



جامعة كربلاء  
كلية التربية للعلوم الصرفة  
قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص ليكائدي أزو- شف متعددة السن مشتقة من أمينات أروماتية  
وبعض معقداتها الكليئية مع الدراسة البيولوجية لها

رسالة مُقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة كربلاء وهي جزء من متطلبات نيل  
درجة الماجستير في علوم الكيمياء

كُتبت بواسطة

زمن حاتم محمد حسين الكرعاعي

(بكالوريوس تربية كيمياء- جامعة الكوفة 2000م)

بإشراف

أ.م.د. شذى عبد الأمير جواد

ذو الحجة- 1446هـ

كانون أول- 2024م

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿يَرْفَعُ اللّٰهُ الَّذِیْنَ اٰمَنُوْا مِنْكُمْ وَالَّذِیْنَ اٰتَوْا الْعِلْمَ دَرَجٰتٍ

وَاللّٰهُ بِمَا تَعْمَلُوْنَ خَبِیْرٌ﴾

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَلِیُّ الْعَظِیْمُ

(سورة المجادلة - الآیة (11))

## إقرار المشرف العلمي

أشهد بأن إعداد هذه الموسومة ( تحضير وتشخيص ليكاندي آزو- شف متعددة السن مشتقة من أمينات أروماتية وبعض معقداتها الكليزية مع الدراسة البيولوجية لها) التي قدمتها الطالبة (زمن حاتم محمد الكرعاعي) قد جرى بأشرافي في قسم الكيمياء - كلية التربية للعلوم الصرفة- جامعة كربلاء، وهي من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء- الكيمياء اللاعضوية، وبناء على ذلك نرشحها للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: د. شذى عبد الأمير جواد

الدرجة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: 2024 / 10 / 28م

توصية رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المقدمة أشرح هذه الرسالة للمناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: د. محمد ناظم بهجت

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء

التاريخ: 2024 / 10 / 28م

## ﴿إقرار المقوم اللغوي﴾

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكائدي آزو- شف متعددة السن مشتقة من أمينات أروماتية وبعض معقداتها الكليتيية مع الدراسة البيولوجية لها ) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (زمن حاتم محمد الكرعاعي) تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وتصحيح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع: 

الاسم: د. صفاء حسين لطيف

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية العلوم الإسلامية

التاريخ: 2024/11/5

## ﴿إقرار المقوم العلمي الأول﴾

اشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكاندي أزو- شف متعددة السن مشتقة من أمينات أروماتية وبعض معقداتها الكليزية مع الدراسة البيولوجية لها) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (زمن حاتم محمد الكرعائي) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع: 

الاسم: د. لقاء خالد عبد الكريم

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

التاريخ: 6 / 11 / 2024

## ﴿ إقرار المقوم العلمي الثاني ﴾

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكائدي آزو- شف متعددة السن مشتقة من أمينات أروماتية وبعض معقداتها الكليتيية مع الدراسة البيولوجية لها) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (زمن حاتم محمد الكرعاعي) قد تمت مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة .

التوقيع: 

الاسم: د. منى عباس هادي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات

التاريخ: 2024 / 11 / 7

## إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة الموقعين ادناه نشهد بأننا قد اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ (تحضير وتشخيص ليكائدي آزو- شف متعددة السن مشتقة من أمينات أروماتية وبعض معقداتها الكليزية مع الدراسة البيولوجية لها) في كلية التربية للعلوم الصرفة / قسم الكيمياء / جامعة كربلاء التي قدمتها الطالبة (زمن حاتم محمد الكرعائي) كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير، وبعد اجراء المناقشة العلنية وجد انها مستوفية لمتطلبات الشهادة وعليه نوصي بقبول الرسالة بتقدير (إمتياز).

### عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: د. أبتهال كاظم كريم

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات

### عضواً ومشرفاً

التوقيع: 

الاسم: د. شذى عبد الأمير جواد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

### رئيس لجنة المناقشة

التوقيع: 

الاسم: د. منير عبد العالي عباس

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

### عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم: د. جهان حميد عبد الأمير

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

### مصادقة عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة

أصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع: 

الاسم: د. حميدة عيدان سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 2024 / 1 / 23

# الأهداء

إلى من بُعثَ رحمةً للعالمين... أبي القاسم محمد (صلى الله عليه وآله وسلم)... إلى سُفنِ النجاةِ وأوتادِ

الأرضِ ساداتي... أئمة آل البيت (عليهم السلام)....

إلى منبع الرأفة والحنان ويا من سكن قلبي (رحمك الله)... أبي الغالي....

إلى القلب المملئ بالحب ومثلي الأعلى في الحياة (أطال الله في عمرها)... أمي العزيزة....

إلى رفیق دريبي وسندي وكان لي عوناً في خطواتي.... زوجي الغالي....

إلى قرّة عيني وفلذات كبدي.... أولادي....

إلى من أكرمته من غير علمها وساندتني.... أسنانتني....

إلى جميع شهدائنا الأبرار.... إلى أخي (رحمه الله)....

إلى كل من علمني حرفاً وأنا لي علماً....

أهديكم رسالتي العلمية هذه....



# شكر وتقدير

- الحمد لله والشكر له كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه عدد خلقه ووزنه عرشه ومداد كلماته .
- أتقدم بخالص الشكر والثناء إلى أستاذتي القديرة الدكتورة (أ.م.د. شذى عبد الأمير جواد) التي تفضلت بالإشراف على إعداد هذه الرسالة ولما بذلته من رعاية ومشورة وجهود علمية ، أسأل الله لها دوام الصحة والعافية والتوفيق والنجاح في مسيرتها العلمية .
- وجزيل الشكر لمن كان لي سنداً وعوناً في حياتي ومن أستمد الأمل والقوة منه بعد الله تعالى زوجي الغالي لمساندته لي طيل مدة الدراسة، وكل الشكر والعرفان لأولادي لدعمهم المتواصل لي .
- وأود أن أقدم شكري وتقديري الى كل من الأستاذة الدكتورة أبتهاال كاظم كريم وأستاذ المساعد الدكتورة جهان حميد عبد الأمير على دعمهن المتواصل وملاحظتهن القيمة أسأل الله تعالى لهن دوام التوفيق.
- وأخيراً أقدم خالص شكري لكل من أسهم في إنجاز رسالتي المتواضعة هذه سائلاً المولى (عز وجل) أن يوفقهم ويحفظهم جميعاً.

الباحثة

# المخالصة

تضمنت الدراسة تحضير ليكانديين عضويين جديدين من نوع آزو - قاعدة شف (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>) مشتقين من مركب ثنائي أمين الإيثيلين وهما كما يأتي:-

L<sub>1</sub>= N-(2-(((E)-3-((E)-4ethoxyphenyl)diazenyl)benzylidene)amino)ethyl)-1-(3-((E)-(4-ethoxyphenyl)diazenyl)phenyl)methanimine .

L<sub>2</sub>= (1E)-N-(2-(((E)-3-((4-phenoxyphenyl)diazenyl)benzylidene)amino) ethyl)-1-(3-((Z)-(4-phenoxyphenyl)diazenyl)phenyl)methanimine.

تم تحضير الليكاند الأول (L<sub>1</sub>) من نوع آزو - قاعدة شف من خلال خطوتين تضمنت الخطوة الأولى أزوتة الأمين الأولى (4-Ethoxy aniline) ومفاعله مع مركب البنزالديهايد لتحضير مركب الأزوA.

أما الخطوة الثانية تضمنت تكثيف المركب الناتج من الخطوة الأولى مع الأمين الالفاتي (Ethylene di amine) مع إضافة قطرتين من حامض الخليك الثلجي لتكوين ليكاند الأزو - شف النهائي الجديد.

والليكاند الثاني (L<sub>2</sub>) من نوع آزو - قاعدة شف حضر بخطوتين تضمنت الخطوة الأولى أزوتة الأمين الأولى (4-Phenoxy aniline) ومفاعله مع مركب البنزالديهايد لتحضير مركب الأزوB.

أما الخطوة الثانية تضمنت تكثيف المركب الناتج من الخطوة الأولى مع الأمين الالفاتي (Ethylene di amine) مع إضافة قطرتين من حامض الخليك الثلجي لتكوين ليكاند الأزو - شف النهائي الجديد.

حضرت خمس معقدات لكل من الليكانديين (L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>) مع أيونات العناصر الفلزية وهي Fe(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) ، وبينت حسابات النسبة المولية أن نسبة (فلز- ليكاند) كانت (1:1) لجميع المعقدات الفلزية الصلبة.

تم تشخيص الليكاندين الجديدين المحضرين من خلال عدة قياسات ، منها قياسات أطيف الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) والأشعة فوق البنفسجية- المرئية(UV-Vis) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>HNMR) وطيف الكتلة ودرجات الأنصهار والتحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.)، وشخصت جميع المعقدات المحضرة بوساطة التقنيات أعلاه ، باستثناء طيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة ،

وتم دراسة الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية للمعقدات المذابة في الأيثانول المطلق بدرجة حرارة الغرفة وبتركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ )، وكذلك تم اختبار ذوبانية كل من الليكاندين المحضرين ومعقداتهما في بعض المذيبات العضوية (الماء ، الأيثانول، الأيثر، ثنائي مثيل سلفوكسايد).

وبناء على ما تقدم من نتائج تبين أن الليكاندين  $L_1$ ,  $L_2$  غير ضاغطين وقد سلكا سلوك ليكاندي رباعي السن نوع ( $N_4$ )، وتم اقتراح الأشكال الهندسية للمعقدات المحضرة في هذه الدراسة وقد كانت جميعها ذات شكل ثماني السطوح.

هذا وقد تضمنت المرحلة الاخيرة من البحث دراسة الفعالية البيولوجية لليكاندين من نوع أزو – قاعدة شف المحضرة ومعقداتهما الفلزية لنوعين من البكتيريا أحدهما من نوع موجبة لصبغة كرام (Gram positive) وهي بكتيريا المكورات العنقودية *Staphylococcus aureus* والآخرى من نوع سالبة لصبغة الكرام (Gram negative) وهي بكتيريا القولون *Escherichia coli* وبتركيزين مختلفين هما (500, 250) ppm لكل من الليكاندين المحضرين ومعقداتهما الصلبة قيد الدراسة وقد ظهرت فعالية تثبيطية مميزة لليكاندين وبعض معقداتهما تقلل من نمو هذين النوعين من البكتيريا.

## قائمة المحتويات

رقم الصفحة	المحتويات	التسلسل
	الفصل الأول المقدمة	
1	مقدمة عامة	1.1
1-2	مركبات الأزو	2.1
2	تطبيقات مركبات الأزو	3.1
2	تصنيف مركبات الأزو	4.1
2-4	تصنيف مركبات الأزو الأروماتية حسب نوع الحلقات الطرفية على جانبي مجموعة (-N=N-) الجسرية	1.4.1
4-5	تصنيف مركبات الأزو الأروماتية حسب نوع عدد مجاميع مجموعة الأزو الجسرية في تركيبها	2.4.1
5	بعض طرائق تحضير مركبات الأزو	5.1
5-6	أزدواج الأزو	1.5.1
6	الأزدواج ما بين الأمينات الأولية ومركبات النايترور	2.5.1
6-7	أكسدة الأمينات الأولية الأروماتية	3.5.1
7	أكسدة الأنيلين	4.5.1
7-8	قواعد شف	6.1
8	تسمية قواعد شف	7.1
8	بعض طرائق تحضير قواعد شف	8.1
8-9	التكاثف الأرجاعي	1.8.1
9	طريقة موجات المايكرويف	2.8.1
10	طريقة تفاعل الأستيلين مع الأمينات الأولية	3.8.1
10-12	مركبات الأزو- شف وطرائق تحضيرها	9.1
14-13	بعض تطبيقات مركبات الأزو- شف ومعقداتها الفلزية	10.1
14-15	تناسق ليكاندات أزو- شف	11.1
15	العناصر الأنتقالية الفلزية الصلبة	12.1
16	عنصر الحديد (Fe)	1.12.1
17	عنصر النيكل (Co)	2.12.1
17	عنصر الكوبلت (Ni)	3.12.1
17-18	عنصر النحاس (Cu)	4.12.1
18	عنصر الزنك (Zn)	5.12.1
19-18	الفعالية البايولوجية	13.1
19	البكتيريا	14.1
20-19	بكتيريا القولون	1.14.1
20	بكتيريا المكورات العنقودية	2.14.1
21	الهدف من الدراسة	

رقم الصفحة	المحتويات	التسلسل
	<b>الفصل الثاني/ الجزء العملي</b>	
22	المواد الكيميائية المستعملة	1.2
22-24	الأجهزة المستخدمة	2.2
25-26	تحضير الليكاند أزو- شف الجديد ( $L_1$ ) ومعقداته الفلزية	3.2
25-26	تحضير الليكاند ( $L_1$ )	1.3.2
26-27	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند الجديد ( $L_1$ )	2.3.2
28-29	تحضير الليكاند أزو- شف الجديد ( $L_2$ ) ومعقداته الفلزية	4.2
28-29	تحضير الليكاند ( $L_2$ )	1.4.2
30	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند الجديد ( $L_2$ )	2.4.2
32	القياسات الطيفية لليكاندين ومعقداتهما	5.2
32	قياس التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات	6.2
32-33	قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية	7.2
33	دراسة الفعالية البايولوجية لليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية	8.2
33	تحضير الوسط الزراعي	1.8.2
33	تحضير محاليل الليكاندين ( $L_1, L_2$ ) ومعقداتهما الفلزية	2.8.2
33	مصدر البكتيريا	3.8.2
33-34	طريقة التلقيح وحساب مناطق التنشيط	4.8.2
	<b>الفصل الثالث- النتائج والمناقشة</b>	
35	تمهيد	
36	ذوبانية المركبات المحضرة	1.3
37	التحليل الدقيق للعناصر (C. H. N.)	2.3
38	أطياف الأشعة تحت الحمراء FTIR	3.3
38	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_1$ )	1.3.3
38	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند ( $L_1$ )	2.3.3
42	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_2$ )	3.3.3
42-43	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند ( $L_2$ )	4.3.3
47-48	قياسات الحساسية المغناطيسية	4.3
48-49	قياسات التوصيلية المولارية	5.3
50	الأطياف الألكترونية لليكاندين ( $L_1, L_2$ ) ومعقداتهما الفلزية	6.3
50	طيف الليكاند الحر ( $L_1$ )	1.6.3
50-51	أطياف المعقدات الفلزية لليكاند ( $L_1$ )	2.6.3
55	طيف الليكاند الحر ( $L_2$ )	3.6.3
55	أطياف المعقدات الفلزية لليكاند ( $L_2$ )	4.6.3
59	طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{HMNR}$ لليكاندين العضويين المحضرين الجديدين	7.3
59-60	طيف $^1\text{HMNR}$ لليكاند المحضر ( $L_1$ )	1.7.3
61	طيف $^1\text{HMNR}$ لليكاند المحضر ( $L_2$ )	2.7.3

62	طيف الكتلة لليكاندين العضويين ( $L_1, L_2$ )	8.3
62	طيف الكتلة لليكاند أزو- شف الجديد ( $L_1$ )	1.8.3
64	طيف الكتلة لليكاند أزو- شف الجديد ( $L_2$ )	2.8.3
66	الأشكال الفراغية	9.3
70	الفعالية البيولوجية (الحيوية)	10.3
70	نتائج الفعالية الحيوية	11.3
70-71	التأثير التثبيطي لليكاند ( $L_1$ ) ومعقداته الفلزية	1.11.3
73	التأثير التثبيطي لليكاند ( $L_2$ ) ومعقداته الفلزية	2.11.3
76	خلاصة نتائج الفعالية البيولوجية لليكاندين المحضرين ومعقداتهما الفلزية	3.11.3
79	الأستنتاجات	
80	التوصيات	
81-96	المصادر	

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول الفصل الثاني- الجزء العملي	التسلسل
22	المواد الكيميائية المستعملة ودرجة نقاوتها ومناشئها	1.2
27	بعض الصفات الفيزيائية والنسب المئوية لليكاند ( $L_1$ ) الجديد ومعقداته	2-2
31	بعض الصفات الفيزيائية والنسب المئوية لليكاند ( $L_2$ ) الجديد ومعقداته	3-2
	الفصل الثالث- النتائج والمناقشة	
36	ذوبانية الليكاندان ( $L_1, L_2$ ) ومعقداتهما الفلزية في المذيبات العضوية	1-3
37	نتائج التحليل الدقيق لعناصر الليكاندين ( $L_1, L_2$ ) ومعقداتهما الفلزية	2-3
39	حزم أمتصاص (FT-IR) لليكاند ( $L_1$ ) ومعقداته الفلزية	3-3
43	حزم أمتصاص (FT-IR) لليكاند ( $L_2$ ) ومعقداته الفلزية	4-3
49	قيم التوصيلية المولارية بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) لأنواع الكتروليتية مختلفة في مذيبات مختلفة	5.3
49	قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لمعقدات الليكاند الجديدة $L_1$	6-3
50	قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لمعقدات الليكاند الجديدة $L_2$	7.3
51	الأطياف الألكترونية لليكاند الجديد ( $L_1$ ) ومعقداته في مذيب الأيثانول	8-3
56	الأطياف الألكترونية لليكاند الجديد ( $L_2$ ) ومعقداته في مذيب الأيثانول	9-3
71	يبين مدى التثبيط لليكاند ( $L_1$ ) ومعقداته الفلزية تجاه نوعين من البكتريا عند التركيزين (250- 500) ppm	10-3
74	يبين مدى التثبيط لليكاند ( $L_2$ ) ومعقداته الفلزية تجاه نوعين من البكتريا عند التركيزين (250- 500) ppm	11-3

## قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان الفصل الأول-المقدمة	رقم الشكل
2	صيغة الأزوبنزين	1-1
3	مركب أزو حلقي متجانس	2-1
4	مركب حلقي غير متجانس	3-1
4	مركب حلقي أحادي مجموعة الأزو	4-1
4	مركب حلقي ثنائي مجموعة الأزو	5-1
5	مركب حلقي ثلاثي مجموعة الأزو	6-1
6	يوضح الصيغة التركيبية لليكاند المشتق من الأميدازول	7-1
8	يوضح تبادل الزوج الألكتروني بين (N) وبين حلقة الفنيل	8-1
11	ليكاند أزو- شف سداسي التناسق	9-1
11	الصيغة التركيبية لليكاند الحر نوع (أزو- قاعدة شف)	10-1
13	البنية التركيبية لمعقدات اليكاند أزو - شف كمضادات للسرطان	11-1
14	الصيغة التركيبية لليكاند أزو- قاعدة شف المستخدم في صناعة الأقطاب الأنتقائية	12-1
51	تناسق مركب أزو- شف ذات نظام $N_2O$	13-1
61	الصيغة التركيبية للهيمو غلوبين في خلايا الدم الحمراء	14-1
20	صورة توضيحية لبكتيريا القولون	15-1
20	صورة توضيحية لبكتيريا المكورات العنقودية	16-1
	الفصل الثالث-النتائج والمناقشة	
39	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_1$ )	3-1
40	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد ( $Fe-L_1$ )	2-3
40	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت ( $Co-L_1$ )	3-3
41	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل ( $Ni-L_1$ )	4-3
41	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس ( $Cu-L_1$ )	5-3
42	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الزنك ( $Zn-L_1$ )	6-3
44	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ( $L_2$ )	7-3
44	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد ( $Fe-L_2$ )	8-3
45	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت ( $Co-L_2$ )	9-3
45	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل ( $Ni-L_2$ )	10-3
46	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس ( $Cu-L_2$ )	11-3
46	طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الزنك ( $Zn-L_2$ )	12-3
52	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند ( $L_1$ )	3-13
52	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الحديد ( $Fe-L_1$ )	14-3
53	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت ( $Co-L_1$ )	15-3

53	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد النيكل (Ni-L <sub>1</sub> )	16-3
54	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد النحاس (Cu-L <sub>1</sub> )	17-3
54	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد الخارصين (Zn-L <sub>1</sub> )	18-3
56	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند (L <sub>2</sub> )	19-3
57	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد الحديد (Fe-L <sub>2</sub> )	20-3
57	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد الكوبلت (Co-L <sub>2</sub> )	21-3
58	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد النيكل (Ni-L <sub>2</sub> )	3-22
58	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد النحاس (Cu-L <sub>2</sub> )	3-23
59	طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعدد الخارصين (Zn-L <sub>2</sub> )	3-24
60	طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup> H NMR لليكاند الأول المحضر	25-3
61	طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup> H NMR لليكاند الثاني المحضر	26-3
62	طيف الكتلة لليكاند الأول المحضر (L <sub>1</sub> )	27-3
64	طيف الكتلة لليكاند الأول المحضر (L <sub>2</sub> )	28-3
66	الشكل الفراغي المقترح لليكاند L <sub>1</sub>	29-3
67	الشكل الفراغي المقترح لمعددات لليكاند L <sub>1</sub>	30-3
68	الشكل الفراغي المقترح لليكاند L <sub>2</sub>	31-3
69	الشكل الفراغي المقترح لمعددات لليكاند L <sub>2</sub>	32-3
71	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>1</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (250 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>Staph.aureus</i> G(+)	33-3
72	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>1</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (250 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>E.Coli</i> G(-)	34-3
72	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>1</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (500 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>Staph.aureus</i> G(+)	35-3
73	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>1</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (500 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>E.Coli</i> G(-)	36-3
74	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>2</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (250 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>Staph.aureus</i> G(+)	37-3
75	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>2</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (250 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>E.Coli</i> G(-)	38-3
75	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>2</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (500 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>Staph.aureus</i> G(+)	39-3
76	الفعالية البايولوجية لليكاند L <sub>2</sub> ومعدداته الفلزية بتركيز (500 ppm) في منطقة التنشيط العائدة لبكتيريا <i>E.Coli</i> G(-)	40-3
77	يوضح تأثير الليكاند (L <sub>1</sub> ) ومعدداته عند التركيزين (250- 500) ppm في تنشيط نمو نوعين من البكتيريا هما بكتيريا القالون وبكتيريا المكورات العنقودة	3-41
78	يوضح تأثير الليكاند (L <sub>2</sub> ) ومعدداته عند التركيزين (250- 500) ppm في تنشيط نمو نوعين من البكتيريا هما بكتيريا القالون وبكتيريا المكورات العنقودة	3-42



## قائمة المخططات

الصفحة	العنوان الفصل الأول	التسلسل
6	تحضير مركبات الأزو بأزدواج الأمينات الأولية الأروماتية ومركبات النايتروز	1-1
7	تحضير مركب أزو من أكسدة الأمينات الأولية الأروماتية	2-1
7	تحضير مركب الأزو من أكسدة مشتق الأنيلين	3-1
9	تحضير قاعد شف بالتكاثف الأرجاعي	4-1
9	تحضير قاعدة شف ثنائية المخلب	5-1
10	تحضير قاعد شف من تفاعل الأستيلين مع الأمينات الولية	6-1
12	تحضير مركب أزو- ازوميثين سداسي المخلب	7-1
	الفصل الثاني - الجزء العملي	
25	تحضير مركب الأزو A	1-2
26	تحضير ليكاند ( $L_1$ ) نوع أزو- شف	2-2
27	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند ( $L_1$ )	3-2
28	يوضح سير التفاعل لتكوين الليكاند ( $L_1$ )	4-2
29	تحضير مركب الأزو B	5-2
29	تحضير ليكاند ( $L_2$ ) نوع أزو- شف	6-2
30	تحضير المعقدات الفلزية لليكاند ( $L_2$ )	7-2
31	يوضح سير التفاعل لتكوين الليكاند ( $L_2$ )	8-2
	الفصل الثالث- النتائج والمناقشة	
63	مسارات التجزؤ الكتلي لليكاند ( $L_1$ )	1-3
65	مسارات التجزؤ الكتلي لليكاند ( $L_2$ )	2-3

## قائمة المختصرات

Abbreviations	Systematic name
$\mu_{\text{eff}}$	Effective Magnetic Moment
$^1\text{HNMR}$	Proton - Nuclear Magnetic Resonance
$\lambda$	Wavelength of radiation
DMSO	Dimethyl sulphoxide
FT.IR	Fourier Transform Infrared
$L_1$	N-(2-(((E)-3-((E)-4ethoxyphenyl)diazenyl)benzylidene)amino)ethyl)-1-(3-((E)-(4-ethoxyphenyl)diazenyl)phenyl)methanimine
$L_2$	(1E)-N-(2-(((E)-3-((4-phenoxyphenyl)diazenyl)benzylidene)amino) ethyl)-1-(3-((Z)-(4-phenoxyphenyl)diazenyl)phenyl)methanimine
$\nu$	Wave number
M.P	Melting Point
ppm	part per million
UV-Visb.	Ultra Violet – Visible
Abs.	Absorbance
R	Resistant

الفصل الأول  
الفصل الأول

المقدمة  
المقدمة

*Chapter One*

*Introduction*

## General introduction

## 1.1- مقدمة عامة

الكيمياء التناسقية (coordination chemistry) فرع مهم من فروع علم الكيمياء اللاعضوية تهتم بدراسة المعقدات التناسقية وهي مركبات تتكون من ارتباط ذرة أو أيون فلز مركزي مع أيون سالب أو جزيئة متعادلة مسماة بالليكاندات التي تحتوي على ذرة واهبة واحدة أو أكثر لها القابلية على منح زوج الكتروني غير مرتبط واحد أو أكثر [1].

تعد المركبات التناسقية ذات أهمية واسعة لأستعمالاتها الكبيرة في الصناعة والزراعة [2,3]؛ لما لها من دور مؤثر ومهم في صناعة الأصباغ والمطاط [4,5] وتم استعمال معقد الكوبلت في صناعة الأحبار السرية [6].

وقد حظيت مركبات أزو - قاعدة شف باهتمام متزايد وذلك لأنها تعتبر فئة جديدة من المركبات الكيميائية لخصائصها الالكترونية لاحتوائها على مجموعتين فعاليتين ضمن تركيبها الكيميائي (هما الأزو الجسرية (N=N) والازوميثين (C=N) والانتقائية والحساسية تجاه الأيونات الفلزية [7].

إن مركبات أزو- قواعد شف لها أهمية في المجالات الصيدلانية وتعود هذه الأهمية لأصرة الأزوميثين المسؤولة عن الفعالية البيولوجية [8]، حيث تبرز أهميتها في المجال الحيوي لكونها مضادات للأكسدة [9]. وتساهم هذه المركبات بشكل هام و اساسي في مجالات عدة حيث ان لبعضها فعالية كبيرة واهمية حيوية ضد البكتيريا والفطريات [10] و الفطريات، أما في المجال التطبيقي الكيميائي منه فيستعمل كمانع للتآكل [11]، وبسبب ألوانها الزاهية كان لها أهمية كبيرة في مجال الكيمياء التحليلية [12].

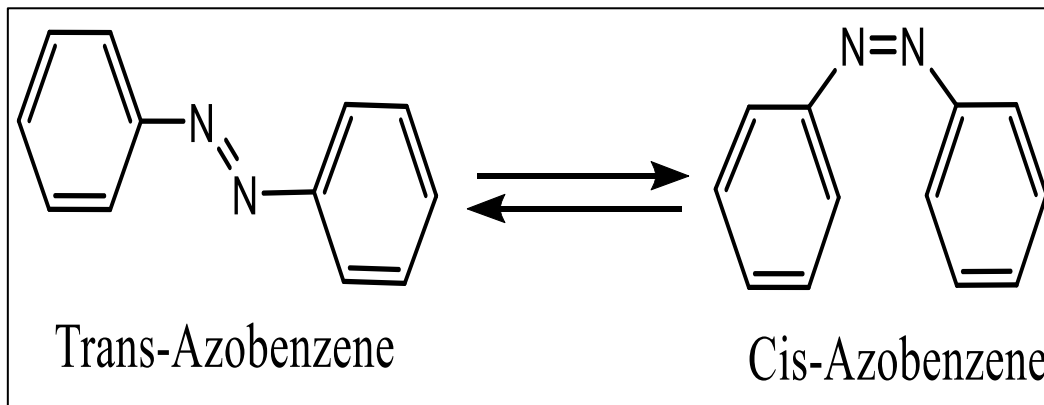
يتضمن موضوع دراستنا تحضير ليكاندين من نوع أزو- قاعدة شف ومعقداتها الفلزية الصلبة وتشخيص جميع المركبات المحضرة بعدة وسائل وتقنيات ثم دراسة الفعالية البيولوجية لها التي تُعد إحدى تطبيقات المهمة للمعقدات التناسقية في المجال الطبي.

## Azo compounds

## 2.1- مركبات الأزو

تم تحضير مركبات الأزو لأول مرة من قبل العالم كريس (Greiss) وأطلق عليها هذا الأسم عام 1860، التي تحتوي في تركيبها الكيميائي على مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) وتكون على طرفيها مجموعتين متشابهة اليفاتية او اروماتية متشابهة او مختلفة ، حيث أن طبيعة هذه المجاميع لها دور مؤثر في أستقرارية تلك المركبات ومعقداتها الفلزية، فالأواصر المزدوجة المتعاقبة مع الأصرة المزدوجة لمجموعة الأزو يكون فيها مركب الأزو أكثر أستقرارا بسبب حصول ظاهرة الروزنانس [13].

ويعد مركب الأزو بنزين من أبسط مركبات الأزو الأروماتية الحلقية المتجانسة والشكل (1-1) أدناه يوضح صيغ الأزو بنزين الفراغية:



الشكل (1-1) صيغ الأزو بنزين

كما لاحظ العالم كريس بيتر عام 1885 عن طريق التجربة أن مركبات الأمينات الأروماتية سريعة التفاعل مع حامض النتروز فنتج أملاحا وهي أملاح الديازونيوم بظروف التفاعل نفسها يسهل أذابتها في الماء وثباتها يعتمد على أبقاء درجة الحرارة منخفضة ، وتسمى هذه العملية بالأزوتة (Diazotization).

### Applications of azo compounds

### 3.1-تطبيقات مركبات الأزو

تطبيقات مركبات الأزو عديدة وفي شتى المجالات ففي الكيمياء الطبية استخدمت في صناعة العقاقير كمضادات للسرطان والبكتيريا والفطريات [14] وكذلك كان لها دور في معالجة التآكل [15]، وفي الكيمياء التحليلية استخدمت كدلائل أذ أمتازت بحساسية تجاه القواعد والحوامض [16] .

### 4.1-تصنيف مركبات الأزو

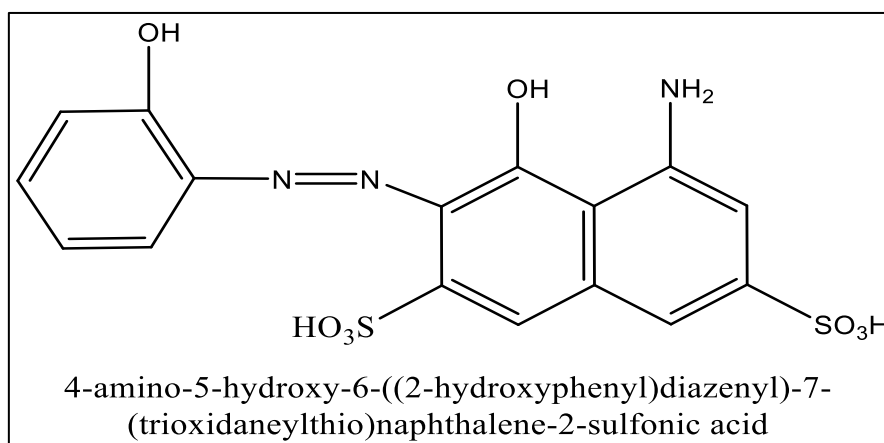
#### Classification of azo compound

1.4.1- تصنيف مركبات الأزو الأروماتية حسب نوع الحلقات الطرفية على جانبي مجموعة (-N=N-) الجسرية:

## 1- مركبات الأزو متجانسة الحلقة homocyclic azo compounds

ترتبط مجموعة الأزو (-N=N-) في هذا النوع من المركبات بين حلقتيين أروماتيتين متجانستين [17]، وتكون هذه الحلقات معوضة أو غير معوضة بمجاميع فإذا كانت غير معوضة تكون المركبات ضعيفة يعود ذلك لكون مجموعة الأزو هي مركز التناسق الوحيد [18]

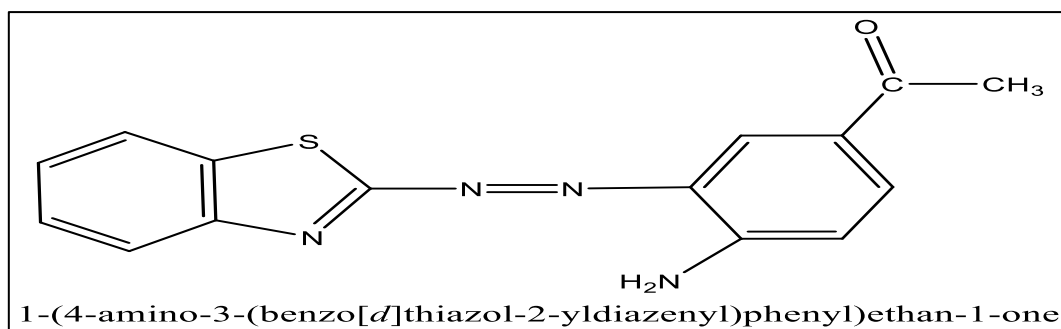
وقد بينت إحدى الدراسات [19] ضرورة وأهمية اختيار نوع المعوضات في مواقع الحلقات المرتبطة على جانبي مجموعة الأزو الجسرية أو موقع أورثو للحلقة لأهميتها من خلال اشتراكها بعملية التناسق الحاصلة بين الليكاند والأيون الفلزّي المركزي ومدى تأثيرها في نوع الحلقات الكليتيّة المتكونة، وحظيت تلك المركبات المتضمنة لذرات واهبة مثل الأوكسجين أو النتروجين بتطبيقات كثيرة [20] بسبب مساهمة هذه الذرات بشكل فعال وكبير في عملية التناسق وتكوين معقدات كليتيّة صلبة مستقرة . والشكل (2-1) يوضح مثال على المركبات الأزو المتجانسة.



الشكل (2-1): مركب أزو حلقي متجانس

## 2- مركبات الأزو غير متجانسة الحلقة Heterocyclic azo compounds

المركبات الحلقية غير المتجانسة تعرف بانها المركبات الحاوية في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة مغايرة أو أكثر وغالبا ما تكون هذه الذرات (S, N, O) والتي يمكنها التناسق مع الايون الفلزّي المركزي [21]، ويمكن ان تحتوي كلا الحلقتين المرتبطة بمجموعة الأزو الجسرية على ذرات مغايرة. وتكون الحلقات الأروماتية غير المتجانسة معوضة بمجاميع حامضية او قاعدية او كليهما، كما موضح في الشكل (3-1) .

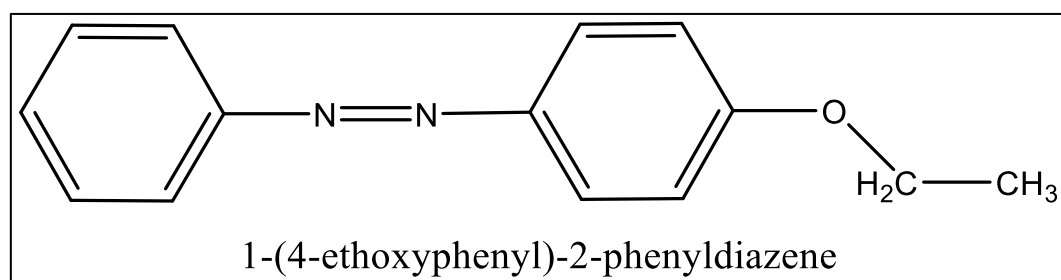


الشكل (3-1): مركب حلقي غير متجانس

## 2.4.1- تصنيف مركبات الأزو الأروماتية حسب عدد مجاميع الأزو (-N=N-) الجسرية في تركيبها:

### 1- أحادية مجموعة الأزو

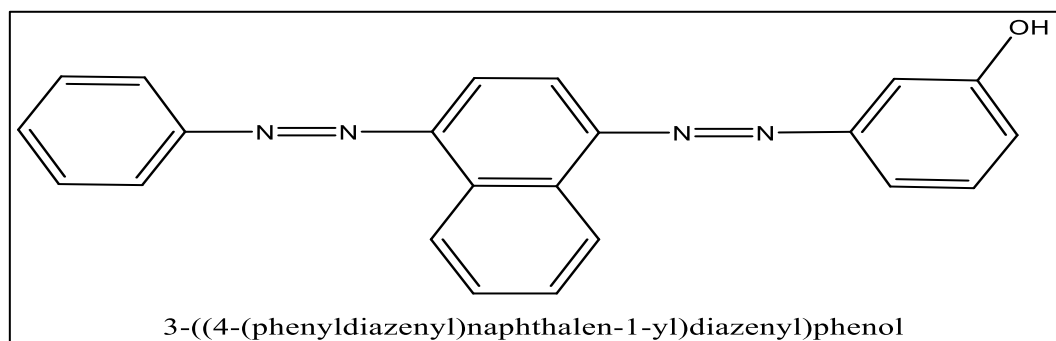
تحتوي هذه المركبات في تركيبها الكيميائي على مجموعة واحدة من مجاميع الأزو وهي الأكثر شيوعاً، فعندما تتناسق إحدى ذرتي النتروجين من مجموعة الأزو الجسرية مع أحد الأيونات الفلزية فإن المجموعة تسلك كمخالب أحادي كما في الشكل (4-1).



الشكل (4-1): مركب حلقي أحادي مجموعة الأزو

### 2- ثنائية مجموعة الأزو

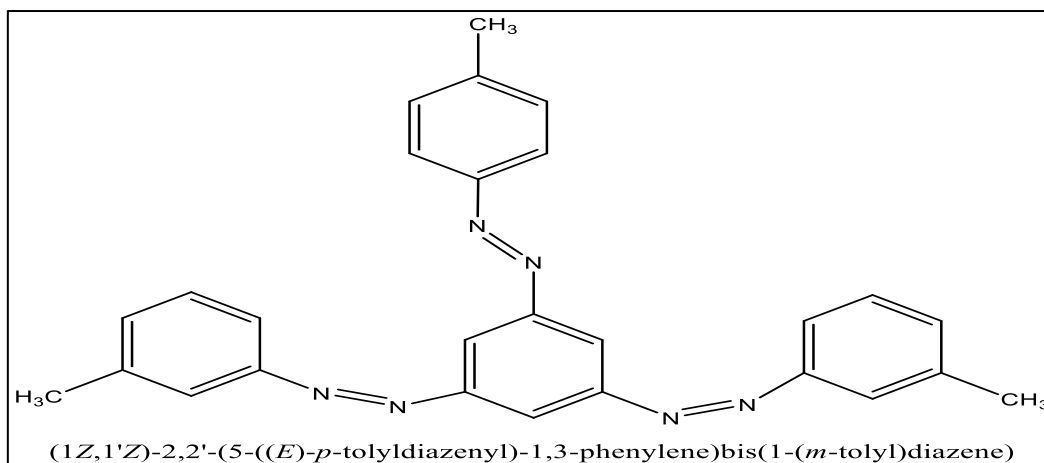
في هذا الصنف تحتوي مركبات الأزو على مجموعتين من مجاميع الأزو (-N=N-) وترتبط بطرفيها بمجاميع معوضة متجانسة أو غير متجانسة [22] كما في المثال أدناه شكل (5-1)



الشكل (5-1) : مركب حلقي ثنائي مجموعة الأزو

## 3- ثلاثية مجموعة الأزو

تحتوي هذه المركبات في تركيبها الكيميائي على ثلاث مجموعات من مجاميع الأزو الجسرية (-N=N-) حيث ترتبط هذه المجاميع فيما بينها بواسطة حلقات اروماتية تختلف بمواقع المجاميع المعوضة [23] وكمثال عليها المركب في الشكل (6-1) ادناه:-



الشكل (6-1) : مركب حلقي ثلاثي مجموعة الأزو

وتوجد مركبات ذات مجاميع رباعية وخماسية وغيرها، وتزداد شدة اللون هذه المركبات بزيادة عدد مجاميع الأزو (-N=N-) في تركيبها الكيميائي.

## 5.1- بعض طرائق تحضير مركبات الأزو

## 1.5.1- أزواج الأزو

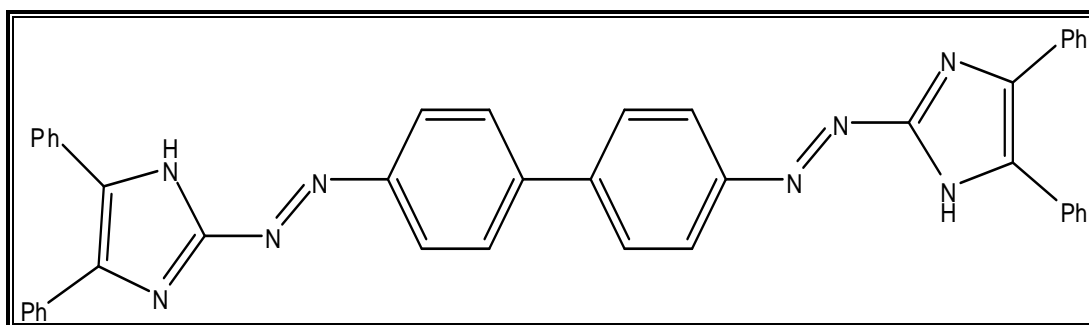
وتتم هذه الطريقة بخطوتين رئيسيتين هما:

1- تكوين ملح الديازونيوم (Diazonium salt) من خلال إضافة حامض النتروز ( $\text{HNO}_2$ ) والذي يحضر أنيا من تفاعل نترتيت الصوديوم مع حامض مركز الى مركب أميني وبدرجة حرارة منخفضة  $0-5^\circ\text{C}$  لينتج ملح الديازونيوم وتدعى العملية بالأزوتة.

2- عملية الأزواج (Coupling) في هذه العملية يتفاعل ملح الديازونيوم المحضر من الخطوة الأولى مع الفينول أو الأمين الأروماتي الأولي في وسط قاعدي، وهذا التفاعل عبارة عن استبدال الكتروفيلي يكون فيه ملح الديازونيوم هو العامل الألكتروفيلي والأستبدال يحدث في الموقع بارا ذا الكثافة الالكترونية العالية وفي وسط بارد  $0-5^\circ\text{C}$  لمنع تفكك الملح [24]



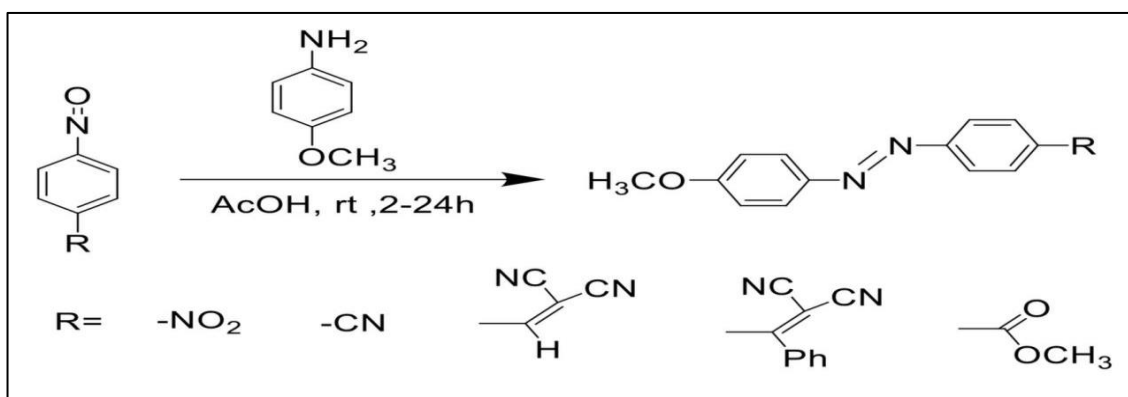
حيث وضحت دراسة اجراها (Abid Alla) وجماعته [25] من تحضير الليكاند (1,1'-[2,2'-[4,5-diphenyl imidazole -4,4'-diele-bis-(azo)]bis (Bbai)diphenyl) وذلك من خلال مفاعلة ملح ثنائي الديازونيوم للبنزيدين مع قاعدة الأزواج 4, 5- ثنائي فنيل اميدازول وقد تم تشخيص الليكاند المحضر بأستعمال الطرق الطيفية الحديثة وفيما يأتي صيغته التركيبية موضحة في الشكل (7-1) يوضح صيغته التركيبية.



الشكل (7-1) يوضح الصيغة التركيبية لليكاند المشتق من الاميدازول

### 2.5.1- الأزواج ما بين الأمينات الأولية الأروماتية ومركبات النايترور:

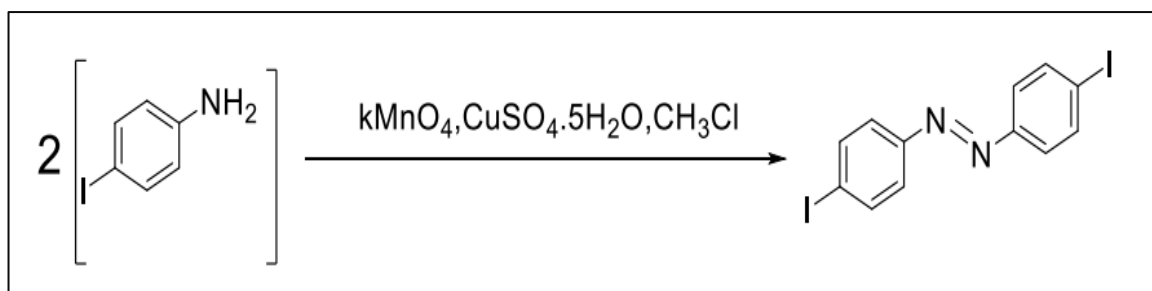
يفضل أن تجرى هذه الطريقة بوجود حامض الخليك الثلجي وتتم من خلال تفاعل الأمين الأولي الأروماتي مع مركب نايترور الأروماتي ومثاله [26] كما في المخطط أدناه



مخطط (1-1): تحضير مركبات الأزو بأزواج الأمينات الأولية الأروماتية ومركبات النايترور

### 3.5.1 - أكسدة الأمينات الأولية الأروماتية

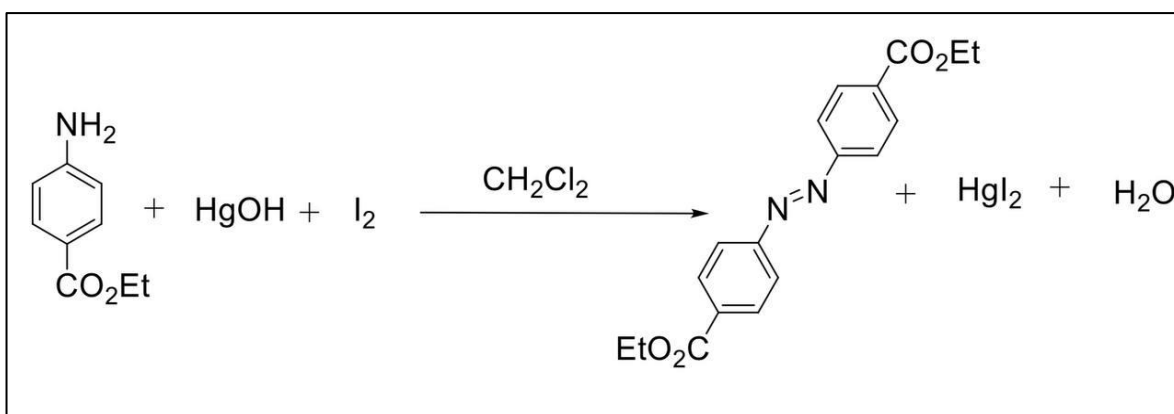
يتم أكسدة الأمينات بواسطة عوامل مؤكسدة مثل (KMnO<sub>4</sub>) وبعض أكاسيد المعادن الأخرى [27] كما هو واضح بالمخطط (2-1) .



مخطط (1- 2): تحضير مركب آزو من أكسدة الأمينات الأولية الأروماتية

#### 4.5.1- أكسدة الأنيلين:

نحصل على مركبات الأزو من أكسدة الأنيلين أو أحد مشتقاته، ومثال ذلك أكسدة (-ethyl 4-aminobenzoate) باستخدام (HgO -I<sub>2</sub>) كما موضح بالمخطط أدناه [28].



مخطط (1- 3): تحضير مركب الأزو من أكسدة مشتق الأنيلين

#### 6.1- قواعد شف

سميت هذه القواعد على اسم العالم الألماني (Hugo Schiff) وقد أطلقت هذه التسمية على المركبات العضوية الحاوية في تركيبها الكيميائي مجموعة الأزوميثين الفعالة (-CH=N-)، وإستطاع تحضير أول مركب عضوي عام 1864 [29] من خلال تكثيف مركبات الألديهيدية أو كيتونية مع أمينات أولية في مذيبات مختلفة بوجود عوامل لسحب جزيئات الماء الناتجة من التفاعل المذكور [30].

تم تحضير العديد من المعقدات الفلزية من مركبات (قواعد شف) ذات الأهمية الكبيرة في الكيمياء التناسقية حيث أصبحت قواعد شف موضع اهتمام الباحثين لدخولها في مجالات علمية مختلفة [31] ولقابليتها على التناسق مع الأيونات الفلزية بصورة عامة ومع العناصر الأنتقالية الفلزية

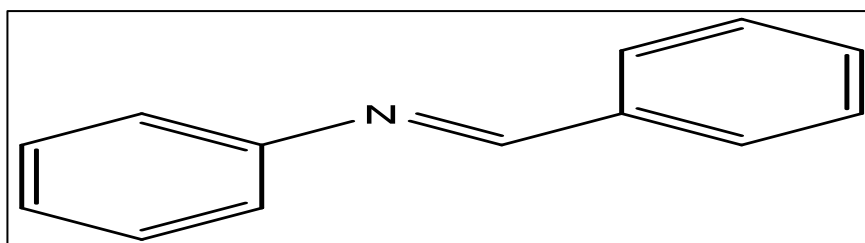
بصورة خاصة [32]، وأستعمال قواعد شف لتكوين ليكاندات (أحادية، ثنائية، ثلاثية) السن مع الأيونات الفلزية لأحتوائها على مجموعة الأزوميثيين والتي تسلك كمجموعة واهبة (Doner) ومستقبلة (Acceptor) للألكترونات، حيث تتميز بأستقرارها العالي نسبياً ويعزى هذا الأستقرار الى الصفة الأروماتية التي تمتلكها نسبة الى قواعد شف الأليفاتية [33].

تكمن أهمية قواعد شف في أستعمالها كمضادات للسرطان ومضادات للأكسدة [34]، حيث أظهرت قواعد شف ومعقداتها نشاطاً تثبيطياً تجاه خطوط خلايا السرطان.

### 7.1- تسمية قواعد شف

الصيغة العامة لقواعد شف هي  $(R-\ddot{N}=\overset{R_1}{C}-R_2)$  ويعتمد في تسميتها على طبيعة المجاميع  $(R, R_1, R_2)$ ، فيسمى المركب  $(C_6H_5-\ddot{N}=\overset{R_1}{C}-C_6H_5)$  حسب (الأسم النظامي) N-benzylidene benzene- amine وهو قاعدة شف أروماتية، بينما قاعدة الشف الأليفاتية مثل المركب  $(C_4H_9-N=\overset{R_1}{C}-C_2H_5)$  فيسمى N-propylidene butyl amine.

وتوجد أسماء أخرى لقواعد شف تميزت فيها [35] مثل Azomethines, imine, anil, Ketimine, benzanil, benzylideneanillin، وبسبب التعاقب بين الزوج الألكتروني الموجود على ذرة النتروجين لقواعد شف الأروماتية وبين حلقة الفينيل تعتبر هذه المركبات كمجاميع كروموفورية [36] وكما في الشكل التالي:



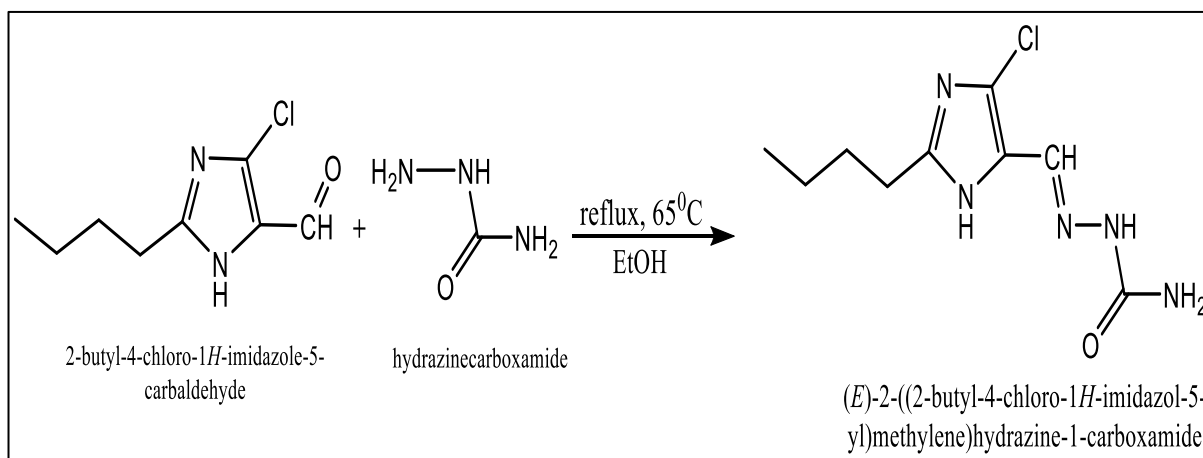
الشكل (8-1) يوضح تبادل الزوج الالكتروني بين (N) وبين حلقة الفينيل

### 8.1- بعض طرائق تحضير قواعد شف

تُحضّر هذه المركبات بطرق عديدة ومختلفة تبعاً لأختلاف المواد الأولية المستخدمة وأنواع المذيبات والظروف المحيطة بالتفاعل (ضغط، درجة حرارة) بالإضافة الى العوامل المساعدة التي لها دور مهم في أتمام التفاعل وزيادة المنتج ونقاوته.

**1.8.1- التكاليف الأرجاعي:** وهو الطريقة الأكثر شيوعاً والأوسع أستعمالاً، حيث يتم تحضير قواعد شف من خلال تكاليف كميات مولية متكافئة من الأمينات الأولية أو الأمونيا

والأحماض الأمينية (اليفاتية، أروماتية) مع مجموعة الكاربونيل الداخلة في تركيب الألدعادات أو الكيتونات (اليفاتية، أروماتية) مع توفر مذيبات مناسبة مثل (بنزين، إيثانول مطلق) وإضافة قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد [37]، كما في الشكل أدناه [38].

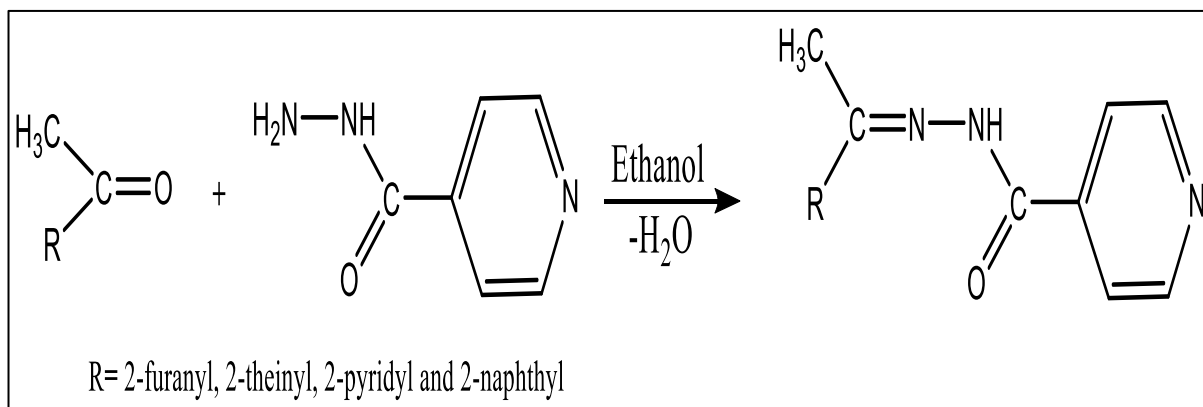


#### مخطط (4-1): تحضير قاعد شف بالتكاثف الأرجاعي

#### 2.8.1- طريقة موجات المايكرويف:

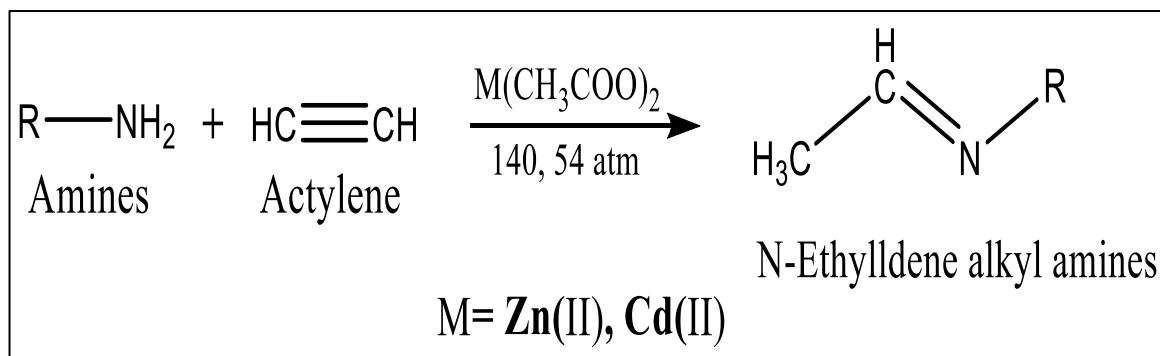
أستعملت هذه الطريقة في تحضير قواعد شف من تكاثف المركبات الكاربونيلية (ألدعادات أو كيتونات) مع أمينات أولية، أمتازت هذه الطريقة بسرعتها العالية ومنتوجها العالي وقصر المدة الزمنية التي لا تتجاوز بضع ثواني، وتعد من التقنيات المستخدمة في التحضير السريع للمركبات العضوية [39] والمركبات اللاعضوية [40] لا سيما عند تحضير المركبات الحلقية التي تمتاز بفعالية بايولوجية عالية [41].

تمكن الباحث Mitthu [42] وجماعته استخدام هذه الطريقة بتحضير قاعدة شف وكانت المدة الزمنية للتفاعل (5-10) ثواني، حيث تم الحصول على قواعد ثنائية المخلب من نظام (N,O) ذات منتوج عالي تجاوز نسبة (90%). كما واضح في التفاعل التالي:



#### مخطط (5-1): تحضير قاعدة شف ثنائية المخلب

**3.8.1- طريقة تفاعل الأستيلين مع الأمينات الأولية :** وتتم هذه الطريقة تحت ظروف قاسية من ضغط ودرجة حرارة عاليين. ويستعمل ملح خلات الصوديوم لبعض عناصر الزمرة (IIB) كعامل مساعد [43]وكما واضح في مخطط (6-1) .



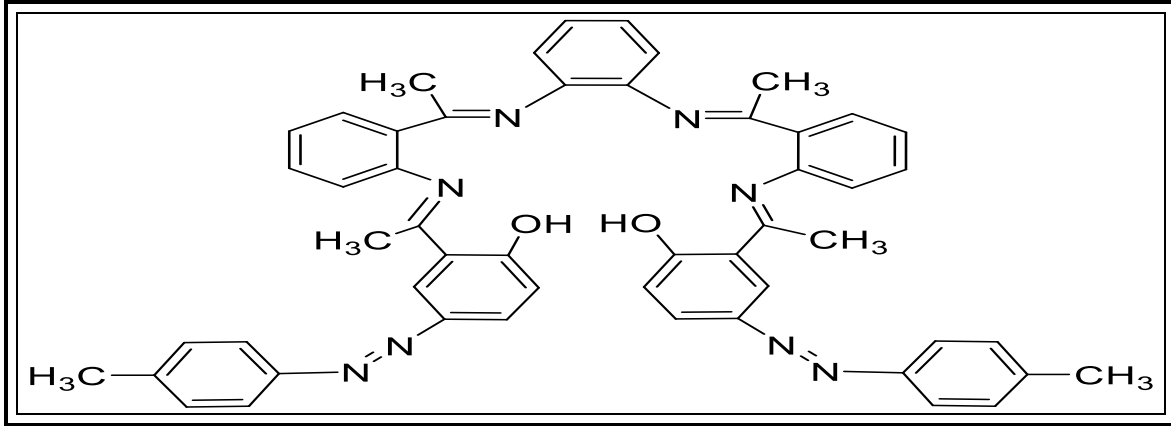
**مخطط (6-1): تحضير قاعد شف من تفاعل الأستيلين مع الأمينات الأولية**

### 9.1- مركبات الأزو- شف وطرائق تحضيرها

#### Azo- Schiff compounds and preparation methods

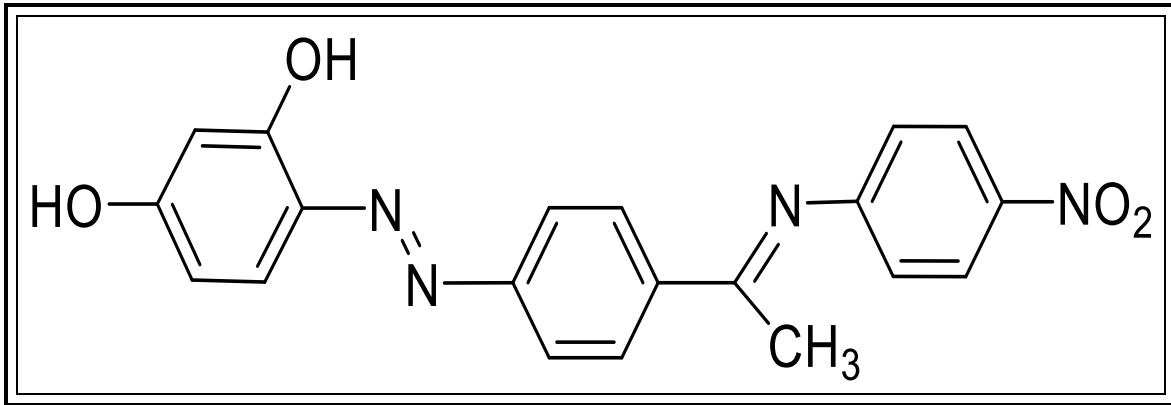
ان هذه التسمية تطلق على المركبات العضوية الحاوية في تراكيبها الفراغية على كل من المجموعتين الفعاليتين وهما الأزو الجسرية (-N=N-) والأزوميثين (-CH=N-) حيث ضمت كل منهما ذرة نتروجين ذات مزدوج الكتروني غيرمتأصر وتمتلك الكثير من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، وتوجد العديد من الطرائق العامة لتحضير هذا النوع من الليكاندات العضوية ومن ضمنها:

1- تحضير قاعدة شف من تفاعل مجموعتي الأمين الأولي والكاربونيل وذلك بخطوة تضمنت تكثيف الأمين مع مركب كاربونيلي ثم اعقبها خطوة إضافة ملح الديازونيوم المحضر من أزوتة الأمين الأروماتي سواء كان متجانس الحلقة أم غير متجانس الى قاعدة شف المحضرة مسبقاً للحصول على ليكاند (الأزو - شف). حيث قامت الباحثة [44] Mithaq بتحضير ليكاند سداسي التناسق مشتق من تفاعل كل من (2- أمينو أسيتوفينون, وارثو فنيولين داي امين , السلسلديهايد وبارا تولدين) وقد تم تشخيص الليكاند ومعقداته بالوسائل الطيفية والتحليلية المتوفرة. ويبين الشكل(9-1)مركب الأزو- قاعدة شف المحضر.



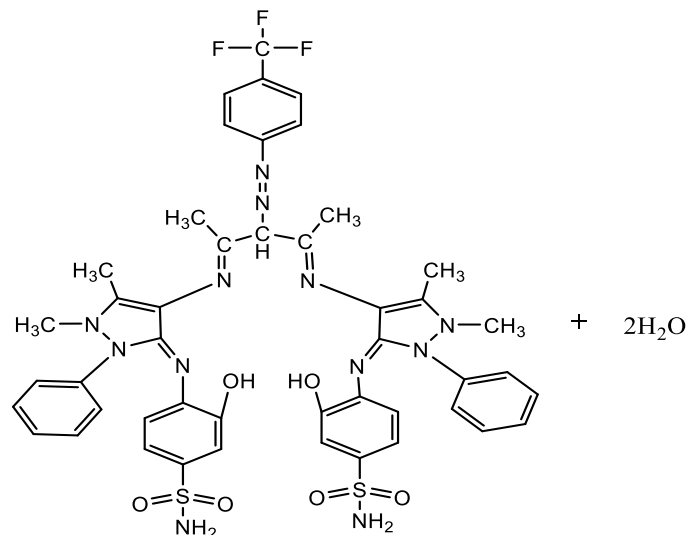
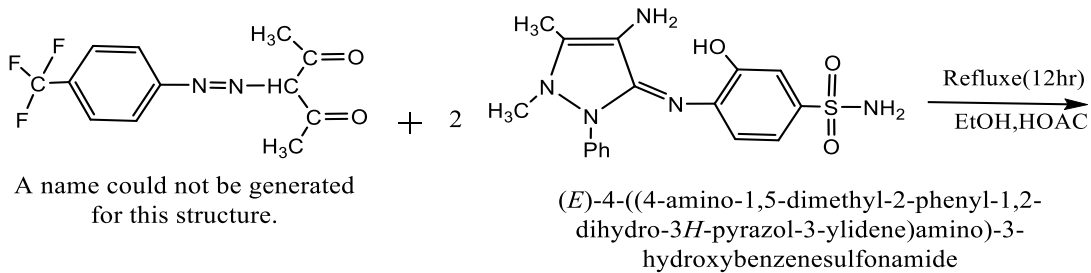
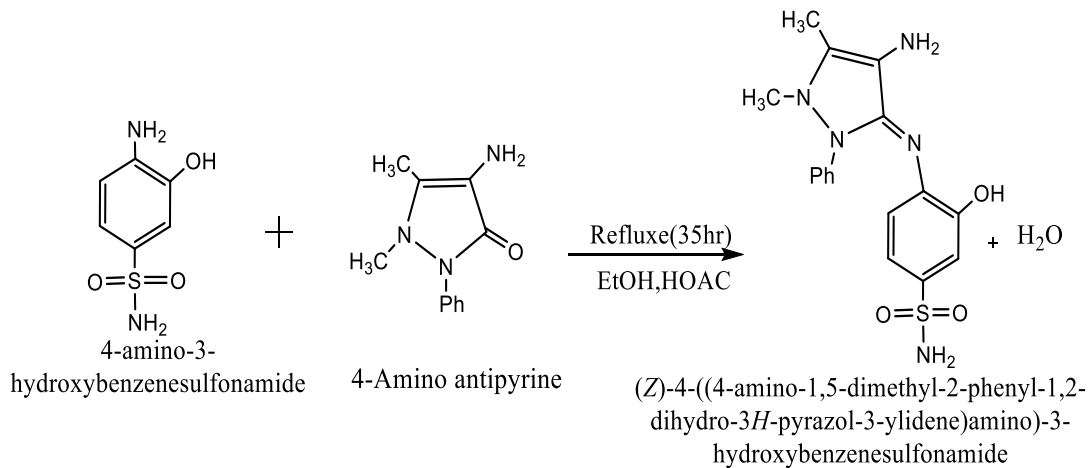
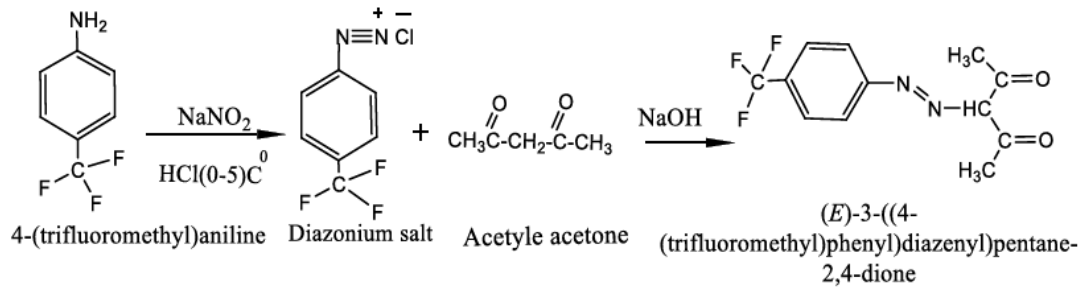
الشكل (9-1): ليكاند أزو- شف سداسي التناسق

2- تتضمن هذه الطريقة استخدام مركب يحتوي على (مجموعة أمين أولي ومجموعة كاربونيل) معاً، حيث يتم تكثيف مجموعة الكاربونيل مع أمين أروماتي وذلك لغرض تكوين قاعدة شف حاوية على مجموعة أمين أولي حيث يتم ديدزتها مع قاعدة الأزواج المختارة لمركب أروماتي متجانس الحلقة أو غير متجانس الحلقة. حضر الباحث [45] Saad وجماعته ليكاند (أزو - قاعدة شف) من 4- امينو اسيتوفينون مع 4- نايترو أنيلين تلتها خطوة الأزواج ملح الديازونيوم الناتج مع قاعدة الأزواج، ويوضح الشكل (10-1) الصيغة التركيبية لليكاند الحر.



الشكل (10-1): الصيغة التركيبية لليكاند الحر نوع (أزو - قاعدة شف)

4- طريقة الحصول على مركب الأزو- قاعدة شف من خلال تحضير كل من الأزو ومركب قاعدة شف كلا على حدة ثم بعد ذلك يتم تفاعلها معاً، واعتمدت الباحثة Layla على هذه الطريقة [46] حيث تمكنت من تحضير أزو- قاعدة شف سداسية المخلب ومعقداتها من خلال تشخيصها بالتقنيات الطيفية والتحليلية المتوفرة . ويوضح المخطط (7-1) مخطط تحضير الليكاند.



4,4'-(((3Z,3'Z)-((2E,4E)-3-((4-(trifluoromethyl)phenyl)diazanyl)pentane-2,4-diyldene)bis(azaneylylidene))bis(1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazole-4-yl-3-ylidene))bis(azaneylylidene))bis(3-hydroxybenzenesulfonamide)

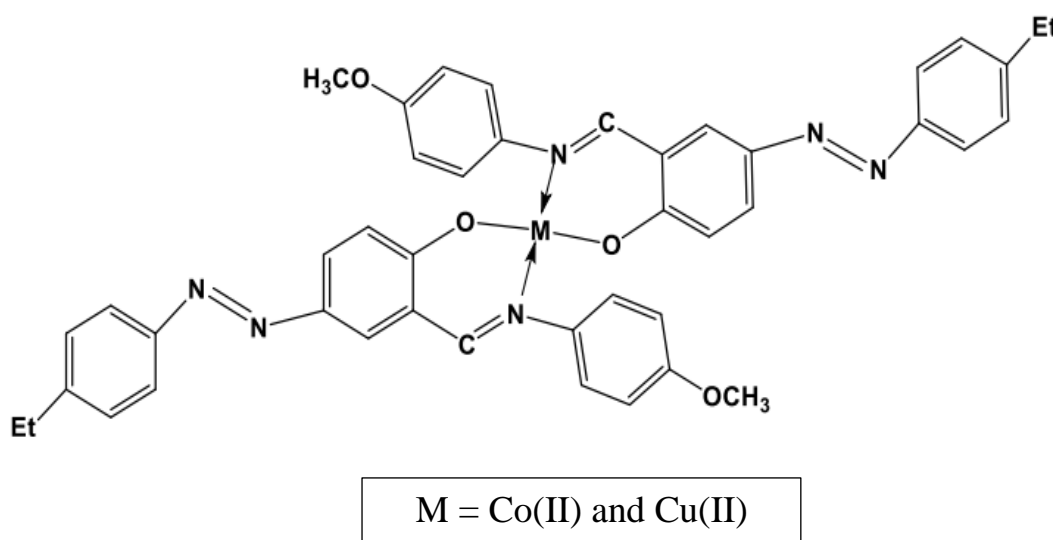
مخطط (7-1): تحضير مركب آزو-ازوميثين سداسي المخلب

## 10.1- بعض تطبيقات مركبات الأزو- شف ومعقداتها الفلزية

أن تحضير هذه المركبات وكثرة الدراسات وتوالي البحوث يعكس مدى أهميتها، ويعزى سبب فعالية مركبات أزو - شف لأحتوائها على ذرات النتروجين الداخلة في تركيبها الكيميائي، وقد ساعدت هذه الذرات على التناسق مع مختلف الأيونات الفلزية.

نالت دراسة مركبات أزو - شف حيزا واسعا في العديد من المجالات، حيث حازت مساحة كبيرة وواسعة من التطبيق، وأدناه مجموعة من التطبيقات في مختلف المجالات:

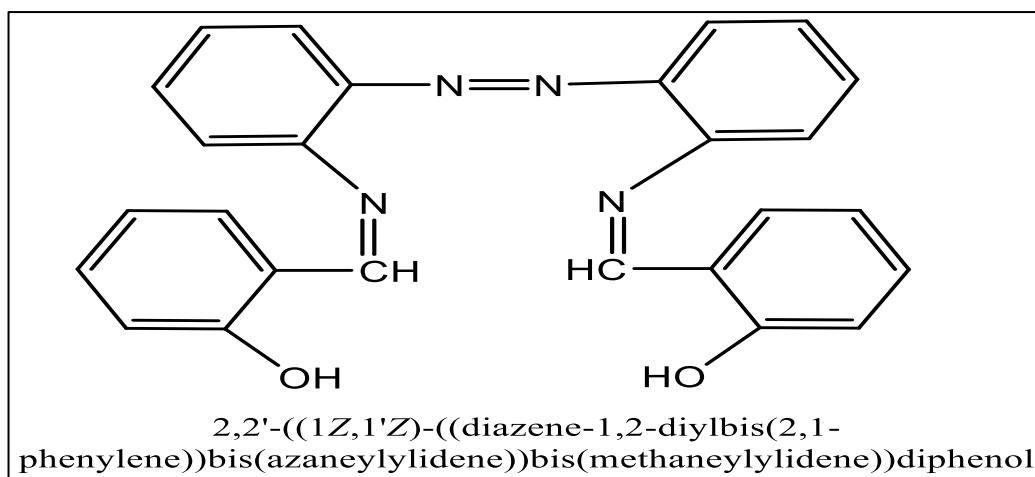
1. المجال الحيوي: أستعملت معقداتها كمضادات للسرطان؛ لقدرتها على التناسق مع ذرات النتروجين الموجودة في تركيب قواعد DNA مما يؤدي الى تكوين حلقة كلابية، وتم اقتراح الصيغة الفراغية لمعقداتها (مربع مستوي)، وكما موضح بالشكل أدناه [47].



## الشكل (11-1): البنية التركيبية لمعقدات اليكاند أزو - شف كمضادات للسرطان

2. مجال البلورات السائلة: دخلت مركبات الأزو - شف في صناعة الأصباغ، وتم تحضير خمس أصباغ بعملية تكثيف مركب (4- بنتايلوكسي بنزالديهايد) مع خمسة مشتقات من مركب (4- أمينوأزوبنزين) ومن خلال نتائج بعض القياسات (تحاليل المسح الحراري التفاضلي، المجهر المستقطب) تبين أملاك هذه المركبات الصفة البلورية السائلة [48]
3. مجال الكيمياء التحليلية: أستعملت هذه المركبات في صناعة الأقطاب الانتقائية لكثير من الأيونات الفلزية الصلبة، ومثال على ذلك الشكل (12-1) [49].





الشكل (12-1): الصيغة التركيبية لليكاند أزو - قاعدة شف المستخدم في صناعة الأقطاب الأنتقائية

### 11.1- تناسق ليكاندات أزو- شف

تتباين الليكاندات في قابلية التناسق مع الأيونات الفلزية وفقا لطبيعة الليكاند العضوي من حيث موقع وعدد الذرات المانحة للألكترونات وطبيعة الأواصر التي تربط ذرتي النتروجين الفعالتين مع الأيونات الفلزية وعدد أضلاع الحلقات المتكونة [50].

تفسر عملية التناسق في المعقدات الفلزية على أنها تفاعل حامض - قاعدة حيث أن الذرة أو الايون المركزي هو (حامض لويس) لأمتلاكه أوربيتالات فارغة جزئيا يمكنها استيعاب أزواج الكترونية غير متأصرة من الليكاند بأعتباره قاعدة لويس.

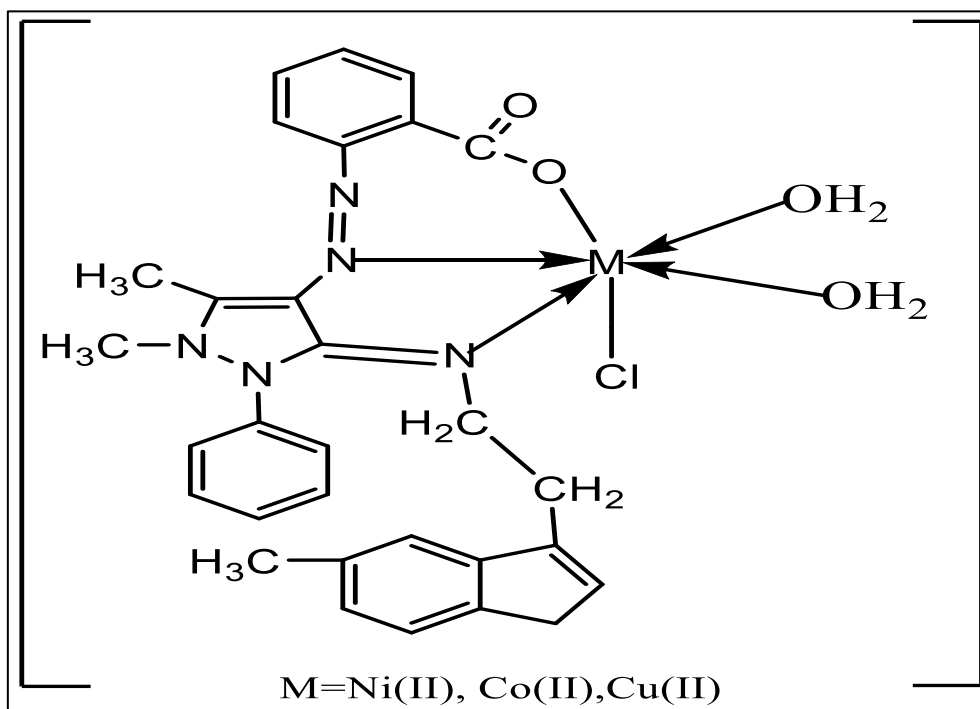
وأهم العوامل التي تؤدي الى استقرارية المركبات المعقدة هي طبيعة الترابط بين الليكاندات (قواعد لويس) من جهة و بين الأيون الفلزني (حامض لويس) من جهة أخرى، اذ تزداد قاعدية الليكاند بزيادة المنح الالكتروني للذرات الواهبة مما يزيد أستقرارية المعقد [51].

اصبح بالامكان ايجاد أنظمة كثيرة ومتعددة وذات استخدامات مختلفة [52]، حيث حققت أنظمة المعقدات مثل (N<sub>4</sub>, N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) نجاحا كبيرا في تطبيقات واسعة ومهمة ، حيث أستخدمت كمضادات فطرية وبكتيرية وكمضادات للسرطان مما زادة الأهتمام بالكيمياء اللاعضوية [53]، وقد أستخدامت هذه المركبات كمضادات أكسدة [54].

حضر الباحث (AL-Hamdni) [55] وجماعته ليكاند جديد من نوع أزو- شف وهو كما يأتي:

2-[1,5-dimethyl-3-[2-(5-methyl-1H-indol-3-yl)-ethyl imino]-2 phenyl-2,3 dihydro-1H-pyrazol]-5-hydroxy-benzoic acid .

ومن خلال الدراسات الطيفية والتوصيلية المولارية وقياس نسب العناصر الداخلة في تركيبه الكيميائية بينت ان معقداته الفلزية مع أملاح عناصر الكوبلت، والنيكل والنحاس ذات شكل ثماني السطوح، وكذلك قيست نسبة (L:M) حيث تبين النسبة المولية كانت (1:1) كما موضح في الشكل التالي .



الشكل (13-1): تناسق مركب أزو- شف ذات نظام N<sub>2</sub>O

كما وقيست الفعالية البيولوجية لهذا لليكاند الجديد المحضر ومعقداته الفلزية ضد نوعين من البكتيريا هما (*Bacillus subtilis*) من نوع gram-positive وضد بكتيريا *Escherichia Coli* (Coli) نوع gram-negative، وقد بينت النتائج أن لليكاند الجديد المحضر تأثير على نوعي البكتيريا ويظهر أعلى تأثير في معقداته.

## 12.1- العناصر الأنتقالية الفلزية الصلبة

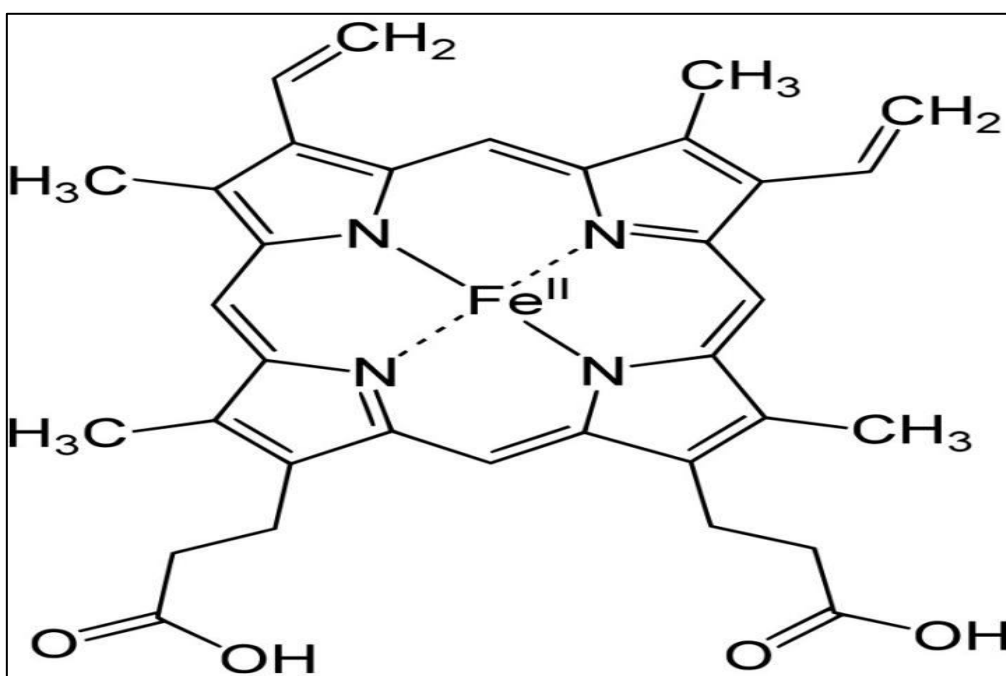
أن لعناصر السلسلة الأنتقالية الأولى (الحديد، الكوبلت، النيكل، النحاس، الخارصين) القابلية على تكوين مركبات تكون فيها أوربياتالات (d) الخمسة مملوءة جزئياً في أغلب الأحيان ، ويعد الترتيب الألكتروني ونصف قطر أيون الفلز وطبيعة المذيب من العوامل المؤثرة على أستقرارية معقدات العناصر الأنتقالية، بالإضافة الى جهد تأين الفلز وطبيعة الليكاند المشترك من حيث ذراته المانحة للإلكترونات وموقع المجاميع الدافعة أو الساحبة للإلكترونات [56].

## 1.12.1- عنصر الحديد (Fe)

الحديد هو عنصر فلزي صلب ذو لون فضي- مبيض قابل للسحب والطرق والتشكيل ويعد من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى التي تمتلك اوربيتالات (3d) وله الترتيب الإلكتروني  $(3d^6 4s^2)$ ، يمتلك هذا العنصر عدت حالات تأكسد وتعد الحالتان  $(Fe^{+2}$  و  $Fe^{+3}$ ) هما السائدتين والمهمتين للحديد [57].

تم استخدام تقنيات عديدة ومختلفة لتقدير الحديد ومنها: الطرائق الطيفية، الامتصاص الذري، الأطياف الجزيئية، الطرائق اللونية، طرائق الفصل الكروماتوغرافية والحقن الجرياني وغيرها من التقنيات [58] حيث تم تعيين بعض الفلزات ومنها عنصر الحديد من قبل الباحث Bautista في مادة الأسمت مستخدما طريقة الامتصاص الذري [59].

ويعد عنصر الحديد ذا أهمية بايولوجية في كونه العنصر الرئيسي في تركيب مركب الهيموغلوبين (المعقد التناسقي للحديد) الذي يحمل الأوكسجين في لأوعية الدموية [60]. والشكل (14-1) يوضح الصيغة التركيبية للهيموغلوبين في خلايا الدم الحمراء [61].



الشكل (14-1): الصيغة التركيبية للهيموغلوبين في خلايا الدم الحمراء

**2.12.1- عنصر الكوبلت (Co)**

الكوبلت هو عنصر فلزي ذو لون أزرق فضي واسع الانتشار [62] ويوجد بأشكال بلورية متعددة، وقد استعملت مركباته منذ قرون بوصفه مادة صبغية زرقاء اللون في الخزف والزجاج (سيليكات مزدوجة من الكوبلت واليوتاسيوم). وهو العنصر السابع من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى اذ يمتلك الترتيب الالكتروني ( $3d^7 4s^2$ ) وللعنصر حالات التأكسد (I، II، III) وتعد حالة التأكسد (I) اقل شيوعاً أما حالتي التأكسد (II، III) أكثر استقراراً وأهمية [63].

تمكن (Hossan) & (Ahmed) [64] من إيجاد طريقة طيفية انتقائية وحساسة وبسيطة جداً لتقدير الكوبلت في عدّة مواد (سبائك، مياه بيئية، عينات حيوية (الدم والادار)، نماذج (صيدلانية، عينات تربة) التي تحتوي كل من الكوبلت (II) والكوبلت (III) باستخدام الكاشف ((bis(5-bromosalicylaldehyde)orthophenylenediamine)) اذ تكون معقد برتقالي اللون عند الطول الموجي 473 نانوميتر ونسبة M:L كانت 1:1.

**3.12.1- عنصر النيكل (Ni)**

النيكل بصورته الطبيعية فلز ذلون فضي لامع ويستعمل في صناعة السبائك وعمل الصفائح ذات المتانة والمقاومة العالية ويستعمل أيضاً كعامل مساعد في عمليات هدرجة المركبات العضوية الغير مشبعة [65].

يعد النيكل العنصر الثامن من عناصر السلسلة الانتقالية الفلزية الأولى ويمتلك الترتيب الالكتروني ( $3d^8 4s^2$ ) وله حالتي تأكسد هما (II، III) لكن حالة الأكسدة (II) هي الأكثر استقراراً، وتقل الاستقرارية كلما زادت حالة التأكسد [66].

استخدمت تقنيات عديدة ومختلفة لتقدير النيكل فعلى سبيل المثال، قام (Shamsi & Taher) [67] بتقدير النيكل وذلك بعد استخلاصه وتركيزه بواسطة عملية الاستخلاص صلب- سائل.

**4.12.1- عنصر النحاس (Cu)**

النحاس فلز طري ذو لون محمر يتصف بقابليته العالية للتوصيل الحراري والكهربائي. حيث يمتلك ثلاث حالات تأكسد (I، II، III) أكثرها أهمية هي (II) [68]، وأستخدم النحاس ومركباته في شتى المجالات فقد أستخدم في صناعة الاجهزة الكهربائية وفي السبائك، كما له دور في أمتصاص الحديد من الأمعاء ويُعد ذا أهمية في تكوين الهيموغلوبين وكريات الدم

الحمراء ، ولمركباته دور مهم في شفاء الجروح ومعالجة التلوث وتعقيم مياه الشرب [69] كما كانت لمعداته فعالية واضحة للوقاية من مرض السرطان وللمعالجين بالأشعاع [70] هناك العديد من الطرق الكهربائية التي استخدمت لتقدير النحاس فمثلاً تمكن كل من ( Hasdemir & Karaboduk ) [71] من تقدير البزموت والنحاس طيفياً باستخدام الكاشف ethylenediaminetetraacetic acid عند pH= 8.0.

### 5.12.1- عنصر الخارصين (Zn)

الخارصين (الزنك) وهو مركب كيميائي صلب ذو لون رمادي فضي مقاوم للصدأ ويصبح قابلاً للطرق والسحب عند درجات حرارة تتراوح ما بين  $100-150^{\circ}\text{C}$  ، ويعد موصلاً للكهرباء ويمتلك درجة أنصهار منخفضة. وتبرز أهمية هذا العنصر في النبات حيث يدخل في تركيب جدران خلاياها كما يعمل على زيادة نسبة الفسفور في الأجزاء الهوائية [72] منه. كما أن معقدات الخارصين ذات أهمية بايولوجية، حيث تعمل كمضادات للبكتيريا والفطريات وبينت دراسة حديثة أهمية تأثير مضاد الجسيمات لأوكسيد الزنك النانوية في حشوات الجذور على نمو البكتيريا [73] .

قام (Gao) وجماعته [74] بتقدير كل من عنصري الحديد (Fe(II) والزنك بطريقة طيفية باستعمال الكاشف [1-(6- Bromo-2-benzothiazolylazo)-2-naphthol] في نماذج كل من (الماء، الشعر والتبغ)، وكان مدى التقدير (1-30) جزء بالمليون للحديد و-1 20 جزء بالمليون للزنك.

### 13.1- الفعالية البيولوجية

شهدت الكيمياء اللاعضوية الحياتية انطلاقاً ملحوظاً في الأونة الاخيرة بسبب تطور التقنيات في المجالات الحياتية المختلفة والحاجة الماسة الى دراسة المعقدات الفلزية من الناحية البيولوجية بوصفها مواداً علاجية، حيث تسيطر الأيونات الفلزية على مدى واسع من العمليات الحياتية [75]، وأن أي زيادة أو نقصان في تركيز الأيونات الفلزية داخل الجسم يؤدي الى حدوث بعض الأمراض أو دخول ملوثات وتزداد فعالية المضادات الحيوية بوجود هذه الأيونات [76] .

تم اكتشاف دواء البنسلين من قبل العالم (الكسندر فلمنغ) وهو مضاد حيوي استخدم في تثبيط البكتيريا وهو مركب نحصل عليه من بعض الفطريات، ويمكن لهذه المواد القضاء على البكتيريا عن طريق تحطيم جدارها الخلوي السائتوبلازمي أو بواسطة منع تكوين المواد الداخلة في تكوين الخلية البكتيرية مثل الأحماض الأمينية والبروتينات [77].

### 14.1-البكتيريا

البكتيريا هي كائنات حية مجهرية وحيدة الخلية. تعيش في كل بيئة (التربة، مياه البحر، عمق القشرة الأرضية، أعماق المحيطات، وحتى في النفايات النووية المشعة)، وهناك أنواع تعيش على أجسام البشر والحيوانات (في الجلد، المجاري التنفسية، الفم، الجهاز الهضمي أو في المجاري البولية) [78] دون أن تسبب أذى.

تتكاثر البكتيريا من تلقاء نفسها أي بالانقسام الثنائي دون الحاجة الى ذكر أو أنثى [79] وتوجد أنواع منها تتكاثر بالتبرعم [80]

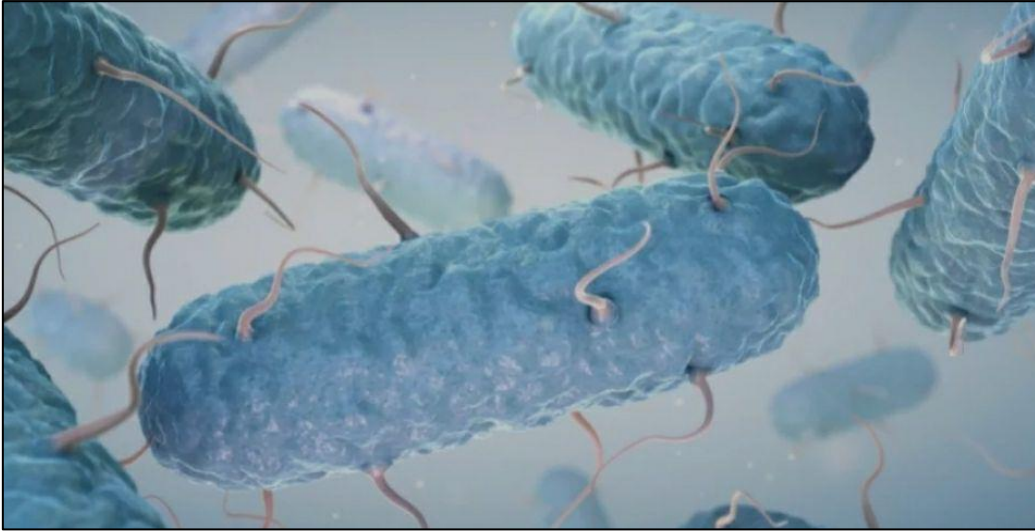
وتختلف أشكال البكتيريا وأكثرها شيوعاً (الحلزوني، الكروي، العصوي). يحتوي جسم الإنسان على أنواع مختلفة من البكتيريا فمنها يكون ضاراً (تصيب الجسم بأمراض) ونوع يكون نافعاً للجسم (لا يسبب اي ضرر) حيث تقوم هذه البكتيريا بتحليل بعض أنواع المواد الغذائية في الجهاز الهضمي [81] وكذلك تعمل البكتيريا النافعة بحمايتنا من البكتيريا الضارة [82].

وسنتناول في دراستنا نوعين من البكتيريا الشائعة (الضارة والنافعة) وهما كالآتي:

#### 1.14.1- بكتيريا القولون

هي نوع من أنواع البكتيريا السالبة لصبغة الكرام (gram negative) وتعد من الكائنات الحية الدقيقة المنتمية الى العائلة المعوية وتتواجد في الطبقة المخاطية من قولون الثدييات فلها القدرة على اختزال النترات وتخمير العديد من السكريات مثل (الكلوكوز، المالتوز، اللاكتوز....الخ) وهي المسؤولة عن العديد من أمراض الجهاز العصبي المركزي والجهاز الهضمي وتسمم لدم. [83]، وتعد بكتيريا (*E- Coli*) جزءاً رئيسياً من العائلة المعوية تفرز في الأمعاء وتتعايش فيها بصورة طبيعية [84]، فقد وجد العالم (Bray) عام 1945 أن الأسهال عند الأطفال في مدينة أنكلترا يعزى إلى سلالة تدعى *Enteropathogenic Coli* [85].

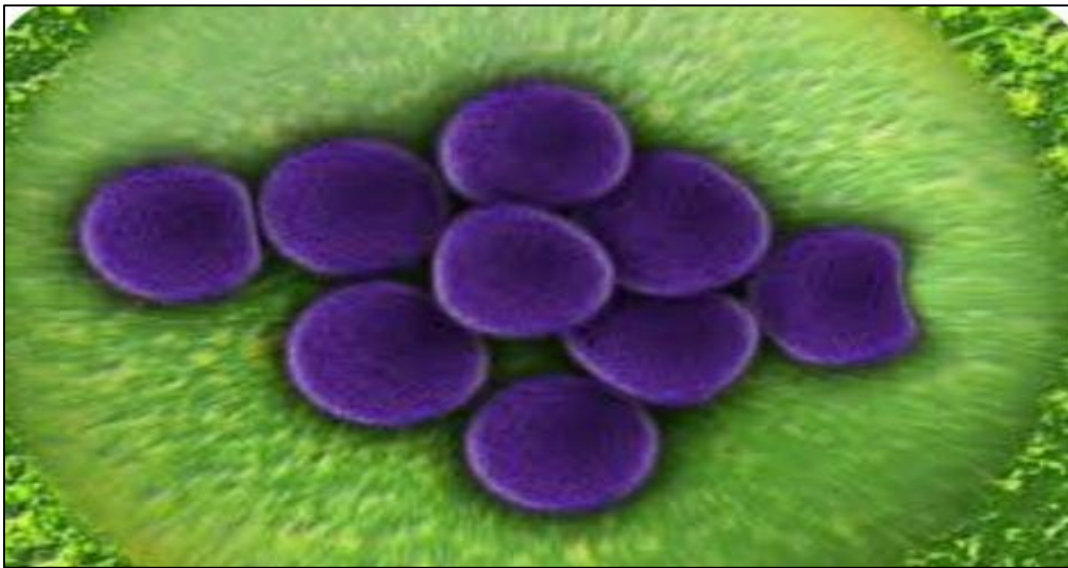
تحصل العدوى ببكتيريا القولون عن طريق تناول الغذاء الملوث مثل (لحوم الأبقار ومنتجاتها)، فعند حدوث الإصابة بهذا النوع من البكتيريا لا تظهر أعراض على الشخص المصاب إلا بعد تحولها إلى سلالة أخرى تغير من جيناتها ومن خلال إفراز سمومها تظهر علامات الإصابة وقد تؤدي الى الموت إذا لم يتم الوقاية منها [86] والشكل (15.1) يوضح هذا النوع من البكتيريا.



الشكل (15.1): صورة توضيحية لبكتيريا القولون

### 2.14.1- بكتيريا المكورات العنقودية

هي نوع من أنواع البكتيريا الموجبة لصبغة الكرام (gram positive). وعند فحص المكورات العنقودية تحت المجهر لوحض أنها تتجمع على شكل كرات غير منتظمة تشبه عنقود العنب، وتعيش هذه البكتيريا على (جلد الإنسان، الجهاز التنفسي، تجويف الأنف) بشكل طبيعي ويمكن أن تسبب مجموعة من الأمراض مثل (التهابات جلدية طفيفة كالدامل والخراجات والبيثور، التهاب النسيج الخلوي، التهاب العظم والنخاع والالتهاب الرئوي والتهاب السحايا وجراثومة الدم [87] يستخدم البنسلين لعلاج البكتيريا العنقودية [88] وتنتشر مثل هذا النوع من البكتيريا من خلال التواصل المباشر بين الأشخاص وأستعمال الأغراض الشخصية الملوثة بالجراثومة، وكذلك يتم نقل العدوى من خلال الحيوانات الأليفة [89]، و الشكل ( 1-16) يوضح نوع هذه البكتيريا.



الشكل (16-1): صورة توضيحية لبكتيريا المكورات العنقودية

## الهدف من الدراسة

يمكن تلخيصها في النقاط الآتية:

- 1- تحضير ليكاندان جديان من نوع أزو- شف مشتقان من ثنائي الأمين الأيثيلين.
- 2- تحضير بعض المعقدات الفلزية الصلبة لكل من أيونات العناصر الأنتقالية التالية :  
Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II).
- 3- تشخيص الليكاندان ومعقداتهما بالتقنيات الطيفية والتحليلية المختلفة مثل التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وتسجيل أطيف كل من الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) وأطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{HNMR}$ ) وطيف الكتلة (Mass Spectram)، فضلاً عن نتائج الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية والتي تساعد في اقتراح الأشكال الهندسية للمعقدات المحضرة .
- 4- دراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لجميع المركبات المحضرة.
- 5- دراسة وتقييم الفعالية البايولوجية لليكاندين ومعقداتهما التناسقية تجاه نوعين من البكتيريا هما *Staphylococcus aureus* و *Escherichia coli* عند تركيزين مختلفين (250, 500)ppm والمقارنة بين المركبات لمعرفة أيهما أكثر تثبيطاً لكلا نوعي البكتيريا.



الْفَضْلُ مَا أَلَمَّ بِمَا  
حَمَاهُ مَا حَمَاهُ سِرًّا حَمَاهُ مَا حَمَاهُ

الْحَمْدُ لِلَّهِ  
الْعَمَلُ

## Chapter Two

### Experimental Part

## 1.2- المواد الكيميائية المستعملة

المواد المستعملة ذات نقاوة عالية ومن مناشئ عالمية متعددة ، والجدول (1-2) يبين اسماء المواد المستعملة في البحث والشركات المنتجة لها.

الجدول (1-2): المواد الكيميائية المستعملة ودرجة نقاوتها ومناشئها

Substance	Formula	M.wt	Company	Purity%
4-Ethoxy aniline	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	137.182	Aldrich	99.0
4-Phenoxy aniline	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO	185.22	Aldrich	99.0
Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.12	Merck	99.9
Cobalt(II) chloride hexa-hydrate	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	173.93	B.D.H	99.0
Copper(II) chloride di-hydrate	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	170.55	B.D.H	98.0
Diethyl ether	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.12	B.D.H	99.5
Dimethyle Sulphoxide(DMSO)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	78.13	Merck	99.0
Ethanol Absolute	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	G.C.C	99.0
Ethylendiamine	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	60.1	Aldrich	99.0
Glacial acetic acid	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.05	Merck	99.8
Hydrochloric acid	HCl	36.7	B.D.H	37.0
Iron(II) chloride tetra-hydrate	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	198.85	B.D.H	99.0
Nickel(II) chloride hexa-hydrate	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	173.69	B.D.H	99.0
Sodium bicarbonate	NaHCO <sub>3</sub>	84.001	Merck	99.5
Sodium hydroxide	NaOH	40	B.D.H	98.5
Sodium nitrate	NaNO <sub>2</sub>	68.995	Merck	99.9
Zinc(II) chloride tetra-hydrate	ZnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	176.38	B.D.H	99.0

## 2.2- الاجهزة المستخدمة

للتأكد من صحة تراكيب كل من الليكاندين المحضرين والمعقدات التناسقية المشتقة منهما أستعملت أجهزة قياس طيفية وتحليلية متعددة.

## 1- ميزان كهربائي حساس sensitive electric balance

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)] في جامعة كربلاء – كلية التربية للعلوم الصرفة – مختبر الدراسات العليا.

**Hot plate stirrer****3- مسخن كهربائي**

استخدم في اجراء التفاعلات مسخن كهربائي من نوع [(IKA RH Basic2 (Korea)]

**4- قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية(UV-Vis.)pectrophotometer**

سجلت أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل المركبات المحضرة لليكاندين ومعقداتها الفلزية المذابة في مذيب الأيثانول المطلق باستخدام خلية من الكوارتز بمسار طولي (1cm) في جامعة كربلاء- كلية العلوم وبأستخدام الجهاز

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

**5- قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectra measurements**

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها الفلزية من تحضير نماذج للقياس على شكل اقراص بروميد البوتاسيوم KBr بدلالة العدد الموجي في مختبر أبحاث كلية العلوم / جامعة كربلاء وبأستخدام الجهاز [(FTIR - 8400S shimadzu (Japan)].

**6- قياس التوصيلية الكهربائية المولارية**

قيست التوصيلية الكهربائية لمحاليل المعقدات التناسقية المحضرة في مذيب الأيثانول المطلق في مختبر الابحاث في جامعة كربلاء / كلية التربية للعلوم الصرفة و باستعمال الجهاز [ (Digital Conductivity Meter - WT -720 – ino Lab Germany)

**7- أطياف الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup>HNMR Spectrophotometer**

قيست مطيافية الرنين المغناطيسي لليكاندين المحضرين في مذيب DMSO-d<sup>6</sup> بأستعمال جهاز (. Agilant Varian usa 500mhz).

- جامعة طهران (Mass Agilent USA University of Tehran Central lab) الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

### 8 - جهاز قياس الحساسية المغناطيسية Magnetic Susceptibility Balance

قيست الحساسية المغناطيسية للمعدات الصلبة في جامعة المستنصرية - كلية العلوم و باستعمال الجهاز [Magnetic Susceptibility Balance , Johnson Matthey (England)]

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

تم تعيين نسب العناصر الكربون , الهيدروجين و النيتروجين ( C.H.N. ) للكانديين ومعداتها الفلزية في جامعة كاشان – الجمهورية الإسلامية الإيرانية باستعمال جهاز (EURO 2012EA300 C.H.N Element analysis a

### 10- قياس الكتلة Mass Spectra

سجلت طيف الكتلة للكانديين العضويين الجديدين بأستعمال الجهاز

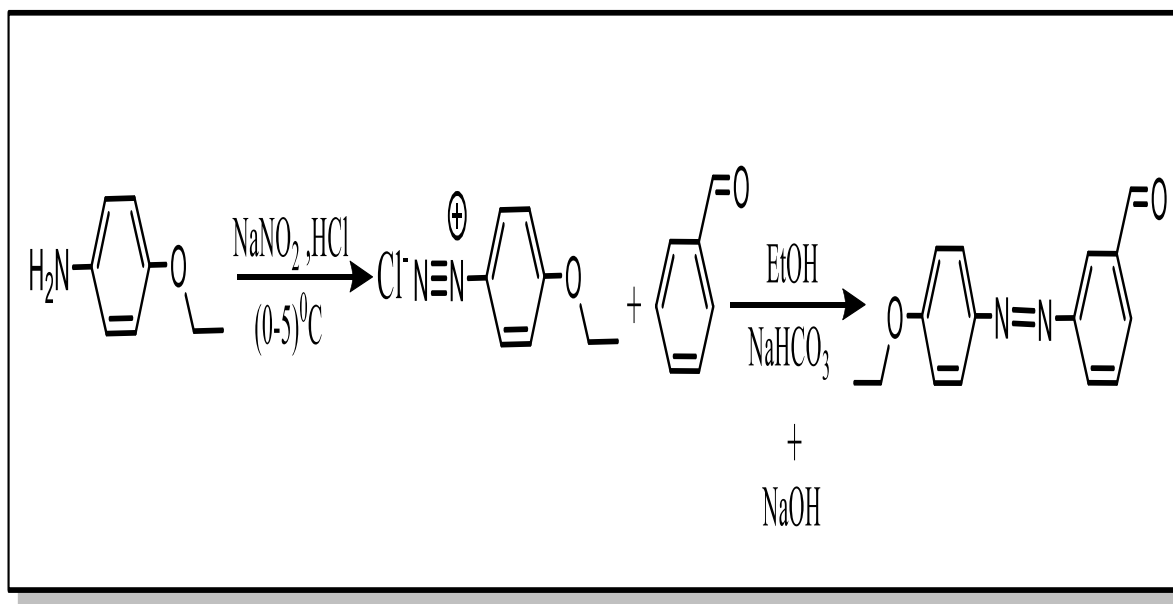
(Shimadzu UFms Gcms – TQ 8030)- (Mass Agilent USA University of Tehran Central lab)

جامعة طهران الجمهورية الإسلامية الإيرانية.

3.2- تحضير الليكاند (L<sub>1</sub>) آزو- شف الجديد ومعداته الفلزية1.3.2-تحضير الليكاند (L<sub>1</sub>)

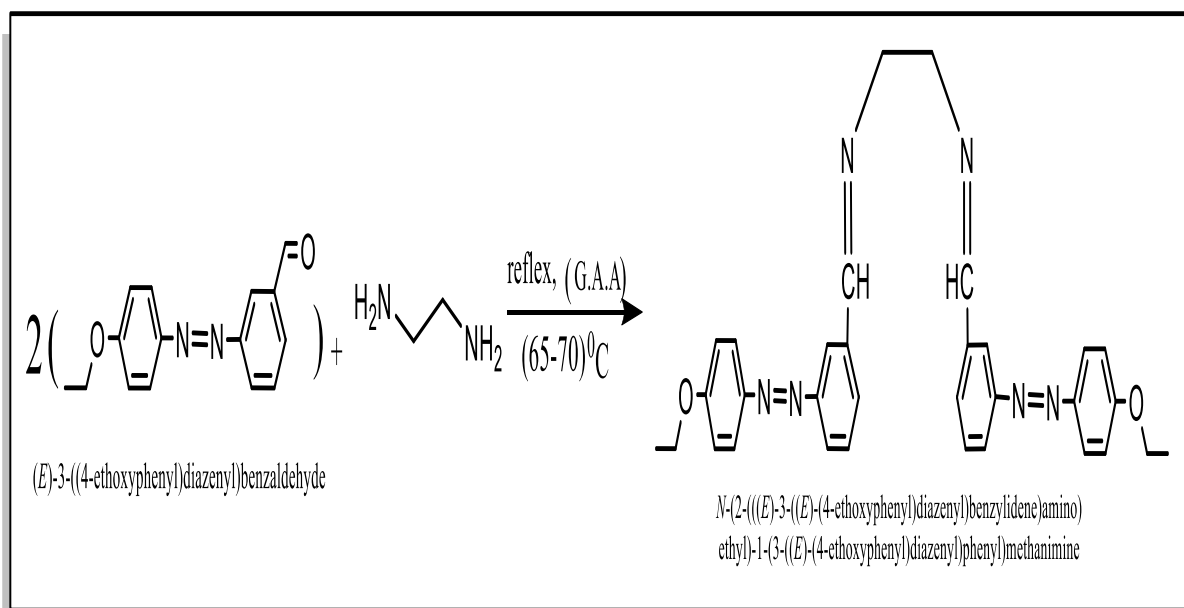
حضر الليكاند (L<sub>1</sub>) بخطوتين وكما يأتي :

- الخطوة الأولى تحضير مركب الأزو A من المركب السائل (4-Ethoxy aniline) (1.3718 mL, 0.01mol) مذاب في محلول متكون من (20mL D.W.+3ml HCl) ويتم التخلص من الشوائب بترشيح المحلول مع تبريده عند درجة حرارة C<sup>0</sup> (0-5)، ثم يضاف اليه مزيج يتكون من NaNO<sub>2</sub> (0.7g, 0.01mol) مذاب في (10mL D.W.) على شكل قطرات. يترك المحلول (20 min) للحصول على ملح الديازونيوم [90]. بعد ذلك يضاف الناتج ببطئ مع التحريك المستمر الى محلول آخر محضر من البنزالديهايد (1.01mL, 0.01mol) مذاب في (50mL) من الايثانول المطلق الذي أضيف اليه محلول يتكون من (2g NaHCO<sub>3</sub> +5mL D.W. +0.3g NaOH)، تم قياس pH للمحلول النهائي باستخدام ورق زهرة الشمس وكان المحلول متعادل . يترك المحلول جانبا لمدة (45min) حتى يصبح المحلول غامقا، ثم يرشح المحلول ويغسل بالايثانول المطلق للتخلص من كلوريد الصوديوم ، ثم رشح وجفف وكانت النتيجة راسب بني اللون وبوزن (2.543g) صيغته الجزيئية (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ووزنه الجزيئي : (254.283 g/mol) وبنسبة مئوية (81%) كما موضح في المخطط (1-2) .



مخطط (1-2): تحضير مركب الأزو A

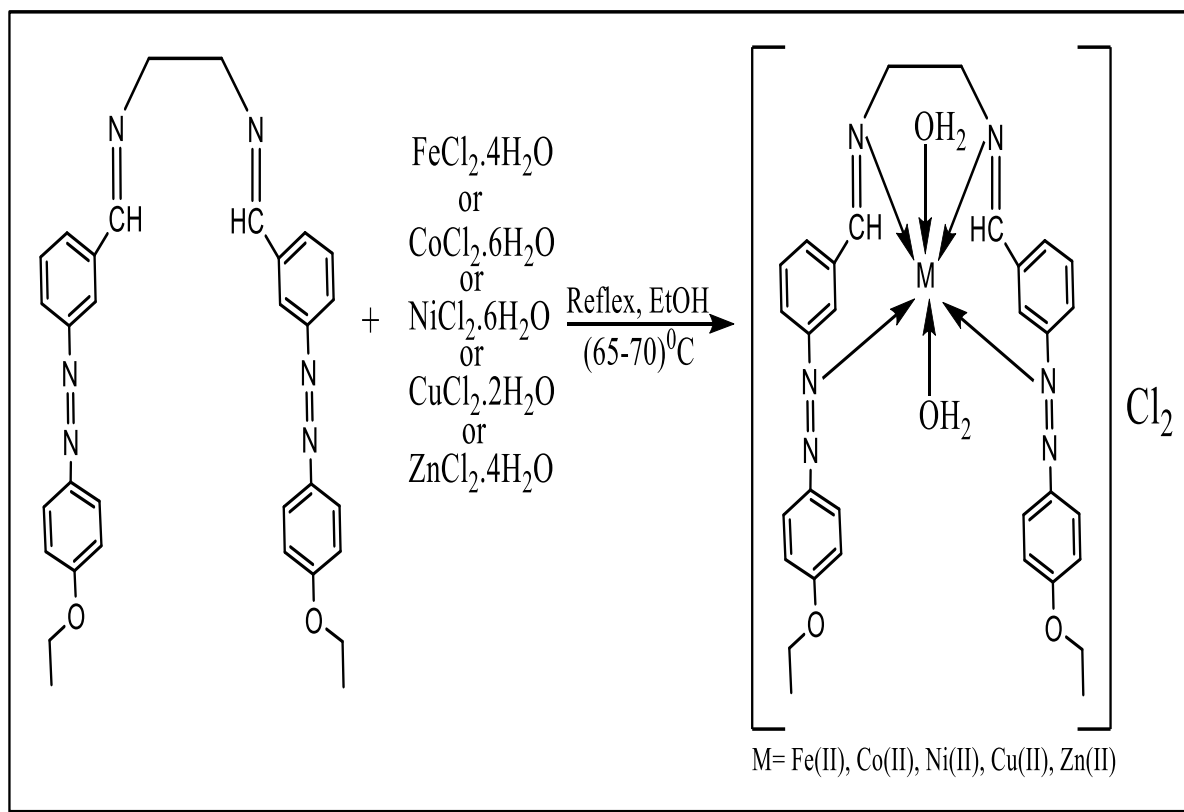
- الخطوة الثانية تضمنت إذابة مشتق لأزو (5.09g, 0.02mol) المحضر في الخطوة السابقة في الأيثانول المطلق (50mL) مع إضافة قطرتين من حامض الخليك الثلجي ، وأضيف له (0.667mL, 0.01mol) من الأمين الأليفاتي (ثنائي ميثيل أمين) . سعد المزيج لمدة (8) ساعات في حمام مائي عند درجة حرارة  $(65-70)^{\circ}\text{C}$  مع التحريك المستمر، ثم رشح الراسب وأعيدت بلورته بالايثانول المطلق الساخن ، فتم الحصول على راسب بني غامق ووزن (10.66g) وصيغته الجزيئية  $(\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2)$  ووزنه الجزيئي: (532.6342 g/mol) وبلغت درجة أنصهاره  $(365 \text{ dec.})^{\circ}\text{C}$  ونسبته المئوية (80%) كما موضح في المخطط (2-2).



### مخطط (2-2): تحضير مركب الأزو- شف

#### 2.3.2- تحضير المعقدات الفلزية لليكاند الجديد ( $L_1$ )

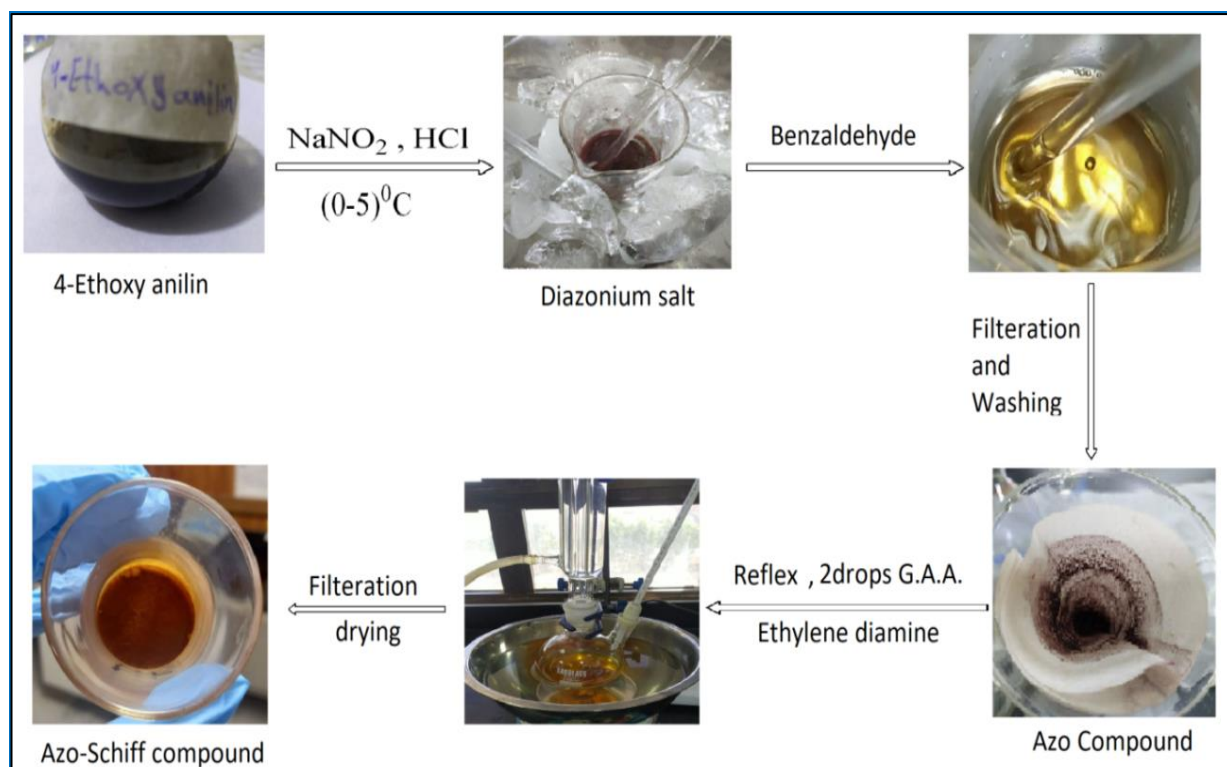
تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة بأضافة (1.705, 1.705, 2.379, 2.379, 1.988)g (0.01mol) على التوالي لكل من كلوريدات الفلزات Zn, Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) على التوالي المذابة في الأيثانول المطلق (15 ml) الى محلول متكون (0.01mol, 5.327g) من الليكاند المحضر المذاب في (25 ml) من الأيثانول المطلق ، ثم تم تصعيد المزيج لمدة (3) ساعات عند درجة حرارة  $(65-70)^{\circ}\text{C}$ ، يترك المزيج ليحجف ، ثم يتم إعادة بلورة المعقد بلأيثانول الساخن وتجفيفه في الهواء الطلق كما موضح في المخطط (2-3) والجدول (1-2) يبين الصفات الفيزيائية والنسب المئوية لليكاند الجديد ومعقدات الفلزية والمخطط (2-4) يوضح سير التفاعل لتكوين الليكاند ( $L_1$ ).



مخطط (3-2): تحضير المعقدات الفلزية لليكاند (L<sub>1</sub>)

الجدول (2-2): بعض الصفات الفيزيائية والنسب المئوية لليكاند الجديد (L<sub>1</sub>) ومعقداته الفلزية

Compound	Molecular formula	M.wt	Color	Yield %	M.P. <sup>o</sup> C
<b>L<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub></b>	532.7	Dark brown	80	365 dec
<b>Fe-L<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Fe</b>	694.85	Brown	78	251-257
<b>Co-L<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Co</b>	697.933	Cerulean	79	90-94.2
<b>Ni-L<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ni</b>	697.693	Green	79	304-320 dec.
<b>Cu-L<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Cu</b>	702.55	Olive	78.7	187-190
<b>Zn-L<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Zn</b>	704.38	Bronze	78.7	87-90.5



المخطط (4-2) : يوضح سير التفاعل لتكوين الليكاند (L<sub>1</sub>)

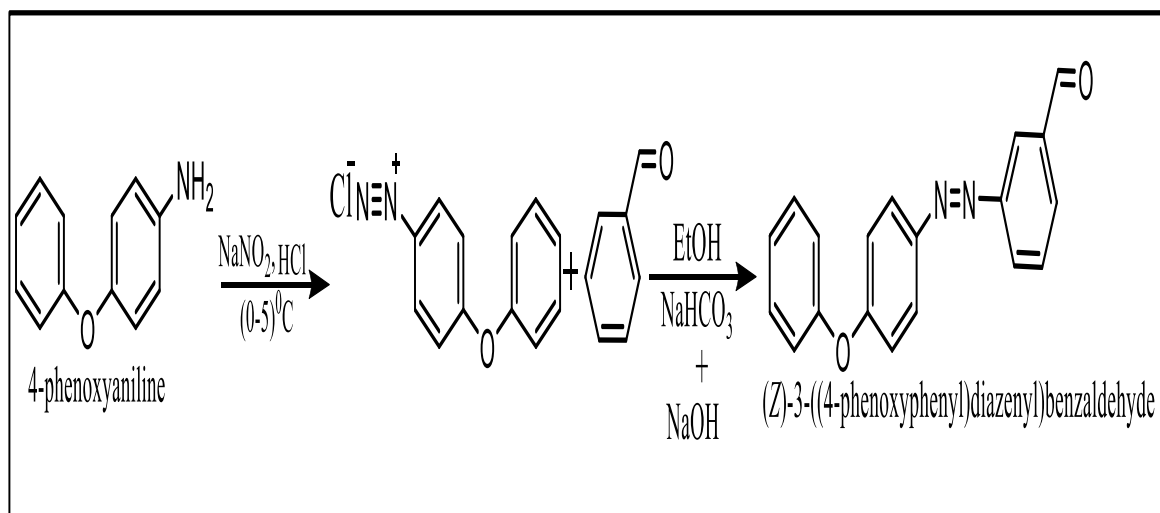
## 4.2- تحضير الليكاند (L<sub>2</sub>) أزو- شف الجديد ومعقداته الفلزية

### 1.4.2- تحضير الليكاند (L<sub>2</sub>)

حضر الليكاند في المختبر بخطوتين وكما يأتي :

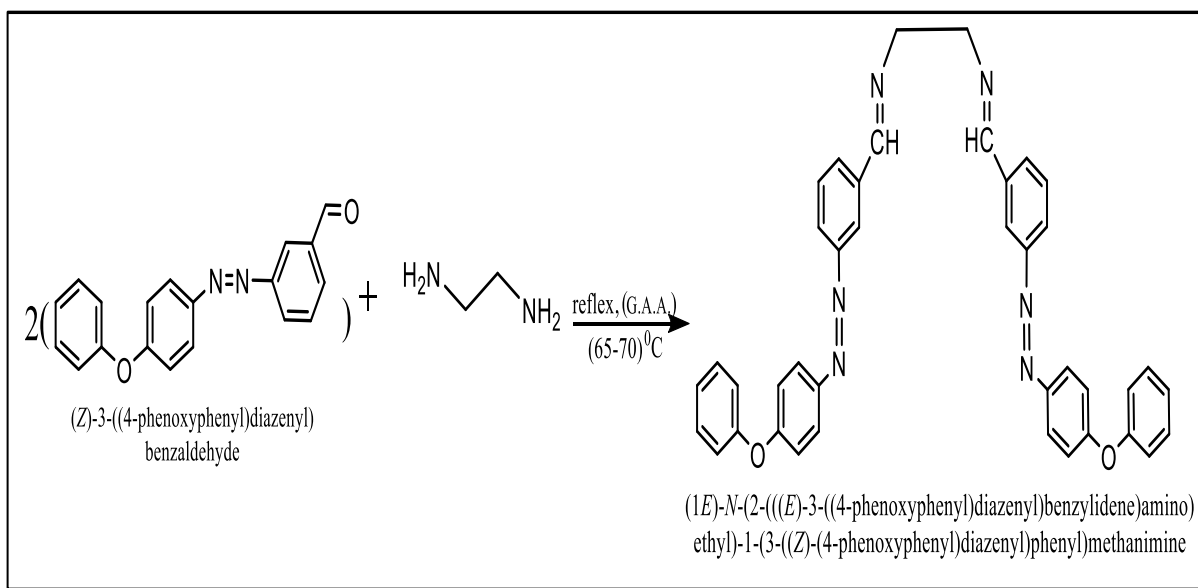
- الخطوة الأولى تضمنت تحضير مركب الأزو من مركب (4-Ethoxy aniline) (0.185g, 0.001mol) مذاب في محلول متكون من (20mL D.W.+3mL HCl) ويتم التخلص من الشوائب بترشيح المحلول مع تبريده عند درجة حرارة C<sup>0</sup> (0-5)، ثم يضاف اليه مزيج يتكون من NaNO<sub>2</sub> (0.7g, 0.01mol) مذاباً في (10mL D.W.) على شكل قطرات. يترك المحلول (20min) للحصول على ملح الديازونيوم، بعد ذلك يضاف الناتج ببطء مع التحريك المستمر الى محلول آخر محضر من البنزالديهايد (1.016mL, 0.01mol) مذاباً في (50mL) من الايثانول المطلق الذي أضيف اليه محلول يتكون من (2gNaHCO<sub>3</sub> +5mL D.W. +0.3g NaOH) تم قياس pH للمحلول النهائي باستخدام ورق زهرة الشمس وكان المحلول متعادلاً (pH=7). يترك المحلول جانباً لمدة (45min) حتى يصبح المحلول غامقاً، ثم يرشح المحلول ويغسل بالأثير ويجفف وكانت النتيجة راسب أصفر اللون وبوزن (0.302 g) صيغته الجزيئية (C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ووزنه الجزيئي: (302 g/mol) ونسبته المئوية (77%) كما موضح في المخطط (5-2).





مخطط (5-2): تحضير مركب الأزو

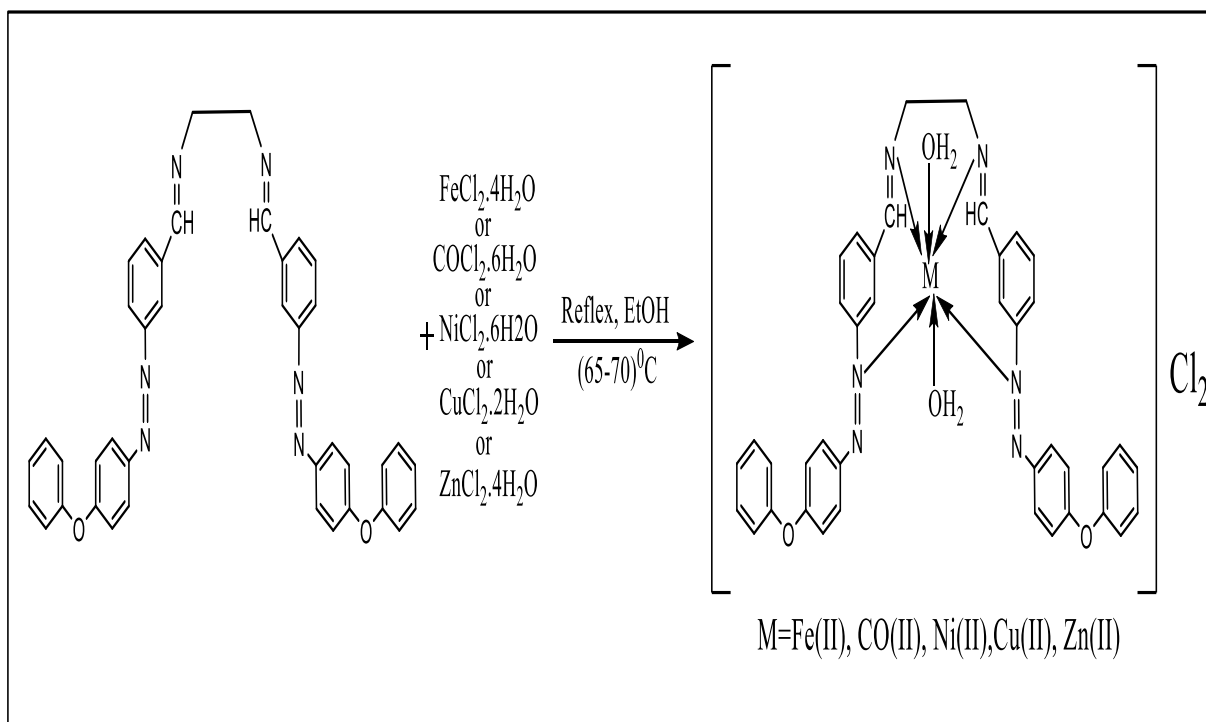
- الخطوة الثانية تضمنت إذابة مشتق لأزو (6.04g, 0.02mol) المحضر في الخطوة السابقة في الأيثانول المطلق (50mL) مع إضافة قطرتين من حامض الخليك الثلجي ، وأضيف له (0.01mol, 0.667mL) من الأمين الأليفاتي (ثنائي ميثيل أمين) . بعد المزيج لمدة 8 ساعات في حمام مائي عند درجة حرارة  $(65-70)^\circ\text{C}$  مع التحريك المستمر، ثم رشح الراسب وأعيدت بلورته بلأثير، فتم الحصول على راسب برتقالي مصفر وبوزن (12.56 g) وصيغته الجزيئية ( $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_2$ ) ووزنه الجزيئي: (628 g/mol) ونسبته المئوية (83%)، بلغت درجة أنصهاره  $(263-275)^\circ\text{C}^0$  (dec.) ، كما موضح في المخطط (6-2).



مخطط (6-2): تحضير مركب الأزو-شف

2.4.2- تحضير المعقدات الفلزية لليكاند الجديد (L<sub>2</sub>)

تم تحضير المعقدات الفلزية الصلبة بأضافة (1.705, 1.705, 2.379, 2.379, 1.988)g (0.01mol) على التوالي لكل من كلوريد الفلزات (Zn, Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II)) على التوالي المذابة في الأيثانول المطلق (15 ml) الى محلول مكون (0.01mol, 6.28 g) من الليكاند المحضر المذاب في (25 ml) من الأيثانول المطلق ثم يتم تصعيد المزيج لمدة (3) ساعات عند درجة حرارة (65-70)<sup>0</sup>C، يترك المزيج ليحفظ ، ثم يتم إعادة بلورة المعقد بلأيثانول الساخن وتجفيفه في الهواء الطلق كما في المخطط (2-7)، والجدول (2-3) يبين الصفات الفيزيائية والنسب المئوية ودرجات الأنصهار لليكاند الجديد ومعقداته الفلزية، والمخطط (2-8) يوضح سير التفاعل لتكوين الليكاند (L<sub>2</sub>).



مخطط (2-7): تحضير المعقدات الفلزية لليكاند (L<sub>2</sub>)

الجدول (3-2): بعض الصفات الفيزيائية والنسب المئوية لليكاند الجديد (L<sub>2</sub>) ومعقداته الفلزية

Compound	Molecular formula	M.wt	Color	Yield %	M.P. <sup>o</sup> C
L <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>32</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	628	Orange yellow	83	263-275 dec.
Fe-L <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Fe	789.85	Dark brown	79	277-284
Co-L <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Co	792.93	Teal	79	75-86.1
Ni-L <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Ni	792.69	Emerald	80	366 dec.
Cu-L <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Cu	797.55	Olive	80	216-219
Zn-L <sub>2</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> Zn	799.38	Beige	80	120-125



المخطط (8-2): يوضح سير التفاعل لتكوين الليكاند (L<sub>2</sub>)

## 5.2- القياسات الطيفية لليكانديين ومعقداتهما

تم تشخيص الليكانديين الجديديين بعدة طرق منها استخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Visb وطيف الأشعة تحت الحمراء FTIR وطيف الكتلة وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $H^1$ -NMR لليكاندات، كما سجلت اطياف (FT- IR) للمعقدات على شكل اقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم (KBr) بالمدى  $(4000-400) \text{ cm}^{-1}$  وتم اجراء قياس (UV-Vis) لمحاليل هذه المعقدات وذلك باذابتها في الايثانول المطلق بدرجة حرارة  $(35)^{\circ}\text{C}$  بتركيز  $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ .

## 6.2- قياس التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات

حضرت محاليل المعقدات في مذيب الأيثانول المطلق وبتركيز  $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ ، وتم قياس التوصيلية المولارية الكهربائية لمحاليل المعقدات المحضرة عند درجة حرارة تتراوح بين  $(19-20)^{\circ}\text{C}$ .

## 7.2- قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية

### measurements of complexe Magnetic

تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات بدرجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  بأستخدام ميزان كوي، وسجلت قيم الحساسية الغرامية ( $X_g$ ) وتحويلها الى الحساسية المولارية ( $X_m$ ) ثم حولت الى الحساسية الذرية ( $X_A$ ) وبذلك يمكن قياس العزم المغناطيسي المؤثر ( $\mu_{\text{eff}}$ ) [91] وفق المعادلات الاتية :

$$X_g = 1.53 (R-R^0) / 10^9 \text{ m} \quad \dots\dots\dots 1$$

$$X_M = M.\text{wt} \times X_g \quad \dots\dots\dots 2$$

$$X_A = X_M - D \quad \dots\dots\dots 3$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{X_A T} \text{ B.M} \quad \dots\dots\dots 4$$

$X_g$  = الحساسية الغرامية (الوزنية)،  $R^0$  = حساسية الأنبوبة الفارغة،  $R$  = حساسية العينة مع الأنبوبة،  $m$  = وزن العينة،  $M.\text{wt}$  = الوزن الجزيئي الغرامي،  $X_M$  = الحساسية المولارية،  $D$  = معامل التصحيح الدايمغناطيسية للمعقدات المحضرة،  $X_A$  = الحساسية الذرية،  $\mu_{\text{eff}}$  = العزم

المغناطيسي الفعال،  $T =$  درجة الحرارة المطلقة  $\leftarrow (T=18^{\circ}\text{C}+273=291\text{ K})$ ، B. M. = وحدة العزم المغناطيسي ( بور مغناتون ).

## 8.2- دراسة الفعالية البايولوجية لليكانديين المحضرين ( $L_1, L_2$ ) ومعدتاهما الفلزية

### 1.8.2- تحضير الوسط الزراعي

تم العمل على ألواح Mueller Hinton agar لنوعين من البكتيريا هما بكتيريا المكورات العنقودية الذهبية (*Staphylococcus aureus*) وبكتيريا الإشريكية القولونية (*Escherichia coli*). تم حل عدد من المستعمرات البكتيرية بالمحلول normal saline وبتركيزيتراوح من (0.5-0.65) ماكفارلاند (McFarland) ونشرها على طبق Mueller Hinton وتركت حتى تجف. ثم تم عمل حفر على سطح الطبق، بعدها يتم ملئ الحفر بالليكانديين الجديدين ومعدتاهما وتوضع في الحاضنة عند درجة حرارة  $37^{\circ}\text{C}$  لمدة (24) ساعة وبعدها يتم قراءة النتائج.

### 2.8.2- تحضير محاليل الليكانديين ( $L_1, L_2$ ) ومعدتاهما الفلزية

تم تحضير محاليل الليكانديين قيد الدراسة ( $L_1, L_2$ ) ومعدتاهما الفلزية مع ايونات الحديد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) والزنك (II) على التوالي بتركيزين (250, 500)ppm عن طريق إذابة وزن معين من كل مركب في (50 ml) من الماء المقطر الأجل اختبار الفعالية البيولوجية لها.

### 3.8.2- مصدر البكتريا

استخدمت نوعين من البكتريا المرضية المعزولة مختبريا والتي تم الحصول عليها من مختبر الاحياء المجهرية في مستشفى التركي / محافظة كربلاء المقدسة, ممثلة ببكتريا *Staphylococcus aureus* كمثال للبكتريا الموجبة صبغة الكرام ( Gram positive bacteria) وبكتريا *Escherichia coli* التي تمثل البكتريا السالبة لصبغة الكرام ( Gram negative bacteria) وتمتازان بمقاومتها العالية للكثير من المضادات الحيوية .

### 4.8.2- طريقة التفقيح وحساب مناطق التثبيط

حضر الوسط الزراعي وفق تعليمات الشركة الهندية المصنعة بأضافة (38g) من الوسط الزراعي في (1000ml) من الماء المقطر ومزجها جيدا في وعاء زجاجي مع الرج المستمر الى أن تتم عملية الأذابة ، بعدها يوضع المزيج في جهاز التعقيم بدرجة حرارة ( $121^{\circ}\text{C}$ ) لمدة (20 min.) ، وبعد تبريد الوسط يصب في أطباق بلاستيكية (petridish) معقمة بمعدل 20-

(15ml) للطبق الواحد وترك هذه الأطباق الى أن تتم عملية تصلب الوسط ، بعد ذلك نشرت البكتريا على الاطباق وعلى سطح Mueller Hinton agar وحضرت عدة حفر مع مراعاة ترك مسافة بينهما لأجل تلافي تداخل مناطق التثبيط، ثم أضيفت المحاليل المحضرة في الفقرة (2-8-2) الى هذه الحفر بمقدار (0.1 ml) بأستخدام (Micropipette)، ووضعت بالحاضنة لمدة (24 h) وفي درجة حرارة ( $37^{\circ}\text{C}$ ) بعد ذلك تم قياس مناطق التثبيط بأستخدام المسطرة وبوحدة (الملم) وظهرت هذه المناطق بشكل هالة تحيط بالشريحة الحاوية على كل من الليكاندين ومعقداتهما الفلزية .

# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

# Chapter Three

## Result and Discussion

## تمهيد

## Preface

تضمنت هذه الدراسة تحضير ليكانديين جديدين مختلفين مشتقين من مركب الأمين الأليفاتي (Ethylene di amine). الليكاندان متشابهان في مواقع البارامترات للمجاميع المعوضة للحلقات الأروماتية والمرتبطة بالطرف الثاني لمجموعة الأزو الجسرية (N=N) لكنها مختلفة في نوع هذه المجاميع المعوضة أحدهما (4-Ethoxy aniline) والآخرى (4-Phenoxy aniline). ضم هذان الليكاندان في تركيبهم الكيميائي مجموعتين فعاليتين هما الأزوميثيين (CH=N) والأزو الجسرية (N=N)، حيث أن وجود هذه المجاميع في تركيب الليكاندين يكسبهما الألوان المميزة بالإضافة إلى تأثيرهما الحيوي، وزادت أهميتها بسبب تطبيقاتها الواسعة في عدة مجالات وخاصة في المجال البيولوجي والتحليلي والصناعي [92,93].

حضر لكل ليكاند خمس معقدات تناسقية من خلال تفاعل هذين الليكاندين مع أملاح الأيونات الفلزية للحديد والكوبلت والنيكل والنحاس والخرصين. شُخص الليكاندان بالطرق الطيفية باستعمال أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT- IR) ولأشعة فوق البنفسجية-المرئية كما سجلت أطياف الكتلة وأطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون <sup>1</sup>HMR والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) في الليكاندين ومعقداتهما. وشخصت المعقدات الفلزية بالإضافة إلى الطرق الطيفية أعلاه بالتوصيلية المولارية وقياسات الحساسية المغناطيسية. وتم اختبار ذوبانية كل من الليكاندين ومعقداتهما الفلزية في بعض المذيبات العضوية، ودراسة الفعالية الحيوية ضد نوعين من البكتيريا لكل من الليكاندين ومعقداتهما الفلزية المحضرة.



## 1.3- ذوبانية المركبات المحضرة

أجريت بعض الأختبارات لذوبانية الليكاندين ( $L_1, L_2$ ) ومعقداتهما الفلزية المحضرة بدرجة حرارة غرفة المختبر في عدد من المذيبات العضوية القطبية فكانت نتائج ذوبانيتهم الجيدة في الأيثانول المطلق وثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) والماء المقطر وشحيحة الذوبان في مركب الأيثر وكما موضح في جدول (1-3).

جدول (1-3): ذوبانية الليكاندان ( $L_1, L_2$ ) ومعقداتهما الفلزية في المذيبات العضوية

Chemical formula	Ethanol	DMSO	Distilled water	Ether
$L_1$	+	+	+	÷
Fe- $L_1$	+	+	+	÷
Co- $L_1$	+	+	+	÷
Ni- $L_1$	+	+	+	÷
Cu- $L_1$	+	+	+	÷
Zn- $L_1$	+	+	+	÷
$L_2$	+	+	+	÷
Fe- $L_2$	+	+	+	÷
Co- $L_2$	+	+	+	÷
Ni- $L_2$	+	+	+	÷
Cu- $L_2$	+	+	+	÷
Zn- $L_2$	+	+	+	÷

ذائب (+) ، شحيح الذوبان (÷)

## 2.3- التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)

تم اعتماد هذه التقنية لتشخيص الليكاندين المحضرين ومعداتها من خلال تعيين نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين والفلزات في المعقدات المحضرة حيث أظهرت النتائج تقاربا كبيرا بين القيم المستحصلة عمليا و مع تلك القيم المحسوبة نظريا مما يؤكد صحة تراكيب الليكاندين المحضرين وصحة صيغ المعقدات الفلزية الصلبة ، وأدرجت نتائج التحليل في الجدول (2-3).

جدول (2-3) نتائج التحليل الدقيق للعناصر لليكاندين ( $L_1, L_2$ ) ومعداتها الفلزية

No	Chemical formula	M.wt	Calculations (found)o/o			
			C	H	N	M
1	$L_1$	532.7	72.16 (71.10)	6.06 (5.91)	15.78 (15.62)	----
2	Fe- $L_1$	694.85	55.26 (54.20)	5.18 (4.82)	12.09 (12.09)	8.04 (8.00)
3	Co- $L_1$	697.933	55.02 (54.91)	5.16 (5.00)	12.04 (11.30)	8.44 (8.16)
4	Ni- $L_1$	697.693	55.04 (54.00)	5.16 (5.13)	12.04 (11.92)	8.41 (8.03)
5	Cu- $L_1$	702.55	54.66 (53.12)	5.12 (5.02)	11.96 (11.45)	9.05 (8.90)
6	Zn- $L_1$	704.38	54.52 (53.22)	5.11 (4.45)	11.93 (11.52)	9.28 (9.01)
7	$L_2$	628	76.43 (75.11)	5.09 (5.00)	13.38 (13.13)	----
8	Fe- $L_2$	789.85	60.77 (60.02)	4.56 (4.08)	10.63 (10.10)	7.07 (7.00)
9	Co- $L_2$	792.93	60.53 (59.32)	4.54 (4.17)	10.59 (10.28)	7.43 (7.11)
10	Ni- $L_2$	792.69	60.55 (59.48)	4.54 (4.11)	10.60 (10.12)	7.40 (7.19)
11	Cu- $L_2$	797.55	60.18 (60.11)	4.51 (4.23)	10.53 (10.30)	7.97 (7.04)
12	Zn- $L_2$	799.38	60.05 (59.98)	4.50 (4.18)	10.51 (10.18)	8.18 (7.56)

### 3.3- أطياف الأشعة تحت الحمراء ( FTIR ) لليكاندين ومعداتها الفلزية

لتفسير طيف الليكاندين الجديدين المحضريين ومعداتها ، يجب تتبع أطياف الأشعة تحت الحمراء لتحديد المجاميع الفعالة الداخلة في تكوين جزيئة الليكاند قبل وبعد حصول التناسق [94] . حيث تتأثر هذه الأطياف بطبيعة المجاميع المشتركة في تركيب الليكاند من ناحية (الكثافة الالكترونية، التناظر، التوجه الفراغي، تواجد الأصرة الهيدروجينية الضمنية، وكذلك التأثيرات الحاصلة من وجود الأيونات الفلزية خارج كرة التناسق [95] .

#### 1.3.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند $L_1$

أظهر طيف FTIR عدداً من الحزم لليكاند ( $L_1$ ) دلالة على تكوين الليكاند الجديد وأهم هذه الحزم التي ظهرت عند ( $1593.25 \text{ cm}^{-1}$ ) العائدة لمجموعة الأزوميثين  $\nu(\text{C}=\text{N})$  [96] ، كما ظهرت حزم أخرى تعود الى مجاميع  $\nu(\text{C}-\text{H})$  الأروماتية عند التردد ( $3117.07 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\nu(\text{CH}_2)$  الأليفاتية عند التردد ( $2970.48 \text{ cm}^{-1}$ ) ،  $\nu(\text{CH}_3)$  الأليفاتية عند التردد ( $2870.17 \text{ cm}^{-1}$ ) ،  $\nu(\text{C}=\text{C})$  الأروماتية عند التردد ( $1570.11 \text{ cm}^{-1}$ ) ،  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  عند التردد ( $1003.02 \text{ cm}^{-1}$ ) ، كما ظهرت حزمة الأزو  $\nu(\text{N}=\text{N})$  عند التردد ( $1485.24 \text{ cm}^{-1}$ ) [97] .

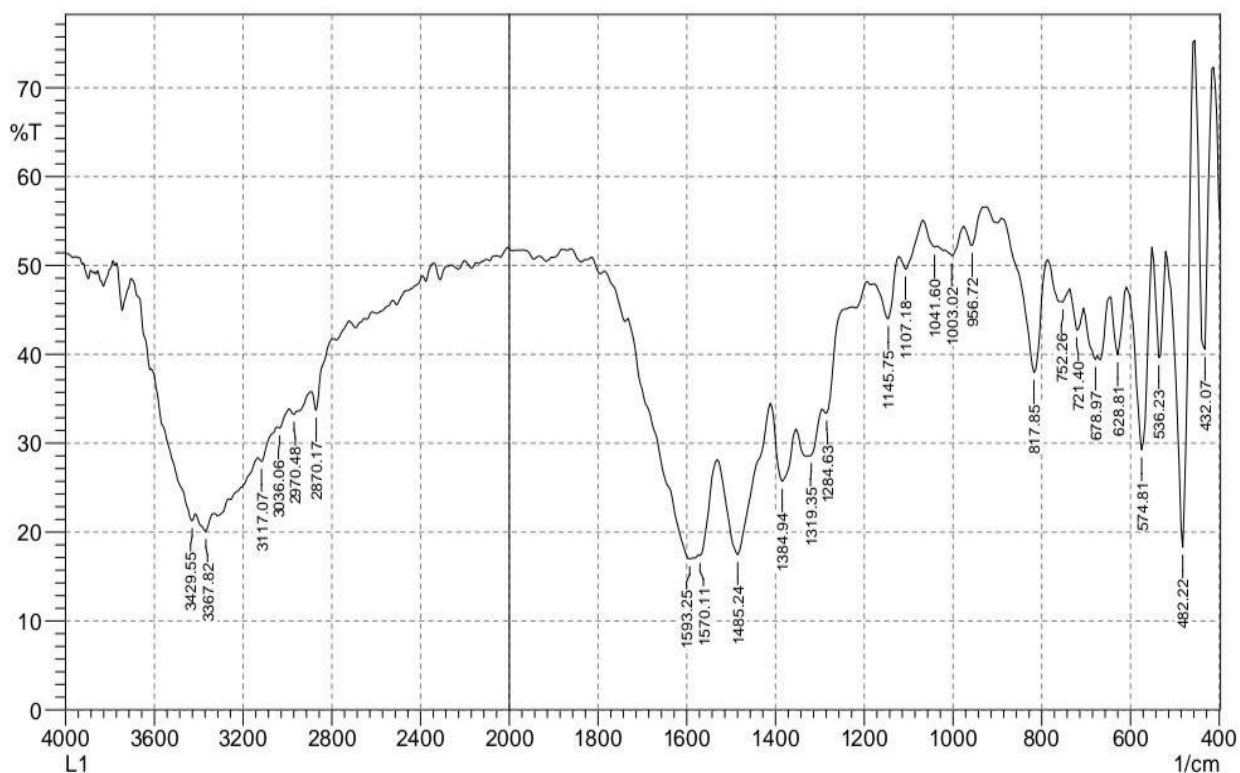
#### 2.3.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لمعدات الليكاند ( $L_1$ )

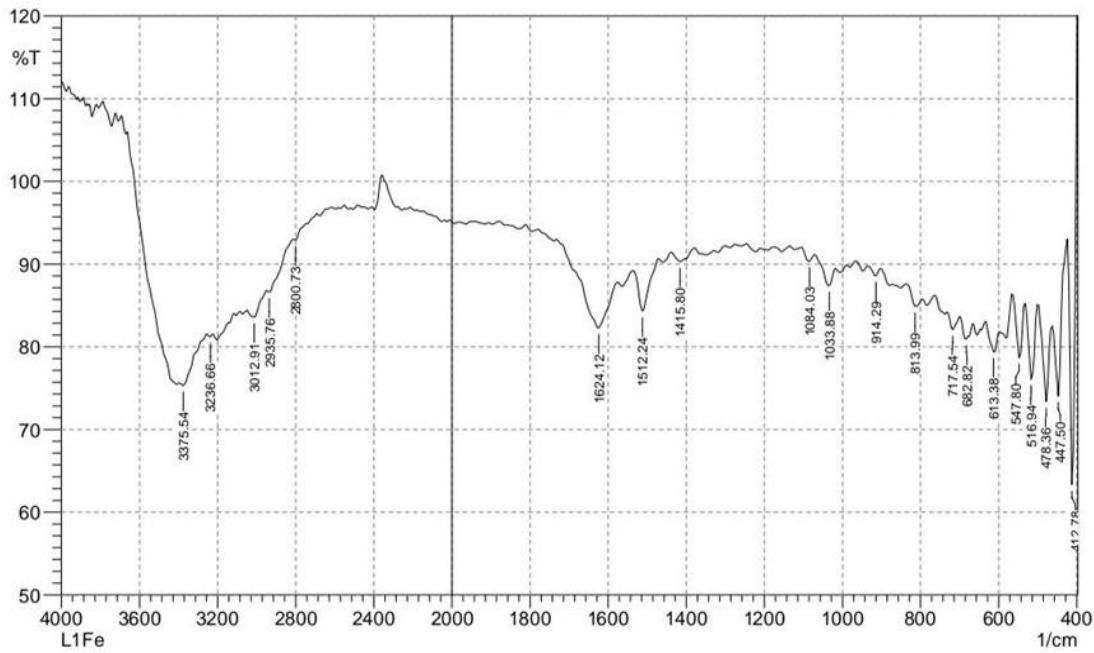
عند متابعة طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدات الفلزية ومقارنتها مع طيف الليكاند لوحظ أزاحة لبعض الحزم وظهور حزم جديدة وهذه تعد أدلة على حصول تناسق بين الأيون الفلزي والليكاند، حيث ظهرت ترددات لأصرة هيدروكسيل الماء عند المدى ( $3375.54 - 3556.85 \text{ cm}^{-1}$ )، كما ظهرت حزم ضعيفة الشدة تعود الى  $\nu(\text{M}-\text{O})$  عند المدى ( $590.24 - 516.94 \text{ cm}^{-1}$ ) نتيجة تناسق ذرات الأوكسجين في جزيئة الماء و  $\nu(\text{M}-\text{N})$  عند المدى ( $420.50 - 478.36 \text{ cm}^{-1}$ ) ظهرت هذه الحزمة نتيجة تناسق ذرات النتروجين العائدة لمجموعة الأزوميثين الداخلة في تركيب الليكاند مع الأيونات الفلزية [98] .

أما الحزم التي ظهرت في طيف الليكاند فقد ظهرت كذلك في معداته ولكن بترددات مختلفة وهي  $\nu(\text{C}-\text{H})$  الأروماتية عند المدى ( $3012.19 - 3190.37 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\nu(\text{CH}_2)$  الأليفاتية ( $2935.76 - 2950.42 \text{ cm}^{-1}$ ) ،  $\nu(\text{CH}_3)$  الأليفاتية عند ( $2800.73 - 2850.88 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\nu(\text{C}=\text{C})$  الأروماتية عند المدى ( $1512.24 - 1581.68 \text{ cm}^{-1}$ )،  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  عند المدى ( $1033.88 - 1041.60 \text{ cm}^{-1}$ ) كما ظهرت حزمة الأزوميثين  $\nu(\text{C}=\text{N})$  عند المدى ( $1624.12 - 1620.26 \text{ cm}^{-1}$ ) وحزمة الأزو  $\nu(\text{N}=\text{N})$  عند ( $1415.80 - 1477.52 \text{ cm}^{-1}$ )، وكما موضح في الجدول (3-3)، والأشكال (3-3، 5-3، 6-3، 7-3، 8-3، 9-3، 10-3) .

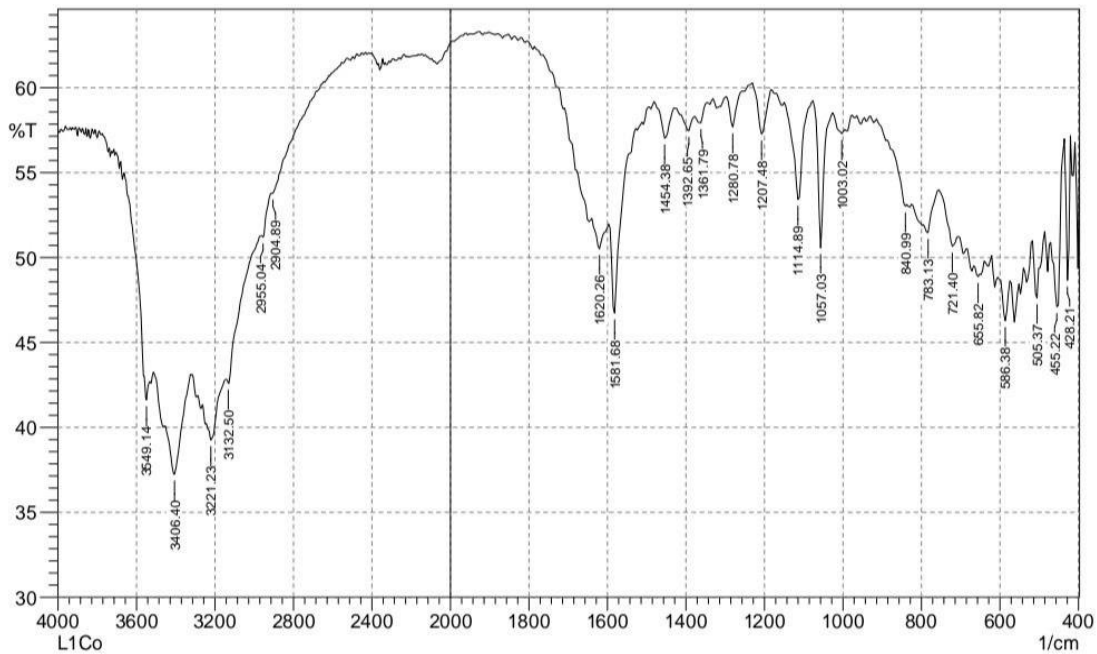
جدول (3-3): حزم امتصاص (FTIR) لليكاند ( $L_1$ ) ومعقداته الفلزية

Compound	$\nu$ (O-H) water	$\nu$ (CH) aromatic	$\nu$ (CH <sub>2</sub> ) aliphatic	$\nu$ (CH <sub>3</sub> ) aliphatic	$\nu$ (C = N)	$\nu$ (C = C) aromatic	$\nu$ (N = N)	$\nu$ (C-O-C)	$\nu$ (M - O)	$\nu$ (M - N)
$L_1$		3117.07	2970.48	2870.17	1593.25	1570.11	1485.24	1003.02		
Fe- $L_1$	3375.54	3012.91	2935.76	2800.73	1624.12	1512.24	1415.80	1033.88	547.80-516.94	478.36-447.50
Co- $L_1$	3406.40	3132.50	2955.04	2904.89	1620.26	1581.68	1454.38	1057.03	586.38-505.37	455.22-428.21
Ni- $L_1$	3402.54	3009.05	2978.19	2800.03	1624.12	1593.25	1408.08	1033.88	536.23-516.94	474.50-443.64
Cu- $L_1$	3352.39	3039.91	2958.90	2781.44	1616.40	1500.67	1500.67	1057.03	590.24-540.09	455.22-420.50
Zn- $L_1$	3556.85	3190.37	2950.42	2850.88	1620.26	1581.68	1477.52	1041.60	578.66-543.94	470.65-459.07

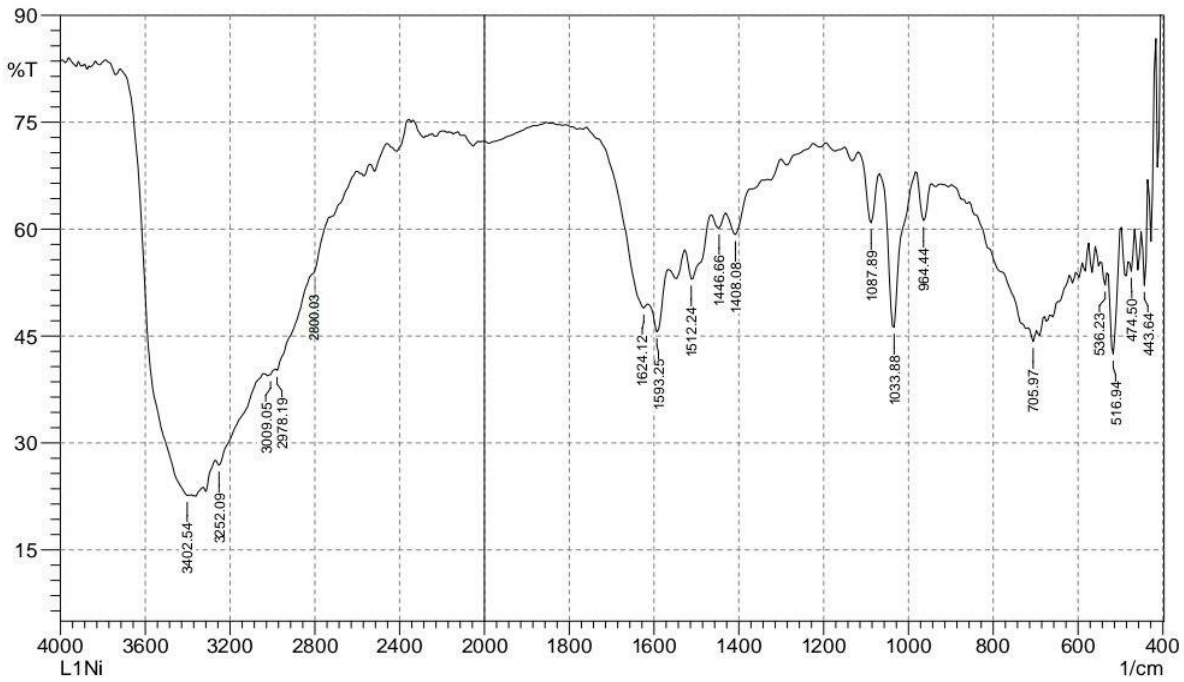
الشكل (1-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند الجديد ( $L_1$ )



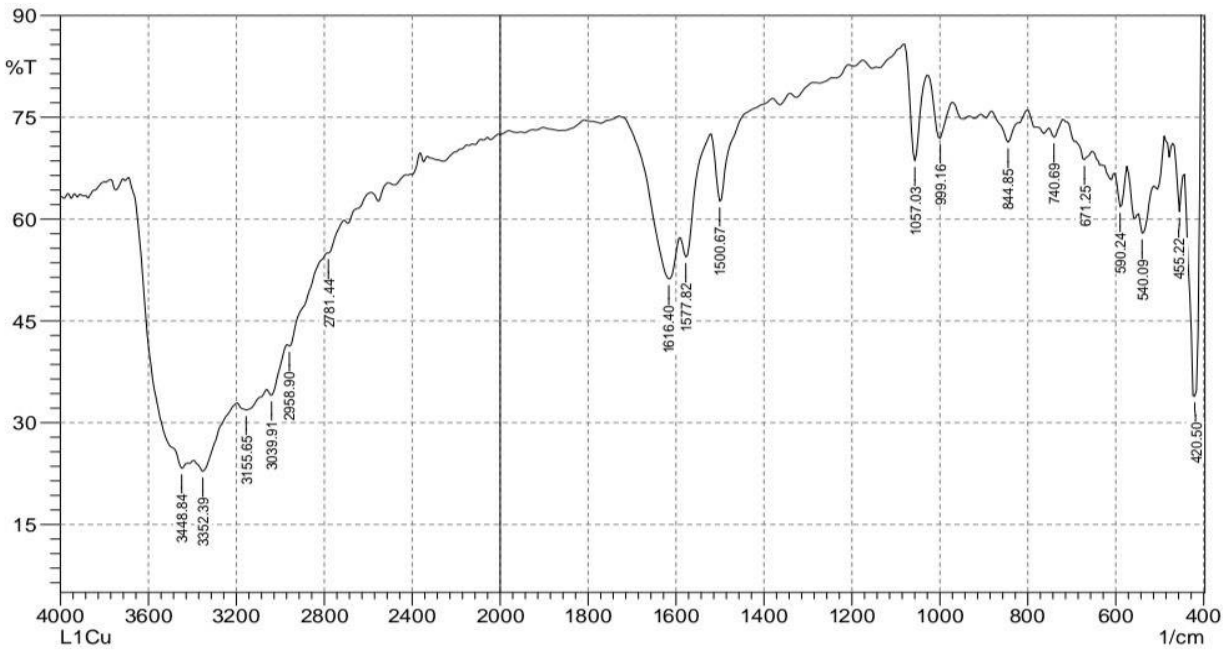
الشكل (2-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد (Fe- L<sub>1</sub>)



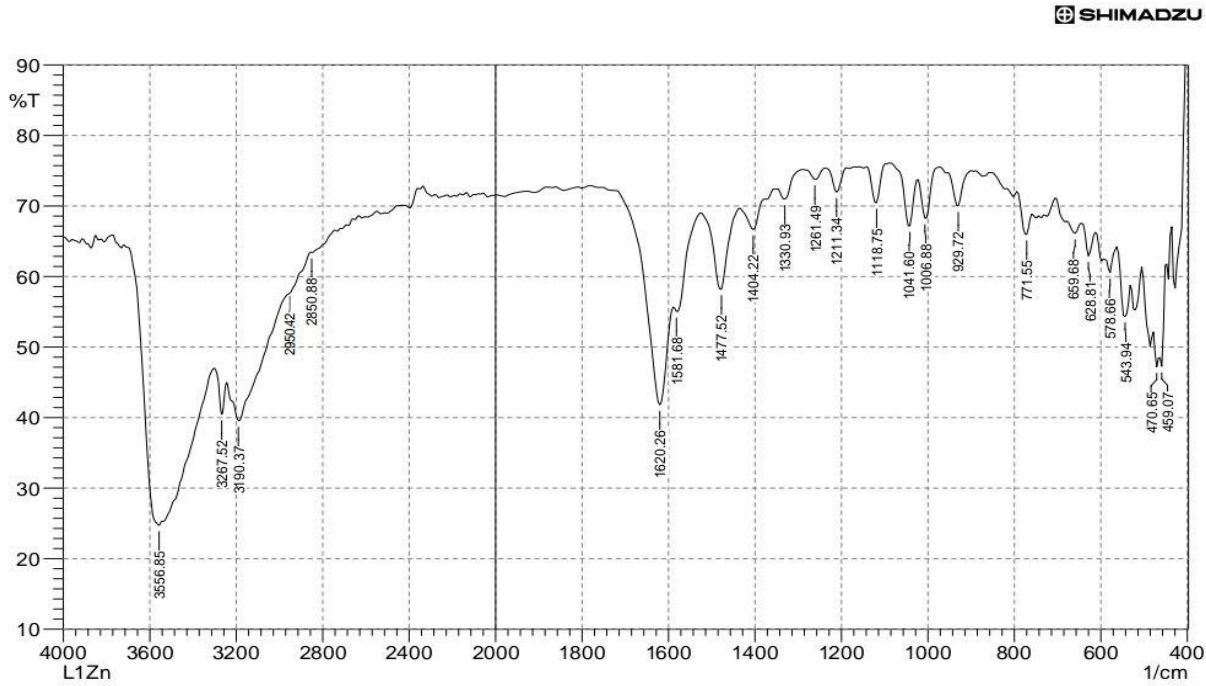
الشكل (3-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (Co- L<sub>1</sub>)



الشكل (4-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (Ni- L<sub>1</sub>)



الشكل (5-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (Cu- L<sub>1</sub>)



الشكل (6-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الخارصين (Zn- L<sub>1</sub>)

### 3.3.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>2</sub>)

أظهر طيف FTIR لليكاند المحضر L<sub>2</sub> العديد من الحزم دلالة على تكوين الليكاند المحضروأهم هذه الحزم مجموعة الأزوميثين  $\nu$  (C=N) عند التردد (1647.26 cm<sup>-1</sup>) [99]، كما ظهرت حزم تعود الى كل من مجاميع  $\nu$  (C-H) الأروماتية عند التردد (3132.50 cm<sup>-1</sup>)،  $\nu$ (CH<sub>2</sub>) الأليفاتية عند التردد (2943.47cm<sup>-1</sup>)،  $\nu$ (C=C) الأروماتية عند التردد (1562.39, 1500.67 cm<sup>-1</sup>)،  $\nu$  (C-O-C) عند التردد (1049.31 cm<sup>-1</sup>)، كما ظهرت حزمة الأزو  $\nu$  (N=N) عند التردد (1427.37 cm<sup>-1</sup>) [100].

### 4.3.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند (L<sub>2</sub>)

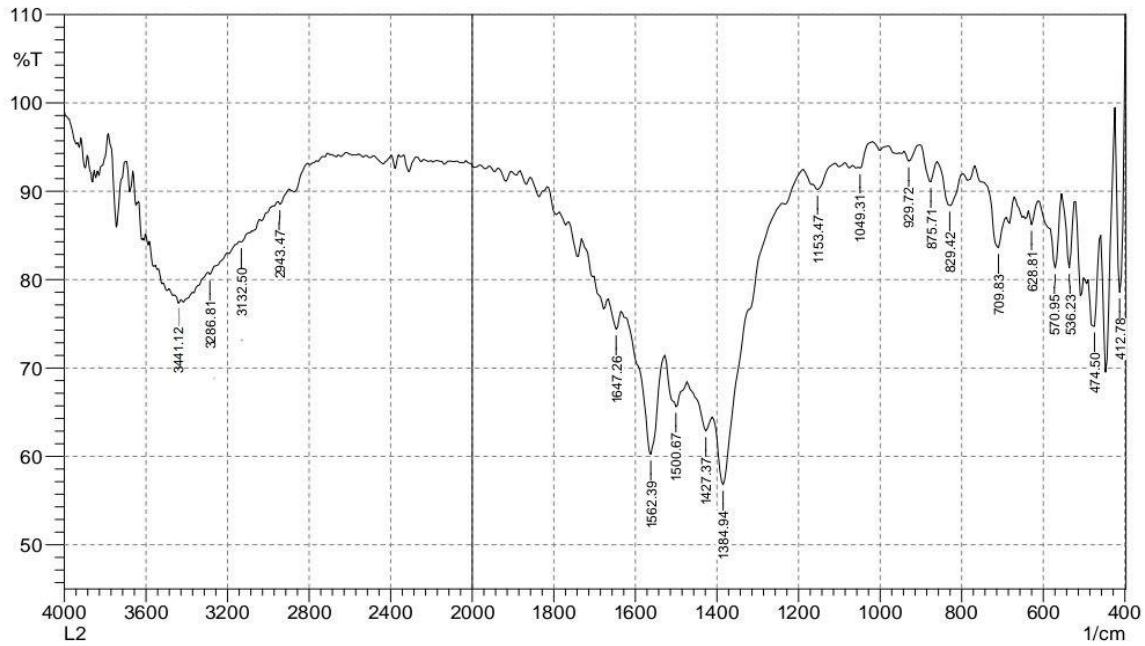
عند تتبع طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الفلزية لليكاند المحضرتم ملاحظة ظهور حزم جديدة وأزاحة أخرى مما يدل على حصول تناسق بين أيون الفلزي والليكاند، فظهرت ترددات لجزيئة الهيدروكسيل  $\nu$ (OH) المائية عند المدى (3190.37- 3564.57 cm<sup>-1</sup>)، كما ظهرت حزم ضعيفة الشدة تعود الى  $\nu$  (M-O) و  $\nu$  (M-N) عند المدى (501.51- 594.10 cm<sup>-1</sup>) و-428.21 cm<sup>-1</sup> [101].

والحزم التي ظهرت في طيف الليكاند ( $L_2$ ) فقد ظهرت كذلك في معقداته لكن بترددات مختلفة وهي  $\nu(C-H)$  الأروماتية عند المدى ( $3009.05-3186.51\text{ cm}^{-1}$ ) ،  $\nu(CH_2)$  الأليفاتية ( $2912.61-2950.02\text{ cm}^{-1}$ ) ،  $\nu(C=C)$  الأروماتية عند المدى ( $1515.08-1515.08\text{ cm}^{-1}$ ) ،  $\nu(C-O-C)$  عند المدى ( $1049.31-1006.88\text{ cm}^{-1}$ ) كما ظهرت حزمة الأزوميثين ( $1427.37-1427.37\text{ cm}^{-1}$ ) عند المدى ( $1600.97-1620.26$ ) وحزمة الأزو ( $\nu(N=N)$  عند المدى ( $1481.38\text{ cm}^{-1}$ ) كما هو واضح في الجدول (4-3) والأشكال (16-3, 15-3, 14-3, 13-3, 12-3, 11-3)

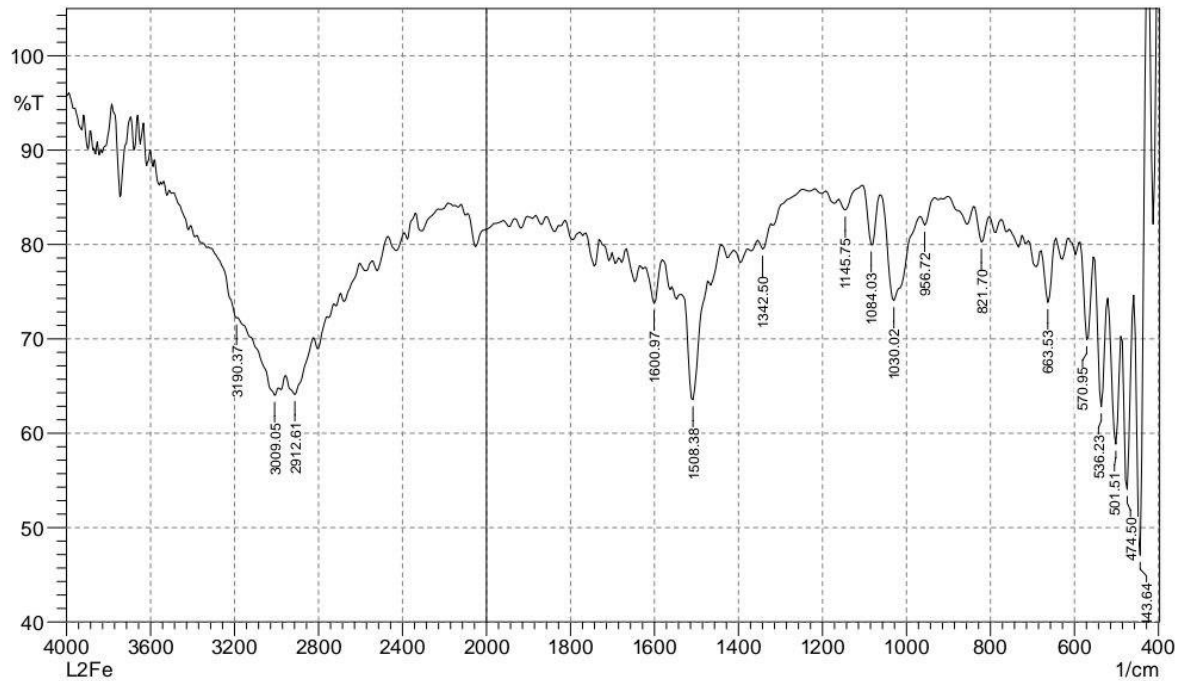
جدول (4-3): حزم امتصاص (FTIR) لليكاند ( $L_2$ ) ومعقداته الفلزية

Compound	$\nu$ (O-H) water	$\nu$ (CH) aromatic	$\nu(CH_2)$ aliphatic	$\nu(C=N)$	$\nu(C=C)$	$\nu(N=N)$	$\nu(C-O-C)$	$\nu(M-O)$	$\nu(M-N)$
$L_2$	-----	3132.5 0	2943.4 7	1647.2 6	1562.3 9- 1500.67	1427.3 7	1049.3 1	-----	-----
Fe- $L_2$	3190.3 7	3009.0 5	2912.6 1	1600.9 7	1508.3 8	1427.3 7	1030.0 2	570.95 -501.51	474.5 0- 443.64
Co- $L_2$	3394.83	3063.06	2939.61	1627.97	1516.10	1465.10	1053.17	594.10- 509.22	470.65 - 428.21
Ni- $L_2$	3255.95	3147.93	2974.33	1643.41	1589.40 - 1500.67	1454.38	1033.88	567.09- 516.94	447.50 - 416.64
Cu- $L_2$	3340.8 2	3036.0 6	2947.3 3	1616.4 0	1570.1 1,1500.6 7	1465.9 5	1057.0 3	570.95 -509.22	474.5 0- 447.50
Zn- $L_2$	3564.57	3186.51	2950.11	1620.26	1515.08	1481.38	1006.88	574.81 - 540.09	482.22 - 451.36



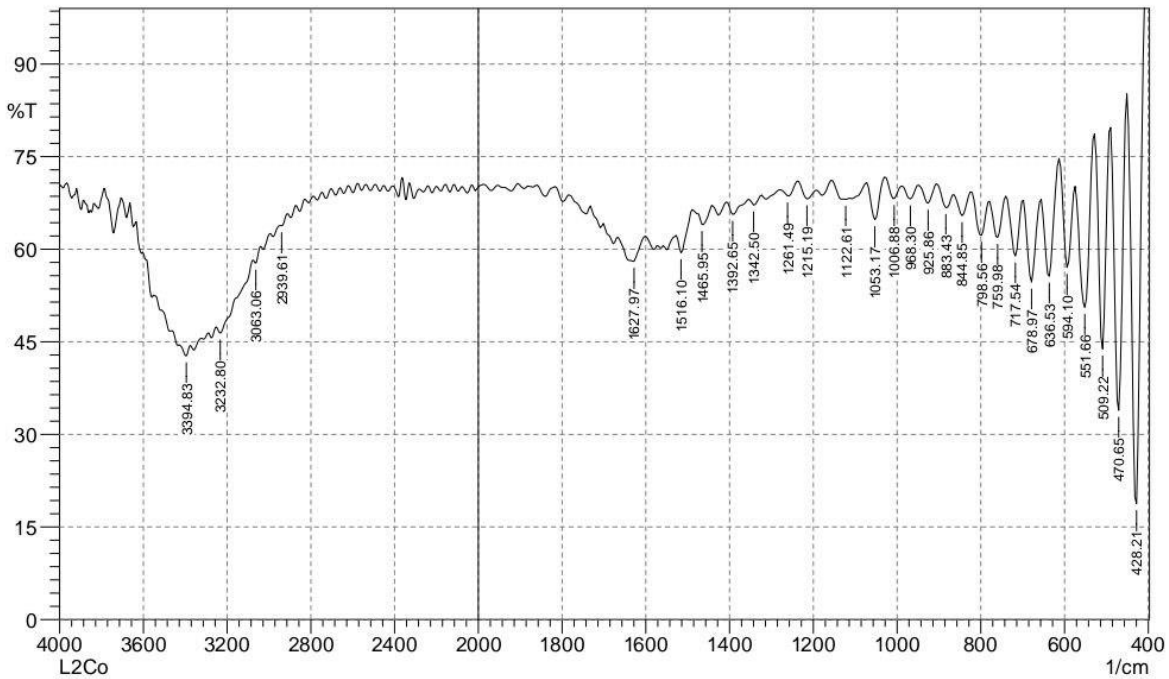


الشكل (7-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L<sub>2</sub>)

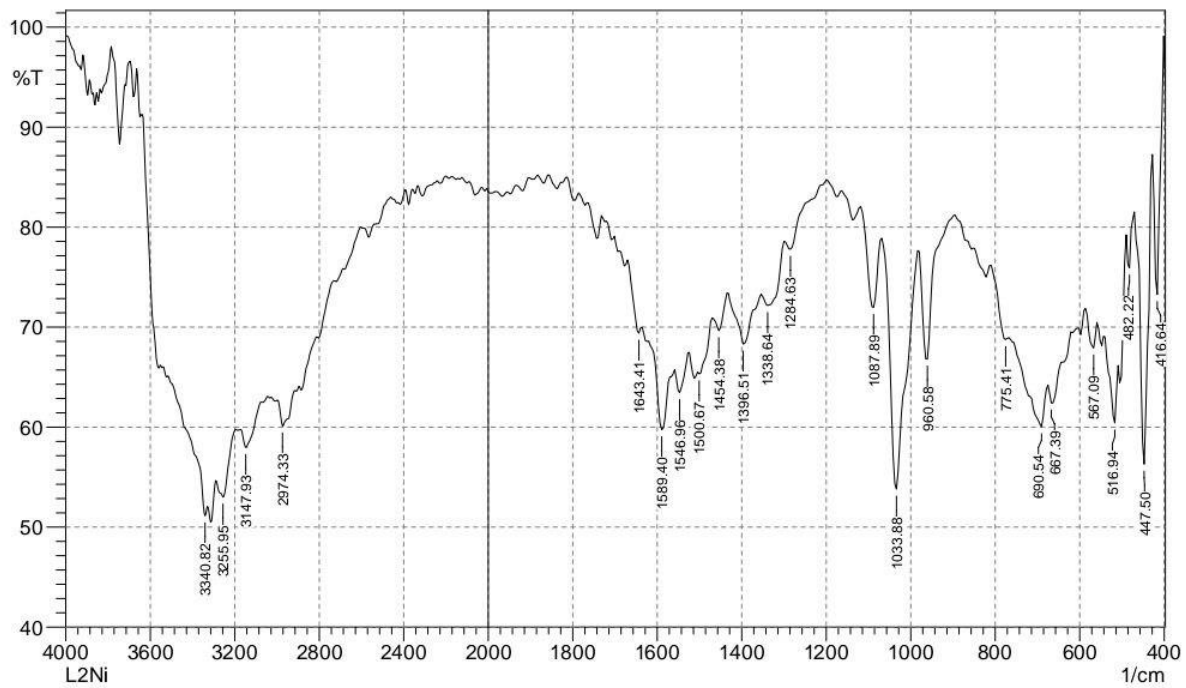


الشكل (8-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد (Fe-L<sub>2</sub>)

SHIMADZU

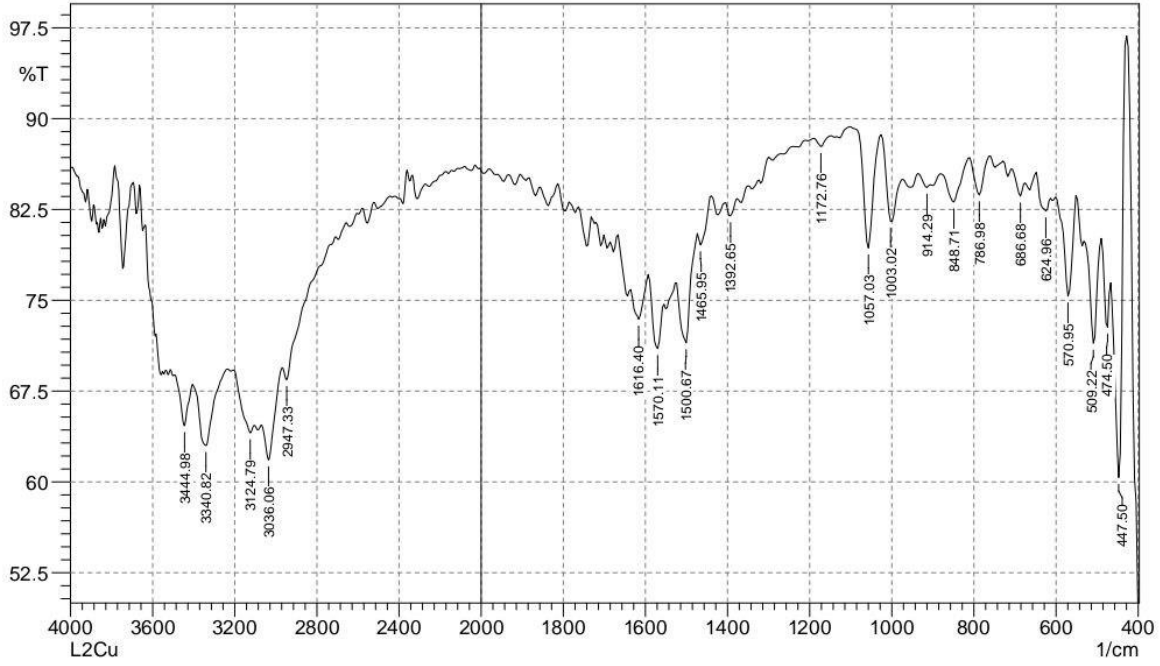


الشكل (9-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت (Co-L<sub>2</sub>)



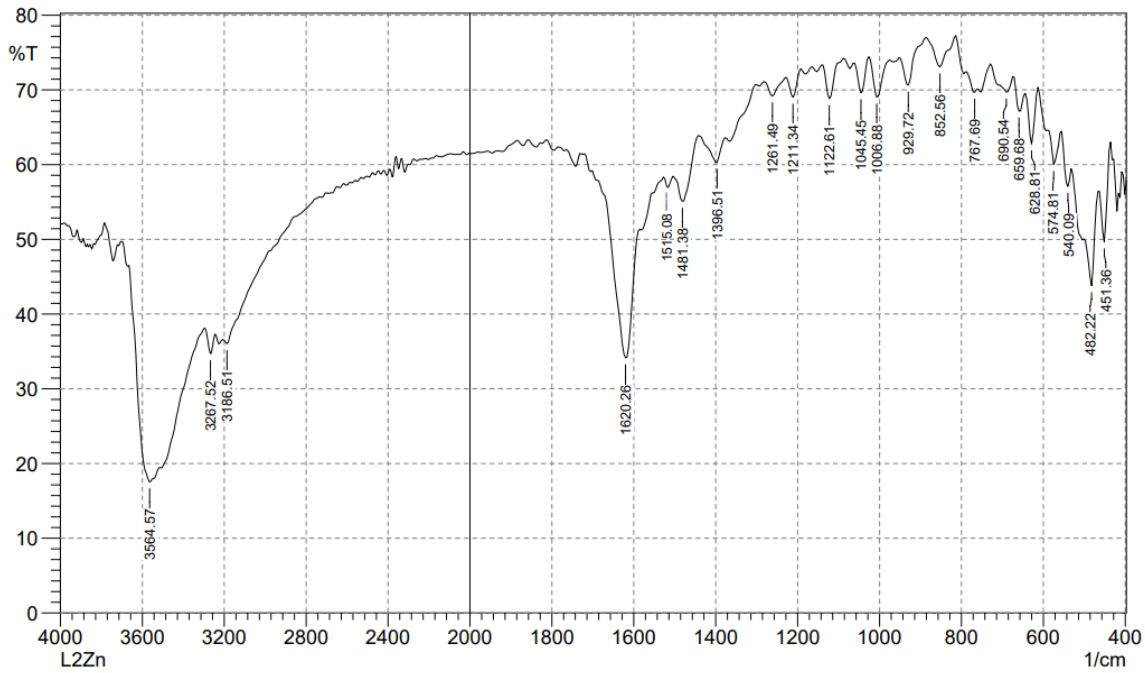
الشكل (10-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النيكل (Ni-L<sub>2</sub>)

SHIMADZU



الشكل (11-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (Cu-L<sub>2</sub>)

SHIMADZU



الشكل (12-3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (Zn-L<sub>2</sub>)

## 4.3- قياسات الحساسية المغناطيسية

تعد من الوسائل التشخيصية المهمة في مجال الكيمياء اللاعضوية التي يمكن الرجوع إليها لأقتراح الأشكال الفراغية لمعقدات العناصر الأنتقالية إذ أن أغلب الفلزات الأنتقالية تمتلك صفات بارامغناطيسية لأحتوائها على إلكترونات منفردة ، وتستعمل هذه القياسات لمعرفة (عدد الإلكترونات المنفردة ، حالة التأكسد للأيون الفلزي ، معرفة المعقد قيد الدراسة ذو برم عال أو واطئ) تم قياس قيم العزم المغناطيسي بطريقة فاراداي لمعقدات الليكاندين ووجد أنها تمتلك خواصاً مغناطيسية باستخدام المعادلات الآتية:

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

أذ تمثل كل من :

$S =$  عدد كم البرم الكلي

$L =$  عدد كم الزخم الزواي الكلي

تختصر العلاقة السابقة إلى صيغة البرم عندما تكون مساهمة الأوربييتال أقل بكثير من البرم فتقتصر قيمة العزم المغناطيسي على الحركة البرمية فقط .

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

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M.}$$

( $n = S = n/2$ ) , (عدد الإلكترونات المنفردة للذرة المركزية)

حيث تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات بدرجة حرارة الغرفة ، وبأستعانة بثوابت باسكال تم تصحيح الدياتامغناطيسية للذرات العضوية واللاعضوية وأيوناتها الفلزية [102] .

وسنتناول في المثال أدناه طريقة حساب العزم المغناطيسي الفعال ( $\mu_{\text{eff}}$ ) لمعقد الكوبلت ( $C_{32}H_{36}N_6O_4Cl_2Co$ ) وبنفس الطريقة تم حساب  $\mu_{\text{eff}}$  لبقية المعقدات المحضرة .

$$X_M = X_g \times M.wt$$

$$= 0.055 \times 10^{-4} \times 697.933 = 0.038386315$$

وبعد جمع قيم ثوابت باسكال نحصل على معامل التصحيح لمعقد الكوبلت

$$D = - 675.56 \times 10^{-6}$$

$$X_A = X_M - D$$

$$= 0.038386315 - (-0.00067556) = 0.0045141915$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{0.0045141915 \times 291} \text{ B.M}$$

$$= 3.24 \text{ B.M}$$

وتم إدراج نتائج الحساسية المغناطيسية للمعدّات المحضرة لليكاندين الجديدين في الجدولان (3-3) و (11) و (12-3) إذ يمكن مناقشة هذه النتائج كالآتي :

1- سجلت قيم قياسات الحساسية المغناطيسية لمعدّات الحديد (II) لليكاندين ( $L_1, L_2$ ) عزمًا مغناطيسياً على (5.24, 5.01)B.M التوالي وهذا يوافق عزوم معدّات الحديد ذات الشكل ثماني السطوح [103]

2- أما معدّات الكوبلت (II) لليكاندين ( $L_1, L_2$ ) فإنها تمتلك عزمًا مغناطيسياً قيمه (3.89, 3.24) B.M على التوالي وتتفق هذه النتائج مع قيم الكثير من معدّات الكوبلت ثمانية السطوح عالية البرم تعود إلى وجود ثلاث إلكترونات منفردة في نظام ( $d^7$ ) ذي الترتيب ( $t_2g^5, eg^2$ ) [104]، وهذا يشير إلى وجود مساهمة أوربتالية وعدم تأكسد أيون الكوبلت (II) في محاليله. 3- وأظهرت نتائج معدّات النيكل (II) إنها تمتلك عزمًا مغناطيسياً (2.91, 2.92) B.M على التوالي وهذا ما يتفق مع القيم الواردة في الأدبيات [105] بخصوص قيم العزم المغناطيسي لمعدّات النيكل ثمانية السطوح وهو ما يشير بوضوح إلى وجود الصفة البارامغناطيسية التي تعود إلى وجود إلكترونين منفردين في نظام ( $d^8$ ) ذي الترتيب ( $t_2g^6, eg^2$ ).

3- أما معدّات النحاس (II) فقد إمتلك عزمًا مغناطيسياً مع الليكاندين مقداره (1.82, 1.81) B.M على التوالي وهذا يعزى إلى وجود إلكترون منفرد واحد فقط في نظام ( $d^9$ ) ذي الترتيب ( $t_2g^6, eg^3$ ) وهذا يشير إلى وجود الصفة البارامغناطيسية وأيضًا الشكل ثماني السطوح عالي البرم [106].

4- وقد أظهر معدّات الخارصين (II) صفات دايامغناطيسية وذلك لإمتلاك الأيون الفلزي لمستوى الثانوي عشرة إلكترونات ( $d^{10}$ ) أي مشبع بالألكترونات [107].

### 5.3- قياسات التوصيلية المولارية

تعد التوصيلية المولارية من أهم التقنيات المستعملة في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغة الأيونية للمعدّات الفلزية في المحلول [108]، فعندما تكون قيمة التوصيلية لمحلول المعقد كبيرة فإنه

يمتلك صفة أيونية وأذا كانت قيمة التوصيلية مقارنة إلى الصفر يُعد محلول المعقد لا أيوني ، وتستخدم مذيبات عضوية في قياس التوصيلية المولارية للمركبات التناسقية مثل الأيثانول (EtOH) وثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) وثنائي مثيل فورمامايد (DMF) وغيرها، وتكون هذه المذيبات خاملة تجاه المعقدات الكيميائية وذات لزوجة واطئة وثابت عزل عال ، ونادرا ما يستخدم مذيب الماء في هذا القياس نتيجة لتفكك المعقدات فيه أو لصعوبة ذوبانها في بعض الأحيان. والجدول التالي يوضح ذلك.

جدول (5-3): قيم التوصيلية المولارية بتركيز ( $1 \times 10^{-3} M$ ) لأنواع الكتروليتية مختلفة في مذيبات مختلفة

المذيب	غير الكتروليتي	نوع الألكتروليت			
		1:1	1:2	1:3	1:4
water	0	120	240	360	480
Dimethyl sulfoxide	0 - 20	30 - 40	70 - 80	90 - 100	-
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
Methyl cyanide	0-30	120 - 160	220 -300	340 - 420	500

تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات الكليتيية الصلبة لمعرفة الصيغة وتحديد الأيونات فيما إذا كانت داخل الكرة التناسقية او خارجها ، أستخدم في بحثنا هذا مذيب الأيثانول للمعقدات المحضرة عند تركيز  $M (1 \times 10^{-3})$  في درجة حرارة المختبر  $C(19-20)^0$  ، وتبين من خلال النتائج أن كل المعقدات المحضرة الكتروليتية (Electrolytic) ، سجلت جميع النتائج في الجدولين (8-3, 9-3)، وهذه النتائج تدعم هندسة ثماني السطوح لجميع المعقدات المحضرة.

جدول (6-3): قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لمعقدات الليكاند الجديدة  $L_1$

compound	Magnetic Susceptibility(B.M.)	Molar Conductivity
$L_1$	5.01	79.12
Fe- $L_1$	3.24	74.16
Co- $L_1$	2.92	77.90
Ni- $L_1$	1.81	79.99
Cu- $L_1$	dia.	75.10

جدول (7-3): قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية لمعقدات الليكاند الجديدة  $L_2$

compound	Magnetic Susceptibility(B.M.)	Molar Conductivity
$L_2$	5.24	82.01
Fe- $L_2$	3.89	80.35
Co- $L_2$	2.90	86.12
Ni- $L_2$	1.82	83.52
Cu- $L_2$	dia.	72.90

### 6.3- الأطياف الألكترونية

محاليل المعقدات الفلزية للعناصر الأنتقالية مميزة بألوانها الزاهية نتيجة أمتصاصها الضوء في طيف المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية [109]، وأحيانا هذه الأمتصاصات ترافقها أمتصاصات أخرى في المنطقتين فوق البنفسجية البعيدة وتحت الحمراء القريبة والمجاورة للمنطقة المرئية ، وتتغير هذه الألوان بحسب الفلز والليكاند المشتركان في تكوين المعقد وان هذا التغيير يدل على حدوث التناسق. وظهرت عدة نظريات نتيجة الحاجة العلمية لتفسير الخصائص المغناطيسية وظاهرة اللون في المعقدات الفلزية للعناصر الأنتقالية .

### 1.6.3- الأطياف الألكترونية لليكاندين ( $L_1, L_2$ ) ومعقداتهما الفلزية

تم قياس الأطياف الألكترونية لليكاندين ومعقداتهما باستخدام مذيب الأيثانول المطلق (EtOH)، فعند تتبع الطيف الألكتروني للمعقدات المحضرة ظهرت أطياف أنتقال الشحنة (C.T.) وبعضها أعطت أطياف (d-d).

#### 1.1.6.3- طيف الليكاند الحر ( $L_1$ )

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند المحضر كما مبين في الشكل (3-17)، قمتي أمتصاص واضحتين أحدهما عند ( $204 \text{ nm}, 49020 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) والأخرى عند ( $246 \text{ nm}, 40650 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات ( $n \rightarrow \pi^*$ ) [110]. كما في الجدول (3-5).

#### 2.1.6.3- أطياف المعقدات الفلزية لليكاند ( $L_1$ )

أظهرت أطياف معقدات الليكاند أنتقالات مختلفة ، الطيف الألكتروني لمعقد الحديد(II) ذو لون بني أظهر ثلاث قمم أمتصاص قمتين عند ( $239 \text{ nm}, 41841 \text{ cm}^{-1}$ ) و ( $322 \text{ nm}, 31056 \text{ cm}^{-1}$ ) تعودان الى أنتقالات الشحنة (C.T.) والقيمة الثالثة عند ( $354 \text{ nm}, 28249 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات (d-d) من نوع ( ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ) تؤيد شكل ثماني السطوح المنتظم لمعقدات الحديد [111]

أظهر طيف لألكتروني لمركب الكوبلت(II) ذو لون أزرق سمائي ثلاث قمم أمتصاص الاولى قمة كبيرة عند ( $256 \text{ nm}, 39063 \text{ cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات الشحنة (C.T.)، وقمتين عند ( $504 \text{ nm}$ )

$19841\text{ cm}^{-1}$  و  $(964\text{nm}, 10373\text{cm}^{-1})$  تعود الى أنتقالات (d-d) من نوع  $(^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g})$  و  $(^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g})$  على التوالي تمثل أنتقالات شكل (octahedral) للكوبلت حسب الأدبيات [112]

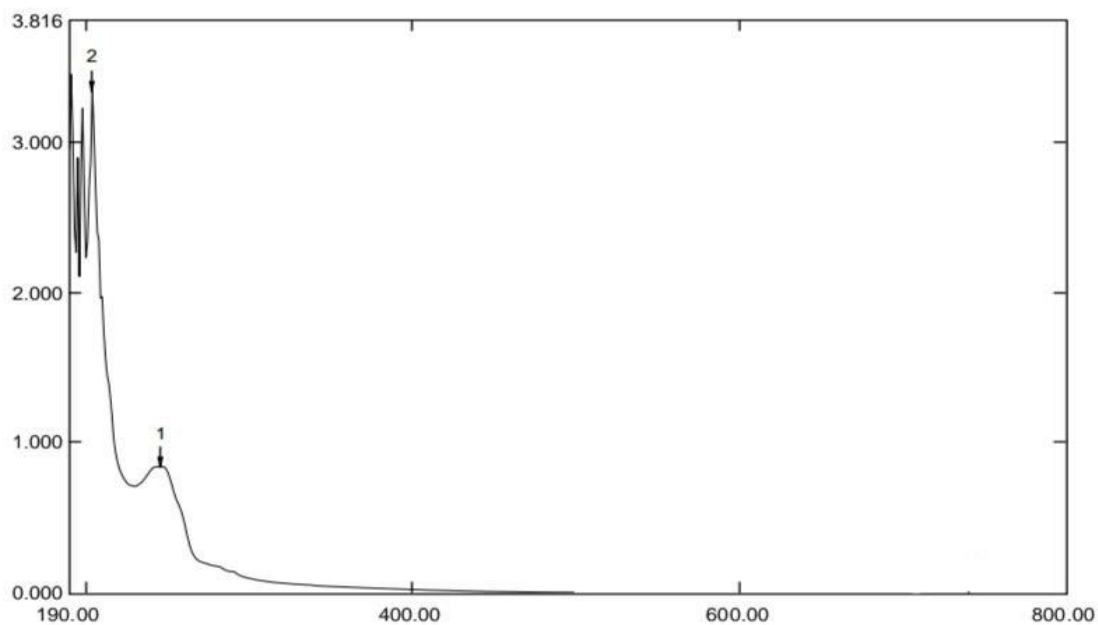
أما بالنسبة لمركب النيكل (II) ذو لون أخضر، فقد أظهر ثلاث قمم قمة واحدة عند  $(208\text{nm}, 48077\text{cm}^{-1})$  تعود الى أنتقال الشحنة (C.T.) ، و قمتين عند  $(630\text{nm}, 15873\text{cm}^{-1})$  و  $(986\text{nm}, 10142\text{cm}^{-1})$  تعودان الى أنتقالات (d-d) من نوع  $(^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g})$  و  $(^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g})$  على التوالي تمثل أنتقالات ثماني السطوح المنتظم لمعدقات النيكل [113].

وطيف محلول معقد النحاس(II) ذو لون زيتوني، فقد أظهر قمة امتصاص عند  $(286\text{nm}, 34965\text{cm}^{-1})$  يعود إلى الانتقال الإلكتروني (C.T.) وأخرى عند  $(860\text{nm}, 11628\text{cm}^{-1})$  يعود إلى أنتقالات (d-d) من نوع  $(^2\text{E}_g \rightarrow ^2\text{T}_{2g})$  الانتقالية، يتوافق هذا الاستنتاج مع ما ورد في الأدبيات الخاصة بأيون النحاس(II) في معدقاته ثمانية السطوح [114]. يتم تفسير أطيف معقد الخارصين على أنها أطيف أنتقال الشحنة (C.T.) [115]، حيث أظهر طيف معقد الخارصين(II) ذو لون برونزي قمة عند  $(228\text{nm}, 43860\text{cm}^{-1})$  وقمة عند  $(200\text{nm}, 50000\text{cm}^{-1})$  تعود الى أنتقالات الشحنة، ولم تظهر الأنتقالات الإلكترونية من نوع (d-d) لأنه من نظام  $(d^{10})$  أي اوريبيتالاته ممتلئة بلألكترونات. ومن خلال نتائج بعض الطرق الطيفية والتحليلية تم اقتراح الشكل المجسم لمعقد للخارصين ، حيث تظهر الأطيف الإلكترونية لمحلول المعقد شكل ثماني السطوح. كما مبين في الأشكال ( 3-18, 3-19, 3-20, 3-21, 3-22) والجدول (3-5) .

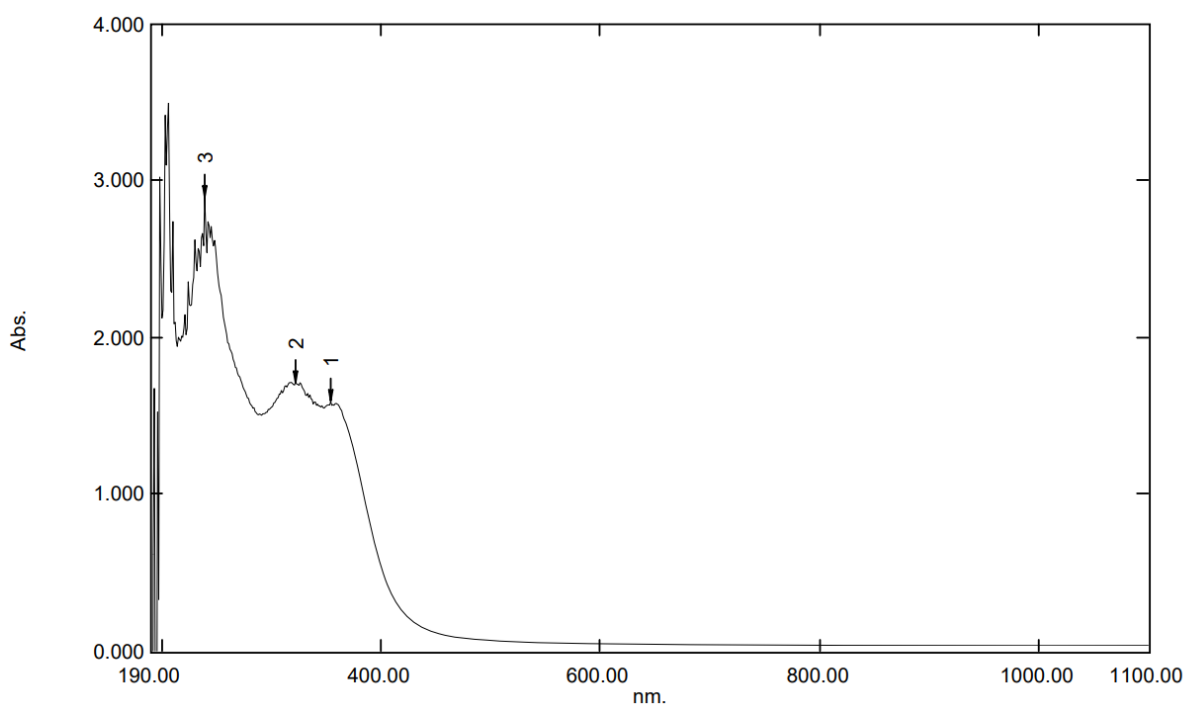
جدول (3-8): الأطيف الإلكترونية لليكاند الجديدة ( $L_1$ ) ومعدقاته في مذيب الأيثانول المطلق

Ligand and its Complexes	$\lambda$ (nm)	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Transition	Hybeidization	Proposed structure
$L_1$	204 246	49020 40650	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi$	----	----
Fe- $L_1$	239 322 354	41841 31056 28249	C.T. C.T. $^5\text{T}_{2g} \rightarrow ^5\text{E}_g$	$\text{Sp}^3\text{d}^2$	octahedral
Co- $L_1$	256 504 964	39063 19841 10373	C.T. $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ $^4\text{T}_{1g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$	$\text{Sp}^3\text{d}^2$	octahedral
Ni- $L_1$	208 630 986	48077 15873 10142	C.T. $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$	$\text{Sp}^3\text{d}^2$	octahedral
Cu- $L_1$	286 860	34965 11628	C.T. $^2\text{E}_g \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$	$\text{Sp}^3\text{d}^2$	octahedral
Zn- $L_1$	228 200	43860 50000	C.T. C.T.	$\text{Sp}^3\text{d}^2$	octahedral

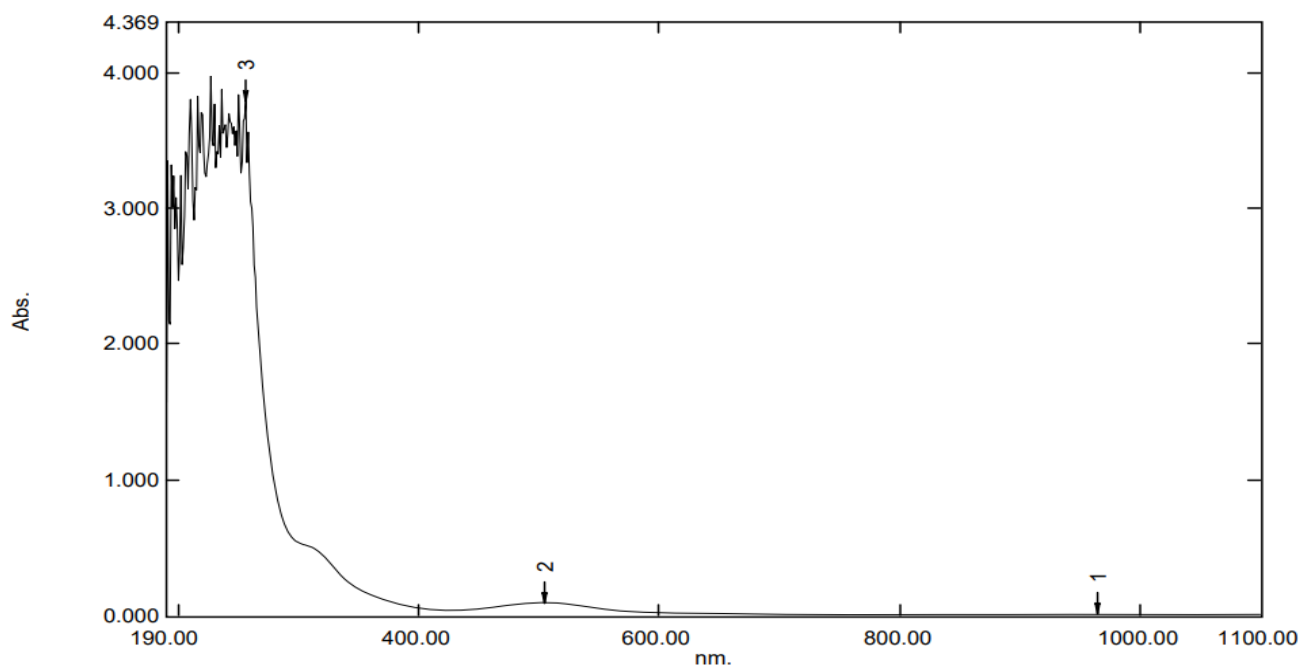




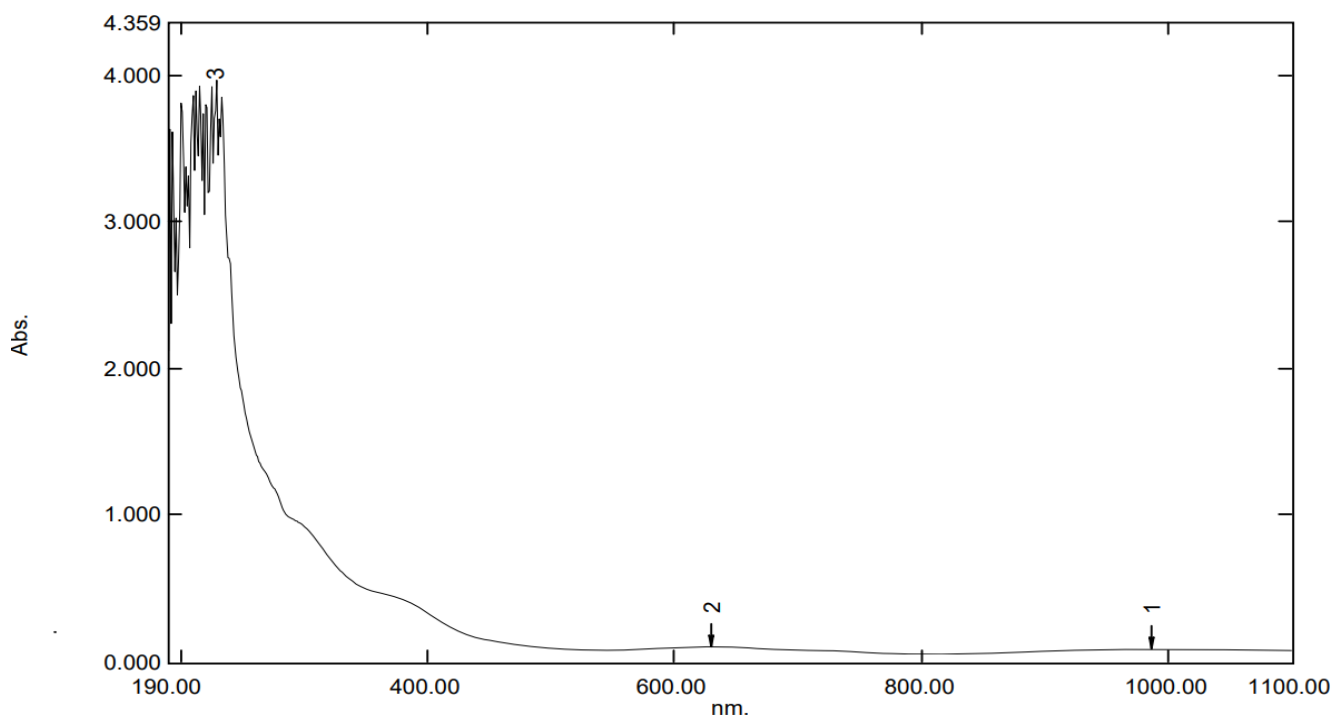
الشكل (13-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند ( $L_1$ )



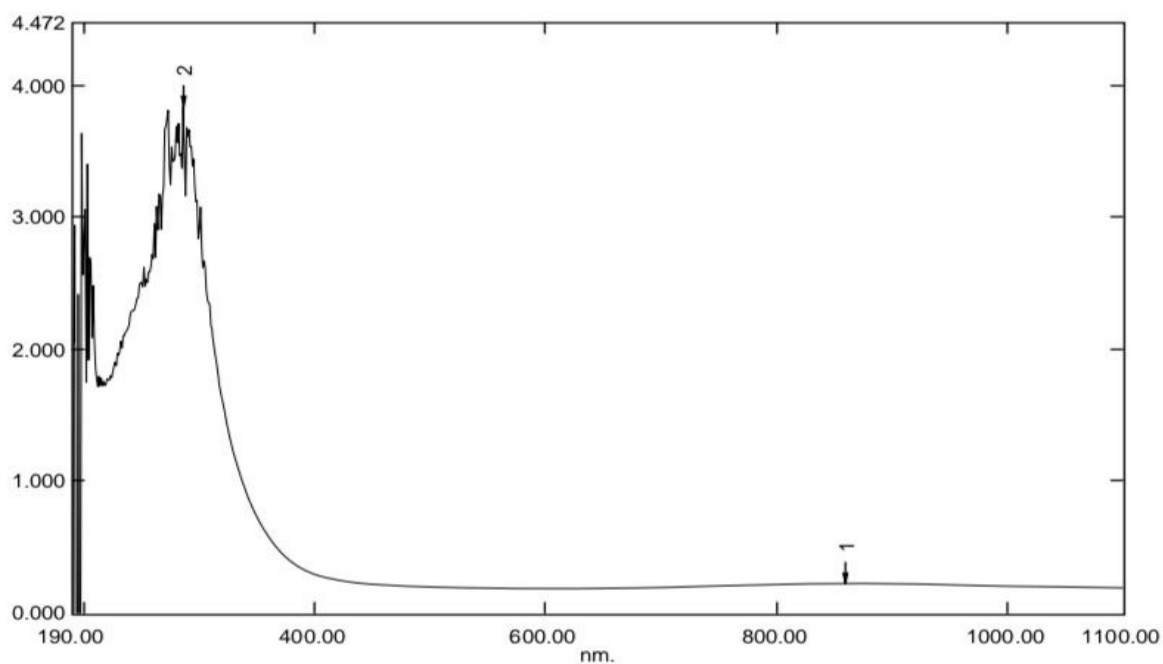
الشكل (14-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الحديد ( $Fe-L_1$ )



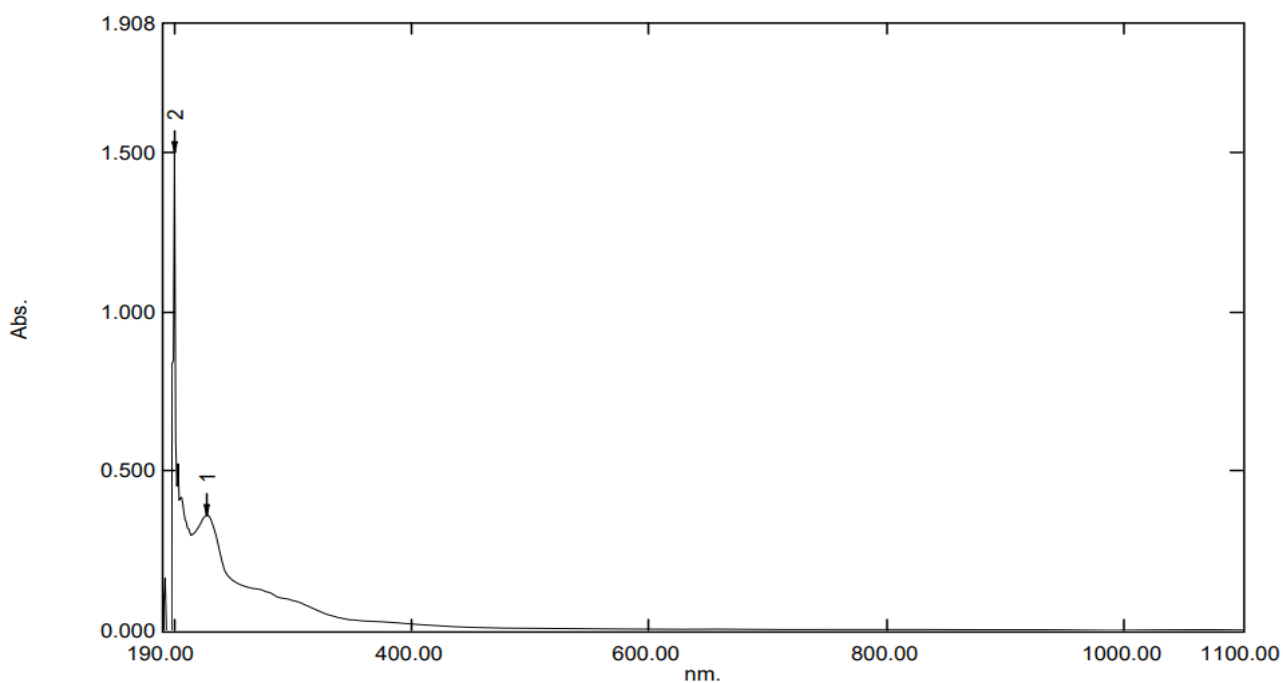
الشكل (15-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الكوبلت (Co--L<sub>1</sub>)



الشكل (16-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل (Ni-L<sub>1</sub>)



الشكل (17-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس (Cu-L<sub>1</sub>)



الشكل (18-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الزنك (Zn-L<sub>1</sub>)

3.1.6.3- طيف الليكاند الحر ( $L_2$ )

أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند المحضر كما مبين في الشكل (3-23)، قمتي أمتصاص واضحتين أحدهما عند الموقع ( $249\text{nm}$ ,  $40161\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) والأخرى عند الموقع ( $352\text{nm}$ ,  $28409\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات ( $n \rightarrow \pi^*$ ) [116]. كما في الجدول (3-6).

4.1.6.3- أطيف المعقدات الفلزية لليكاند ( $L_2$ )

كما أظهرت أطيف معقدات الليكاند انتقالات مختلفة ، الطيف الألكتروني لمعقد الحديد (II) ذو لون بني غامق، أظهر قمتين أحدهما عند ( $198\text{nm}$ ,  $50505\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات الشحنة (C.T.) ولأخرى عند ( $746\text{nm}$ ,  $13405\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات (d-d) من نوع ( ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ ) تؤيد شكل ثماني السطوح المنتظم لمعقدات الحديد [117]

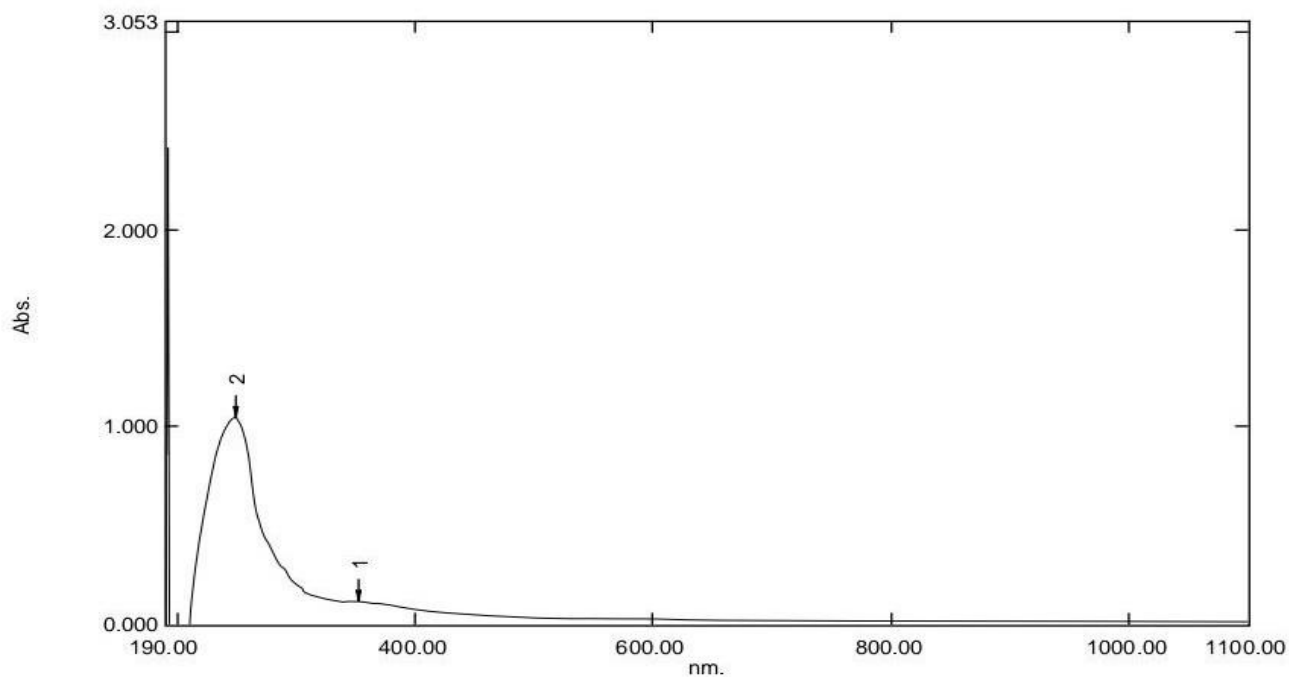
أظهر طيف الألكتروني لمركب الكوبلت (II) ذو لون أزرق مخضر ثلاث قمم أمتصاص ظهرت قمتان عند الموقعين ( $204\text{nm}$ ,  $49020\text{cm}^{-1}$ ) و ( $230\text{nm}$ ,  $43478\text{cm}^{-1}$ ) وتعودان الى أنتقالات الشحنة (C.T.)، والقمة الثالثة عند ( $607\text{nm}$ ,  $16474\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات (d-d) من نوع ( ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ) تمثل أنتقالات شكل (octahedral) للكوبلت حسب الأدبيات [118].

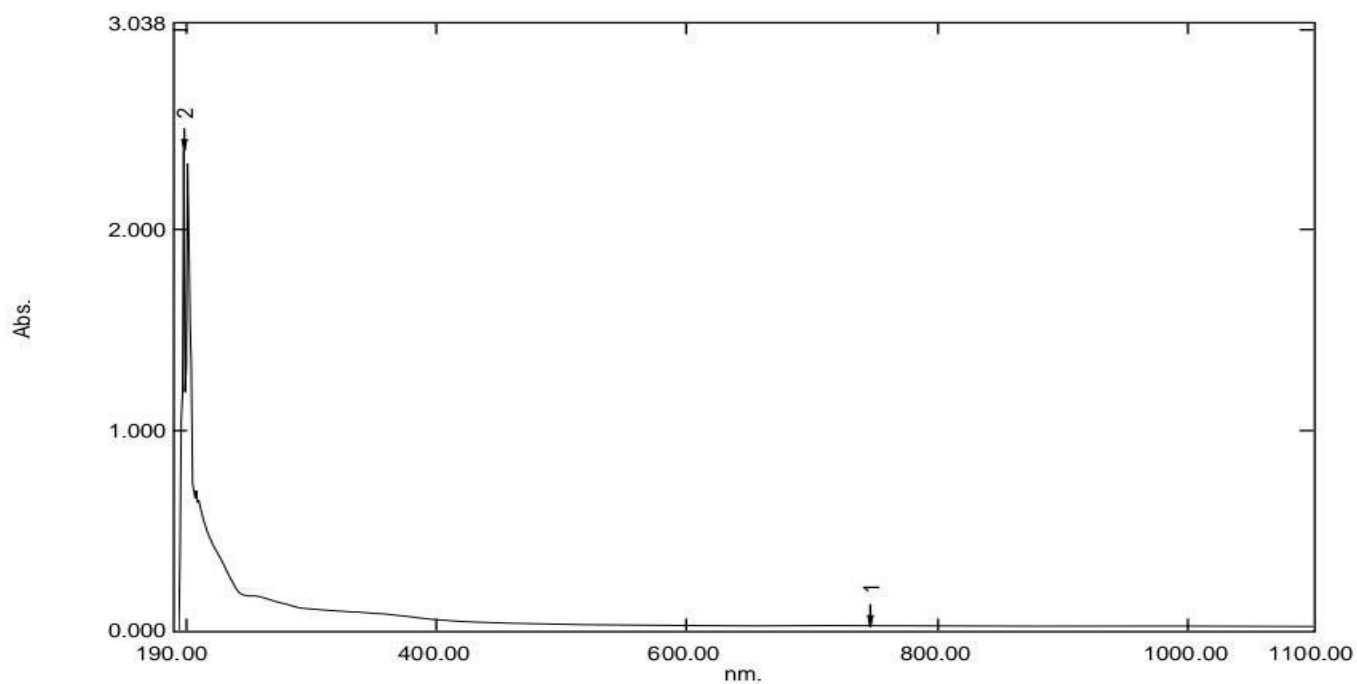
أما بالنسبة لمركب النيكل (II) ذو لون زمردي، أظهر قمتين أحدهما عند الموقع ( $208\text{nm}$ ,  $48077\text{cm}^{-1}$ ) وتعود الى أنتقال الشحنة (C.T.) ، وقمة أخرى عند ( $359\text{nm}$ ,  $27855\text{cm}^{-1}$ ) تعود الى أنتقالات من نوع ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ) تؤيد أنتقالات ثماني السطوح المنتظم لمعقدات النيكل [119].

أما طيف محلول معقد النحاس (II) ذو لون زيتوني، فقد أظهر ثلاث قمم أمتصاص قمتين عند ( $221\text{nm}$ ,  $45249\text{cm}^{-1}$ ) و ( $268\text{nm}$ ,  $37313\text{cm}^{-1}$ ) يعودان إلى الانتقال الإلكتروني (C.T.)، والقمة الثالثة عند ( $854\text{nm}$ ,  $11710\text{cm}^{-1}$ ) يعود إلى أنتقالات (d-d) من نوع ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ) الانتقالية، يتوافق هذا الاستنتاج مع ما ورد في الأدبيات الخاصة بأيون النحاس في معقداته ثمانية السطوح [120]، ويتم تفسير أطيف معقد الخارصين (II) ذو لون بيجي على أنها أطيف أنتقال الشحنة (C.T.) ، حيث ظهر طيف الأمتصاص عند ( $208\text{nm}$ ,  $48077\text{cm}^{-1}$ ) ويتميز معقد الخارصين بغياب الأنتقالات الإلكترونية من نوع (d-d) لأنه من نظام ( $d^{10}$ ) أي أوربيتالاته ممتلئة بلألكترونات ومن خلال نتائج بعض الطرق الطيفية والتحليلية تم اقتراح الشكل الهندسي لمعقد الخارصين، حيث تظهر الأطيف الإلكترونية لمحلول المعقد شكل ثماني السطوح [121]. كما مبين في الجدول (3-6) والأشكال (3-24, 3-25, 3-26, 3-27, 3-28).

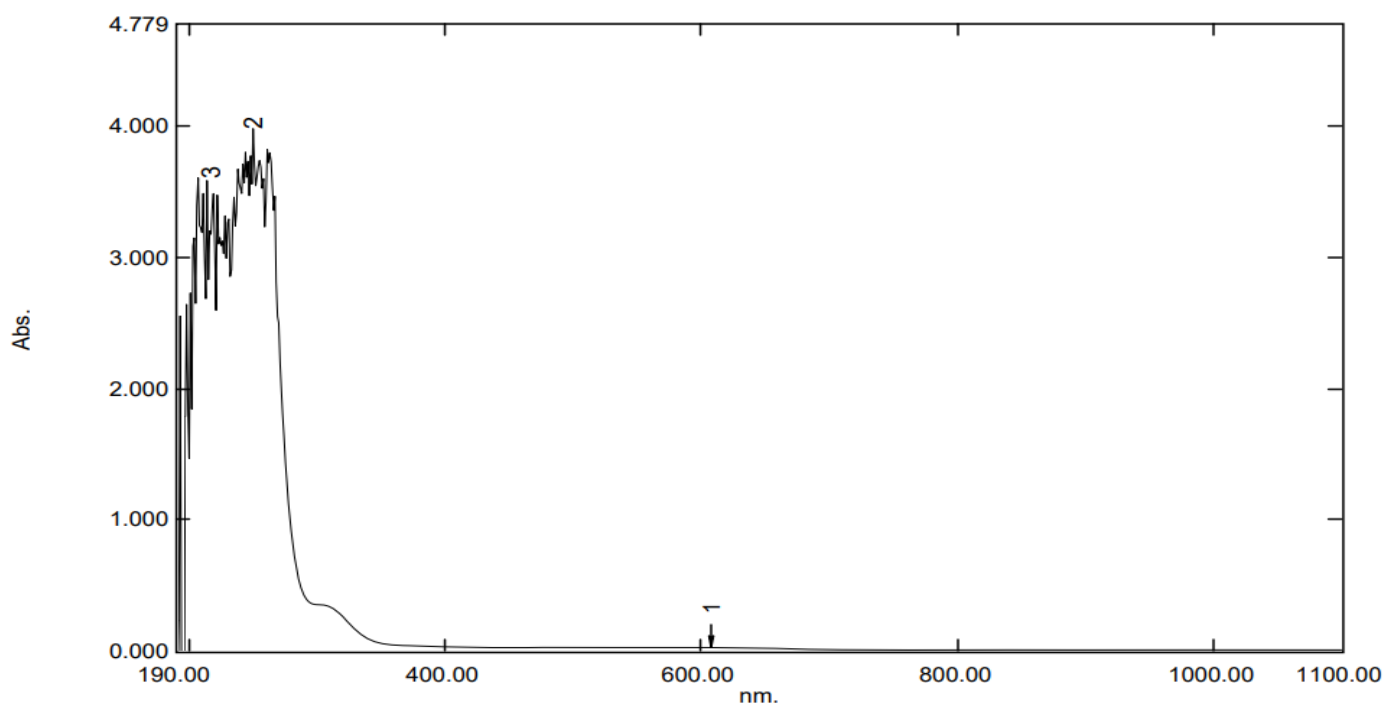
جدول (3-9) الأطياف الالكترونية لليكاند الجديدة (L<sub>2</sub>) ومعداته في مذيب الأيثانول

Ligand and its Complexes	$\lambda$ (nm)	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Transition	Hybeidization	Proposed structure
L <sub>2</sub>	249 352	40161 28409	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi$	-----	-----
Fe-L <sub>2</sub>	198 746	50505 13405	C.T. $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$	Sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	octahedral
Co-L <sub>2</sub>	204 230 607	49020 43478 16474	C.T. C.T. $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$	Sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	octahedral
Ni-L <sub>2</sub>	208 359	48077 27855	C.T. $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$	Sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	octahedral
Cu-L <sub>2</sub>	221 268 854	45249 37313 11710	C.T. C.T. $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$	Sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	octahedral
Zn-L <sub>2</sub>	208	48077	C.T.	Sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	octahedral

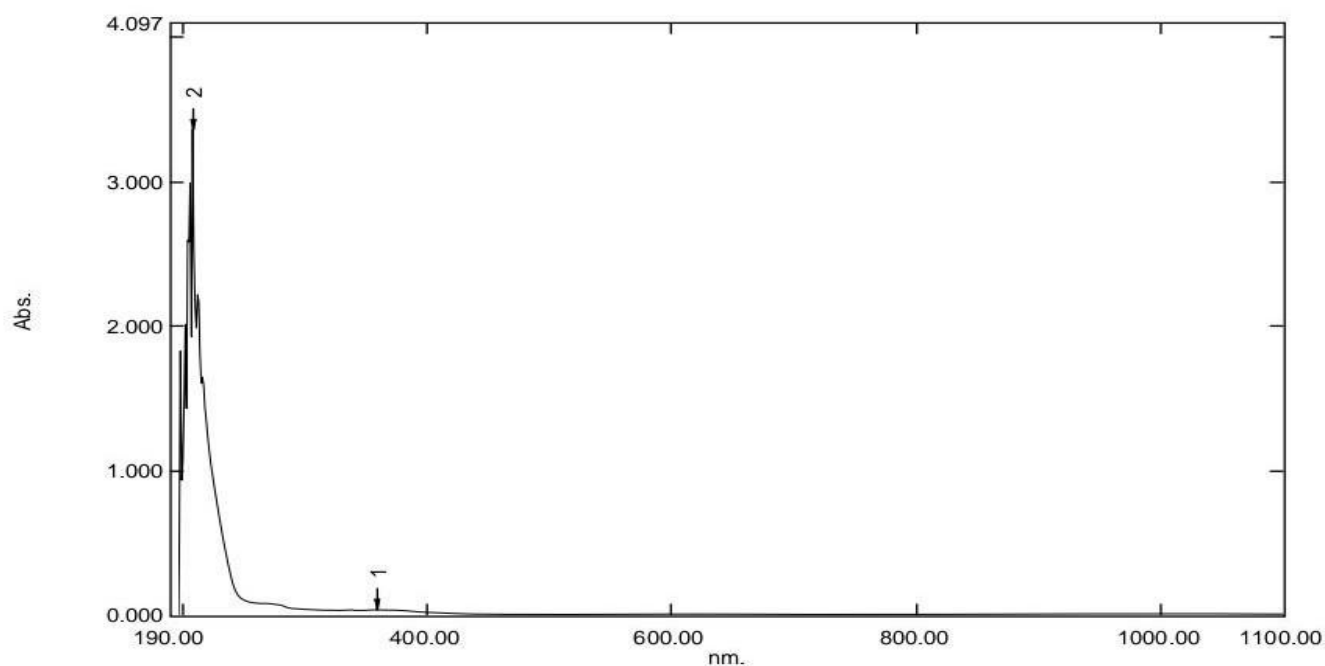
الشكل (3-19): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند (L<sub>2</sub>)



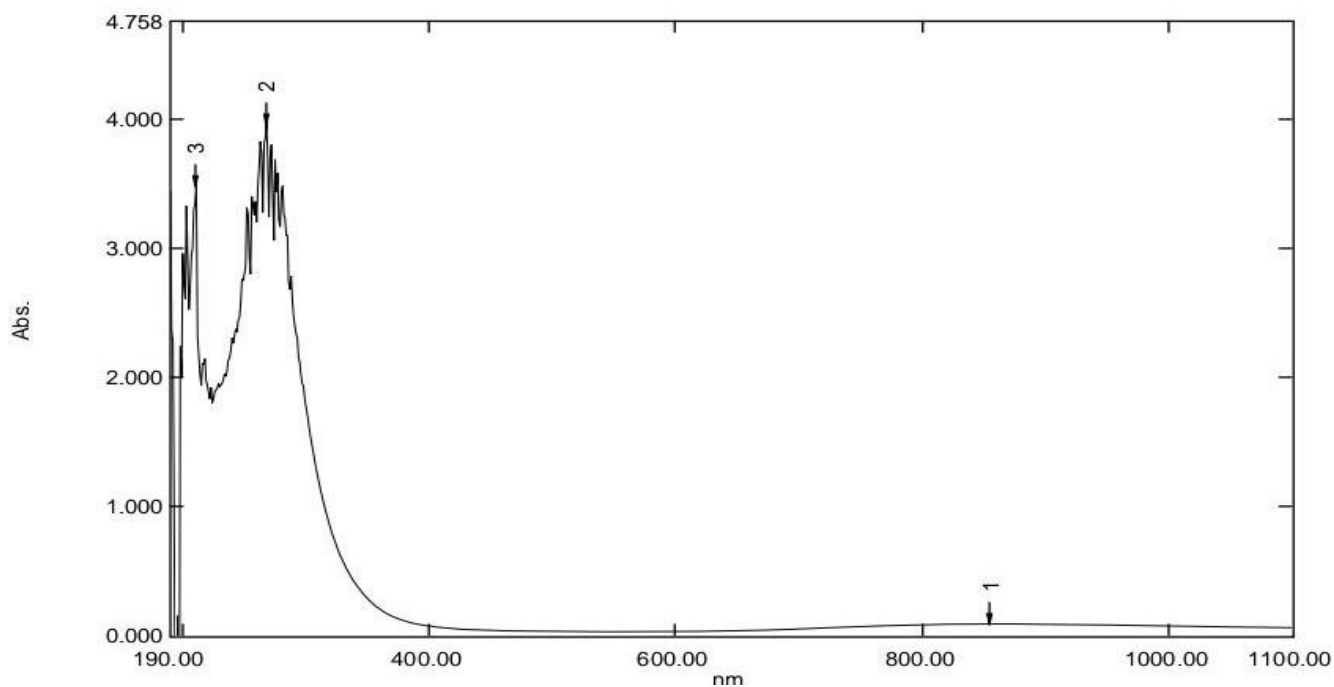
الشكل (20-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الحديد (Fe-L<sub>2</sub>)



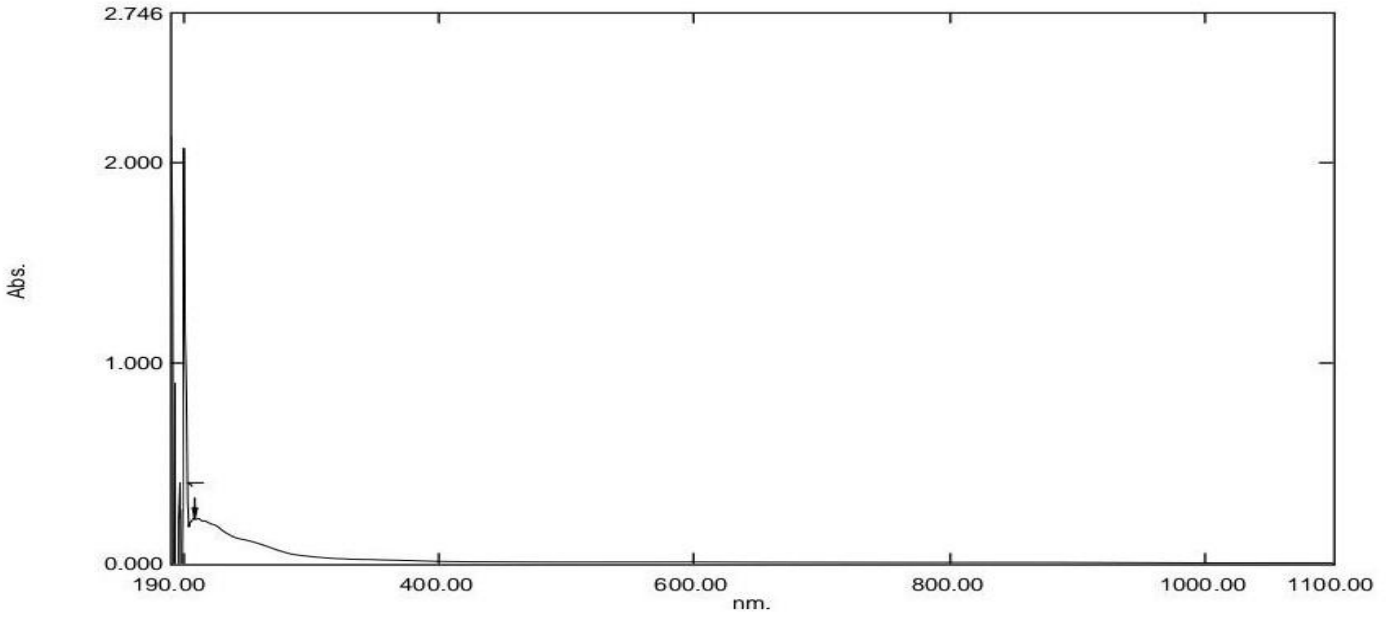
الشكل (21-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لمعقد الكوبلت (Co-L<sub>2</sub>)



الشكل (22-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النيكل ( $\text{Ni-L}_2$ )



الشكل (23-3): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد النحاس ( $\text{Cu-L}_2$ )



الشكل (3-24): طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لمعقد الخارصين ( $Zn-L_2$ )

### 7.3- طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1H$ NMR لليكاندين العضويين المحضرين الجديدين

يُعد  $^1H$  NMR من الوسائل التشخيصية المهمة التي يتم من خلالها التأكد من صحة التركيب الكيميائي للمركبات المحضرة [122, 123].

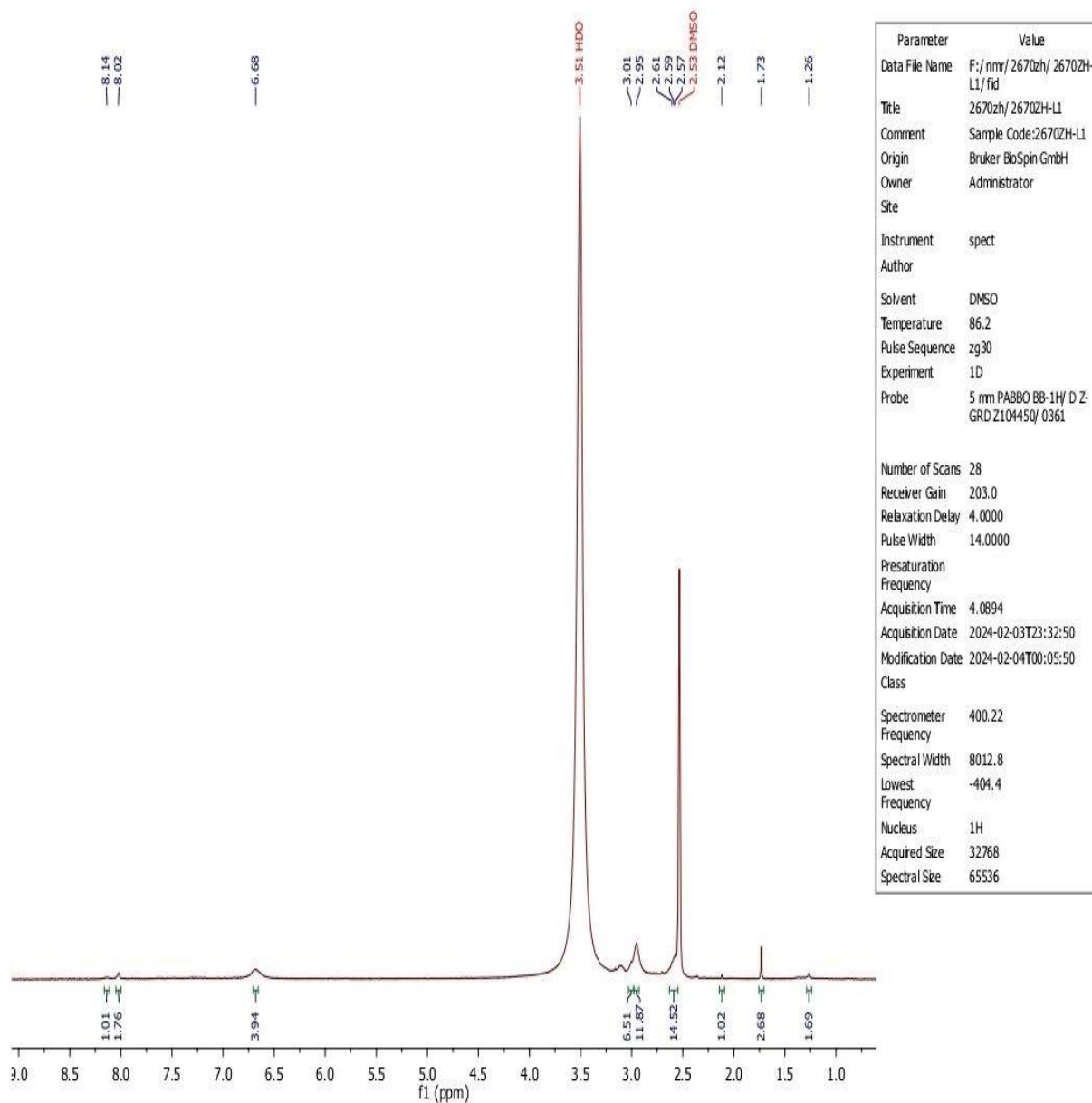
ولقياس طيف  $^1H$  NMR لليكاندين ( $L_2$ ,  $L_1$ ) أُستخدم مذيب  $DMSO-d_6$  عند درجة حرارة المختبر حيث أظهر الطيف جميع الأشارات المتوقعة والمشبهة لما جاء في الأدبيات , وظهر موقع الأشارة في المجال الواسع أو العالي يتأثر بعدة عوامل مثل تأثير البيئة الالكترونية المحيطة بالبروتون المعني بالدراسة ، وتأثر مواقع أزاحة الأشارة بالمجموعات المعوضة الدافعة أو السالبة للالكترونات بالإضافة الى تأثرها بتكون الأصرة الهيدروجينية سواء كانت ضمنية أو لا . [124, 125].

#### 1.7.3- طيف $^1H$ NMR لليكاند المحضر ( $L_1$ )

أظهر طيف الرنين المغناطيسي لبروتون الليكاند ( $L_1$ ) كما هو موضح في الشكل (3-3) ، أزاحة تعود لمذيب  $DMSO-d_6$  عند ( $\delta = 2.53$  ppm) ، كما ظهرت أزاحة عند المدى 1.26 – 1.73 ( $\delta = 3.01$  ppm, 8H) لمجموعتي المثل ( $-CH_3$ ) وأزاحة عند المدى 2.12 – تعود لبروتونات مجاميع الميثيلين ( $-CH_2-$ ) ، وأزاحة متعددة أخرى تعود لمجاميع الفينيل



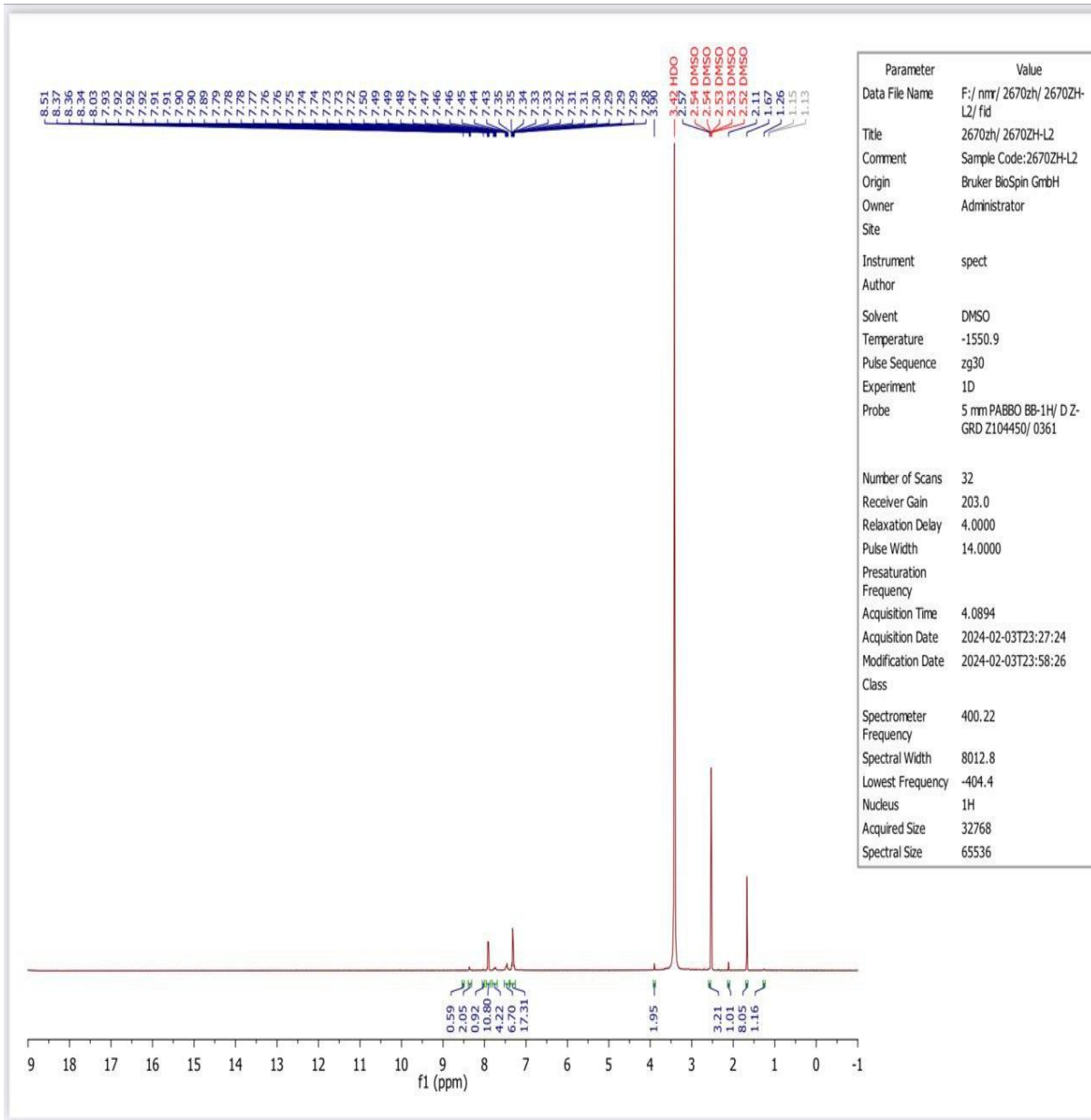
ذات البيئات المختلفة عند المدى ( $\delta = 6.68 - 8.02$  ppm, 16H) ، كما ظهرت أزاحة أخيرة عند المدى ( $\delta = 8.14$  ppm, 2H) تعود لبروتوني مجموعتي الشف (-CH=N-) [126] .



الشكل (25-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{HNMR}$  للبيكاند الأول المحضر

2.7.3- طيف  $^1\text{H}$ NMR لليكاند المحضر ( $L_2$ )

أظهر طيف الرنين المغناطيسي لبروتون لليكاند ( $L_2$ ) كما هو موضح في الشكل (3-4)، حزمة واضحة تعود لمذيب  $\text{DMSO-d}_6$  عند  $(\delta = 2.52- 2.54\text{ppm})$  كما أظهر أزاخة عند المدى  $(\delta = 1.26 - 3.90 \text{ ppm}, 4\text{H})$  ، وأزاخة متعددة أخرى تعود لمجاميع الفينيل ذات البيئات المختلفة عند المدى  $(\delta = 7.28- 8.03 \text{ ppm}, 26\text{H})$  ، وأخيرا ظهرت حزمة عند المدى  $(\delta = 8.34- 8.51 \text{ ppm}, 2\text{H})$  تعود لبروتوني مجموعتي الشف  $(-\text{CH}=\text{N}-)$  [127] .



الشكل (3-26): طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H}$ NMR لليكاند الثاني المحضر

8.3 - طيف الكتلة لليكاندين العضويين ( $L_1, L_2$ )

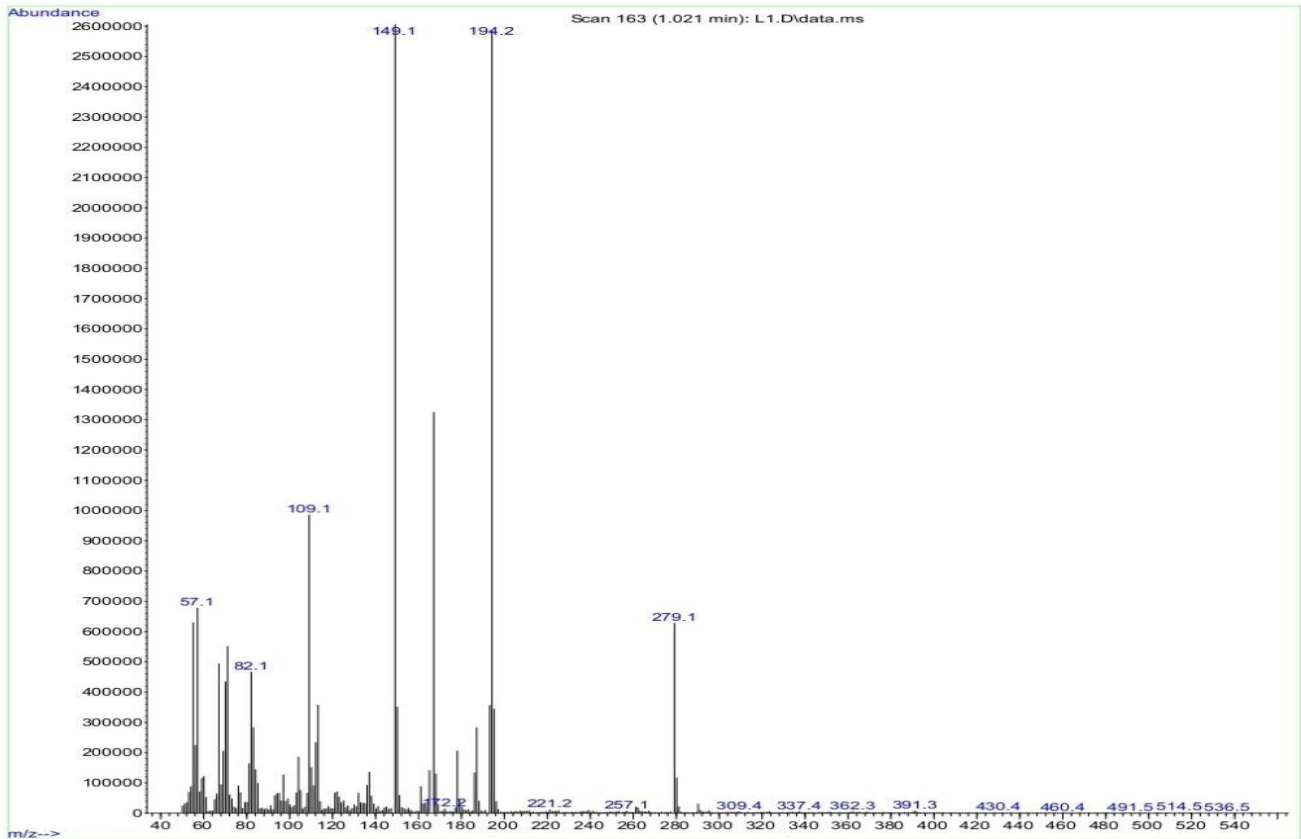
تعد هذه التقنية من أهم الوسائل التشخيصية الضرورية حيث يمكن أستعمالها لدراسة مسالك تجزؤ المركبات قيد الدراسة أذ يتم من خلالها إثبات الوزن الجزيئي والصيغة الجزيئية للمركبات المحضرة [128,129].

وعند استخدام هذه التقنية فأن هناك الكثير من العوامل المؤثرة عليها كدرجة الحرارة والمذيب ونوع الجهاز والمكشاف المستعمل ونوع القصف وطاقته جميعها لها دور في شكل الطيف المسجل بالإضافة الى الوزن الجزيئي للمركب [130]. ويوضح الشكلين (1-3), (2-3) أطياف الكتلة والمخططين (1-3), (2-3) مسارات تجزئة الليكاندين.

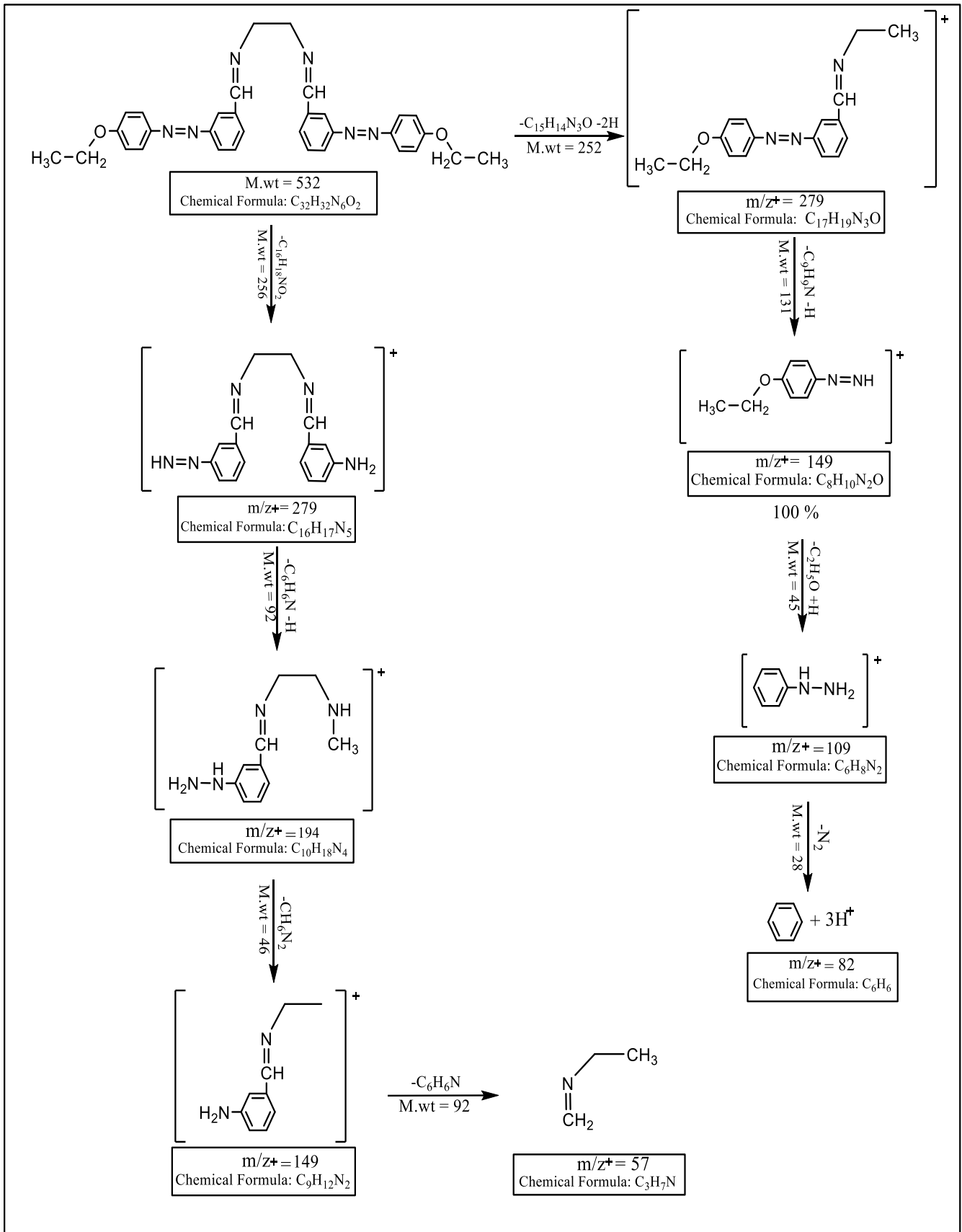
1.8.3 - طيف الكتلة لليكاند آزو- شف الجديد ( $L_1$ )

أظهر الطيف الكتلي للمركب الحر نسبة الكتلة إلى الشحنة ( $M/Z$ ) ، والتي تتناسب مع الوزن الجزيئي للمركب [131] ( $M.wt = 532.7 \text{ g/mol}$ ) والشكل (1-3) يوضح كيفية تقسيم مسارات طيف الكتلة لليكاند المحضر.

File : C:\Users\Lab\Desktop\1402.11.14-15\zojaji\EbrahimZade\L1.D  
Operator :  
Acquired : 04 Feb 2024 10:25 using AcqMethod tmpMethod.M  
Instrument : MSD  
Sample Name: L1  
Misc Info :  
Vial Number: 1



شكل (27-3): طيف الكتلة لليكاند الأول المحضر  $L_1$

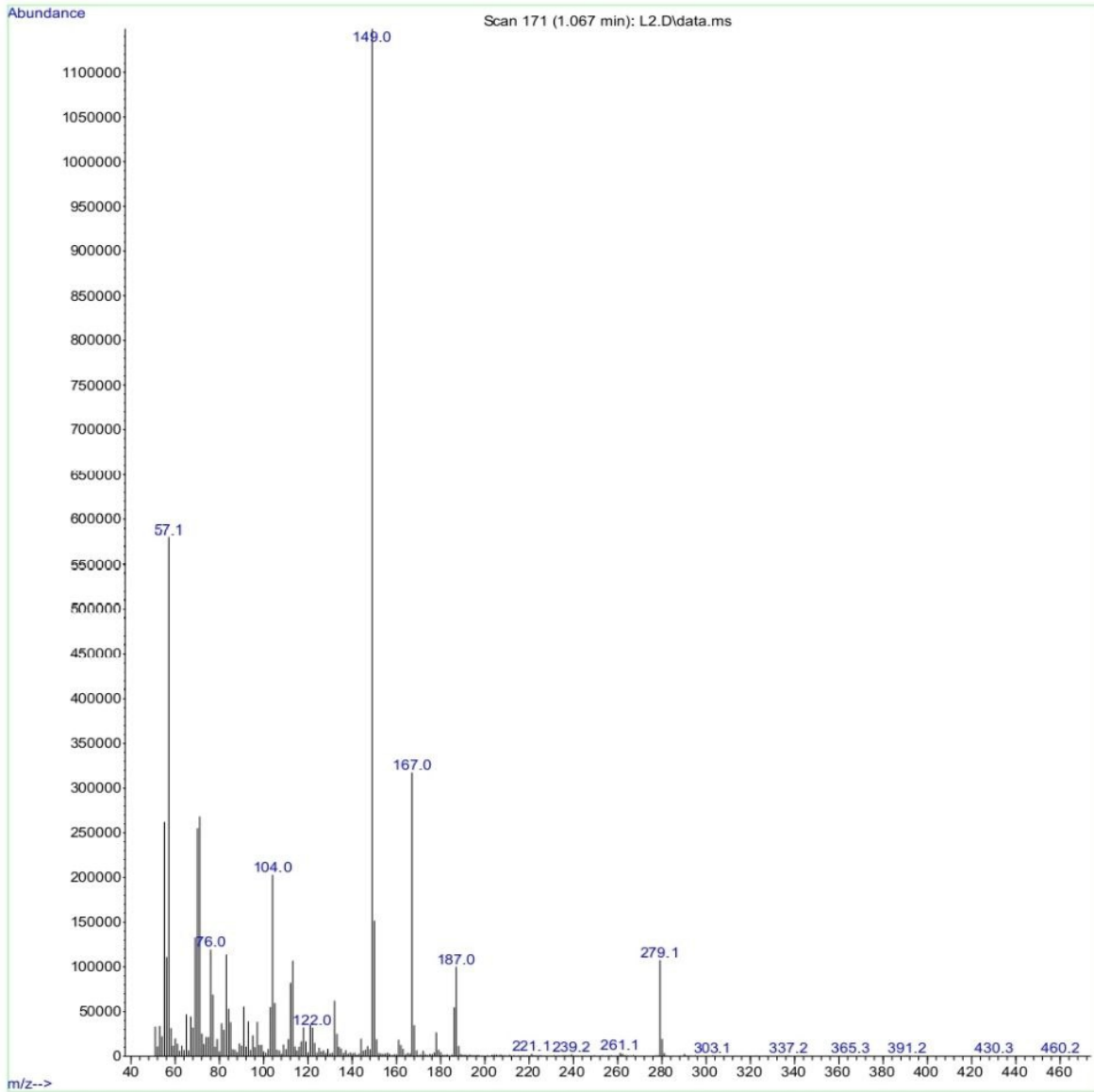


مخطط (1-3): مسارات تجزئة الليكاند L

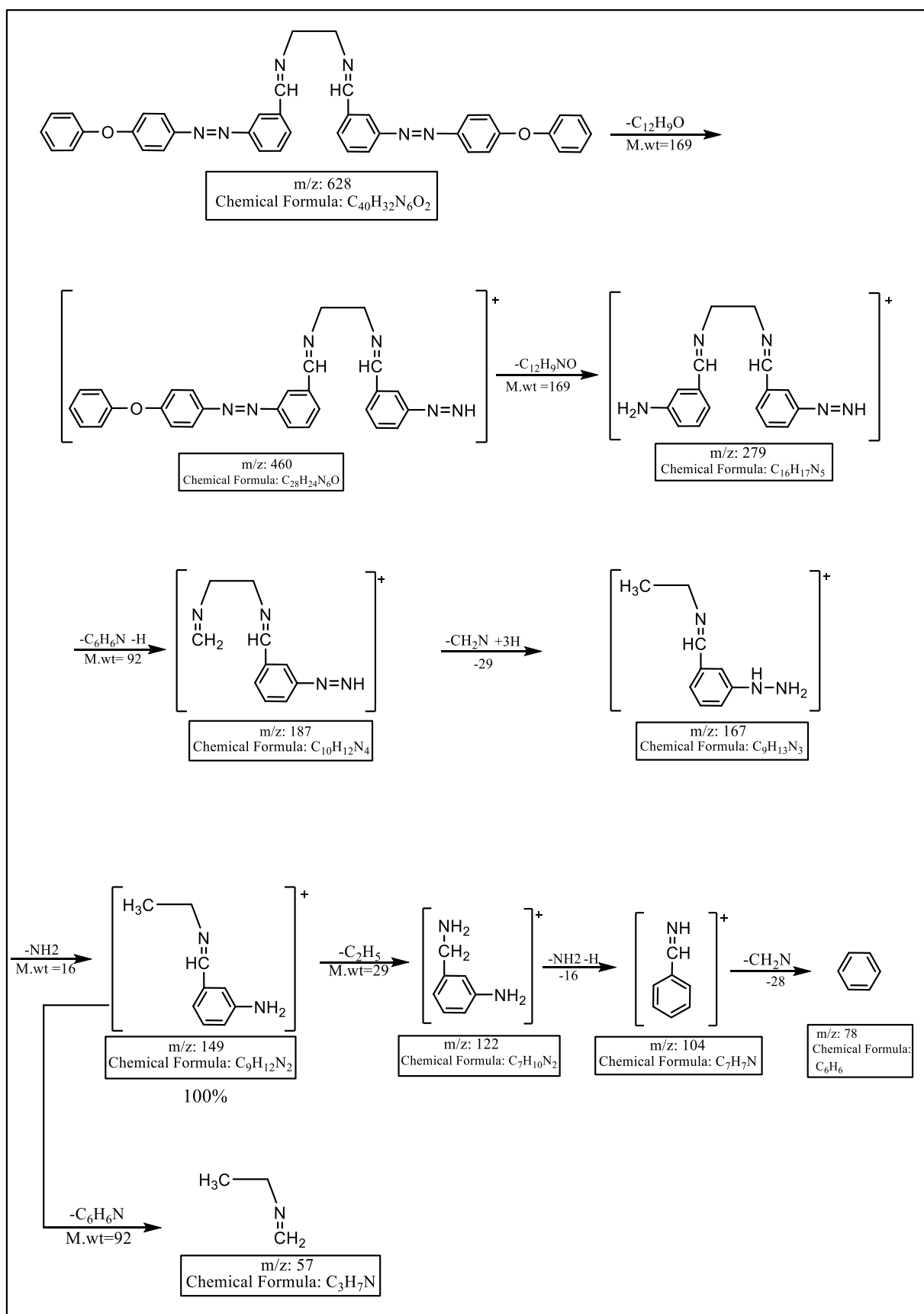
2.8.3- طيف الكتلة لليكاند آزو- شف الجديد ( $L_2$ )

أظهر الطيف الكتلي للمركب الحر نسبة الكتلة إلى الشحنة ( $M/Z$ ) والتي تساوي قيمتها (460.2) وسبب عدم ظهور الوزن الجزيئي ( $M.wt = 628 \text{ g/mol}$ ) لليكاند  $L_2$  في قياس طيف الكتلة لليكاند الحر ( $L_2$ ) ناجماً عن عدة عوامل، بعضها خاص بطبيعة الليكاند وبعضها الآخر مرتبط بشروط التجربة ومن هذه العوامل (عدم استقرار الأيون الجزيئي، شروط التأين، تركيز الليكاند، تداخل الذروات). والشكل (2-3) يوضح كيفية تقسيم طيف الكتلة لليكاند الجديد.

File : C:\Users\Lab\Desktop\1402.11.14-15\zojaji\EbrahimZade\L2.D  
 Operator :  
 Acquired : 04 Feb 2024 10:33 using AcqMethod tmpMethod.M  
 Instrument : MSD  
 Sample Name : L2  
 Misc Info :  
 Vial Number : 1



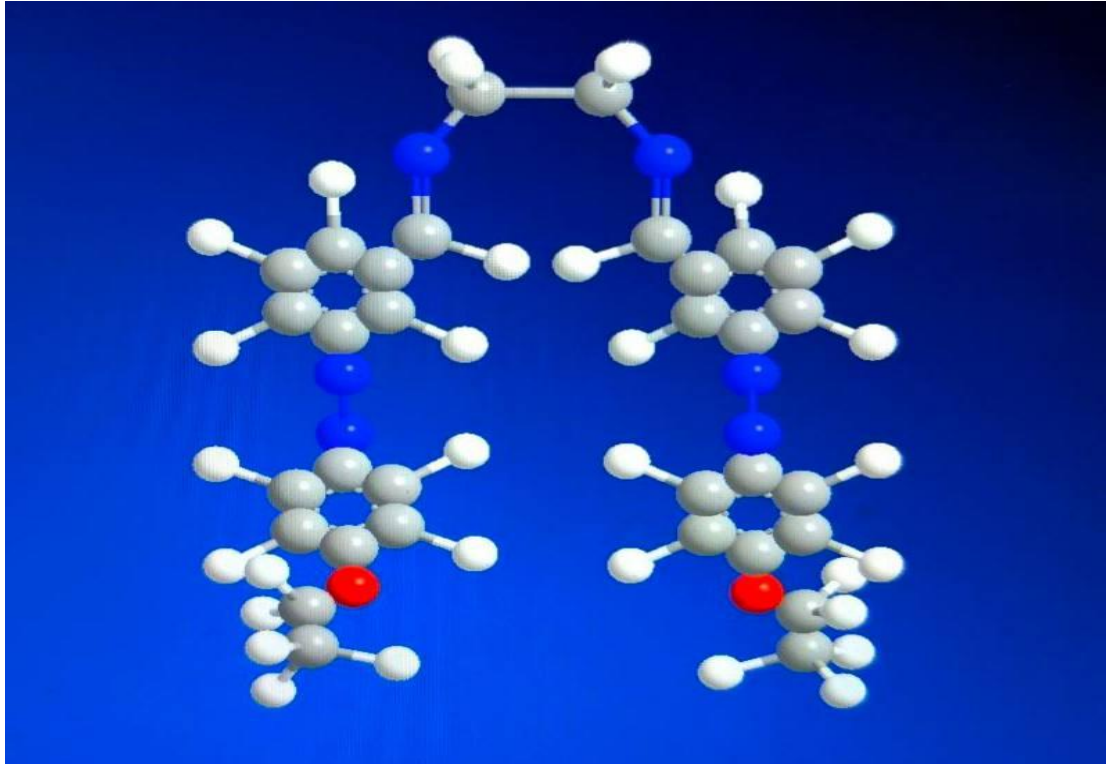
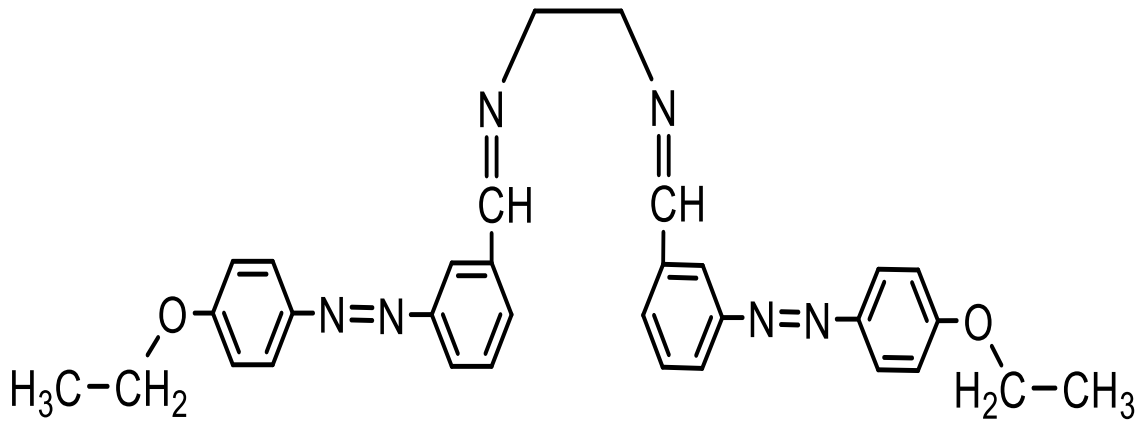
الشكل (28-3): طيف الكتلة لليكاند الثاني المحضر  $L_2$



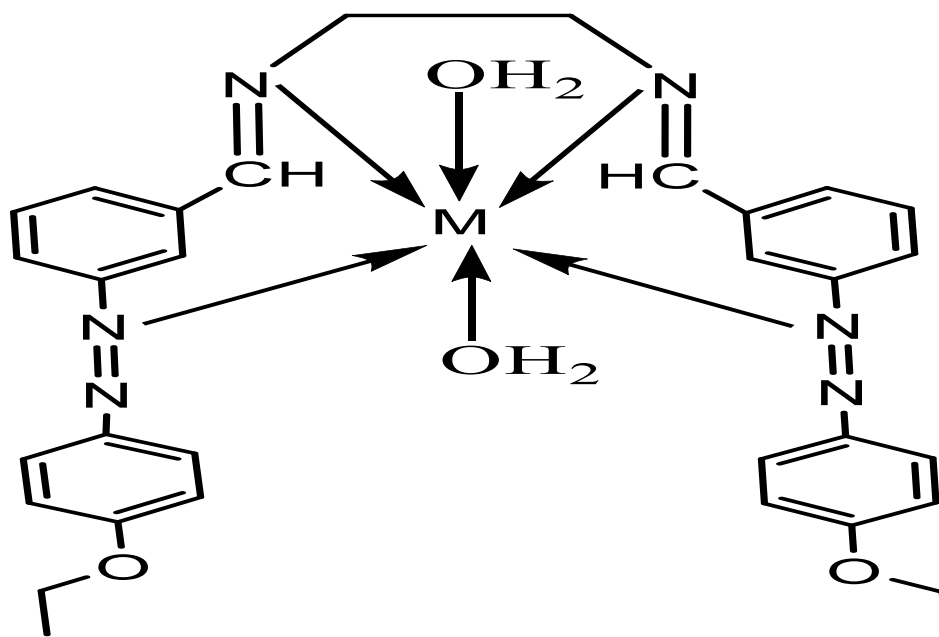
مخطط (2-3): مسارات تجزئة الليكاند  $L_2$

## 9.3- الأشكال الفراغية المقترحة لليكانديين ومعداتها الفلزية

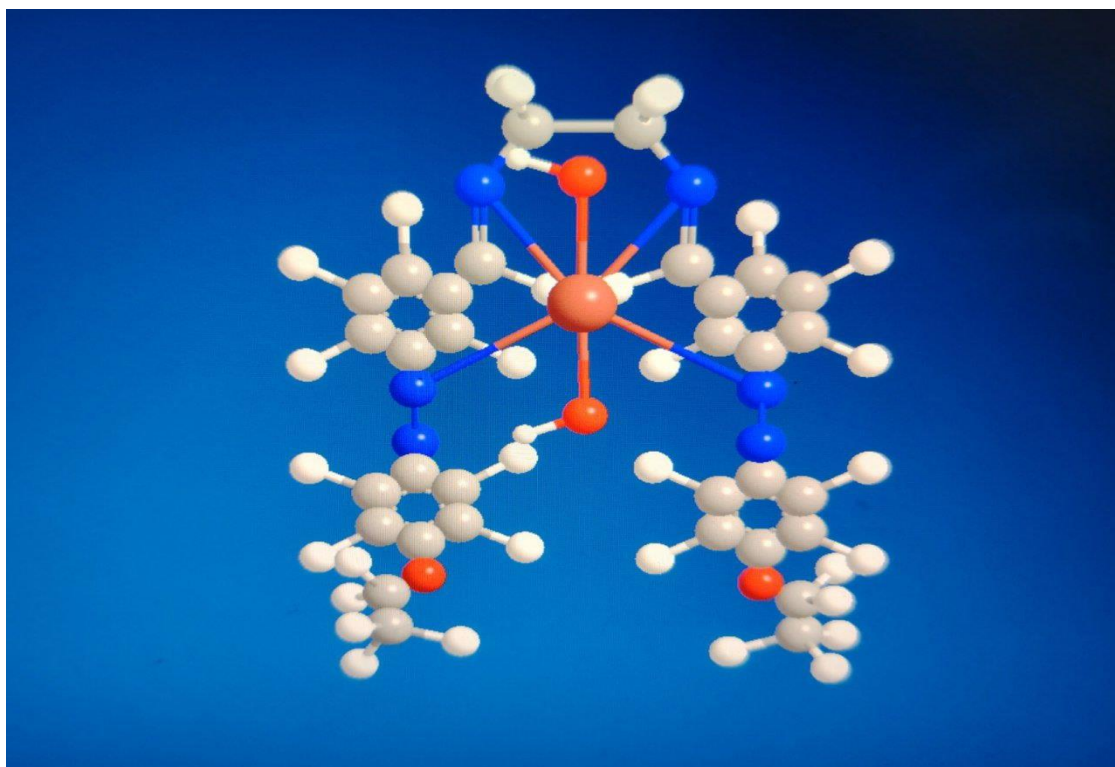
تختلف الأشكال الفراغية للمعدات الفلزية الصلبة وفقاً لأختلاف مراكز التناسق المتاحة في الليكاند وطبيعة الأيونات الفلزية الداخلة في تركيب المعقد، وأستناداً الى نتائج القياسات التحليلية والطيفية لجميع المعقدات المحضرة في هذه الدراسة ومقارنتها مع ما جاء في الأدبيات، يمكننا الأستنتاج بأن الليكانديين ( $L_1$ ,  $L_2$ ) رباعية السن، أذ تناسقت من خلال اربع ذرات نتروجين واهبة من الليكاند مع وجود جزيئتي ماء شاركتا بذرتي أوكسجين لتكوين أصرتين أضافيتين. من كل ما تقدم يمكننا وضع الأشكال الفراغية والصيغ المقترحة لليكانديين ومعداتها المحضرة، حيث اقترح الشكل ثماني السطوح (Octahedral) لجميع معدقات الليكانديين ( $L_1$ ,  $L_2$ ). كما مبين في الأشكال (29-3) لغاية (32-3).



الشكل (29-3): الشكل الفراغي المقترح لليكاند ( $L_1$ )

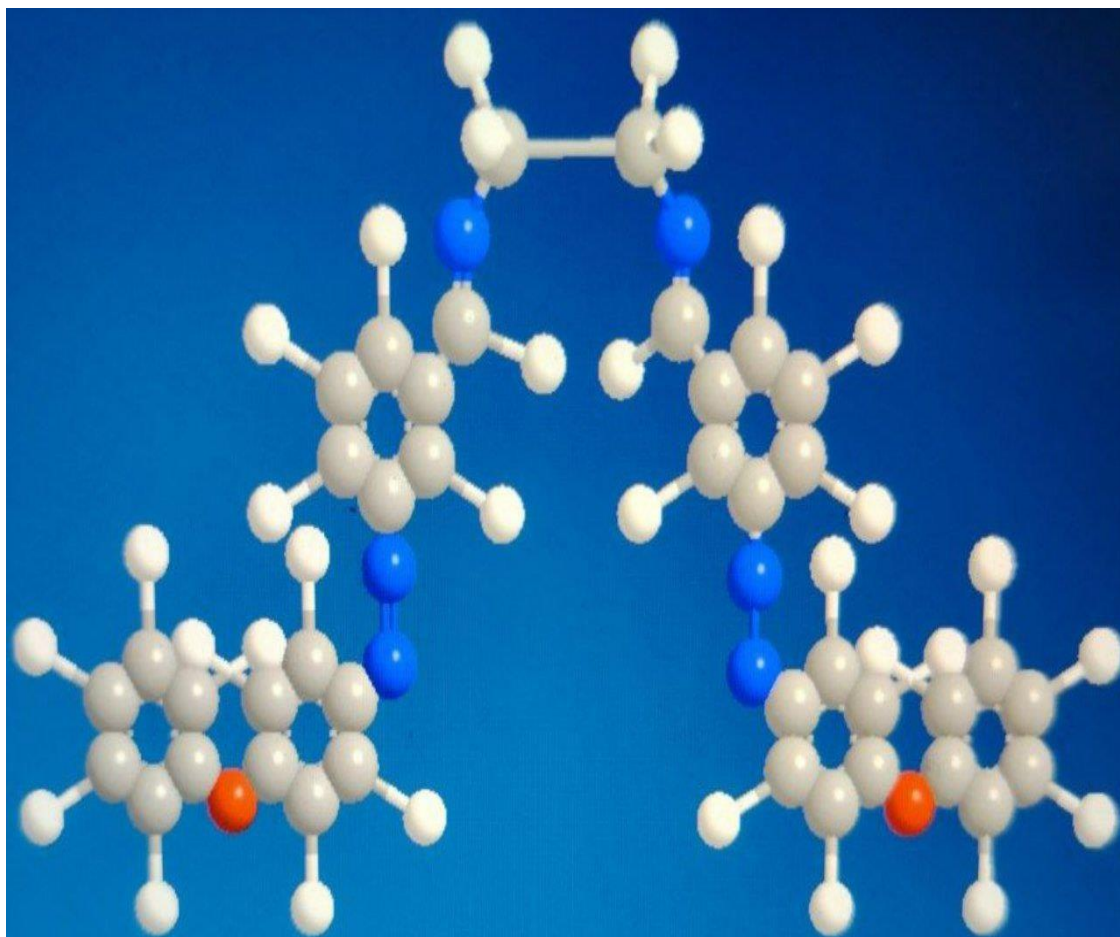
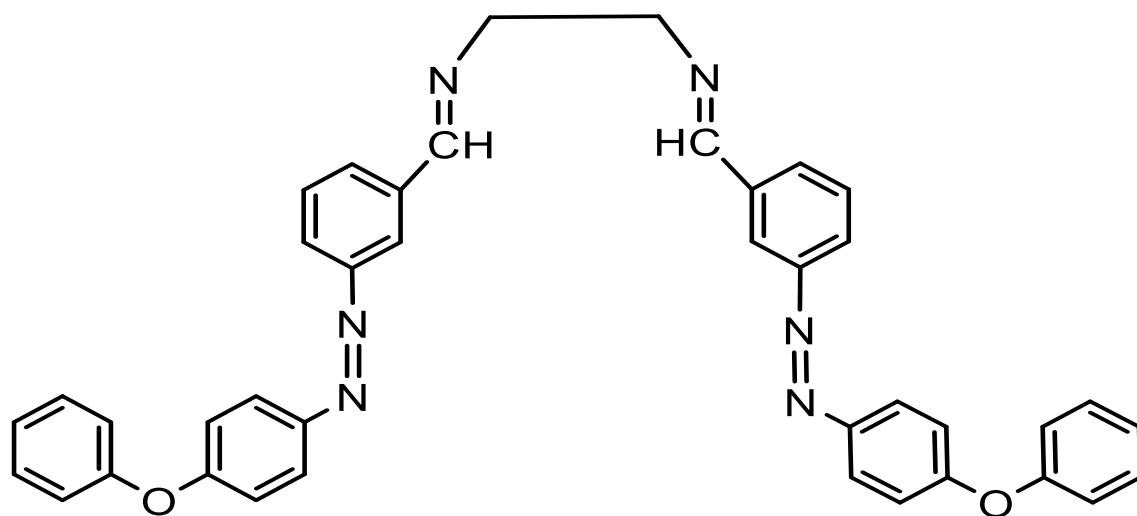


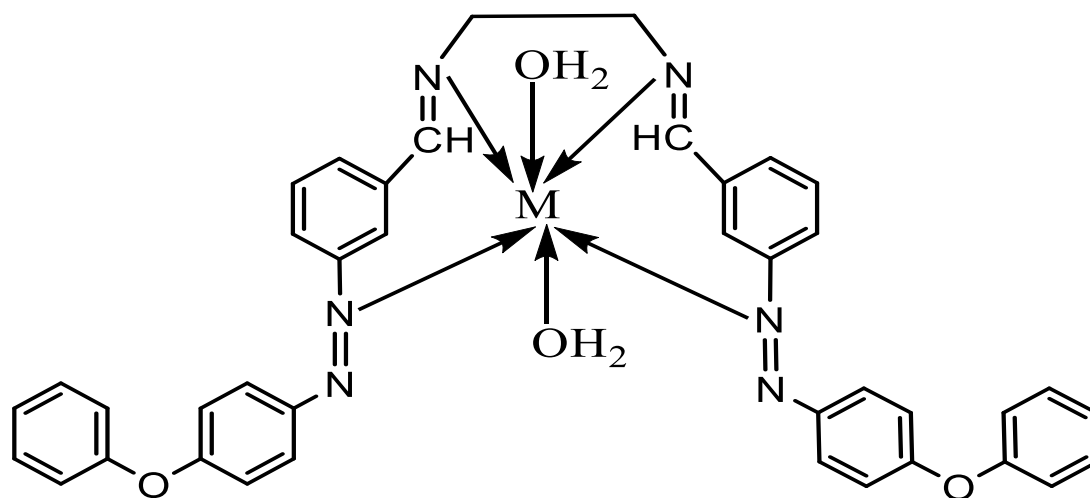
M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)



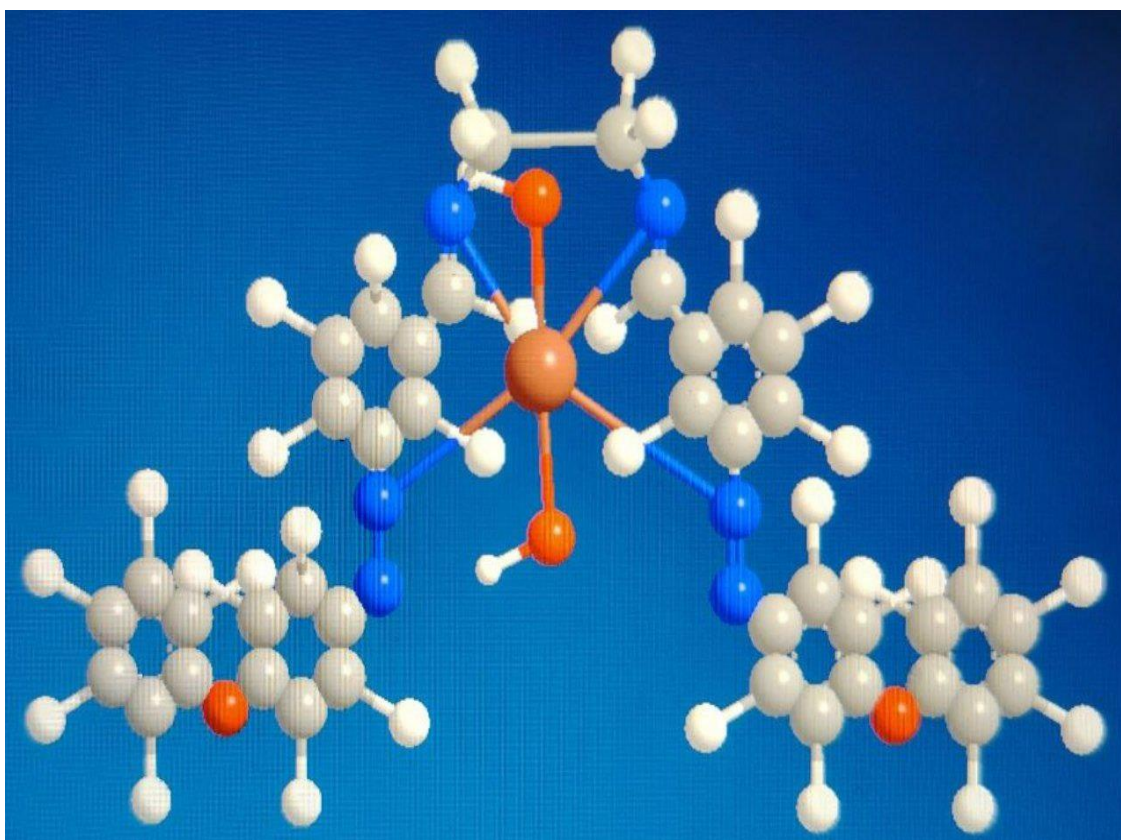
الشكل (30-3): الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الليكاند ( $L_1$ )



الشكل (3-31): الشكل الفراغي المقترح لليكاند ( $L_2$ )



M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)



الشكل (32-3): الشكل الفراغي المقترح لمعقدات الليكاند (L<sub>2</sub>)

## 10.3- الفعالية البيولوجية (الحيوية)

تعد مركبات الأزو- شف ذات فعالية كبيرة في تثبيط العديد من أنواع البكتيريا والفطريات المرضية وتعمل كمضادات للأكسدة [132, 133] بسبب قابلية محاليلها على أذابة جدار الخلية الخارجي مما يؤدي الى تدمير الخلية وفقدان سوائها.

أجريت دراسة الفعالية الحيوية لكل من الليكاندين المحضريين ومعدقاتهما الفلزية قيد الدراسة حيث تم تحضير محاليلها في الأيثانول المطلق مقابل نوعين مختلفين من البكتيريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام ، تكون البكتيريا موجبة عندما تستجيب لهذه الصبغة وتمتصها ، أما البكتيريا التي تكون سالبة اتجاه هذه الصبغة لا تستجيب لها وتلقي الصبغة إلى خارج جدار الخلية وتميزت هذه البكتيريا بأحتوائها على نسبة عالية من الدهون وجدارها أقل سمكاً من البكتيريا الموجبة. ونظرا لهذا الاختلاف فقد تم استخدام نوعين من البكتيريا أحدهما حساس وسالب لصبغة كرام وهي *Escherichia coli* والأخر حساس وموجب لصبغة كرام *Staphylococcus aureus*.

## 11.3- نتائج الفعالية الحيوية

1.11.3- التأثير التثبيطي للليكاند (L<sub>1</sub>) ومعدقاته الفلزية

أثبتت النتائج في ضوء هذه الدراسة أن الليكاند (C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) له أعلى تأثير تثبيطي تجاه بكتيريا *Eseherichia coli* بتركيز ppm (500) بلغ قطره (30)mm ، وأقل تأثير تثبيطي على نفس النوع من البكتيريا عند التركيز (250)ppm بلغ قطر التثبيط (8)mm. أما تأثيره التثبيطي على بكتيريا *Staph.aureus* بتركيز (500)ppm بلغ قطر التثبيط (10)mm ولم يظهر أي تأثير اتجاه نفس البكتيريا عند تركيز (250)ppm.

أما المعدقات الفلزية لليكاند (L<sub>1</sub>) فقد أظهرت فعالية تثبيطية مختلفة

1- حيث أظهر معدد (Fe-L<sub>1</sub>) أعلى تثبيط اتجاه بكتيريا (*E.Coli*) عند تركيز (500)ppm بلغ قطر التثبيط (15)mm ولم يظهر أي تأثير عند تركيز (250)ppm تجاه نفس البكتيريا ، ولم يظهر المعدد أي تأثير تثبيطي اتجاه بكتيريا (*Staph.aureus*).

2- أظهر معدد (Co-L<sub>1</sub>) كذلك أعلى تثبيط اتجاه بكتيريا (*E.Coli*) عند تركيز (500)ppm بلغ قطر التثبيط (10)mm ولم يظهر أي تأثير عند تركيز (250)ppm تجاه نفس البكتيريا ، ولم يظهر المعدد أي تأثير تثبيطي اتجاه بكتيريا (*Staph.aureus*).

3- كما أظهر (Ni-L<sub>1</sub>) أعلى تثبيط تجاه كل من بكتيريا (*E.Coli*) و (*Staph.aureus*) عند تركيز (500)ppm بلغ قطره (10)mm في حين لم يظهر أي تأثير اتجاه كل من بكتيريا (*E.Coli*) و (*Sstaph.aureu*) عند تركيز (250)ppm.

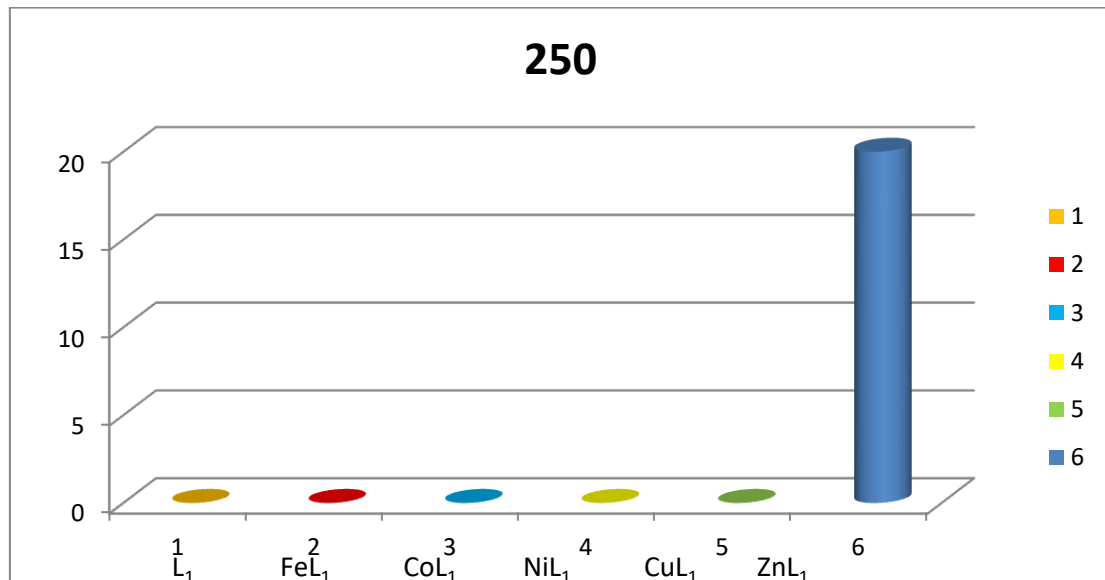
4- لوحظ أعلى تأثير تثبيطي للمعدن (Cu-L<sub>1</sub>) اتجاه كل من بكتيريا (*E.Coli*) و (*Staph.aureus*) عند التركيز (500)mm حيث وصل القطر إلى (10)mm ، ولم يظهر أي تأثير تثبيطي لكل من بكتيريا (*E.Coli*) و (*Staph.aureus*) عند التركيز (250)mm.

5- أما المعدن (Zn-L<sub>1</sub>) فقد أظهر أعلى تأثير تثبيطي اتجاه بكتيريا (*Staph.aureus*) عند التركيزين (250, 500)ppm حيث بلغ قطر التثبيط (20)mm ، وأقل تأثير لبكتيريا (*E.Coli*) عند تركيز (500)ppm بلغ (8)mm ولم يظهر أي تأثير تثبيطي لنفس النوع عند تركيز (250)mm. كما هو واضح في الشكل (3-29)، والنتائج سجلت في الجدول (3-10).

جدول (3-10): يبين مدى التثبيط لليكاند (L<sub>1</sub>) ومعدناته الفلزية تجاه نوعين من البكتيريا عند التركيزين (250- 500) ppm

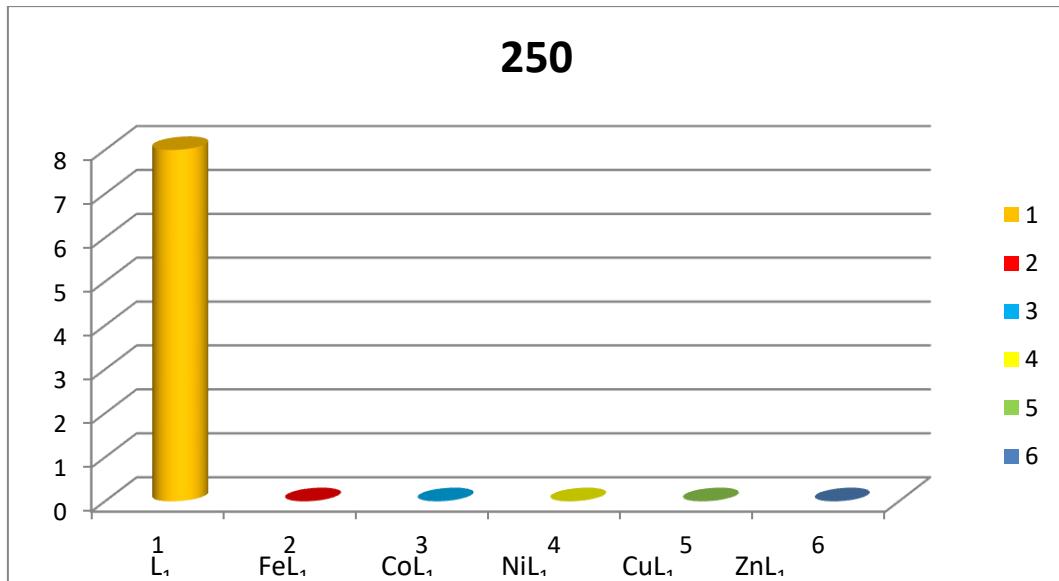
No	bacteria compound	<i>Staph.aureus</i> (G <sup>+</sup> ) 250 ppm	<i>E.Coli</i> (G <sup>-</sup> ) 250 ppm	<i>Staph.aureus</i> (G <sup>+</sup> ) 500 ppm	<i>E.Coli</i> (G <sup>-</sup> ) 500 ppm
1	L <sub>1</sub>	R	8 mm	10 mm	30 mm
2	Fe-L <sub>1</sub>	R	R	R	15 mm
3	Co-L <sub>1</sub>	R	R	R	10 mm
4	Ni-L <sub>1</sub>	R	R	10 mm	10 mm
5	Cu-L <sub>1</sub>	R	R	10 mm	10 mm
6	Zn-L <sub>1</sub>	20 mm	R	20 mm	8 mm

R= Resistant



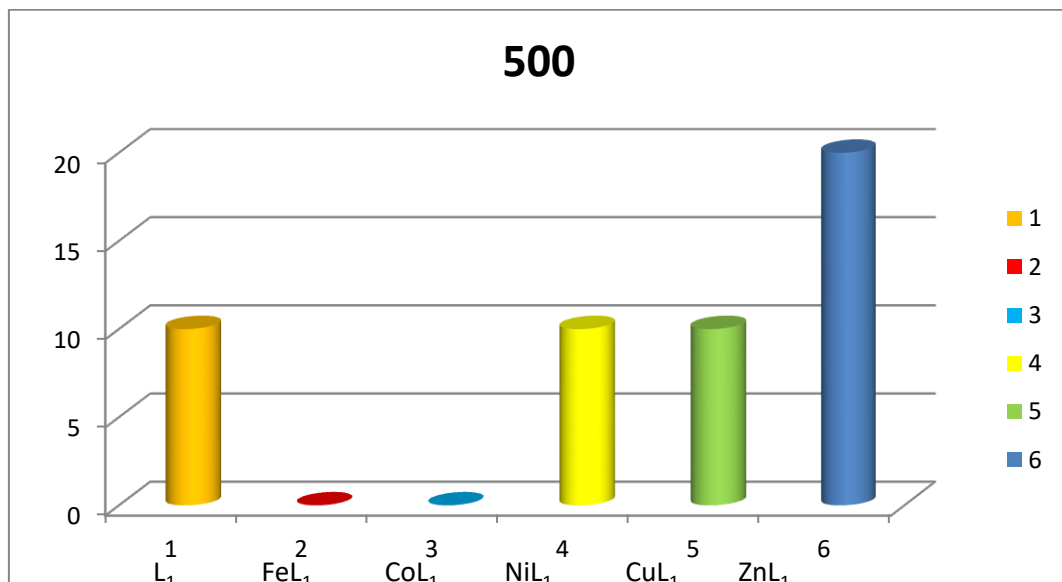
الشكل (3-33): الفعالية البايولوجية لليكاند L<sub>1</sub> ومعدناته الفلزية بتركيز (250 ppm)

في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *Staph.aureus* (G<sup>+</sup>)



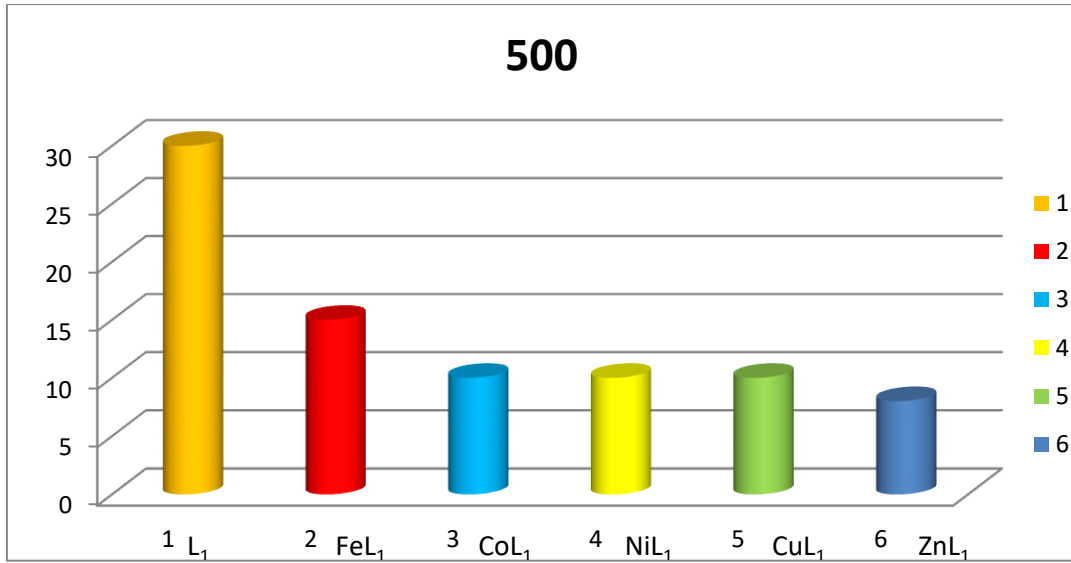
الشكل (34-3): الفعالية البيولوجية لليكاند L<sub>1</sub> ومعقداته الفلزية بتركيز (250 ppm)

في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *E.Coli* G(-)



الشكل (35-3): الفعالية البيولوجية لليكاند L<sub>1</sub> ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm)

في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *Staph.aureus* G(+)



الشكل (3-36): الفعالية البيولوجية لليكاند L<sub>1</sub> ومعداته الفلزية بتركيز (500 ppm)

في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *E. Coli* G<sup>(-)</sup>

### 2.11.3- التأثير التثبيطي لليكاند (L<sub>2</sub>)

أظهر الليكاند (L<sub>2</sub>) أعلى تأثير تثبيطي تجاه بكتيريا (*Staph.aureus*) بتركيز (500 ppm) بلغ قطره (10)mm ، وأقل تأثير تثبيطي على نفس النوع من البكتيريا عند تركيز (250)ppm يصل القطر إلى (8)mm. ولم يظهر أي تأثير اتجاه بكتيريا (*E. Coli*).

أما المعقدات الفلزية لليكاند (L<sub>2</sub>) فقد أظهرت فعالية تثبيطية مختلفة

1- أظهر معدد (Fe-L<sub>2</sub>) أعلى تأثير تثبيط اتجاه بكتيريا (*E. Coli*) عند التركيزين 250, 500ppm بلغ قطر التثبيط (8)mm ، وأوطى تأثير ظهر للمعدد اتجاه بكتيريا ( *Staph.aureus*) عند تركيز (500)ppm بلغ قطر التثبيط (5)mm ولم يظهر أي تأثير تثبيطي عند تركيز (250) mm اتجاه نفس البكتيريا.

2- كما أظهر معدد (Co-L<sub>2</sub>) أعلى تثبيط اتجاه بكتيريا (*E. Coli*) عند تركيز (500)ppm بلغ قطر التثبيط (10)mm ولم يظهر أي تأثير عند تركيز (250)mm لنفس البكتيريا ، وأوطى تأثير للمعدد ظهر اتجاه بكتيريا (*Staph.aureus*) بلغ قطره (5)mm.

3- أظهر (Ni-L<sub>2</sub>) أعلى تأثير تثبيط اتجاه بكتيريا (*E. Coli*) عند تركيز (500)ppm بلغ قطر التثبيط (10) mm وأوطى تأثير اتجاه نفس البكتيريا عند تركيز (250) ppm بلغ قطره (5)mm ، ولم يظهر الفلزي أي تأثير اتجاه بكتيريا (*Staph.aureus*).

4- لوحظ أعلى تأثير تثبيطي للمعدد (Cu-L<sub>2</sub>) اتجاه بكتيريا (*Staph.aureus*) عند التركيز (500)ppm حيث وصل قطره إلى (10)mm وأوطى تأثير اتجاه نوعي البكتيريا (*E. Coli*) و

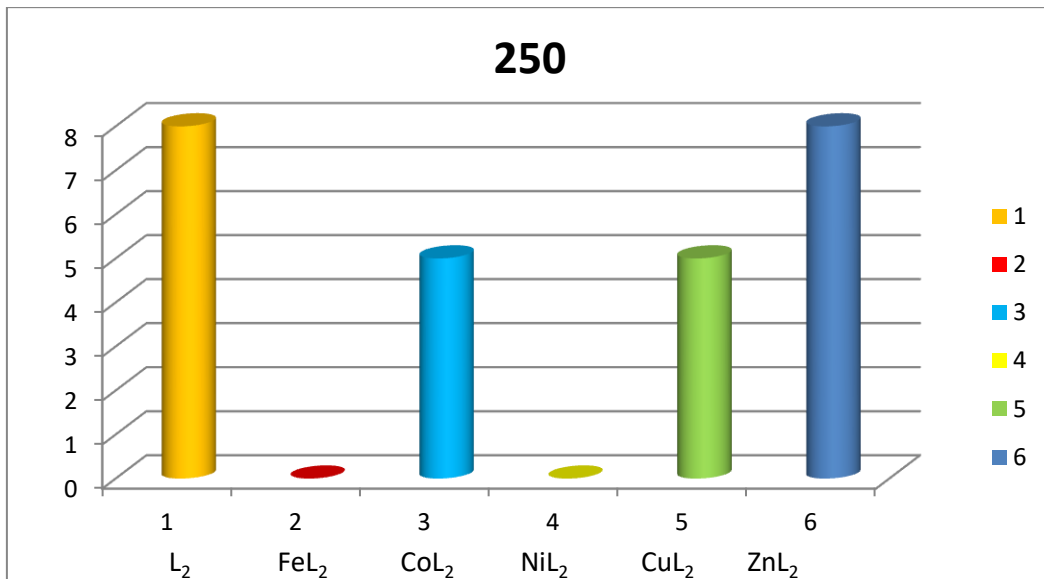
،*(Staph.aureus)* عند التركيزين (250, 500)ppm على التوالي فكان قطر التثبيط (5)mm، ولم يظهر أي تأثير تثبيطي لبكتيريا (*E.Coli*) عند التركيز (250)ppm.

5- أما المعقد ( $Zn-L_2$ ) فقد أظهر أعلى تأثير تثبيطي تجاه بكتيريا (*Staph.aureus*) عند التركيزين (500, 250)ppm حيث بلغ قطر التثبيط (8)mm وأظهر المعقد أوطى تأثير اتجاه بكتيريا (*E.Coli*) عند التركيزين (500, 250)ppm بلغ القطر (5)mm. كما هو واضح في الشكل (3-30)، والنتائج سجلت في الجدول (3-11).

جدول (3-11): يبين مدى التثبيط لليكاند ( $L_2$ ) ومعقداته الفلزية تجاه نوعين من البكتيريا عند التركيزين (250- 500) ppm

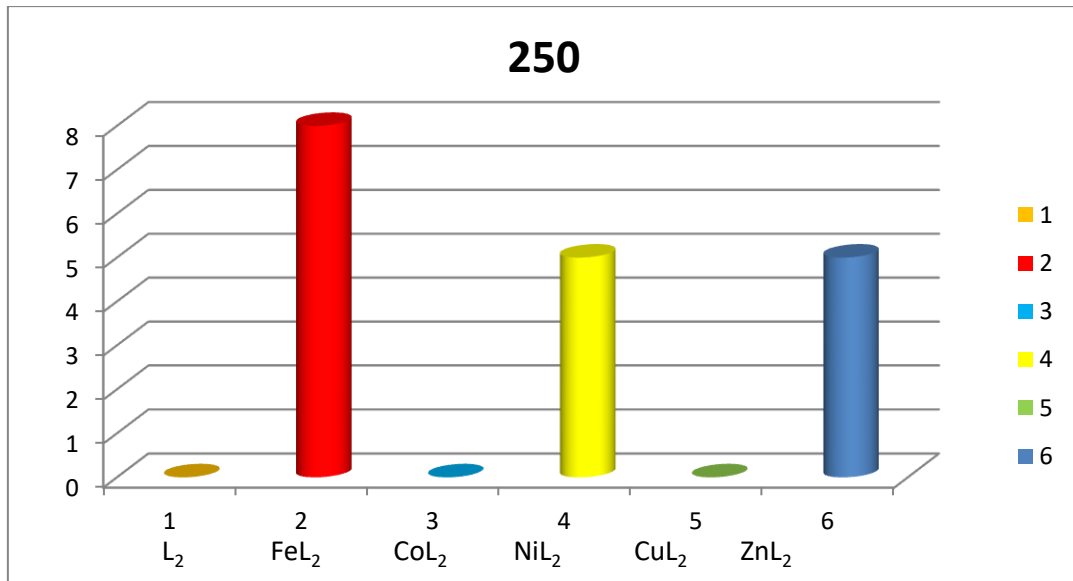
No	bacteria compound	<i>Staph.aureus</i> (G <sup>+</sup> )	<i>E.Coli</i> (G <sup>-</sup> )	<i>Staph.aureus</i> (G <sup>+</sup> )	<i>E.Coli</i> (G <sup>-</sup> )
		250ppm	250ppm	500ppm	500ppm
1	$L_2$	8 mm	R	10 mm	R
2	Fe- $L_2$	R	8mm	5 mm	8 mm
3	Co- $L_2$	5 mm	R	5 mm	10 mm
4	Ni- $L_2$	R	5mm	R	10 mm
5	Cu- $L_2$	5 mm	R	10 mm	5 mm
6	Zn- $L_2$	8 mm	5mm	8 mm	5 mm

R=



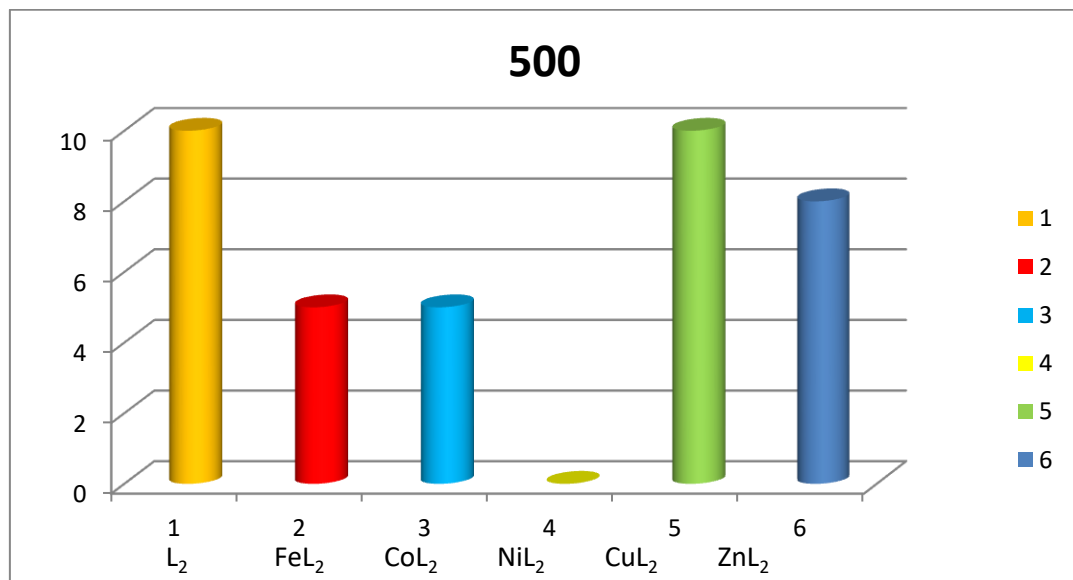
الشكل (3-37): الفعالية البيولوجية لليكاند  $L_2$  ومعقداته الفلزية بتركيز (250 ppm)

في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *Staph.aureus* (G<sup>+</sup>)



الشكل (38-3): الفعالية البيولوجية لليكاند L<sub>2</sub> ومعقداته الفلزية بتركيز (250 ppm)

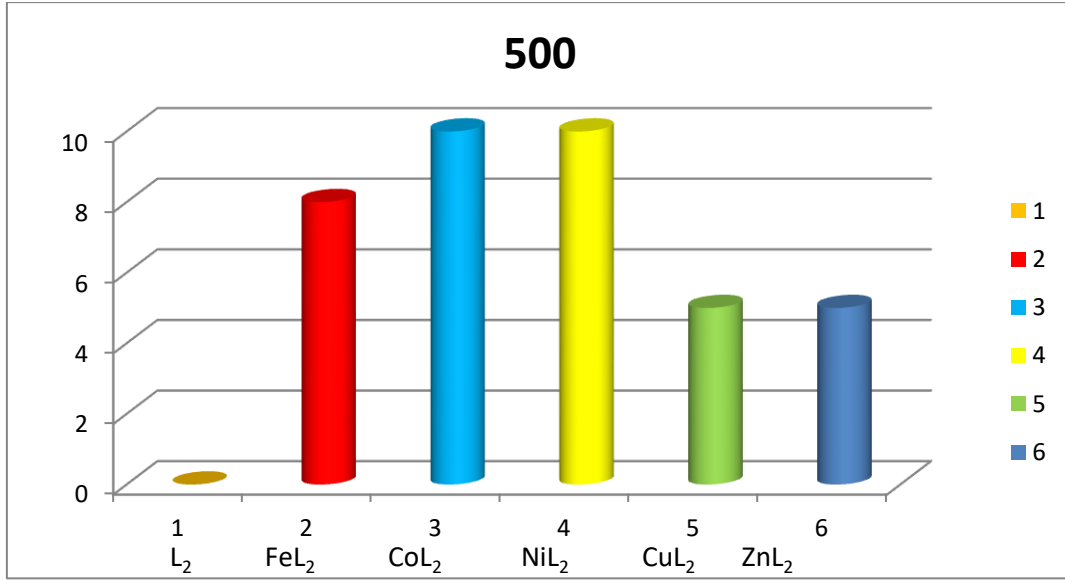
في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *E.Coli* G(-)



الشكل (39-3): الفعالية البيولوجية لليكاند L<sub>2</sub> ومعقداته الفلزية بتركيز (500 ppm)

في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *Staph.aureus* G(+)





الشكل (3-40): الفعالية البيولوجية لليكاند L<sub>2</sub> ومعداته الفلزية بتركيز (500 ppm)

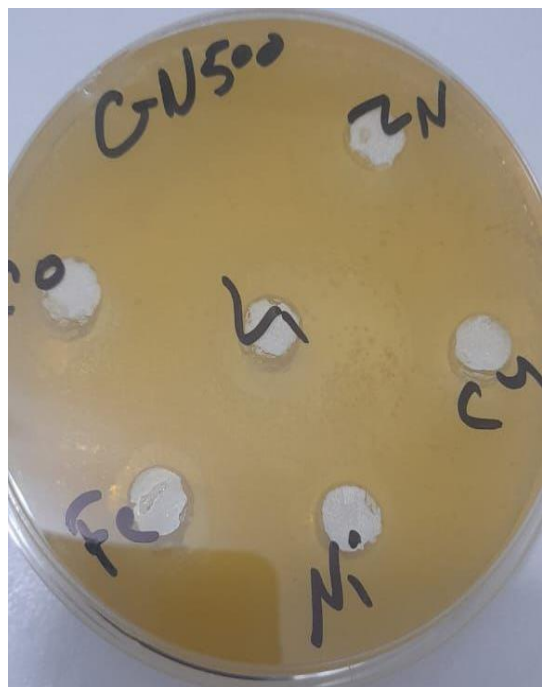
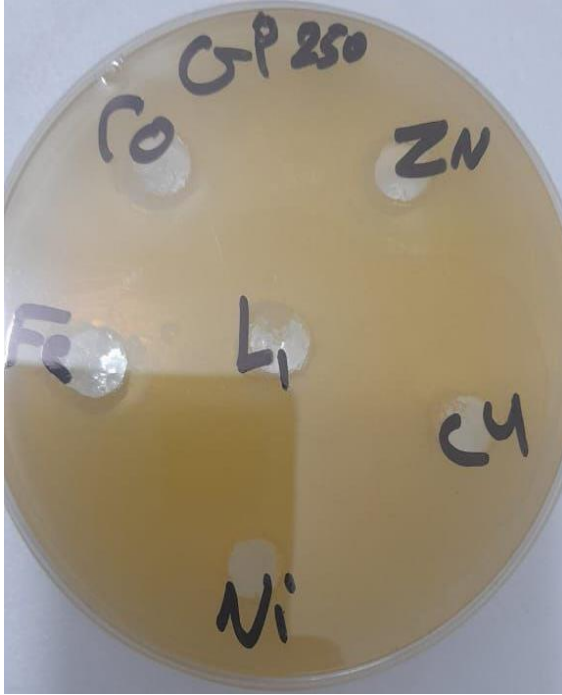
في منطقة التثبيط العائدة لبكتيريا *E. Coli* (-) G

### 3.11.3- خلاصة نتائج الفعالية البيولوجية لليكاندين المحضرين ومعداتهما الفلزية

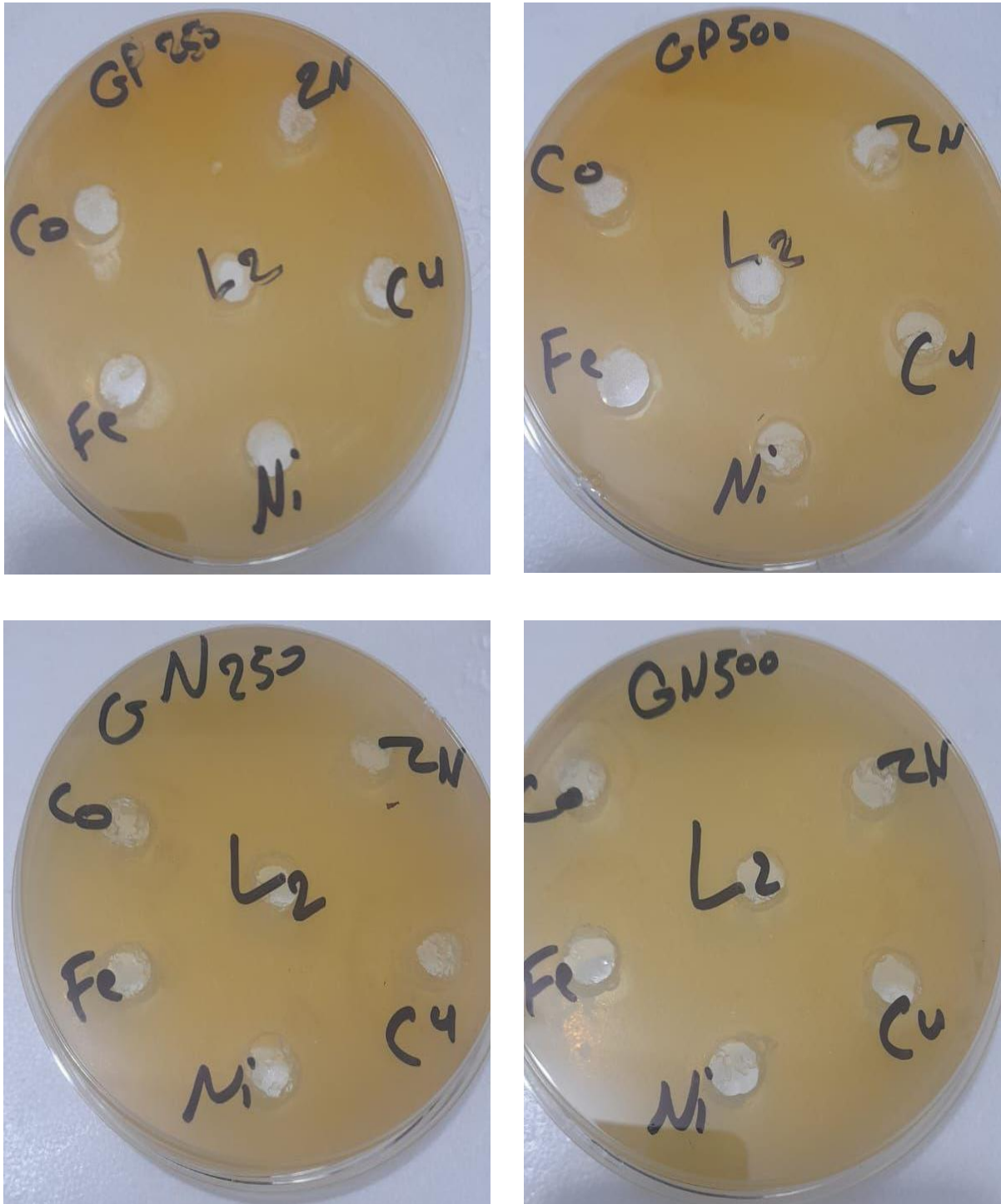
تبين من خلال النتائج المستحصلة أن أعلى مستوى للتأثير التثبيطي ظهر في الليكاند الجديد الأول (L<sub>1</sub>) ومعدده الفلزي الحديد عند التركيز (500 ppm) أتجاه بكتيريا صبغة الكرام السالبة *Escherichia coli*، اما معدقات النيكل والنحاس فكان أعلى مستوى تثبيطي لهما عند تركيز (500ppm) أتجاه كلا النوعين من البكتيريا صبغة الكرام السالبة *Escherichia coli* وصبغة الكرام الموجبة *Staphylococcus aureus* ، وأظهر معدد الخارصين أعلى تثبيط أتجاه بكتيريا *Staphylococcus aureus* عند التركيزين (250, 500) ppm .

كما بينت النتائج المستحصلة من الفعالية الحيوية أن أعلى مستوى للتأثير التثبيطي لليكاند الثاني الجديد (L<sub>2</sub>) ومعدد النحاس وبتركيز (500)ppm أتجاه بكتيريا صبغة الكرام الموجبة *Staphylococcus aureus* ، اما معدد الحديد اعلى تأثيره أتجاه بكتيريا صبغة الكرام السالبة *Escherichia coli* عند التركيزين (500, 250)ppm وكذلك معددي الكوبلت والنيكل أتجاه نفس البكتيريا وبتركيز (500)ppm، وظهر معدد الخارصين أعلى تثبيط أتجاه بكتيريا صبغة الكرام الموجبة *Staphylococcus aureus* عند التركيزين (500, 250)ppm.

وبالمقارنة بين الليكاندين ومعداتهما فكان اعلى تثبيط لليكاند الاول (L<sub>1</sub>) عند التركيز 500 ppm أتجاه بكتيريا صبغة الكرام السالبة *Escherichia coli* ، ومعدده الفلزي الخارصين عند التركيزين (250, 500) ppm أتجاه بكتيريا *Staphylococcus aureu* . ومعدده الحديد أتجاه بكتيريا صبغة الكرام السالبة *Escherichia coli* عند التركيز 500ppm .



الشكل (3-41): يوضح تأثير الليكاند ( $L_1$ ) ومعدناته عند التركيزين (250- 500) ppm في تثبيط نمو نوعين من البكتيريا هما بكتيريا القالون وبكتيريا المكورات العنقودية.



الشكل (3-42): يوضح تأثير الليكاند ( $L_2$ ) ومعدناته عند التركيزين (250- 500) ppm في تثبيط نمو نوعين من البكتيريا هما بكتيريا القالون وبكتيريا المكورات العنقودية.

### الاستنتاجات

بينت نتائج البحث ما يأتي:-

- تميز هذا العمل بسهولة تحضير الليكاندان أزوشف ( $L_2, L_1$ ) على وفق الطرائق المذكورة في الجزء العملي ومعداتها الفلزية المحضرة.
- تناسق هذان الليكاندان مع الأيونات الفلزية حيث تتبرع الليكاندات بأزواج إلكترونية حرة إلى الأيون الفلزي لتكوين روابط تناسقية، وذلك وفقاً لتوافر مواقع التناسق في الليكاند (ليكاندات أحادية الأسنان، متعددة الأسنان، متعددة الأسنان المعقدة ) وعدد الذرات المانحة (أحادية النواة أو متعددة النواة) المتوفرة ونوع الأيون الفلزي (حجم الأيون، الشحنة، التكوين الألكتروني).
- السهولة النسبية في تحضير معقدات هذه الليكاندات ويعود السبب الى تعدد مخالبيها والاستقرارية العالية لمعداتها.
- السمة البارزة للمعدقات الصلبة المحضرة بعدم تأثرها بالرطوبة والضوء والحرارة بالإضافة الى درجات انصهارها المتوسطة لأغلب هذه المعقدات مما يشير الى أستقرارية العالية لها .
- تم إقترح الأشكال الفراغية للمعدقات التناسقية المشتقة من الليكاندين وفقاً لنتائج التشخيص التحليلية والطيفية ثمانية السطوح.
- من خلال دراسة الفعالية البايولوجية لليكاندات والمعدقات المحضرة ضد نوعين من البكتريا هما (*E.Coli*) و (*Staph.aureus*) وبتراكيزين مختلفين (ppm 250,500) تبين ان بعضها لها حساسية ضد البكتريا واخرى تفنقد هذه الصفة، وتحديد الأفضل من خلال الدراسة مع إجراء مقارنة بين الليكاندين ومعداتها.

## التوصيات

بناءً على ما تقدم من استنتاجات يمكن اقتراح التوصيات الآتية:-

1. إمكانية استخدام الليكاندات المحضرة ( $L_1$ ,  $L_2$ ) في التقدير الطيفي لأيونات أخرى لم يتم اختيارها ودراسة الاختلافات الناتجة في السلوك التناسقي.
2. استغلال صفة اللون في مجال الكيمياء التحليلية للاستفادة منها للكشف والتقدير أو لاستخلاص أيونات العناصر قيد الدراسة، لقدرتها على تكوين معقدات مخلبية ملونة .
3. دراسة السلوك الحراري لهذه الليكاندات ولمعقداتها الفلزية، لارتفاع الملحوظ في درجات انصهار هذه المركبات.
4. دراسة التأثير الحيوي لأنواع أخرى من الاورام لهذه المركبات لاسيما تلك التي تحوي في تركيبها على مكونات لها تأثير حيوي معروف .
5. دراسة الفاعلية الحيوية للمركبات المحضرة لأنواع وأجناس من البكتريا والفطريات وبصورة تفصيلية لإمكانية استخدامها في الحقل الصيدلاني والاستفادة منها في صناعة الأدوية.
6. إمكانية استعمال الليكاندان ( $L_1$ ,  $L_2$ ) في مجال الصناعة بصفة أصباغ ذات استقرارية عالية اتجاه الرطوبة والضوء والحرارة.
7. اجراء دراسة ثرموديناميكية لهذه المعقدات.
8. استخدام تطبيقات أخرى لهذه المعقدات كمضادات الاكسدة , مضادات للسرطان.

المصادر

*References*

## References

- 1- Murry , M. C. Fay, F. and Paul, D.R . (2004) . Transition Elements and Coordination Chemistry, Chem. 4th Edition, 20.
- 2- Gopal, Y. V., & Kondapi, A. K. (2001). Topoisomerase II poisoning by indazole and imidazole complexes of ruthenium. *Journal of biosciences*, 26(2), 271.
- 3- Ahmad, S., Hanif, M., Monim-ul-Mehboob, M., Isab, A. A., Alotaibi, M. A., & Ahmad, T. (2022). Versatile coordination chemistry of mixed ligand silver (I) complexes of phosphanes and thioamides: Structural features and biological properties. *Polyhedron*, 214, 115643.
- 4- Rodgers, Glen E. (2011). Descriptive inorganic, coordination, and state-solid chemistry. Cengage Learning.
- 5- Rezaeivala, M., Golbedaghi, R., & Khalili, M. (2016). Coordination chemistry of some new Cu (II), Ni (II) and Co (II) macrocyclic (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Schiff base complexes: X-ray crystal structure of Cu (II) complex. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 42, 66-70.
- 6- Trejos, T., & Almirall, J. R. (2020). Forensic Characterization and Comparisons of Inks. In *Forensic Science Handbook, Volume I* (pp. 425-463). CRC Press.
- 7- Kunitake, F., Kim, J. Y., Yagi, S., Yamzaki, S., Haraguchi, T., & Akitsu, T. (2019). Chiral recognition of azo-Schiff base ligands, their Cu (II) complexes, and their docking to laccase as mediators. *Symmetry*, 11(5), 666.
- 8- Berk, B., Ertas, M., & Biltekin, S. N. (2017). Synthesis, antimicrobial activity studies and molecular property predictions of schiff bases derived from ortho-vanillin. *ACTA Pharmaceutica Scientia*.
- 9- Aly, S. A., & Fathalla, S. K. (2020). Preparation, characterization of some transition metal complexes of hydrazone derivatives and their antibacterial and antioxidant activities. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(2), 3735-3750.

- 10- Dembitsky, V. M., Glorizova, T. A., & Poroikov, V. V. (2017). Pharmacological and predicted activities of natural azo compounds. *Natural products and bioprospecting*, 7, 151-169.
- 11- Clofent, D., de Homdedeu, M., Muñoz-Esquerre, M., Cruz, M. J., & Muñoz, X. (2020). Sudan red dye: a new agent causing type-2 occupational asthma. *Allergy, Asthma & Clinical Immunology*, 16, 1-3.
- 12- Al-Zaidi, B. H., Hasson, M. M., & Ismail, A. H. (2019). New complexes of chelating Schiff base: Synthesis, spectral investigation, antimicrobial, and thermal behavior studies. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 9(4), 045-057.
- 13- Bour, C., & Gandon, V. (2014). Well-defined organo-gallium complexes as Lewis acids for molecular catalysis: Structure–stability–activity relationships. *Coordination Chemistry Reviews*, 279, 43-57.
- 14- Rezaei-Seresht, E., Salimi, A., & Mahdavi, B. (2019). Synthesis, antioxidant and antibacterial activity of azo dye-stilbene hybrid compounds. *Pigment & Resin Technology*, 48(1), 84-88.
- 15- Abdel-Mottaleb, M. S., & Ismail, E. H. (2019). Transition metal complexes of mixed bioligands: synthesis, characterization, DFT modeling, and applications. *Journal of Chemistry*, 2019(1), 3241061.
- 16- Al-Majidi, S. M., & Al-Khuzai, M. G. (2019). Synthesis and characterization of new azo compounds linked to 1, 8-naphthalimide and studying their ability as acid-base indicators. *Iraqi Journal of science*, 2341-2352.
- 17- Hamzah, Mohammed Ali Muayad, Ihmood K. Jebur, and Abdullmajeed K. Ahmed. (2018). kirkuk university, *journal for scientific studies*, 13.1.
- 18- Kargar, H., Fallah-Mehrjardi, M., Dege, N., Ashfaq, M., Munawar, K. S., Tahir, M. N., ... & Bajgirani, M. A. (2024). Ultrasound irradiation synthesis of novel copper (II) complex with the 2-thiophenimidazole ligand: SC-XRD, HSA, and DFT study. *Structural Chemistry*, 1-11.
- 19- Pereira, G. A., Massabni, A. C., Castellano, E. E., Costa, L. A. S., Leite, C. Q. F., Pavan, F. R., & Cuin, A. (2012). A broad study of two



new promising antimycobacterial drugs: Ag (I) and Au (I) complexes with 2-(2-thienyl) benzothiazole. *Polyhedron*, 38(1), 291-296.

20- Chen, L., Tang, J., Zhang, X., Wang, S., & Ren, Z. (2021). A novel benzothiazole modified chitosan with excellent adsorption capacity for Au (III) in aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 193, 1918-1926.

21- Al-Adilee, K. J., Kyhoiesh, H. A. K., & Taher, A. M. (2022). Synthesis, characterization, biological studies, molecular docking and theoretical calculation of some transition metal complexes with new azo dye 2-[2'-(6-methoxybenzothiazolyl) azo]-3-methyl-4-nitrophenol. *Results in Chemistry*, 4, 100500.

22- D. Y. Fanfoon, M.Sc. 2013. Thesis, University of Qadisiya.

23- Kazim, A. C., & Kadhim, A. J. (2019). Preparation and Diagnosis of New Azo-Barbiturate Dyes. *Organic Chem Curr Res*, 8(196), 2161-0401.

24- Liu, X., Li, H. Q., Ye, S., Liu, Y. M., He, H. Y., & Cao, Y. (2014). Gold-catalyzed direct hydrogenative coupling of nitroarenes to synthesize aromatic azo compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(29), 7624-7628.

25- Abid alla M. A. (2013). Taha D.N., Abdulsalih A.A., Alaly R.A., Abdulkadhim H., Hassan H., Salman A. and Jwad A. ; *Journal of Babylon University*, 2, 21. 2013.

26- Davey, M. H., Lee, V. Y., Miller, R. D., & Marks, T. J. (1999). Synthesis of aryl nitroso derivatives by tert-butyl hypochlorite oxidation in homogeneous media. Intermediates for the preparation of high-hyperpolarizability chromophore skeletons. *The Journal of organic chemistry*, 64(13), 4976-4979.

27- Hiroto, S. (2019). Synthesis of  $\pi$ -Functional Molecules through Oxidation of Aromatic Amines. *Chemistry—An Asian Journal*, 14(15), 2514-2523.

28- Merino, E. (2011). Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials. *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3835-3853.

- 29- Diouf, F., Fall, E. A., Tamboura, F. B., Gaye, M., Gruber, N., & Jouaiti, A. (2022). Synthesis, spectroscopic characterization, and crystal structures of Schiff bases derived from nicotinic hydrazide. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 15(1 série II), 13-20.
- 30- Constable, E. C., & Albrecht, M. (1990). *Metals and ligand reactivity* (p. 197). Chichester, UK: Ellis Horwood.
- 31- Dayagi, S., & Degani, Y. (1970). The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double bond. by S. Patai, *Interscience Publishers, London*, 81.
- 32- Zalaru, C. M., Zalaru, F., Ciobanu, A., Marinescu, M., & Raiciu, A. D. (2020). Coordination Compounds of CU (II) and NI (II) With Schiff Bases Derived From Formylmenthone and Aromatic Amines.
- 33- El-Sherif, A. A., & Aljahdali, M. S. (2013). protonation, complex-formation equilibria, and metal–ligand interaction of salicylaldehyde Schiff bases. *Journal of Coordination Chemistry*, 66(19), 3423-3468.
- 34- Dawood, A. A., Mohammed, S. R., & Mahmoud, M. (2020). 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.
- 35- R.K. Al-Shemary, and M.Tawfic, *European Chemical Bulletin*, 5,(11), 470-476, 2017.
- 36- Gargiulo, D., Ikemoto, N., Odingo, J., Bozhkova, N., Iwashita, T., Berova, N., & Nakanishi, K. (1994). CD exciton chirality method: Schiff base and cyanine dye-type chromophores for primary amino groups. *Journal of the American Chemical Society*, 116(9), 3760-3767.
- 37- Mahdi, S. M., & Ismail, A. K. (2018). Preparation and Identification of new azo-schiff base ligand (NASAR) and its divalent transition metal Complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(9), 2175-2178.
- 38- Reddy, A. S., Reddy, M. S., Chalapathi, P. V., & Reddy, A. V. (2014). Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial activity studies of 2-Butyl-4-chloro-5-formylimidazole

thiosemicarbazone and its manganese (II) complex. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 4(12), 095-101.

39- Shaikh, I. N., Bagwan, U. F., Hunagund, S. M., Shaikh, I. N., & Afzal, M. (2018). Cu-catalyzed rapid synthesis of novel fluorinated indole derivatives under microwave irradiation. *Chemistry Africa*, 1, 3-9.

40- Vanetsev, A. S., Makshina, E. V., Olejnikov, N. N., Tret'yakov, Y. D., & Romanovskij, B. V. (2005). Microwave synthesis of lanthanum strontium cobaltites and investigation of their catalytical activity. *Doklady Akademii Nauk-Rossiyskaya Akademiya Nauk*, 405(2), 204-207.

41- Salaheldin, A. M., & Alphy, M. K. (2008). Studies with enamionitriles: Synthesis and chemical reactivity of 2-phenyl-3-piperidin-1-yl acrylonitrile under microwave heating. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 45(2), 307-310.

42- Gurjar, M., Ameta, C., Ameta, R., Meghwal, K., & Punjabi, P. (2018). Microwave Assisted Synthesis, characterization and biological studies of isonicotinoylhydrazones and their Manganese (II) complexes. *European Chemical Bulletin*, 7(2), 52-58.

43- Kruse, C. W., & Kleinschmidt, R. F. (1961). Ethylidenimines by the Reaction of Acetylene with Primary Aliphatic Amines. *Journal of the American Chemical Society*, 83(1), 213-216.

44- Mithaq. S. M; Ph.D. 2018. University of Kufa.

45- Mahdi, S. M., & Ismail, A. K. (2018). Preparation and Identification of new azo-schiff base ligand (NASAR) and its divalent transition metal Complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(9), 2175-2178.

46- Layla. A. M; Ph. D. 2018. Thesis, University of Kufa.

47- Ispir, E., Ikiz, M., Inan, A., Sünbül, A. B., Tayhan, S. E., Bilgin, S., ... & Elmastaş, M. (2019). Synthesis, structural characterization, electrochemical, photoluminescence, antiproliferative and antioxidant properties of Co (II), Cu (II) and Zn (II) complexes bearing the azo-azomethine ligands. *Journal of Molecular Structure*, 1182, 63-71.

- 48- Mosa, Z. A., & Al Hijaj, A. J. (2015). Synthesis, characterization and mesomorphic properties of some azo–Schiff base liquid crystalline compounds. *Basrah Journal of Science (A)*, 33(2), 22-36.
- 49- Ganjali, M. R., Gholivand, M. B., Rahimi-Nasrabadi, M., Maddah, B., Salavati-Niasari, M., & Ahmadi, F. (2006). Synthesis of a new octadentates Schiff's base and its application in construction of a highly selective and sensitive lanthanum (III) membrane sensor. *Sensor Letters*, 4(4), 356-363.
- 50- S.A.Kettle. (1975). “ Coordination Compounds “, Tomasnelson and Sons , London.
- 51- Ansorgová, D., Holčapek, M., & Jandera, P. (2003). Ion-pairing high-performance liquid chromatography-mass spectrometry of impurities and reduction products of sulphonated azodyes. *Journal of separation science*, 26(11), 1017-1027.
- 52- Jawad, S. A. A., & Kareem, I. K. (2022, January). Synthesis, characterization and biological study of open multi dentate new Azo-Schiff ligand and it's divalent metal ion complexes with copper, zinc and mercury. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2386, No. 1). AIP Publishing.
- 53- J.H.Abdulameer , M.F.Alias. (2022). "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.
- 54- Shahzad, D., Saeed, A., Larik, F. A., Channar, P. A., Abbas, Q., Alajmi, M. F., ... & El-Seedi, H. R. (2019). Novel C-2 symmetric molecules as  $\alpha$ -glucosidase and  $\alpha$ -amylase inhibitors: design, synthesis, kinetic evaluation, molecular docking and pharmacokinetics. *Molecules*, 24(8), 1511.
- 55- A.A.S.AL-Hamdni, A.Balkh , A.Falah , SH. A. Shaker. (2015). *Journal of the Chilean Chemical Society* , vol. 60 , No. 1.
- 56- J.Li , J. Zhao , M.J.Ferguson , R.McDonald , G.Ma , and R.G.Cavell . (2019). *Polyhedron* , 168 , 101- 112.

- 57- Giuli, G., Paris, E., Pratesi, G., Koeberl, C., & Cipriani, C. (2003). Iron oxidation state in the Fe-rich layer and silica matrix of Libyan Desert Glass: A high-resolution XANES study. *Meteoritics & Planetary Science*, 38(8), 1181-1186.
- 58- Hu, Q., Yang, G., Dong, X., & Yin, J. (2004). Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of cobalt with 2-(2-quinolyazo)-5-diethylaminoaniline. *Turkish Journal of Chemistry*, 28(5), 611-620.
- 59- Bautista, M. A., Sirvent, C. P., Garcia, I. L., & Córdoba, M. H. (1994). Flow injection flame atomic absorption spectrometry for slurry atomization: determination of manganese, lead, zinc, calcium, magnesium, iron, sodium and potassium in cements. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 350, 359-364.
- 60- Buchler, J. W. (1978). Hemoglobin—An inspiration for research in coordination chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 17(6), 407-423.
- 61- Sánchez, M., Sabio, L., Gálvez, N., Capdevila, M., & Dominguez-Vera, J. M. (2017). Iron chemistry at the service of life. *IUBMB life*, 69(6), 382-388.
- 62- Bagdatli, E., Altuntas, E., & Sayin, U. (2017). Synthesis and structural characterization of new oxovanadium (IV) complexes derived from azo-5-pyrazolone with prospective medical importance. *Journal of Molecular Structure*, 1127, 653-661.
- 63- N.N. Greenwood & A. Earnshaw. (2010) "chemistry of the elements", school of chemistry, University of leed, VK , Second edition, india, pp.1148.
- 64- Ahmed, M. J., & Hossan, K. J. (2008). A Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Cobalt in Industrial, Environmental, Biological, Pharmaceutical and Soil Samples Using Bis (5-bromosalicylaldehyde) orthophenylenediamine. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 5(4).
- 65- G.Genchi, A.Carocci , G.Laoria, N.Sainicropi and A.Catalono. (2020). "Nicke: Human Health and Enveronmental Toxicology " ,

International journal of Environmental Research and public Health, 17, 3, 679.

66- A. A. Kadum. (2021). " Preparation, Characterization and Biological Study of New Azo – Schiff ligands Involving imidazole ring and Many of Their Chelate Complexes" , Ph. D. , Thesis , Kufa University.

67- Taher, M. A., & Shamsi, M. (2003). 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. *Analytical sciences*, 19(3), 405-408.

68- Halka, M., & Nordstrom, B. (2019). *Transition metals*. Infobase Holdings, Inc.

69- Al-Daheen, G. A., Al-Dabbagh, N. Y., & Al-Habib, H. M. (2005). The prevalence of trichomonas vaginalis in association with other micro-organisms among women with vaginal discharge in Mosul. *Annals of the College of Medicine Mosul*, 31(1), 37-0.

70- Simon, J., & Sirlin, C. (1989). Mesomorphic molecular materials for electronics, opto-electronics, iono-electronics: octaalkyl-phthalocyanine derivatives. *Pure and applied chemistry*, 61(9), 1625-1629.

71- Hasdemir, E., & Karaboduk, K. (2010). Simultaneous determination of bismuth and copper by square wave voltammetry in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid. *Gazi University Journal of Science*, 23(1), 33-40.

72- Shamsam, S., & Nassra, R. (2015). Fractionation of zinc and their association with soil properties in soils of governorate homs. *Environmental and Earth of Journal*, 7(2), 118-126.

73- S. A. Abed– Al hussain , M. Sc. 2019. thesis , Baghdad University , college of teeth madison , Iraq. 2019.

74- Gao, H. W., Li, Y. C., & Ye, Q. S. (2001). Establishment of the spectral correction matrix and simultaneous determination of iron and zinc with 1-(6-bromo-2-benzothiazolylazo)-2-naphthol as chromogenic agent. *BULLETIN-KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, 22(6), 565-569.

- 75- Heropoulos, G. A., & Villalonga-Barber, C. (2011). A clean, palladium-catalyzed oxidative esterification of aldehydes using benzyl chloride. *Tetrahedron letters*, 52(41), 5319-5322.
- 76- White, J. K., Schmehl, R. H., & Turro, C. (2017). An overview of photosubstitution reactions of Ru (II) imine complexes and their application in photobiology and photodynamic therapy. *Inorganica Chimica Acta*, 454, 7-20.
- 77- Zampieri, D., Mamolo, M. G., Vio, L., Banfi, E., Scialino, G., Fermeglia, M., ... & Pricl, S. (2007). Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P45014DM by molecular docking and MM/PBSA method. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15(23), 7444-7458.
- 78- Sender, R., Fuchs, S., & Milo, R. (2016). Revised estimates for the number of human and bacteria cells in the body. *PLoS biology*, 14(8), e1002533.
- 79- Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Balkwill, D. L., Kennedy, D., Li, S. M. W., Kostandarithes, H. M., ... & Brockman, F. J. (2004). Geomicrobiology of high-level nuclear waste-contaminated vadose sediments at the Hanford Site, Washington State. *Applied and environmental microbiology*, 70(7), 4230-4241.
- 80- Nielsen, J. L., Christensen, D., Kloppenborg, M., & Nielsen, P. H. (2003). Quantification of cell-specific substrate uptake by probe-defined bacteria under in situ conditions by microautoradiography and fluorescence in situ hybridization. *Environmental Microbiology*, 5(3), 202-211.
- 81- Ziegler, E. J., Fisher Jr, C. J., Sprung, C. L., Straube, R. C., Sadoff, J. C., Foulke, G. E., ... & HA-1A Sepsis Study Group. (1991). Treatment of gram-negative bacteremia and septic shock with HA-1A human monoclonal antibody against endotoxin: a randomized, double-blind, placebo-controlled trial. *New England Journal of Medicine*, 324(7), 429-436.

- 82- Sender, R., Fuchs, S., & Milo, R. (2016). Revised estimates for the number of human and bacteria cells in the body. *PLoS biology*, *14*(8), e1002533.
- 83- Islam, R., Hossain, M. N., Alam, M. K., Uddin, M. E., Rony, M. H., Imran, M. A. S., & Alam, M. F. (2020). Antibacterial activity of lactic acid bacteria and extraction of bacteriocin protein. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, *11*(02), 49-59.
- 84- Kolenda, R., Burdukiewicz, M., & Schierack, P. (2015). A systematic review and meta-analysis of the epidemiology of pathogenic *Escherichia coli* of calves and the role of calves as reservoirs for human pathogenic *E. coli*. *Frontiers in cellular and infection microbiology*, *5*, 23.
- 85- Presterl, E., Diab-El Schahawi, M., Lusignani, L. S., Paula, H., & Reilly, J. S. (2019). Bacteriology: Selected bacteria and diseases. *Basic Microbiology and Infection Control for Midwives*, 67-84.
- 86- Presterl, E., Diab-El Schahawi, M., Lusignani, L. S., Paula, H., & Reilly, J. S. (2019). Bacteriology: Selected bacteria and diseases. *Basic Microbiology and Infection Control for Midwives*, 67-84.
- 87- Wójcik-Bojek, U., Różalska, B., & Sadowska, B. (2022). *Staphylococcus aureus*—a known opponent against host defense mechanisms and vaccine development—do we still have a chance to win?. *International journal of molecular sciences*, *23*(2), 948.
- 88- Khairullah, A. R., Sudjarwo, S. A., Effendi, M. H., Ramandinianto, S. C., Widodo, A., & Riwu, K. H. P. (2022). A review of horses as a source of spreading livestock-associated methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* to human health. *Veterinary world*, *15*(8), 1906.
- 89- Binsker, U., Kohler, T. P., & Hammerschmidt, S. (2019). Contribution of human thrombospondin-1 to the pathogenesis of gram-positive bacteria. *Journal of Innate Immunity*, *11*(4), 303-315.
- 90- Hamzah, M. A. M., Jebur, I. K., & Ahmed, A. K. (2018). 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.



- 91- Al-Mukhtar, S. E., & Mustafa, I. A. (1988). Inorganic and coordination chemistry. *Mosul university, Iraq, 1*.
- 92- Koçer, S., Uruş, S., Çakır, A., Güllüce, M., Dıđrak, M., Alan, Y., ... & Dal, H. (2014). The synthesis, characterization, antimicrobial and antimutagenic activities of hydroxyphenylimino ligands and their metal complexes of usnic acid isolated from *Usnea longissima*. *Dalton Transactions*, 43(16), 6148-6164.
- 93- Garba, H., Yakasai, J. B., Waziri, I., & Bisiriyu, I. O. (2020). Transition Metal Complexes of Schiff Base Ligand Derived from Trimethoprim with Cyclohexanone: Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Computational Studies. *Acta Scientific Pharmaceutical Sciences (ISSN: 2581-5423)*, 4(5).
- 94- Demehin, A. I., Oladipo, M. A., & Semire, B. (2019). Synthesis, Spectroscopic, Antibacterial and Antioxidant Activities of Pd (II) Mixed-Ligand Complexes Containing Tridentate Schiff Bases. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62(Special Issue (Part 2) Innovation in Chemistry), 413-426.
- 95- Al-Wahaibi, L. H., Govindarajan, M., El-Emam, A. A., & Attia, M. I. (2018). Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, UV, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR) insights, electronic profiling and DFT computations on ((E)-[3-(1 H-imidazol-1-yl)-1-phenylpropylidene] amino} oxy)(4-nitrophenyl) methanone, an imidazole-bearing anti-Candida agent. *Open Chemistry*, 16(1), 50-63.
- 96- A. Deb., M.B. Harati., C. Chandana., S. Kamal., K. Srikanta. ,J. M.Sndipa. and R.S. Chitta. (2018). *Indian Journal of Chemistry*, 57, 418–426.
- 97- Abu-Khadra, A. S., Farag, R. S., & Abdel-Hady, A. E. D. M. (2016). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Schiff base (E)-N-(4-(2-hydroxybenzylideneamino) phenylsulfonyl) acetamide metal complexes. *American Journal of Analytical Chemistry*, 7(03), 233.

- 98- Aleabi, S. H., Jobayr, M. R., & Salman, S. H. M. E. M. (2020). Properties evaluation of a composite of unsaturated polyester resin reinforced with mullite. *Solid State Technology*, 63(1), 2020.
- 99- Deb. A, Harati. M. B, Chandana. C, Kamal. S, Srikanta. K ,Sndipa. J. M, & Chitta. R. S. (2018). Indian Journal of Chemistry, 57, 418 – 426.
- 100- Sattar, R., Mukhtar, R., Atif, M., Hasnain, M., & Irfan, A. (2020). Synthetic transformations and biological screening of benzoxazole derivatives: A review. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 57(5), 2079-2107.
- 101- Abass, S. K., Al-Hilfi, J. A., Abbas, S. K., & Ahmed, L. M. (2020). Preparation, Characterization and Study of the Photodecolorization of Mixed-Ligand Binuclear Co (II) Complex of Schiff Base by ZnO. *Indonesian Journal of Chemistry*, 20(2), 404-412.
- 102- Aleabi, Suad H., Mahmood Radhi Jobayr, and Shatha H. Mahdi and Ebtisam MT Salman. (2020) "Properties evaluation of a composite of unsaturated polyester resin reinforced with mullite." *Solid State Technology* 63.1, 2020.
- 103- A. Deb., M.B. Harati., C. Chandana., S. Kamal., K. Srikanta. ,J. M.Sndipa. and R.S. Chitta. (2018). Indian Journal of Chemistry, 57, 418–426.
- 104-Yousif, I. Q., & Alias, M. F. (2013). Synthesis, structural study, antimicrobial Activity and theoretical treatment of 3d-metal complexes involving Schiff Base of piperonal Derivative. *Al Mustansiriyah Journal of Pharmaceutical Sciences*, 13(1), 1-13.
- 105- Chandra, S., Tyagi, M., & Sharma, K. (2009). Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of a tetraaza macrocyclic ligand: Synthesis, characterization and biological screening. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6(2), 310-316.
- 106- Hammam, A. M., El-Gahami, M. A., Khafagi, Z. A., Al-Salimi, M. S., & Ibrahim, S. A. (2015). Synthesis and characterization of some new antimicrobial transition metal complexes with 1, 2, 4-Traizole-3-thione schiff bases. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(6), 1596-1605.

- 107- Jawad, S. A. A., & Kareem, I. K. (2023, February). Preparation, characterization and biological study of multi dentate azo-Schiff ligand with metal ion complexes of Co (II), Ni (II) and Cu (II). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2414, No. 1). AIP Publishing.
- 108- Sarkar, D., Pramanik, A. K., & Mondal, T. K. (2016). Benzimidazole based ratiometric and colourimetric chemosensor for Ni (II). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 153, 397-401.
- 109- Nassar, M. Y., Ahmed, I. S., Dessouki, H. A., & Ali, S. S. (2018). Synthesis and characterization of some Schiff base complexes derived from 2, 5-dihydroxyacetophenone with transition metal ions and their biological activity. *Journal of Basic and Environmental Sciences*, 5, 60-71.
- 110- Kareem, I. K., & Hatem, Z. M. (2019). Synthesis and Spectrochemical Studies for Some Transition Divalent Metal Complexes with New Azo Ligand Derived from Pyrimidine ring. *Journal of Kufa for Chemical Science*, 2(5), 76-83.
- 111- Abass, S. K., Al-Hilfi, J. A., Abbas, S. K., & Ahmed, L. M. (2020). Preparation, Characterization and Study of the Photodecolorization of Mixed-Ligand Binuclear Co (II) Complex of Schiff Base by ZnO. *Indonesian Journal of Chemistry*, 20(2), 404-412.
- 112- Gupta, A., & Goklani, P. O. O. N. A. M. (2017). Synthesis and Characterization of Various Alkyl, Aryl and Hetero Aryl Substituted Hydrazines and Study of their Biological Activity. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(2), 1041-1044.
- 113- El-Ferjani. M, Ahmed. M. & Harun. F. W; IOSR J. Appl. Chem. (2017). 10(6). 6-13.
- 114- Onwudiwe, D. C., Ekennia, A. C., Mogwase, B. M., Olubiyi, O. O., & Hosten, E. (2016). Palladium (II) and platinum (II) complexes of N-butyl-N-phenyldithiocarbamate: Synthesis, characterization, biological activities and molecular docking studies. *Inorganica Chimica Acta*, 450, 69-80.

- 115- Srivastava, K. P., Singh, A., & Singh, S. K. (2014). Green and efficient synthesis, characterization and antibacterial activity of Copper (II) complexes with unsymmetrical bidentate Schiff base ligands. *IOSRJ. Appl. Chem*, 7(4), 16-23.
- 116- Al-Noor TH, Ali KF, Jarad AJ, Kindeel AS (2013) Synthesis, spectral and antimicrobial activity of mixed ligand complexes of Co(II),Ni(II),Cu(II) and Zn(II) with anthranilic acid and tributylphosphine, *Chem.Mete.Res.*, 3(3):126-133.
- 117- R. A.A. Al- Tahan. (2018). *International Journal of Chem. Tech. Research* , 11 (6) , 108– 113.
- 118- Kh. J. Adilee , A. K. Abass , and A.M.Taher , *Jor.* (2016). *Molecular structure* , 1108 , 378– 397.
- 119- Masoud, M. S., Ali, A. E., Abd Elfatah, A. S., & Amer, G. E. (2021). Synthesis, molecular spectroscopy, computational, thermal analysis and biological activity of some orotic acid complexes. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, 11(1), 1-22.
- 120- Mohammed, L. A., Mehdi, R. T., & Ali, A. A. M. (2018). Synthesis and Biological Screening of the Gold Complex as Anticancer and Some Transition Metal Complexes with New Heterocyclic Ligand Derived from 4-Amino Antipyrine. *Nano Biomed. Eng*, 10(3), 199-212.
- 121- Abudalo, R. A., AbuDalo, M. A., & Hernandez, M. T. (2018, February). Stability of Benzotriazole Derivatives with Free Cu, Zn, Co and Metal-Containing Enzymes: Binding and Interaction of Methylbenzotriazoles with Superoxide Dismutase and Vitamin B12. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 305, No. 1, p. 012024). IOP Publishing.
- 122- Gökce, H., & Bahçeli, S. (2013). Analysis of molecular structure, spectroscopic properties (FT-IR, micro-Raman and UV–vis) and quantum chemical calculations of free and ligand 2-thiophenoglyoxylic acid in metal halides (Cd, Co, Cu, Ni and Zn). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116, 242-250.
- 123- de Araújo, E. L., Barbosa, H. F. G., Dockal, E. R., & Cavalheiro, É. T. G. (2017). 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.

124- Al-mashal, F., & Hameed, N. (2014). Uncatalyzed thermal synthesis of new 1, 2, 3-triazole Derivatives. *Journal of Basrah Reseaches*, 40(1), 146-159.

125- Jamel, N. M., Hussein, D. F., & Tomma, J. H. (2014). Synthesis and characterization new schiff bases, pyrazole and pyrazoline compounds derived from acid hydrazide containing isoxazoline ring. *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Sciences*, 27(3), 435-447.

126- Ommenya, F. K., Nyawade, E. A., Andala, D. M., & Kinyua, J. (2020). Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Schiff Base, 4-Chloro-2-{(E)-[(4-Fluorophenyl) imino] methyl} phenol Metal (II) Complexes. *Journal of Chemistry*, 2020(1), 1745236.

127- Sathiyaraj, S., Sampath, K., Butcher, R. J., Pallepogu, R., & Jayabalakrishnan, C. (2013). Designing, structural elucidation, comparison of DNA binding, cleavage, radical scavenging activity and anticancer activity of copper (I) complex with 5-dimethyl-2-phenyl-4-[(pyridin-2-ylmethylene)-amino]-1, 2-dihydro-pyrazol-3-one Schiff base ligand. *European journal of medicinal chemistry*, 64, 81-89.

128- Nief, O. A., Salman, H. N., & Ahamed, L. S. (2017). Synthesis, characterization, biological activity studies of schiff bases and 1, 3-oxazipene derived from 1, 1-bis (4-aminophenyl)-4-phenyl cyclohexane. *Iraqi Journal of Science*, 1998-2011.

129- Al-Muhanaa, S. S., & Al-Khafagy, A. H. (2018). Preparation and Biological Activities of New Heterocyclic Azo Ligand and Some of Its Chelate Complexes. *Nano Biomed. Eng*, 10(1), 46-55.

130- Patil, S. A., Unki, S. N., Kulkarni, A. D., Naik, V. H., & Badami, P. S. (2011). Synthesis, characterization, in vitro antimicrobial and DNA cleavage studies of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with ONOO donor coumarin Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 985(2-3), 330-338.

131- Mijin, D., NEDELJKOVIC, B. B., Bozic, B., Kovrlija, I., Ladarevic, J., & Uscumlic, G. (2018). Synthesis, solvatochromism, and biological activity of novel azo dyes bearing 2-pyridone and benzimidazole moieties. *Turkish Journal of Chemistry*, 42(3), 896-907.

132- Mohammed, L. A., Mahdi, N. I., & Aldujaili, R. A. B. (2020). Preparation, characterization and the biological activity study of a new heterocyclic (Azo-Schiff base) ligand and their complexation with {Co, Ni, Cu, Zn (II)} ions. *Egyptian Journal of Chemistry*, 63(1), 289-300.

133- Shahzad, D., Saeed, A., Larik, F. A., Channar, P. A., Abbas, Q., Alajmi, M. F., ... & El-Seedi, H. R. (2019). Novel C-2 symmetric molecules as  $\alpha$ -glucosidase and  $\alpha$ -amylase inhibitors: design, synthesis, kinetic evaluation, molecular docking and pharmacokinetics. *Molecules*, 24(8), 1511.

## Abstract

The study included the preparation of two new organic ligands of the azo-Schiff base type, namely

$L_1 = N-(2-(((E)-3-((E)-(4-ethoxyphenyl)diazenyl)benzylidene)amino)ethyl)-1-(3-((E)-(4-ethoxyphenyl)diazenyl)phenyl)methanimine$

$L_2 = (1E)-N-(2-(((E)-3-((4-phenoxyphenyl)diazenyl)benzylidene)amino)ethyl)-1-(3-((Z)-(4-phenoxyphenyl)diazenyl)phenyl)methanimine$

The first ligand ( $L_1$ ) of the azo-Schiff base type was prepared in two steps, the first step included azotization the primary amine (4-Ethoxy aniline) and its reaction with benzaldehyde to prepare azo compound A.

The second step included condensation reaction of the compound (A) resulting from the first step with aliphatic amine (Ethylene di amine) with the addition of two drops of glacial acetic acid to form the new final azo-Schiff ligand.

The second ligand ( $L_2$ ) of the azo-Schiff base type was prepared in two steps, the first step included azotization of the primary amine (4-Phenoxy aniline) and its reaction with benzaldehyde to prepare azo compound B.

The second step included condensation of the compound resulting from the first step with aliphatic amine (Ethylene di amine) with the addition of two drops of glacial acetic acid to form the new final azo-Schiff ligand.

Then five complexes of each of the ligands  $L_1$  and  $L_2$  were prepared with the metal ions Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II). The molar ratio calculations showed that the (metal-ligand) ratio was (1:1) for all solid metal complexes.

The two newly prepared ligands were characterized by several measurements, including FT-IR, UV-Vis,  $^1H$ NMR, mass spectra, melting points, and elemental analysis (C.H.N.). All the prepared complexes were characterized by the above techniques, except for NMR and mass spectra. The magnetic susceptibility and molar conductivity of the complexes dissolved in absolute ethanol at room temperature and at a concentration of ( $10^{-3} \times 1$ ) were studied. The solubility of both prepared ligands and their complexes in some polar organic solvents (distilled water, ethanol, ether, dimethyl sulfoxide) was also tested.

Based on the above results, the geometric shapes of the complexes prepared in this study were proposed, and they were all octahedral. The final stage of the

research included studying the biological activity of the prepared azo-Schiff base ligands and their metal complexes for two types of bacteria, one of which is Gram positive, namely *Staphylococcus aureus* and the other is Gram negative, namely *Escherichia coli* at two concentrations (250 and 500 ppm, for each of the prepared ligands and their solid complexes under study. A distinct inhibitory activity was shown for ligands and some of their complexes, which reduce the growth of these two types of bacteria.





**University of Kerbala  
College of Education for Pure Sciences  
Department of Chemistry**

**Synthesis and characterization of poly dentate azo-  
schiff derived from aromatic amines and some of  
their chelate complexes with biological study of  
them**

**A Thesis**

**The Council of the College of Education for pure Sciences-  
University of Kerbala, It is part of the Requirements for obtaining  
aMaster's Degree in  
Chemistry**

**written by**

**Zaman Hatem Mohammed Hussein Al-Karaawi**

**B.Sc. of Chemistry- University of Kufa (2000)**

**Supervised by**

**Asst .Prof .Dr Shatha Abd Al- amir Jawad**

**2024 A.D**

**1446 A.H**

