoL	14	R
NiL	R	R
CuL	14	10
EtOH	R	R

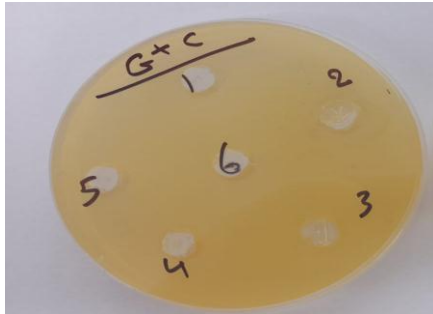
جدول (10-3) : مناطق التثبيط الناتجة من التأثير البيولوجي لليكاند L^2 ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm) مع البكتيريا قيد الدراسة (بوحدّة قياس mm)

bacteria Compound	G(-) <i>E.Coli</i>	G(+) <i>Staph.aureus</i>
	500ppm	500ppm
L^2	R	12
FeL ²	R	R
CoL ²	12	R
NiL ²	R	R
CuL ²	11	R
EtOH	R	R

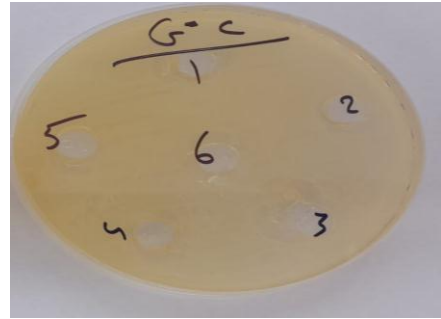
جدول (11-3) : مناطق التثبيط الناتجة من التأثير البيولوجي لليكاند H_2L^3 ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm) مع البكتيريا قيد الدراسة (بوحدّة قياس mm)

bacteria Compound	G(-) E.Coli	G(+) Staph.aureus
	500ppm	500ppm
H_2L^3	R	R
FeL ³	15	R
CoL ³	R	R

NiL ³	15	R
CuL ³	R	R
EtOH	R	R



الشكل (3-38) تثبيط الليكاند الاول ومعداته
بالبكتريا موجبة صبغة الكرام



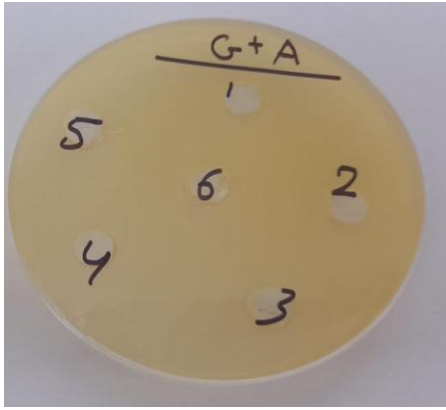
الشكل (3-37) تثبيط الليكاند الاول ومعداته
بالبكتريا سالبة صبغة الكرام



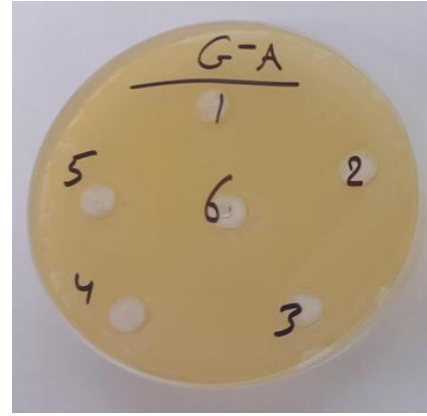
الشكل (3-40) تثبيط الليكاند الثاني ومعداته
بالبكتريا موجبة صبغة الكرام



الشكل (3-39) تثبيط الليكاند الثاني ومعداته
بالبكتريا سالبة صبغة الكرام



الشكل (3-42) تثبيط الليكاند الثالث ومعقداته
بالبكتريا الموجبة صبغة الكرام



الشكل (3-41) تثبيط الليكاند الثالث ومعقداته
بالبكتريا سالبة صبغة الكرام

(1-4) الاستنتاجات

(Conclusion)

- 1- تبين من نتائج التشخيص الطيفي والصيغ التركيبية المقترحة بأن هذه الليكاندات منها ما تسلك كليكاندات رباعية السن كما في الليكاند الثاني اذ تتناسق مع الايونات الفلزية بوساطة اربع ذرات نايتروجين و سداسية السن كما في الليكاند الاول اذ تتناسق مع الايونات الفلزية من خلال ست ذرات ، اربعة منها نايتروجين واثنين اوكسجين والليكاند الثالث بوساطة ست ذرات ايضا ، اربعة منها نايتروجين واثنين كبريت .
 - 2- من دراسة التوصيلية المولارية التي تهىء معلومات كون المعقدات التناسقية قيد الدراسة مشحونة ام لا ، اثبتت القيمة الواطئة للتوصيلية ان جميع المعقدات ليس لها أي صفة الكتروليتية .
 - 3- بينت الدراسة ان المعقدات الكيليتية مع هذه الليكاندات تتمتع بأستقرارية عالية وثابتة تجاه الهواء والرطوبة ويدعم ذلك درجات انصهارها العالية .
 - 4- من اقتراح الأشكال الفراغية للمعقدات الصلبة و استنادا للتقنيات المتاحة و قياسات الحساسية المغناطيسية تبين ان المعقدات تتخذ شكل ثمانية السطوح .
 - 5- من خلال دراسة الفعالية البيولوجية لليكاندات والمعقدات المحضرة ضد نوعين من البكتريا هما (*E.Coli*) و (*Staph.aureus*) وبتركيز 500 ppm ، تبين ان لبعضها حساسية ضد البكتريا واخرى تفتقد لهذه الصفة .
- فقد لوحظ ان الليكاند الاول كان هو الأكثر فعالية حيوية تجاه اللبكتريا السالبة لصبغة الغرام مقارنة بالليكاند الثاني والثالث الذين لم يظهر أي فعالية في حين اظهر الليكاند الثاني فعالية حيوية تجاه البكتريا الموجبة لصبغة الغرام مقارنة بالليكاند الاول والثالث .
- اما في معقدات الفلزية قيد الدراسة فقد اظهر معقد الحديد الثنائي والنيكل الثنائي مع الليكاند الثالث افضل نتيجة مع البكتريا السالبة لصبغة الغرام في حيث اظهر معقد النحاس مع الليكاند الاول افضل نتيجة تجاه البكتريا الموجبة لصبغة الغرام .

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة وما هو موجود من دراسات وبحوث في الأدبيات يجعلنا نقترح عددا من مشاريع العمل المستقبلي التي يمكن ان تصب في اتجاهات مختلفة لجعل الدراسة أكثر تكاملا وهي :

- 1- دراسة إمكانية تحضير ليكاندات N_4O_2 و N_4 و N_4S_2 جديدة تحتوي على ذرات واهبة متعددة ومختلفة تشترك في التناسق مع ذرة فلز واحدة كليكاندات ثلاثية أو رباعية المخلب مشتقة من الاحماض الامينية قيد الدراسة او احماض امينية أخرى .
- 2- دراسة الفعالية البيولوجية لهذه المعقدات لانواع اخرى من البكتريا.
- 3- استخدام تطبيقات اخرى لهذه المعقدات كمضادات الاكسدة ، مضادات للسرطان ومضادات للفطريات
- 4- دراسة تأثير المذيبات على أطيف هذه المعقدات .
- 5- استخدام هذه الليكاندات في التقدير الطيفي لكثير من أيونات العناصر الانتقالية وغير الانتقالية بسبب الالوان المميزة لهذه الليكاندات وقدرتها العالية على التناسق وتكوين المعقدات .
- 6- اجراء دراسة ثرموديناميكية لهذه المعقدات.

المصادر

REFERENCES

References**المصادر**

- 1- A.J.Kadhium , " preparation and characterization of mixed new heterocyclic ligands and studying their biological activity " , Ph. D. Thesis , Kufa University , Iraq , p.p.44, 2020.
- 2- M.P.Sathisha, U.N.Shetti & V.K.Revakar, "synthesis and antitumor studies on novel Co(II), Ni(II), Cu(II) Metal complexes of bis (3-acetylcoumarin) thio carbohydrazone", Euro. J. of Medi. Chem., 43,11, 2338-2346 ,2008.
- 3- J.H.Abd-Alameer , A.H.Dawood , " S4 mono nuclear and there complexes with some metal ions , synthesis and physical studies " , Journal of kerbala university , vol.12 , Issue . 1 , pp. 35-53, 2014.
- 4- C.G.oliva, P.Goya, I. Alkorta, J.Elguero, R.Cuberes & A.Dordal; "N-substitutes -1,2,3-trizole, synthesis, characterization and evaluation as cannabinoid Ligands", ARKIVOC, 127-147, 2010.
- 5- S. Jurisson, D. Berning, W.Dia & D. Ma; " Coordination Compounds in nuclear Medicine, Chemi. Rev., 93,3,1-8 ,1993.
- 6- J,H,Abdulameer , K.H.Serih , H.A.Abdalhussain " Co (II) ,Ni (II) and Cu(II) Mononuclear Complexese with N2O2 Ligand Derived from Ethyl4- Aminobenzoate " , Journal of Medicinal and Chemical Sciences , 5, 874-880, 2022.
- 7- P.R .Reddy & A.M.Reddy, " Synthesis and characterization of Mixed Ligand complexes of Cu(II) , Ni(II) and Co(II) with cytidine & amino acids " , Indian J. chem. ; 41, 2083-2087, 2002 .
- 8- S.Kumar, D.N.Dhar & P.N.Saxena, " Applications of metal Complexes of Sciff- bases – A Review ., "J. of Sci. & Indus. Res., 68, 181- 187, 2009.

- 9- R.Dua, S.Shrivastava, S.k. Sonwane & S.K.Srivastava, "pharmacological significance Of synthetic Hetro cycles Scaffold ", Adva. Biolog. Res. , 5, 3, 120-144, 2011.
- 10- F.A.Cotton & G. Wilkinson, Advanced in organic chemistry, 6th Ed., pp.347 , 2007.
- 11- Y.Guo, R.Ya Wang , J.Kang , Y.Na ma , C.Xo , J.Li and X.Chen , " Efficient synthesis of primary and Secondary amides via reacting esters with alkali metal amidoboranes ", nature communication , 12,5964 , 2021.
- 12- Mohammed Wasfy Taher , " The use of a selective spectroscopic method for the determination of ions of elements Co(II) , Cd (II) and Pb(II) by their complexes with ligand Schiff (PTMH) and (MMPH)" , M.Sc . Thesis , Collage of Education for Pure Science, University of Karbala, 2022.
- 13- Y.Ben-David & C.G. than,"direct synthesis of amides from alcohols and amines liberation Of H₂", David Milstein Science , 317, 5839 , 790 , 2007 .
- 14- K.David , organic chemistry , John wiley & Sons. ,pp. 1003 , 2011 .
- 15- B.B.Kim, H.G.Lee, S.B.Kang & Y.J.Yoon, "effect of substrate Temperature on Residual stress ZnO Thin films preped by Ion bea Deposition", Synthesis, 8, 1, 27-32, 2012 .
- 16- J.Boonen, A.Bronselaer, J.Nielandt, L.Veryser, G.Detre & B.Dpiegeleer, "Alkamid database:che Mistry, occurrence and functionality of plant N-alkylamides", J. of Ethnopharmacology, 2012; 142,563-590, 2012.

- 17- S.A.Kettle, "Coordination Compounds", Thomas Nelson and Sons, London, 1975.
- 18- D.Ansorgova, M.Holcapek & P. Jandera, "Ion-pairing high performance ligand chromatography-mass spectrometry of impurities and Reduction products of sulphonated azodyes", J.Sep. Sci, 26, 1017, 2003.
- 19- N. H. Hussein, "preparation and characterization of a new chelate complexes derived from some heterocyclic ligands and biological activity studies of some metal complexes", Ph. D. Thesis, Kufa University, Iraq, p.p.54, 2019.
- 20- J.H.Abdulameer, M.F.Alias, "Synthesis and characterization of some metal complexes with 2,6-bis(((1-octyl-1h-1,2,3-triazol-4-yl)methoxy) pyridine and the study of their biological activities", Eurasian Chemical Communications, 4, 1266-1284, 2022.
- 21- P.Rajakumar, K.Sekar, V.Shanmugaiah & N.S.Mathivanan, "Synthesis of novel carbazole based macrocyclic amides as potential anti microbial agents, Euro. J. Of medi. Chem., 44, 3040-3045, 2009.
- 22- M.F.Manan, K.Kassim & M.A.Abdulmanan, "synthesis, characterization and conductivity studies of Schiff base ligand derived from isatin and o-phenylene diamine with its cobalt (II) metal complex and lithium-Schiff base compound metal complex and lithium-Schiff base compound", The Malaysian J. of Anal. Sci., 16, 3, pp. 318 – 324, 2012.

- 23- M.Lipowska , L.Hansen , R.Cini & L.G.Marzilli, ” synthesis of new N_2S_2 ligands and $Re(V)O(N_2S_2)$ analogues of ^{99m}Tc renal imaging agents . characterization by NMR spectroscopy,molecular mechanics calculations, and X-ray crystallography”, **Inorg. Chim. Acta** , 339 , 327 – 340, 2002.
- 24- K.Sharma, S.C.Joshi & R.V.Singh, ”synthesis, characherization and antifertility activity of Unsymmetrical macrocyclic complexes of Tin(II)”, **metal-Based drugs**, 7, 5, 237-243 ,2000.
- 25- S.A. Jawad, A.H.Dawood , S.M.Hadawi, " Synthesis and characterization macro cyclic ligand type N_2S_2 and their di nuclear metal complexes with studying thermodynamic properties for preparing compounds", Journal of kerbala university , vol.12, Issue.1, p.p. 16-29, 2014.
- 26- S.A. Jawad , A. H. Dawood , S. M. Hadawi , " Synthesis and preparation of New amide macro cyclic ligand type N_2S_2 and metal complexes with di valence Cobalt , Nickel and Cupper and studying physical properties of complexes " ,Journal of Karbala university, vol. 13, No. 1, p.p.148-165 , 2015.
- 27- S.A. Jawad , A. H. Dawood , S. M. Hadawi , " Synthesis and preparation of New tetra dentate macro cyclic ligand type N_2S_2 and metal complexes with di valence Cobalt , Nickel and Cupper and studying thermodynamic properties of complexes " ,Karbala university Scientific Journal vol. 16, No. 2 . 2018.
- 28- C. K. Joseph, “Nutritional supplements: amino acids and their derivatives,” Am. J. Pharm. Educ., vol. 66, no. 2, pp. 157–163, 2002.

- 29- T. Maassarani, "Redacting the science of climate change," Washington, DC Gov. Account. Proj., 2007.
- 30- M. A. Clark, J. Choi, and M. Douglas, "23.1–The Genetic Code," Biol. 110 PSU Dubois, 2018.
- 31- J. McDougall, "Plant foods have a complete amino acid composition," *Circulation*, vol. 105, no. 25, pp. e197–e197, 2002.
- 32- K. Pisarewicz, D. Mora, F. C. Pflueger, G. B. Fields, and F. Marí, "Polypeptide chains containing d- γ -hydroxyvaline," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 17, pp. 6207–6215, 2005.
- 33- S.A. Jawad, "Introduction to coordination chemistry", John Wiley & Sons, 2013.
- 34- E.J.W.AlZubaidi," synthesis and characterization of complexes with Some Amino derivatives of the Glycine with some metal salts ",M.Sc. Thesis, Ibn Al-Haitham , university of Baghdad,2008.
- 35-D.L.Nelson, M.M.Cox , A.A.Hoskins , "Lehninger principles of Biochemistry ", 8th.Ed., publisher: W.H.Freeman and Company, 2021.
- 36- Guoyao Wu, " Amino Acids Biochemistry and nutrition ", 2nd. Edition , CRC. Press [Taylor and Francis], 2021.
- 37-A.S.Al-Nooame , " perparation and characterization of new complexes of mixed ligands of schiff bases derived from Isatine and Amino Acid and Diamine ligand with Fe(II) , Co(II), Ni(II) and Cu (II).", M.Sc. , Thesis , collage of science , Baghdad University, 2012.
- 38- V.Yannick, Sh.Ibrahim, Ly, Kieu-Dung, Rao, K. V. Raghavendra, De. Gael, M.Katharina, M.Anne , "At the very beginning of life on

Earth: the thiol-rich peptide (TRP) world hypothesis”, *The International Journal of Developmental Biology*, vol. 61, no. 8–9, pp. 471–478, 2017.

39- F.Liu , G.Jing , X.Zhou, " per Formance and mechanisms of tri ethylene tetra amine (TETA) and 2-Amino -2- methyl -1-propanol (AMP) in Aqueous and non aqueous solutions for CO₂ Capture ", 6,1,p.p.1352-1361, 2018.

40- G. Giuli, E. Paris, G. Pratesi, C. Koeberl, and C. Cipriani, “Iron oxidation state in the Fe-rich layer and silica matrix of Libyan Desert Glass: A high-resolution XANES study,” *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1181–1186, 2003.

41- G. J. P. Britovsek *et al.*, “Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2, 6-bis (imino) pyridyl ligands: synthesis, structures, and polymerization studies,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 38, pp. 8728–8740, 1999.

42- Q. Hu, G. Yang, X. Dong, and J. Yin, “Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of cobalt with 2-(2-quinolyazo)-5-diethylaminoaniline,” *Turkish J. Chem.*, vol. 28, no. 5, pp. 611–620, 2004.

43- M. A. Bautista, C. P. Sirvent, I. L. Garcia, and M. H. Córdoba, “Flow injection flame atomic absorption spectrometry for slurry atomization: determination of manganese, lead, zinc, calcium, magnesium, iron, sodium and potassium in cements,” *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 350, pp. 359–364, 1994.

44- H. W. Gao , Y. C. Li , and Q. S. Ye , *Bull. Korean Chem. Soc.* , 22, 565, 2001.

- 45- Z. R. Komy, E. A. Abu-Gharib, and A. Desoky, "A New Spectrophotometric Method for Determination of Iron in Herbs, Spices and Beans with 2, 6-Diacetylpyridine Dioxime and 2-Acetylpyridine Monoxime," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 2, no. 4, pp. 847–856, 2005.
- 46- E. Bagdatli, E. Altuntas & U. Sayin , *Journal of Molecular Structure*, 1127, 653-661, 2017.
- 47- N.N.Green wood & A.Earnshaw, "chemistry of the elements", school of chemistry, University of leed, VK , Second edition, india, pp.1148 ,2010.
- 48- C. K. Bhaskare, P. P. Hankare, and R. S. Rampure, "Complexes-formation with some bidentate ligands. 2. Stability-Constant of complexes of Vic-hydroxy aldoxames with Manganes(II), Cobalt (II) and Zinc (II)," *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 65, no. 2, pp. 120–121, 1988.
- 49- A.Al- Niami , O.M.Al-Zamely , A.A.Salomi, F.N.Abid ,and A.A.Shanshel , *National Journal of Chemistry* , 3, 1, 514 , 2001.
- 50- M. J. Ahmed and K. J. Hossan, "A Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Cobalt in Industrial, Environmental, Biological, Pharmaceutical and Soil Samples Using Bis (5-bromosalicylaldehyde) orthophenylenediamine.," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 5, no. 4, 2008.
- 51- H. R. Pouretedal and M. Asefi, "H-point standard addition method for simultaneous determination of cobalt (II) and zinc (II) ions," *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 5, pp. 546–552, 2008.

- 52- L. Dospatliev, N. V Georgieva, A. I. Pavlov, and Z. Yaneva, "Extraction-spectrophotometric determination of cobalt in soils by the application of iodine nitrotetrazole chloride (INT)," *Trakia J. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 16–19, 2010.
- 53- G.Genchi,A.Carocci , G.Laoria, N.Sainicropi and A.Catalono "Nicke: Human Health and Enveronmental Toxicology " , International journal of Environmental Research and public Health, 17,3,679 , 2020.
- 54- A. A. Kadum, " Preparation, Characterization and Biological Study of New Azo – Schiff ligands Involving imidazole ring and Many of Their Chelate Complexes" , Ph. D. , Thesis , Kufa University , 2021.
- 55- I.J.Sallomi and R.A. Hadad , *J.Edu. Sci.* , 16, 2, p.p.110-124, 2004.
- 56- M. A. Taher and M. Shamsi, "Solid-liquid extraction and preconcentration of trace nickel using 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid (Nitroso-S) and TDBA onto benzophenone and determination by atomic absorption spectrometry," *Anal. Sci.*, vol. 19, no. 3, pp. 405–408, 2003 .
- 57- P.-H. Lin, K. S. K. Danadurai, and S.-D. Huang, "Simultaneous determination of cobalt, nickel and copper in seawater with a multi-element electrothermal atomic absorption spectrometer and microcolumn preconcentration," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 16, no. 4, pp. 409–412, 2001.
- 58- H. Ciftci and S. Isik, "Settling characteristics of coal preparation plant fine tailings using anionic polymers," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 34, pp. 2211–2217, 2017.

- 59- J. Patel, A. Patel, J. Patel, A. Kaur, and V. Patel, "Prevalence of haemoglobinopathies in Gujarat, India: a cross-sectional study," *Int J Hematol*, vol. 5, no. 1, pp. 14–600, 2009.
- 60- M. Halka and B. Nordstrom, *Transition metals*. Infobase Holdings, Inc, 2019.
- 61- G. A Al-Daheen, N. Y Al-Dabbagh, and H. M Al-Habib, "The prevalence of *Trichomonas vaginalis* in association with other micro-organisms among women with vaginal discharge in Mosul," *Ann. Coll. Med. Mosul*, vol. 31, no. 1, pp. 37–44, 2005.
- 62- J. Simon and C. Sirlin, "Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: octaalkylphthalocyanine derivatives," *Pure Appl. Chem.*, vol. 61, no. 9, pp. 1625–1629, 1989.
- 63- L. E. E. A. Attah, "Highly selective second order derivative spectrophotometry for simultaneous determination of nickel (ii) and cobalt (ii) using 2-ketobutyric acid thiosemicarbazone," *Glob. J. Pure Appl. Sci.*, vol. 15, no. 3–4, 2009.
- 64- E. Hasdemir and K. Karaboduk, "Simultaneous determination of bismuth and copper by square wave voltammetry in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid," *Gazi Univ. J. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 33–40, 2010.
- 65- New Schiff ligands type N₂O₂ , N₄ and their complexes with some metal ions synthesis , characterization and Study of the ability in spectral determination of these ions.

- 66- S.A. Jawad and M.Kore - Markovic , Solvent Extraction and Exchange , 44 A , 1297 ,1988.
- 67- D. Zampieri , M.G. Mamolo , L.Vio , E. Banfi , G.Scialion , M. Frrmeglia , M. Ferrone and S. Pricl , Bioorganic and Medicinal Chemistry , 15, 7444-7458 ,2007.
- 68- M. A.Abid Allah, J. Hussain and J. Khadhim , The Islamic university Journal , 16 (1) – 85 2008.
- 69- S.A. Jawad " Synthesis new macro cyclic ligands type N₂S₂ and their metal complexes and studying thermodynamic properties of complexes" M.Sc. Thesis, University of Karbala, 2014.
- 70- S.A. Jawad " Synthesis, Characterization and Biological Study of New Multidentate Azo - Schiff ligands and Some of Their metal Complexes"Ph.D.Thesis,UniversityofKufa,2021.
- 71- E.S.M. Al-maamuri , " Synthesis , Characterization and Biological Activity Study of Some New Metal Complexes derived from Azo-Schiff Base Ligand Included Thiazol Moiety " , M. Sc. Thesis , University of Kufa ,2018.
- 72- Mohammed Wasfy Taher , " The use of a selective spectroscopic method for the determination of ions of elements Co(II) , Cd (II) and Pb(II) by their complexes with ligand Schiff (PTMH) and (MMPH)" , M.Sc . Thesis , Collage of Education for Pure Science , University of Karbala, 2022.
- 73- A.J.Kadhium , "preparation and characterization of mixed new heterocyclic ligands and studying their biological activity " , Ph. D. Thesis , Kufa University , Iraq , p.p.44, 2020.

74- I.K.Kareem and Z.M.Hatem, " synthesis and Spectrochemical Studies for Some Transition Divalent Metal Complexes with New Azo Ligand Derived from Pyrimidine ring", Journal of Kufa for Chemical Science , Vol.2,No.5, 76 – 83 , 2019.

75- L. H. Al- Wahaibi , M. Govindarajan , A. A. El- Emam, and M.I. Attia , Open Chemistry , 16 (1) , 50- 63 ,2018.

76- B.K.Kh.Al-Ghanimi, "Studying the Effect of Nano Scale Chitosan Bound to some Drugs on Lung Cancer Cells ", M.Sc. Thesis, Karbala university , 2023.

77- M.A. Hadi. Synthesis, "Characterization and Biological activity study of metal complexes with new Azo-Schiff base ligands". Ph.D Theses, college of Education for girls, Kufa university, Iraq, 2020.

78-M.W.Taher , S.H.Guzar , H.D.Hanoon, " spectrophotometric determination of Co (II) in analytical sample using anew chromogenic reagent (PTMH) , International Journal of Health Sciences , 6 (S6), P.P.1082-1095, 2022.

79-I.K. Kareem, M.A.Hadi," Synthesis and Characterization Of Some transition Metal Complexes with New Azo-Schiff base ligand 3, 4-bis (((1E, 2E)-2-((2-((4-((Z)-(3-hydroxyphenyl) diazenyl) naphthalen-1-yl) amino) ethyl) imino)-1, 2-diphenylethylidene) amino) phenyl)(phenyl) methanone", Egyptian Journal of Chemistry ,63(1): 301-313, 2020.

80-H.M.H. Mubark, I.N. Witwit ,A.A.M., Ali,. "Synthesis of new azo imidazole ligand and fabricating it's chelate complexes with some metallic ions", Journal of Physics: Conference Series ,1660(1), 2020.

81-I.K.Kareem and Z.M.Hatem, " synthesis and Spectrochemical Studies for Some Transition Divalent Metal Complexes with New Azo Ligand Derived from Pyrimidine ring", Journal of Kufa for Chemical Science, Vol.2,No.5, 76 – 83 ,2019.

82-M.A.Hadi, I.K.Kareem," synthesis , Characterization and Spectral Studies of a new Azo-Schiff base Ligand Derived from 3,4-diamino benzophenone and its Complexes with Selected Metal Ions",Research Journal in Advanced Sciences, Vol.1,(1) , pp. 54-73, 2020.

83- A.R.Kh.Al-Shammari, "synthesis and characterization a novel nano Co- polymers and their using in removal pollutants ", M.Sc., Thesis, Karbala university , 2020.

84- M. J. Mosa , J. H. Abdulameer , L.S. Mahdi , Journal of Global. pharma Technology , 10, (9) , 281, 2017.

85-MAM. Hamzah ,IK. Jebur, AK.Ahmed, "Synthesis, Characterization and Biological Activity Evaluation of Some New Azo Derivatives from 2-Amino Benzothiazole and their Derivatives", Kirkuk university journal for scientific studies ,13(1), 212-227, 2018.

86-AA. Dawood, SR.Mohammed,M. Mahmoud," Synthesis, Identification and Biological Activity of New Heterocyclic Compounds from Reaction of New Schiff-Bases with Phthalic Anhydride", Science Journal of University of Zakho ,8(1): 12-18,2020.

87- D.Sharma , H.D.Revanasiddapp , B.C.V. Kumar , B.Jayalakshmi and N. D. Rekha , " Co (III) and VO (IV) Complexes with a new bidentate Schiff base : Interaction with BSA and antimicrobial studies " , Bio interface in Applied chemistry , 9, 3776- 3782 ,2019.

- 88- N.G.El- Kholy , " Synthesis , characterization , Antimicrobial , antitumor Properties of new 4-amino – 2,3- dimethyl –1- phenyl- 3-pyrazolon -5-one(antipyrine) Schiff bases and its transition metal complexes " , Journal of American Science , 13, 2 , 2017.
- 89- S. Shaygan , H. Pasdar , N.Foroughifar , M. Davallo , and F. Motiee, Applied Sciences , 8 (3) , 385, 2018.
- 90- A.A.Hassan , N.I.Taha , Z.T.Ghlib, " Synthesis and Identification of phenyl Azochalcon and bis- azo- chalcone derivatives derived from P-amino Acetophenone " , Kirkuk university Journal for Scientific studies, vol. 13, Issue. 2 , p.p. 307-322 ,2018.
- 91- Kh. J . Adille and A. Shaimaa , Oriental . J. Chem. , 33 (2) , 2017.
- 92- R. Ferjani , M.Ahmad , F. Harum , and B. Bulgasem , Journal of Applied Chemistry , (IOSR – JAC) , 10 (6) , 6 ,2017.
- 93- J.H.Abd-Alameer , A.H.Dawood , S.M.Hadawi " Synthesis and physical studies of mono nuclear complexes with tetra dentate ligand " , Journal of kerbala university , vol.14 , Issue . 2 , p.p 179-195, 2016.
- 94- S. Kofikye , O.Akaranta , G. Darko, " synthesis and characterization and antimicrobial activity of peanul skin extract- azo – compounds " , Scient. Afric. Elsevier , 8, 1-12 ,2020.
- 95- L. K. Abdul karem , and F. Y. Waddai , J. Glob. Pharm. Tech. , 10, (8)201-208 .2018.
- 96- K. J. Al- Adilee , and H.M. Hessoon , " synthesis , spectral properties and anticancer Studies of Novel Hetrocyclic Azo Dye ligand Derived from 2- Amino -5- methyl Thiazole with some

- transition metal complexes " , Conf. Ser.: , 1243, J. of phy. , 1243, 1-20,2019.
- 97- S. Kofikye , O.Akaranta , G. Darko, " synthesis and characterization and antimicrobial activity of peanut skin extract- azo – compounds " , Scient. Afric. Elsevier , 8, 1-12 ,2020.
- 98- R. A.A. Al- Tahan , International Journal of Chem. Tech. Research , 11 ,6 ,p.p. 108 – 113 , 2018.
- 99- K. J. Al- Adilee , and H.M. Hessoon , " synthesis , spectral properties and anticancer Studies of Novel Hetrocyclic Azo Dye ligand Derived from 2- Amino -5- methyl Thiazole with some transition metal complexes " , Conf. Ser.: , 1243, J. of phy. , 1243, 1-20 ,2019.
- 100- D.Mijin , B.B.Nedeljkovic , B.Bozic , I.Kovrlija , J. Ladarevic , and G.Uscumlic , Turkish Journal of Chemistry , 42 (3) , 896 - 907 ,2018.
- 101- B.D.Mistry , " A Hand book of Spectroscopic Data chemistry (UV, IR,¹³C NMR and Mass) spectroscopy", (Oxford Book Company , Jaipur - India , Ed. 2009 , p.p.81, 2009.
- 102- Jan. M. M, Maurya. R.C, Rajak. D.K, Bashir, A.M.m Jaget, P.S. and Jain N.,Karbala Inter.J. of Modern Sci.,1-12, 2017.
- 103-H.A.Ghamry, M.Jaber, T.A.Farghaly, " synthesis, structure characterization molecular modeling and DNA binding ability of Co II , Ni II , Cu II , Zn II , Pd II and Cd II Complexes of benzocycloheptanone thio semi carbazone ligand " , mini reviews in medicinal chemistry , 19,13, p.p.1068-1079 , 2019.

104- S.A. Jawad , "Synthesis and characterization of azo amidazole ligand type N₂ and metal complexes with di valence cobalt, nickel and copper. Al Qadisiyah J Pure Sci., 22,3,p.p.20-34, 2017.

105- Sh. A. Jawad , H.A. Ahmed ," Synthesis , characterization and study of amid ligand type N₂S₂ and Metal complexese with di valance Manganese , Zinc and tri valance Iron", Annals of R. S.C.B. , ISSN.: 1583- 6285 , Vol. 25 , Issue . 3 , Pages . 8511- 8520 , 2021.

106- Lee. K.L.K. and M.C. Mc Carthy , The journal of physical chemistry letters, ,2019.

107- S. Danish., S.Aamer., A.L. Fayaz., A. C. Pervaiz.,A. Qamar. , F. A.Mohamed. , M. Ifzan Arshad., F. E. Mauricio., H. Mubashir., R. Hussain., S.Sung-Yum. And H. R.El-Seedi. , Molecules , p.p.24,1511. ,2019 .

108- Jan. M. M, Maurya. R.C, Rajak. D.K, Bashir, A.M.m Jaget, P.S. and Jain N.,Karbala Inter.J. of Modern Sci.,1-12, ,2017.

109- S.A. Jawad I. K. Kareem , " Synthesis , characterization and Biological study of New Azo – Schiff ligand type N₂O₂ and it's complexes with Divalent ions Zinc , Cadmium and Mercury " , Journal of Kufa for Chemical Science ,ISSN (2077- 2351), vol.2 , No.7 .2021.

110- Sh. A. A. Jawad , et al ," Synthesis, Characterization of New Azo-Schiff Ligand Type N₂O₂ and Metal Complexes with Di Valance Nickel, Palladium and Tetra Valance Platinum" , NeuroQuantology , January 2022 , Volume 20 , Issue 1, Page

2022.

111- De Araújo EL, Barbosa HFG, Dockal ER, Cavalheiro ÉTG. "Synthesis, characterization and biological activity of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan", International journal of biological macromolecules ,95: 168-176, 2017.

112-SH.A.Jawad , I.K.Kareem," preparation , characterization and Biological study of multi Dentate Azo- Schiff ligand with Metal ion complexes of Co (II) , Ni (II) and Cu (II) , AIP conference , proceeding , 2023, 050023, 2023.

113- T.H. Alnasrawi, SH.A. Jawad, H.E.Salman, & M.R. Al-Haideri, " Synthesis, Characterization and Study of Schiff Base Ligand Type N2 and Metal Complexes with Di Valence Nickel, Copper and Zinc." International Journal of Pharmaceutical Research, 1, P.P.1246-1251,2020.

ABSTRACT

This work deals with the synthesis and characterization and biological study of three amide Ligands type N_4O_2 , N_4 , N_4S_2 as H_2L^1 , L^2 and H_2L^3 respectively, and their metal ions complexes, the preparation of ligands including the reaction of aliphatic amine (triethylene tetra amine) with three different amino acids (phenylalanine, tyrosine and Cysteine) in presence of the metal ions of Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} and Cu^{+2} to obtain the amide complexes. The prepared compounds were characterized by FT-IR, UV-Vis, 1H NMR and Mass spectroscopies, Molar conductivity, magnetic susceptibility and micro elemental analysis. In this study, Both (*E.Coli* and *Staph.aureus*) bacteria were used, cultured on muller-hinton medium, after that incubated at thirty seven °C for twenty four hours, the standard antimicrobial disc synthesized from all ligands and complexes by using (500) ppm solutions. *E.Coli* showed highest sensitivities in (CoL^1 and CuL^1 with 14 mm), (CoL^2 with 12 mm) and (FeL^3 and NiL^3 with 15 mm), in other side, highest inhibition for *Staph. Aureus* was showed in (CuL^1 with 10 mm), (L^2 with 12 mm) and no inhibition in L^3 and its complexes.

The spectroscopies and magnetic moments show the suggested geometry the metal ions are non-electrolyte and octahedral for all prepared complexes.



Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Kerbala
College of Education for Pure Sciences
Department of Chemistry

**Synthesis and characterization organic Ligands
derived from some amino acids with their chelated
complexes and biological study**

A Thesis

The Council of Education for pure Sciences-University of
Kerbala In partial Fulfillment of the Requirements for the
Master Degree in Chemistry.

By :

Dhuha Mahdi Noori Ali Albahrani

B.Sc. of Chemistry- University of Kerbala (2020)

Supervised by

Asst .Prof .Dr Shatha Abd Al- amir Jawad

Second supervision

Asst .Prof .Alaa Jawad Kadhim

4-1445 A.H

11 - 2023 A.D

