



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة ديالى  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء

## تحضير وتشخيص وتقييم الفعالية البيولوجية لمعقدات ( $Zn^{+2}$ , $Cu^{+2}$ , $Cd^{+2}$ ) مع بعض الليكنيدات الحديثة باستخدام الطرق العملية والحاسوبية

رسالة مقدمة الى  
مجلس كلية العلوم- جامعة ديالى  
وهي جزء من متطلبات الحصول على شهادة  
الماجستير في الكيمياء

من قبل  
**تحسين رضا علي السعدي**  
بكالوريوس علوم في الكيمياء/ جامعة بغداد 2000

بإشراف

م.د. وسن باقر علي  
2017 ميلادي

أ.م.د. صلاح الدين جاسم  
1438هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بِإِذْنِ اللَّهِ الْعَالَمِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالْمُؤْمِنَاتُ أُولِي الْعِلْمِ

طَرِجَاتٍ وَاللَّهُ بِمَا تَعْمَلُونَ خَبِيرٌ

كَتَابِ اللَّهِ الْعَلِيِّ الْعَظِيمِ

( المجادلة من الآية / 11 )

## الاهداء

الى من ارسله الله رحمة للعالمين سيدي ونور قلبي  
محمد (صلى الله عليه واله وسلم) وال بيته الاخيار  
الى من كلله الله بالهيبة والوقار الى من اعمل اسمه بكل افتخار

الى روح والدي الغالي

الى ملاكبي في الحياة واجمل شيء في الوجود

امي الغالية

الى القلوب الرقيقة والنفوس البريئة الى رياهين حياتي

زوجتي واولادي

اخواني واخواتي

الى ارواح شهداء العراق الابرار

الى كل اللذين رددوا لي دعوات التوفيق والنجاح

الى كل من ساعدني

الى هؤلاء اقدم جهدي المتواضع

## شكر وتقدير

### بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله رب العالمين حمدا طيبا مباركا كما امر والصلاة والسلام على نبينا محمد سيد البشر وعلى اله الاطهار واصحابه الغرر . يطيب لي وانا انهى كتابة رسالتي ان اقدم جزيل شكري وتقديري لاسستاذي الفاضل الاستاذ المساعد الدكتور صلاح الدين جاسم والدكتورة وسن باقر علي لجهدهما المتواصل و توجيهاتهما العلمية السديدة في اعداد هذه الرسالة والاشراف المتواصل على سير العمل والاقتراحات الثمينه والبناءة والملاحظات الدقيقة والقيمة التي اضاءت الطريق امام رسالتي هذه حيث ذلت لي صعوبة البحث التي واجهتني والمعوقات التي اعترضتني فجزاهما الله خير الجزاء . كما اتقدم بالشكر الجزيل الى عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء وجميع الهيئة التدريسية لدعمهم المتواصل طيلة فترة الدراسة ، واقدم شكري وامتناني الى الدكتور فاضل لفتة لتقديمه التوجيهات العلمية واقدم شكري الى اهلي لدعمهم المعنوي المتواصل لانتمام الرسالة وزملائي الاعزاء والى جميع طلبة الدراسات العليا لمواقفهم الطيبة . ختاماً تحية امتنان واعتزاز الى كل من مد يد العون وغفل قلبي عن ذكر اسمه ارجو ان يتقبلو شكري وتقديري وارجو من الله ان يوفقني على رد جميلهم والحمد لله رب العالمين.

## إقرار المشرف

نشهد أن اعداد هذه الرسالة والموسومة (تخصير وتشخيص وتقييم  
الفعالية البيولوجية لمعقدات  $(Zn^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2})$  مع بعض  
الليكندات الحديثة باستخدام الطرق العملية والحاسوبية) قد جرى  
تحت إشرافنا في كلية العلوم / جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات  
نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

المشرف الثاني

التوقيع:  وسوس

الاسم: د. وسن باقر علي

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: 23/04/2016

المشرف الاول

التوقيع:  وسوس

الاسم: د. صلاح الدين جاسم حمادي

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: 23/04/2016

## توصية رئيس قسم علوم الكيمياء

إشارة الى التوصية المقدمة من المشرف اشرح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:  وسوس

رئيس القسم: د. وسن باقر علي

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: 24/04/2016

## اقرار المقوم العلمي

اهمداً اني راجعت الرسالة الموسومة (تحضير وتشخيص وتقدير  
الفعالية البيولوجية لمعدن  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ) مع بعض  
الليكنده الحديثه باستخدام الطرائق العملية والحاسوبية ) من  
الناحية العلمية، وبذلك اصيحت الرسالة مؤهلة للمناقشة فدر تعلق  
الأمر بسلامة المادة العلمية.

 : التوقيع

الاسم : أ.م.د. جليل رفيف عكال

التاريخ : ٢٠١٦ / ١٤ / ٥

## اقراء المقوم اللغوي

أشعد بان هذه الرسالة الموسومة (تحضير وتثقيص وتقييم الفعالية  
البايولوجية لمعدنات  $(Cd^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2})$  مع بعض  
الليكنيدات الحديثة باستخدام الطرائق العملية والحاسوبية) قد  
تمت مراجعتها من الناحية اللغوية والتعبيرية، وبذلك أصبح  
الرسالة مؤهلة للمناقشة فدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة  
التعبير.



التوقيع :

الاسم : م.د.عمار عبدالستار محمد

التاريخ : ٢٠١٦ / ١٨ / ١٨

## إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن رئيس وأعضاء لجنة المناقشة، أننا قد أطلعنا على رسالة طالب الماجستير (تحسين رضا علي)، والموسومة (تحضير وتشخيص وتقييم الفعالية البيولوجية لمعدّات  $(Zn^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2})$  مع بعض الليكندات الحديثة باستخدام الطرق العملية والحاسوبية) وناقشنا الطالب في مضمونها وفيما له علاقة بها ونرى أنها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء.

عضو لجنة المناقشة:

التوقيع: 

الاسم: د. فليح حسن علي

المرتبة العلمية: رئيس باحثين

التاريخ: 2017/3/12

رئيس لجنة المناقشة:

التوقيع: 

الاسم: د. تغريد محي الدين موسى

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: 2017/3/15

عضو لجنة المناقشة:

التوقيع: 

الاسم: د. وسن باقر علي

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: 2017/3/17

عضو لجنة المناقشة:

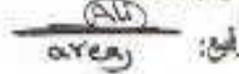
التوقيع: 

الاسم: د. صلاح الدين جاسم حمادي

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: 2017/3/16

عضو لجنة المناقشة:

التوقيع: 

الاسم: د. درويش علي جار الله

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: 2017/3/19

## مصادقة عمادة كلية العلوم / جامعة ديالى على قرار لجنة المناقشة

التوقيع: 

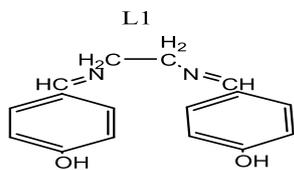
الاسم: د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

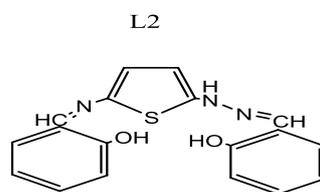
التاريخ: 2017/3/20

## الخلاصة

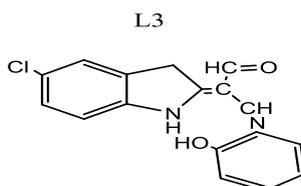
في هذا البحث تم تحضير ثلاثة ليكندات وهي كالآتي:



4,4'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol



2-((E)-(2-(5-(((Z)-2-hydroxybenzylidene)amino)thiophen-2-yl)hydrazono)methyl)phenol



(Z)-2-((E)-5-chloroindolin-2-ylidene)-3-((2-hydroxyphenyl)imino)propanal

وكذلك المركب W يحضر من تفاعل 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol مع مجموعة hydrazine  $N_2H_4$  ، وهذا المركب استخدم كمركب وسطي لتحضير الليكند  $L_2$  .

وقد تم تحضير المعقدات  $C_9-C_1$  باستخدام الاملاح الفلزية  $ZnCl_2$  و  $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$  و  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  ، وان كل ليكند من الليكندات  $L_3, L_2, L_1$  تم استخدامه لتحضير ثلاثة معقدات مع الفلزات الثلاثة وهي  $Zn^{+2}$  ،  $Cd^{+2}$  ،  $Cu^{+2}$  .

وقد تم استخدام الطرق الحاسوبية في كيمياء الكم لدراسة الكثير من المعلومات المهمة للمعقدات المحضرة مثل HOMO ، LUMO ،  $E_{GAP}$  ، الشكل الهندسي للمعقد، اذ تم استخدام طريقة HF-B3LYP/3-21G في حسابات المعقدات  $C_2, C_5$  وطريقة HF-B3LYP/6-31G في حسابات المعقدات  $C_1, C_4, C_7$  والطريقة DFT-B3LYP/3-21G في حسابات المعقد  $C_8$ ، وتم استخدام برنامج ChemBio3D Ultra 13.0 والحاسبة الشخصية لاتمام هذه الحسابات.

وتم تشخيص المركبات المحضرة في هذا البحث (ليكندات ومعقدات) عن طريق مطيافية FTIR ،  $^1H$ NMR ، UV-visible ، AAs ، تحليل نسبة الكلور ، التوصيلية المولارية ، درجة الانصهار ، تقنية TLC (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة).

كما تم اختبار الفعالية البايولوجية للمعقدات عن طريق فعاليتها لتنشيط نوعين من البكتريا وهي *Escherichia coli* (-) ، *Staphylococcus aureu* (+) ، وباستخدام ثلاثة تراكيز لكل معقد وباستخدام DMSO كمذيب ، وكانت فعالية التنشيط متفاوتة تجاه هذين النوعين من البكتريا.

## قائمة المواضيع List of subjects

Chapter One :Introduction		الفصل الاول: المقدمة
الصفحة	الموضوع	التسلسل
1	قواعد شف	1.1
1	الطرق الرئيسية في تحضير معقدات شف	2.1
1	الطريقة الاولى لتحضير معقدات قواعد شف	1.2.1
2	الطريقة الثانية لتحضير معقدات قواعد شف	2.2.1
3	تطبيقات معقدات قواعد شف	3.1
3	تطبيقاتها كعوامل مساعدة	1.3.1
3	اكسدة الاولفينات	1.1.3.1
4	تفاعلات التكوين العضوية	2.1.3.1
5	تفاعل بلمرة الأثيلين	3.1.3.1
5	تفاعلات اكسدة الامينات ومشتقات الامينات	4.1.3.1
6	تفاعل اضافة مجموعة هيدروكسيل للفينول	5.1.3.1
7	تفاعل nitroaldol او Henry reaction	6.1.3.1
8	Optical application	التطبيقات البصرية 2.3.1
8	Biochmist application	التطبيقات في مجال الكيمياء الحيوية 3.3.1
9	Anti-Cancer	مضادات سرطانية 1.3.3.1
10	Antimicrobial application	تطبيقاتها كمضادات ميكروبية 2.3.3.1
12	Anticorrosion applications	تطبيقاتها ضد التآكل 4.3.1
13	Quantitative and qualitative analysis	التحليل الكمي والنوعي 5.3.1
15		استقرارية المعقدات التناسقية 4.1
20		استخدام الطرق النظرية في دراسة المعقدات التناسقية 5.1
23	Previous studies	الدراسات السابقة 6.1
25	The goal of the research	الهدف من البحث 7.1
Chapter two :Experimental part		الفصل الثاني : الجزء العملي
26	Chemicals	المواد الكيميائية 1.2
27	Instrument used	الاجهزة المستخدمة 2.2
29	Preparation methods	طرائق التحضير 3.2
29	Preparation of ligand L <sub>1</sub>	تحضير الليكند L <sub>1</sub> 1.3.2
29	Preparation of ligand L <sub>2</sub>	تحضير الليكند L <sub>2</sub> 2.3.2

31	Preparation of ligand L <sub>3</sub>	تحضير الليكند L <sub>3</sub>	3.3.2
33	Preparation of complex C <sub>1</sub>	تحضير المعقد C <sub>1</sub>	4.3.2
33	Preparation of complex C <sub>2</sub>	تحضير المعقد C <sub>2</sub>	5.3.2
34	Preparation of complex C <sub>3</sub>	تحضير المعقد C <sub>3</sub>	6.3.2
35	Preparation of complex C <sub>4</sub>	تحضير المعقد C <sub>4</sub>	7.3.2
36	Preparation of complex C <sub>5</sub>	تحضير المعقد C <sub>5</sub>	8.3.2
37	Preparation of complex C <sub>6</sub>	تحضير المعقد C <sub>6</sub>	9.3.2
37	Preparation of complex C <sub>7</sub>	تحضير المعقد C <sub>7</sub>	10.3.2
38	Preparation of complex C <sub>8</sub>	تحضير المعقد C <sub>8</sub>	11.3.2
39	Preparation of complex C <sub>9</sub>	تحضير المعقد C <sub>9</sub>	12.3.2
39	Chlorine analysis	تحليل نسبة الكلور في المعقد	4.2
40	Biological activity	الفعالية البايولوجية	5.2
<b>Chapter three result and discussion      الفصل الثالث/ النتائج والمناقشة</b>			
41	Physical properties	الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة	1.3
42	FTIR Spectroscopy	مطيافية الأشعة تحت الحمراء	2.3
42	FTIR Spectrum of L <sub>1</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند الأول	1.2.3
42	FTIR Spectrum of W	طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب W	2.2.3
42	FTIR Spectrum of L <sub>2</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند الثاني	3.2.3
43	FTIR Spectrum of L <sub>3</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند الثالث	4.2.3
46	FTIR Spectrum of C <sub>1</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الأول	5.2.3
46	FTIR Spectrum of C <sub>2</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الثاني	6.2.3
46	FTIR Spectrum of C <sub>3</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الثالث	7.2.3
49	FTIR Spectrum of C <sub>4</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الرابع	8.2.3
50	FTIR Spectrum of C <sub>5</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الخامس	9.2.3
50	FTIR Spectrum of C <sub>6</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد السادس	10.2.3
53	FTIR Spectrum of C <sub>7</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد السابع	11.2.3
53	FTIR Spectrum of C <sub>8</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الثامن	12.2.3
53	FTIR Spectrum of C <sub>9</sub>	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد التاسع	13.2.3

55	<sup>1</sup> H-NMR Spectroscopy	مطيافية الرنين النووي المغناطيسي	3.3
56	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of L <sub>1</sub>	طيف الرنين النووي لليكند الاول	1.3.3
56	<sup>1</sup> H-NMR Spectra of C <sub>1</sub>	طيف الرنين النووي للمعد الاول	2.3.3
56	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of C <sub>2</sub>	طيف الرنين النووي للمعد الثاني	3.3.3
59	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of L <sub>2</sub>	طيف الرنين النووي لليكند الثاني	4.3.3
59	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of C <sub>4</sub>	طيف الرنين النووي للمعد الرابع	5.3.3
59	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of C <sub>5</sub>	طيف الرنين النووي للمعد الخامس	6.3.3
62	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of L <sub>3</sub>	طيف الرنين النووي لليكند الثالث	7.3.3
63	<sup>1</sup> H-NMR Spectrum of C <sub>7</sub>	طيف الرنين النووي للمعد السابع	8.3.3
63	<sup>1</sup> H-NMR Spectra of C <sub>8</sub>	طيف الرنين النووي للمعد الثامن	9.3.3
66	Electronic spectra	الاطياف الاليكترونية	4.3
66	Electronic Spectrum of L <sub>1</sub>	الاطياف الاليكترونية لليكند الاول	1.4.3
67	Electronic Spectrum of C <sub>1</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد الاول	2.4.3
67	Electronic Spectrum of C <sub>2</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد الثاني	3.4.3
68	Electronic Spectrum of C <sub>3</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد الثالث	4.4.3
69	Electronic Spectrum of L <sub>2</sub>	الاطياف الاليكترونية لليكند الثاني	5.4.3
70	Electronic spectra of C <sub>4</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد الرابع	6.4.3
70	Electronic spectra of C <sub>5</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد الخامس	7.4.3
71	Electronic Spectrum of C <sub>6</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد السادس	8.4.3
72	Electronic Spectrum of L <sub>3</sub>	الاطياف الاليكترونية لليكند الثالث	9.4.3
73	Electronic Spectrum of C <sub>7</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد السابع	10.4.3
74	Electronic Spectrum of C <sub>8</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد الثامن	11.4.3
74	Electronic Spectrum of C <sub>9</sub>	الاطياف الاليكترونية للمعد التاسع	12.4.3
76	Chlorine analysis of complexes	تحليل نسبة الكلور في المعقدات	5.3
76	Atomic absorption spectroscopy	مطيافية الامتصاص الذري	6.3

76	Theoretical study	الدراسة النظرية	7.3
79	Computational study of C <sub>1</sub>	الدراسة الحاسوبية للمعقد الاول	1.7.3
82	Computational study of C <sub>2</sub>	الدراسة الحاسوبية للمعقد الثاني	2.7.3
85	Computational study of C <sub>4</sub>	الدراسة الحاسوبية للمعقد الرابع	3.7.3
87	Computational study of C <sub>5</sub>	الدراسة الحاسوبية للمعقد الخامس	4.7.3
90	Computational study of C <sub>7</sub>	الدراسة الحاسوبية للمعقد السابع	5.7.3
92	Computational study of C <sub>8</sub>	الدراسة الحاسوبية للمعقد الثامن	6.7.3
101	Biological activity	الفعالية البيولوجية	8.3
101	Conclusion	الاستنتاجات	9.3
101	Suggestions for future study	الدراسات المستقبلية	10.3

### قائمة الأشكال List of figures

Chapter One: introduction		الفصل الاول: المقدمة
ص	الموضوع	الرقم
3	يوضح الصيغة التركيبية للمعقد المستخدم في تفاعل اكسدة الستايرين والسايكلو هكسين	1-1
4	معقد البلاديوم مع ليكنند (N,N-bis(benzyl)-o-phenelynediamine)	2-1
5	بعض المعقدات المستخدمة في بلمرة الاثلين	3-1
6	الصيغة العامة لمعقدات فلزات الاتربة النادرة (اللانثينيدات) Ln التي تستخدم في تفاعل اكسدة الامينات	4-1
6	الصيغة التركيبية لمعقدات Cu <sup>+2</sup> ، Mn <sup>+2</sup> ، Co <sup>+2</sup> ، Fe <sup>+3</sup> التي تستخدم في تفاعلات اكسدة الفينول.	5-1
8	الصيغة التركيبية للمعقدات لبعض المعقدات الفعالة بصريا	6-1
10	الصيغة التركيبية العامة لمعقدات النحاس الثنائي التي تمتلك خاصية لمعالجة بعض الاورام في الكبد	7-1
12	الشكل التركيبي لمعقدات Azo schiff base مع فلز الروثينوم الثلاثي Ru <sup>+3</sup>	8-1
13	الشكل التركيبي لبعض معقدات Zn <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> المثبطة للتاكل	9-1
14	الصيغة التركيبية لبعض الليكنندات المستخدمة لاستخلاص Cd, Cu, Zn	10-1

15	الصيغة التركيبية لمعقدات الحديد الثنائي ( $Fe^{+2}$ ) مع نوعين من الليكاندات قواعد شف والتي تحتوي على مجموعة .sulfanilamide	11-1	
19	تأثير حجم الحلقة الكلتيية في الليكاند الكلتيي على استقرارية المعقد	12-1	
20	انواع مختلفة من الليكاندات الحلقية	13-1	
21	استخدام طريقة DFT لحساب الشكل الفراغي لمعقد البلاديوم الثنائي Pd(II)	14-1	
24	الشكل التركيبي لآحد مشتقات الليكاند $L_1$	15-1	
24	الشكل التركيبي لآحد مشتقات الليكاند $L_3$	16-1	
<b>Chapter three result and discussion الفصل الثالث/ النتائج والمناقشة</b>			
44	FTIR spectrum of ligand $L_1$	طيف FTIR لليكاند $L_1$	1-3
44	FTIR spectrum of W	طيف FTIR للمركب W	2-3
45	FTIR spectrum of ligand $L_2$	طيف FTIR لليكاند $L_2$	3-3
45	FTIR spectrum of ligand $L_3$	طيف FTIR لليكاند $L_3$	4-3
48	FTIR spectrum of complex $C_1$	طيف FTIR للمعقد $C_1$	5-3
48	FTIR spectrum of complex $C_2$	طيف FTIR للمعقد $C_2$	6-3
49	FTIR spectrum of complex $C_3$	طيف FTIR للمعقد $C_3$	7-3
51	FTIR spectrum of complex $C_4$	طيف FTIR للمعقد $C_4$	8-3
52	FTIR spectrum of complex $C_5$	طيف FTIR للمعقد $C_5$	9-3
52	FTIR spectrum of complex $C_6$	طيف FTIR للمعقد $C_6$	10-3
54	FTIR spectrum of complex $C_7$	طيف FTIR للمعقد $C_7$	11-3
55	FTIR spectrum of complex $C_8$	طيف FTIR للمعقد $C_8$	12-3
55	FTIR spectrum of complex $C_9$	طيف FTIR للمعقد $C_9$	13-3
57	$^1H$ NMR spectrum of ligand $L_1$	طيف $^1H$ NMR لليكاند $L_1$	14-3
58	$^1H$ NMR spectrum of ligand $C_1$	طيف $^1H$ NMR للمعقد $C_1$	15-3
58	$^1H$ NMR spectrum of ligand $C_2$	طيف $^1H$ NMR للمعقد $C_2$	16-3
61	$^1H$ NMR spectrum of ligand $L_2$	طيف $^1H$ NMR لليكاند $L_2$	17-3
61	$^1H$ NMR spectrum of ligand $C_4$	طيف $^1H$ NMR للمعقد $C_4$	18-3

62	<sup>1</sup> HNMR spectrum of ligand C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> للمعقد طيف <sup>1</sup> HNMR	19-3
64	<sup>1</sup> HNMR spectrum of ligand L <sub>3</sub>	L <sub>3</sub> للليكند طيف <sup>1</sup> HNMR	20-3
65	<sup>1</sup> HNMR spectrum of ligand C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> للمعقد طيف <sup>1</sup> HNMR	21-3
65	<sup>1</sup> HNMR spectrum of ligand C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> للمعقد طيف <sup>1</sup> HNMR	22-3
66	UV-Vis spectrum of ligand L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> للليكند طيف UV-Vis	23-3
67	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub> للمعقد طيف UV-Vis	24-3
68	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> للمعقد طيف UV-Vis	25-3
68	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> للمعقد طيف UV-Vis	26-3
69	UV-Vis spectrum of ligand L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub> للليكند طيف UV-Vis	27-3
70	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> للمعقد طيف UV-Vis	28-3
71	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> للمعقد طيف UV-Vis	29-3
71	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> للمعقد طيف UV-Vis	30-3
73	UV-Vis spectrum of ligand L <sub>1</sub>	L <sub>3</sub> للليكند طيف UV-Vis	31-3
73	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>7</sub>	C <sub>7</sub> للمعقد طيف UV-Vis	32-3
74	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> للمعقد طيف UV-Vis	33-3
75	UV-Vis spectrum of ligand C <sub>9</sub>	C <sub>9</sub> للمعقد طيف UV-Vis	34-3
80	HF-B3LYP/6-31G حسب طريقة L <sub>1</sub> الشكل الهندسي للليكند		35-3
80	HF-B3LYP/6-31G حسب طريقة C <sub>1</sub> الشكل الهندسي للمعقد		36-3
83	HF-B3LYP/3-21G حسب طريقة C <sub>2</sub> الشكل الهندسي للمعقد		37-3
85	HF-B3LYP/6-31G حسب طريقة L <sub>2</sub> الشكل الهندسي للليكند		38-3
85	HF-B3LYP/6-31G حسب طريقة C <sub>4</sub> الشكل الهندسي للمعقد		39-3
88	HF-B3LYP/3-21G حسب طريقة C <sub>5</sub> الشكل الهندسي للمعقد		40-3
91	HF-B3LYP/6-31G حسب طريقة L <sub>3</sub> الشكل الهندسي للليكند		41-3
91	HF-B3LYP/6-31G حسب طريقة C <sub>7</sub> الشكل الهندسي للمعقد		42-3
92	DFT-B3LYP/3-21G حسب طريقة C <sub>8</sub> الشكل الهندسي للمعقد		43-3

96	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>2</sub> ,C <sub>1</sub> لبكتريا <i>Staph. Aureus</i> (+)	44-3
96	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>4</sub> ,C <sub>3</sub> لبكتريا <i>Staph. Aureus</i> (+)	45-3
97	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>6</sub> ,C <sub>5</sub> لبكتريا <i>Staph. Aureus</i> (+)	46-3
97	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>8</sub> ,C <sub>7</sub> لبكتريا <i>Staph. Aureus</i> (+)	47-3
98	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>9</sub> لبكتريا <i>Staph. Aureus</i> (+)	48-3
98	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>2</sub> ,C <sub>1</sub> لبكتريا <i>E- coli</i> (-)	49-3
99	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>4</sub> ,C <sub>3</sub> لبكتريا <i>E- coli</i> (-)	50-3
99	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>6</sub> ,C <sub>5</sub> لبكتريا <i>E- coli</i> (-)	51-3
100	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>8</sub> ,C <sub>7</sub> لبكتريا <i>E- coli</i> (-)	52-3
100	منطقة التثبيت للمعدن C <sub>9</sub> لبكتريا <i>E- coli</i> (-)	53-3

### قائمة الجداول List of tables

Chapter One :Introduction		الفصل الاول :المقدمة
ص	عنوان الجدول	الرقم
17	يوضح تاثير نسبة charge/size في الليكند على استقرارية المعقدات	1-1
Chapter two :Experimental part		الفصل الثاني :الجزء العملي
26	المواد الكيميائية المستخدمة في البحث	2-1
Chapter three Results and Discussion		الفصل الثالث:النتائج والمناقشة
41	بعض الصفات الفيزيائية والصيغة الجزيئية للمركبات التي تم تحضيرها	1-3
43	القيم الرئيسية في طيف FTIR للمركبات W,L <sub>1</sub> ,L <sub>2</sub> ,L <sub>3</sub>	2-3
47	القيم المهمة في طيف FTIR لليكند L <sub>1</sub> ومعقداته	3-3
51	القيم المهمة في طيف FTIR لليكند L <sub>2</sub> ومعقداته	4-3
54	القيم المهمة في طيف FTIR لليكند L <sub>3</sub> ومعقداته	5-3
57	القيم المهمة في طيف <sup>1</sup> HNMR لليكند L <sub>1</sub> والمعقدات C <sub>1</sub> ,C <sub>2</sub>	6-3
60	القيم المهمة في طيف <sup>1</sup> HNMR لليكند L <sub>2</sub> والمعقدات C <sub>4</sub> ,C <sub>5</sub>	7-3

64	القيم المهمة في طيف $^1\text{HNMR}$ للبيكند $L_3$ والمعقدات $C_7, C_8$	8-3
69	الانتقالات الاليكترونية في البيكند $L_1$ ومعقداته	9-3
72	الانتقالات الاليكترونية في البيكند $L_2$ ومعقداته	10-3
75	الانتقالات الاليكترونية في البيكند $L_3$ ومعقداته	11-3
77	نتائج تحليل نسبة الكلور والامتصاص الذري في المعقدات $C_1-C_9$	12-3
81	احتمالات التناسق في المعقد $C_1$ وقيم $E_{\text{gap}}$ بطريقة HF-B3LYP/6-31G بوحدة ev.	13-3
82	اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة في المعقد $C_1$	14-3
83	احتمالات التناسق في المعقد $C_2$ وقيم $E_{\text{gap}}$ بطريقة HF-B3LYP/3-21G بوحدة ev.	15-3
84	اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد $C_2$	16-3
86	احتمالات التناسق في المعقد $C_4$ وقيم $E_{\text{gap}}$ بطريقة HF-B3LYP/6-31G بوحدة ev	17-3
87	اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد $C_4$	18-3
88	احتمالات التناسق في المعقد $C_5$ وقيم $E_{\text{gap}}$ بطريقة HF-B3LYP/3-21G بوحدة ev	19-3
89	اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد $C_5$	20-3
91	احتمالات التناسق في المعقد $C_7$ وقيم $E_{\text{gap}}$ بطريقة HF-B3LYP/6-31G بوحدة ev	21-3
92	اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد $C_7$	22-3
93	احتمالات التناسق في المعقد $C_8$ وقيم $E_{\text{gap}}$ بطريقة DFT-B3LYP/3-21G بوحدة ev	23-3
94	اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد $C_8$	24-3
95	الفعالية التثبيطية للمعقدات ( $C_1-C_9$ ) تجاه نوعين من البكتريا الموجبة والسالبة و قياس قطر التثبيط بوحدة ملي متر mm.	25-3

### قائمة المخططات List of Schemes

Chapter one (Introduction)		الفصل الاول (المقدمة)
الصفحة	عنوان المخطط	التسلسل
7	ميكانيكية دور معقد النحاس كعامل مساعد في تفاعل هنري	1-1
23	السلوك النسبي لمعقدات M-HBAP على سطح لوح الفولاذ	2-1

## List of Abbreviations قائمة المختصرات

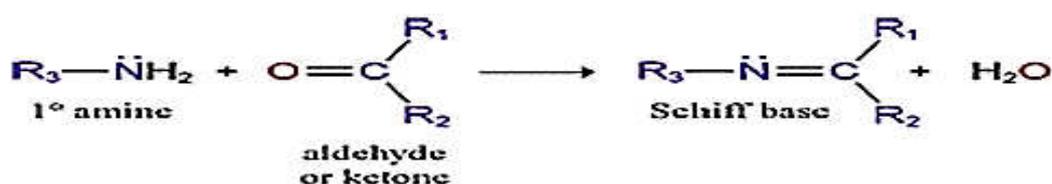
الكلمة	المختصر	ت
Thermogravimetric analysis	TGA	1
Metal to ligand charge transpher	MLCT	2
Ligand to metal charge transpher	LMCT	3
Half maximal inhibitory concentration	IC <sub>50</sub>	4
Minimum inhibitory concentration	MIC	5
Density functional theory	DFT	6
Hartree Fock	HF	7
Highest occupied molecular orbital	HOMO	8
Lowest unoccupied molecular orbital	LUMO	9
Energy gap	E <sub>GAP</sub>	10
Dimethyl sulphoxide	DMSO	11
Thin Layer Chromatography	TLC	12
4,4'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene)) bis (me thanyl ylidede) ) diphenol	L <sub>1</sub>	13
5-amino-2-hydrazino-1,3,4-thiadiazol	W	14
2((E)-(2-(5-(((E)-2-hydroxybenzylidene) amino)- 1,3,4-th iadiazol-2-yl) hy drazono) methyl) phenol	L <sub>2</sub>	15
(E)-2-((E)-5-chloro-3,3-dimethylindollin-2- ylidene)-3-((2 -hydroxypheny l) imino)propanal	L <sub>3</sub>	16
Dimethylformamide	DMF	17
[Zn(L <sub>1</sub> )Cl <sub>2</sub> ] Complex	C <sub>1</sub>	18
[Cd(L <sub>1</sub> )Cl <sub>2</sub> ] Complex	C <sub>2</sub>	19
[Cu(L <sub>1</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ]Complex	C <sub>3</sub>	20
[Zn(L <sub>2</sub> )] Complex	C <sub>4</sub>	21
[Cd(L <sub>2</sub> )] Complex	C <sub>5</sub>	22
[Cu(L <sub>2</sub> )] Complex	C <sub>6</sub>	23
[Zn(L <sub>3</sub> )Cl] Complex	C <sub>7</sub>	24
K[Cd(L <sub>3</sub> )Cl] Complex	C <sub>8</sub>	25
K <sub>2</sub> [Cu(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl] Complex	C <sub>9</sub>	26
Intra ligand charge transfer	ILCT	27
Tetrahedral	T.h	28
Octahedral	O.h	29
Electron volt	ev	30
مختصر يمثل الحالة المشوهة في احتمالات التناسق بين M و L	X	31

الاول الثاني

الثالث الرابع

## 1.1- قواعد شف Schiff bases

تحضر قواعد شف من تفاعل مجموعة الامين الاولي R-NH<sub>2</sub> مع مجموعة الكربونيل في الالديهيد او الكيتون. ومن الناحية التركيبية فان تفاعل تحضير قواعد شف يتمثل باستبدال مجموعة الكربونيل في الالديهيد او الكيتون بمجموعة ازوميثين C=N > وذلك ضمن ظروف معينة. وقد سميت هذه المركبات بقواعد شف نسبة الى من قام بتحضيرها العالم Hugo Schiff عام 1846 [1a,1b] كما في المعادلة التالية:



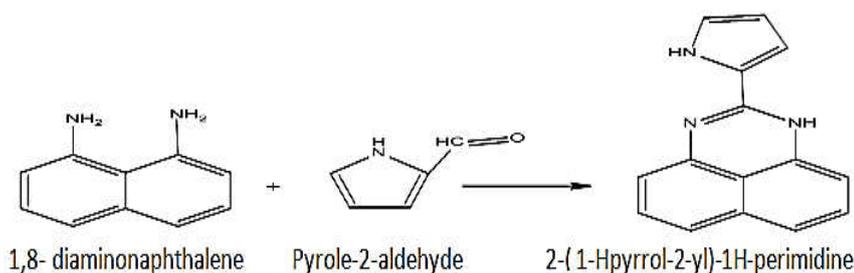
(1-1) المعادلة العامة لتحضير قواعد شف

لقد حظيت مركبات قواعد شف باهتمام كبير في مجالات البحوث العلمية وفي جميع الاختصاصات كالاختصاصات الطبية والصناعية والكيميائية وغيرها. و السبب في ذلك يعود لسهولة تحضيرها من حيث الطريقة والكلفة وكذلك انتقائيتها العالية [2] اذ توجد الكثير من التطبيقات العملية لقواعد شف في مجال الكيمياء الحياتية الطبية والصيدلانية ولا يقتصر دور قواعد شف لأهميتها كمركبات عضوية بل تزداد اهميتها عندما تستخدم كليكندات مع الفلزات الانتقالية. اذ تتميز قواعد شف بقابليتها في تكوين معقدات مستقرة مع الكثير من الفلزات الانتقالية وفي حالات تاكسد مختلفة وذلك من خلال سهولة منحها للمزدوج الاليكتروني الموجود على ذرة النيتروجين في مجموعة الازوميثين الى الفلز المركزي وقد ساهم ذلك في تطور الكيمياء التناسقية coordination chemistry وكذلك الكيمياء اللاعضوية الحياتية bioinorganic chemistry [3]. وسوف نركز على دور قواعد شف كليكندات ضمن معقدات مع العناصر الانتقالية.

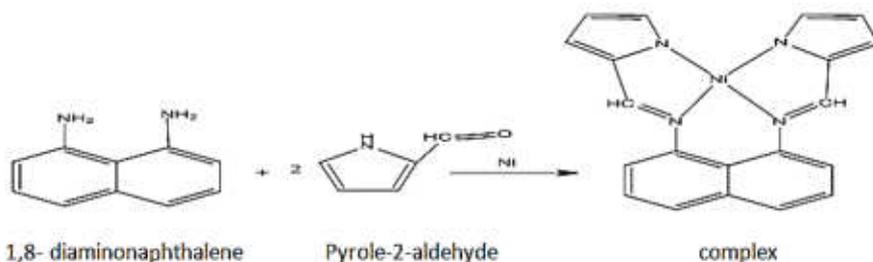
## 2.1- الطرق الرئيسية في تحضير معقدات شف

1.2.1- الطريقة الاولى: هي التحضير المسبق لليكند وبشكل منفصل عن الفلز بعد ذلك يتم التفاعل مع الفلز لتكوين المعقد (وهي الطريقة التي تم اتباعها في تحضير المعقدات لهذا البحث).

2.2.1- الطريقة الثانية: وفيها يتم تحضير الليكند و تفاعله مع الفلز في خطوة واحدة، اي ان تفاعل تكوين المعقد complexation reaction وتفاعل تكاثف الليكندات condensation reaction يحصلان في تفاعل واحد وغير منفصل. وفي الحقيقة هنالك بعض الليكندات لا تتكون (تتكاثف) الا بوجود الفلز المناسب ويسمى هذا النوع من التفاعلات بتفاعلات القالب template reactions [5,4]. وكانت بدايات هذه الطريقة في عام 1960م وقد استخدمت لتكوين ليكندات حلقيّة macrocyclic ligands تحتوي على قواعد شف. فقد طورت هذه الطريقة من قبل كل من Curtis, Busch and Gager اذ لم تقتصر على ليكندات حلقيّة غير مشبعة تحتوي على اواصر مزدوجة بين الكربون والنيتروجين فحسب وانما تم الحصول على ليكندات متعددة المخالب غير مشبعة ومفتوحة السلسلة والتي لا يمكن ان تتكون بغياب الفلز المركزي [6]. وهنالك نوع خاص من هذه التفاعلات التي ذكرت يحدث فيها التناسق مع الفلز قبل ان يكون تكاثف بين الليكندات وهو ما يسمى بالتأثير الحركي او الثرموداينميكي للقالب kinetic Thermodynamic or template effect. وفي هذه الحالة يكون للفلز المركزي دوران احدهما يكون هو القالب الموجه لسير التفاعل والاخر المتحكم بالنتائج المتكون من المعقد ولتوضيح هذا النوع من التفاعلات ناخذ تفاعل 1,8-diaminonaphthalene مع pyrole-2-aldehyde ، كما في المعادلة (2-1) والمعادلة (3-1) .



(2-1) تفاعل شف بغياب الايون الفلزي



(3-1) تفاعل شف بوجود الايون الفلزي template reactions

نلاحظ ان الناتج المتكون في المعادلة (1-2) يختلف عن ناتج المعادلة (1-3) بسبب وجود النيكل الذي يقوم بدور توجيه مسار التفاعل [4] .

### 3.1- تطبيقات معقدات قواعد شف

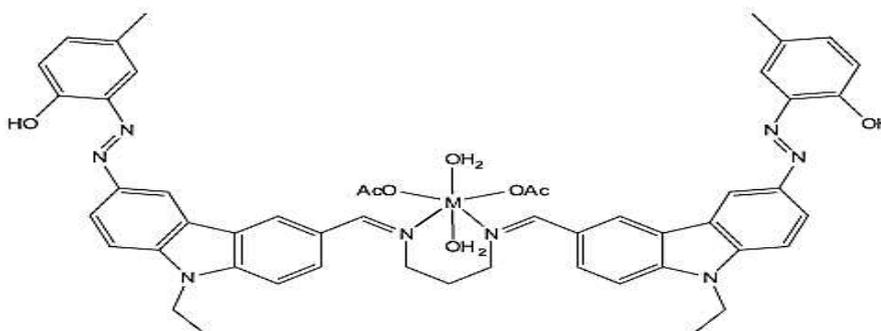
ان لقواعد شف تطبيقات واسعة وفي مجالات مختلفة وكذلك فان لمعقدات قواعد شف الاهمية نفسها، وفي ادناه اهم تطبيقات معقدات قواعد شف.

#### 1.3.1- تطبيقاتها كعوامل مساعدة Catalytical applications

من التطبيقات المهمة لمعقدات قواعد شف هو استخدامها كعوامل مساعدة وبشكل واسع في كثير من التفاعلات الكيميائية كتفاعلات الاكسدة والاختزال والتحلل المائي وكثير من تفاعلات الانظمة البيولوجية وفي تفاعلات تحضير البوليمرات وكذلك تفاعلات تحضير الصبغات [7]. وتكمن اهميتها في كونها عوامل مساعدة جيدة وذلك لكونها ثابتة حراريا اذ يمكن ان تستخدم كعوامل مساعدة في التفاعلات التي تكون درجة حرارتها اكثر من 100 °C مع وجود الرطوبة . وكذلك تستخدم كعوامل مساعدة في التفاعلات المتجانسة وغير المتجانسة، كما وتعتبر معقداتها التي تحتوي على حلقات الاروماتية اكثر اهمية من الاليفاتية كونها اكثر استقرارا [8,9]، وهنا بعض الامثلة حول هذا الموضوع :

#### 1.1.3.1- اكسدة الالفينات Olphenes oxidation

وكمثال لذلك معقدات Cu(II) , Co(II) , Ni(II) مع ليكند يحتوي على مجموعة الازوميثين قاعدة شف ومجموعة الازو N=N وكما هو موضح في الشكل (1-1).

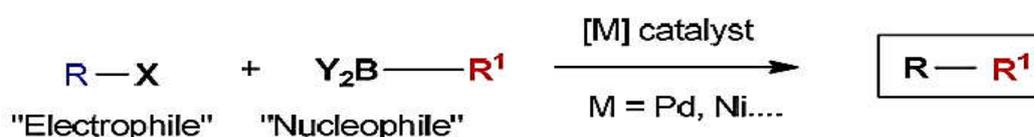


الشكل (1-1) الصيغة التركيبية للمعقد المستخدم في تفاعل اكسدة الستايرين والسايكلو هكسين

إذ تستخدم كعامل مساعد في تفاعل اكسدة الستايرين والسايكلوهكسين وهو أحد تفاعلات اكسدة الالكينات، و بعد دراسة تأثير المعقدات الثلاثة للنحاس والكوبلت والنيكل على تفاعلي الاكسدة لكل من الستايرين والسايكلوهكسين وجد ان تأثير العامل المساعد على كمية الناتج يكون اكبر مقابل ذلك تقل كمية النواتج الثانوية. ونلاحظ أيضا التفاوت في كفاءة العامل المساعد باختلاف الفلز المركزي حيث تعتمد فعالية العامل المساعد على نوع الليكند والفلز المركزي. فمعقد النحاس اكثر كفاءة فالكوبلت فالنيكل والسبب ان المعقد المتكون مع فلز النحاس اكثر ثباتا من الكوبلت ثم يليه معقد النيكل وتبين ذلك من خلال تحليل TGA للمعقدات الثلاثة [10].

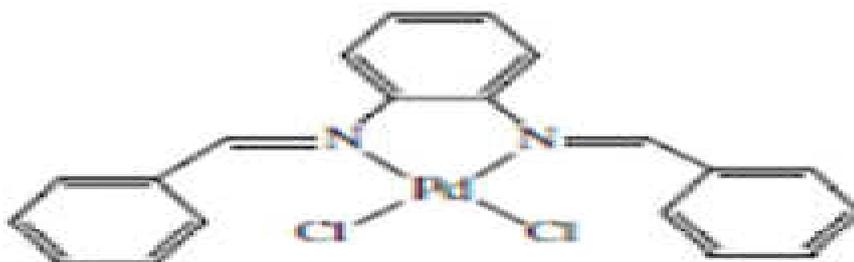
### 2.1.3.1- تفاعلات التكوين العضوية

من هذه التفاعلات المهمة هو تفاعل Suzuki-Miyaura reaction ويعد هذا التفاعل من التفاعلات المهمة في مجال الكيمياء العضوية لسهولة طريقة العمل وكذلك اهميته في تكوين روابط C-C جديدة، لذلك يسمى هذا التفاعل Suzuki-Miyaura coupling reaction. ولهذا التفاعل اهمية كبيرة في تخليق المركبات العضوية ذات الاهمية الكبيرة في المجال الصناعي وذات الكلفة العالية في التحضير. ويمكن توضيح التفاعل من خلال المعادلة (4-1).



#### (4-1) المعادلة العامة لتفاعل Suzuki-Miyaura reaction

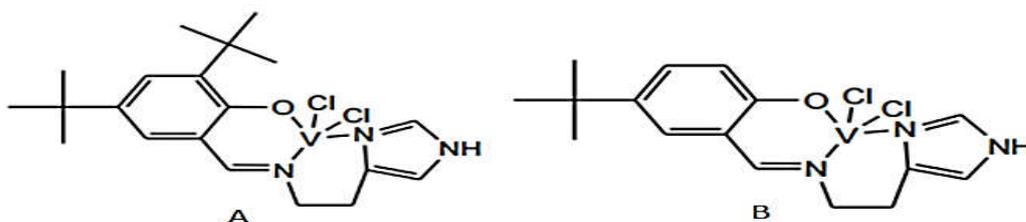
ومن معقدات شف المستخدمة في هذا التفاعل معقد البلاديوم كما في الشكل (2-1) [11]:



الشكل (2-1) معقد البلاديوم مع ليكند (N,N-bis(benzyl)-o-phenylenediamine)

### 3.1.3.1- تفاعل بلمرة الاثيلين

يرجع استخدام المعقدات الفلزية في تفاعل بلمرة الاثيلين الى عام 1950 م من قبل Phillips [12]، والعالم Ziegler- Natta [13] بشكل منفصل، وقد ادى هذا الاكتشاف الى تطور كبير في صناعة البولي اولفينات في الانظمة الغير متجانسة heterogeneous بعدما كانت البلمرة تحدث بميكانيكية الجذور الحرة والتي تحتاج الى ظروف قاسية من حرارة وضغط عالين، لذا اسهم هذا الاكتشاف في زيادة وتطور البوليمرات الالفينية ذات الاهمية الكبيرة [12,13]. وفي السنوات الاخيرة حظيت المعقدات الفلزية التي تحتوي على ليكنيدات قواعد شف كعوامل مساعدة في الانظمة المتجانسة homogeneous باهتمام كبير في مجال تفاعل بلمرة الالفينات [14] لما له من مميزات كبيرة على تفاعل البلمرة الغير متجانسة Ziegler- Natta من حيث السرعة الكبيرة و النواتج الثانوية القليلة مما يساعد في الحصول على سلسلة خطية للبوليمر، ومن الامثلة على معقدات شف المستخدمة في هذا التفاعل هي المعقدات في الشكل (3-1)[15].



A: 2,4-di-tert-butyl-6-{[2-(1H-imidazol-4-yl)-ethylimino]-methyl}-phenol V(III)

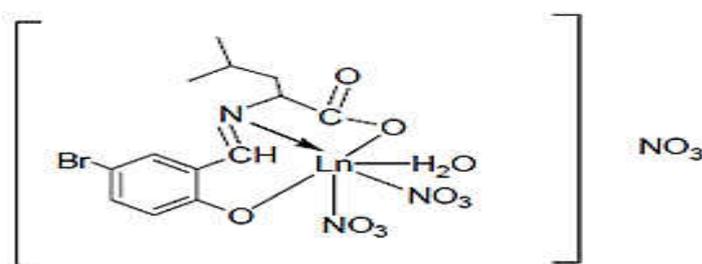
B: 4-tert-butyl-2-{[2-(1H-imidazol-4-yl)-ethylimino]-methyl}-phenol V(III)

الشكل (3-1) بعض المعقدات المستخدمة في بلمرة الاثيلين

### 4.1.3.1- تفاعلات اكسدة الامينات ومشتقاتها

يعد تفاعل اكسدة الامينات ومشتقاتها من التفاعلات المهمة في السنوات الاخيرة [16]. إذ تعد الامينات من المخلفات الكيميائية لكثير من العمليات الصناعية فمثلا مادة الانلين هي إحدى انواع الامينات والتي تعتبر من المواد الاساسية والواسعة الانتشار في المياه الصناعية الثقيلة لذا فهي تمثل جزءا كبيرا من الملوثات البيئية. إذ يعد الانلين اللبنة الاساسية لكثير من الصناعات مثل صناعة الاسباغ النسيجية وصناعة المواد الكيميائية الزراعية وفي صناعة الكثير من المواد الكيميائية. وتكمن اهمية هذا التفاعل بتحويل الامينات الى مركبات اخرى اقل ضررا واكثر اهمية

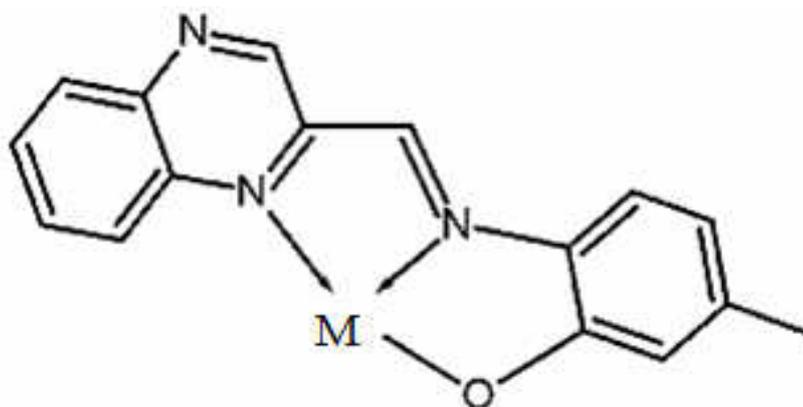
في مجالات اخرى لذلك يعد هذا التفاعل هدفا مهما لكثير من الابحاث والتطبيقات الصناعية. وبهذه الطريقة امكن الحصول على مركبات كانت من الصعوبة تحضيرها بالطرق الاخرى [17]، وكلما توحد ناتج التفاعل كلما زادت الاهمية الكيميائية لذلك التفاعل. فمثلا تجري عملية اكسدة الانلين ومشتقاته الى مركبات الازو بوجود بيروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  كعامل مؤكسد ومعقدات قواعد شف لفلزات الاتربة النادرة اللانثيدات Ln كعوامل مساعدة في  $CH_2Cl_2$  وعند درجة حرارة الغرفة Room temperature RT، ويمكن توضيح الصيغة العامة لهذه المعقدات عن طريق الشكل (4-1) [18].



الشكل (4-1) الصيغة العامة لمعقدات فلزات (اللانثيدات) Ln التي تستخدم في تفاعل اكسدة الامينات

### 5.1.3.1- تفاعل اضافة مجموعة هيدروكسيل للفينول

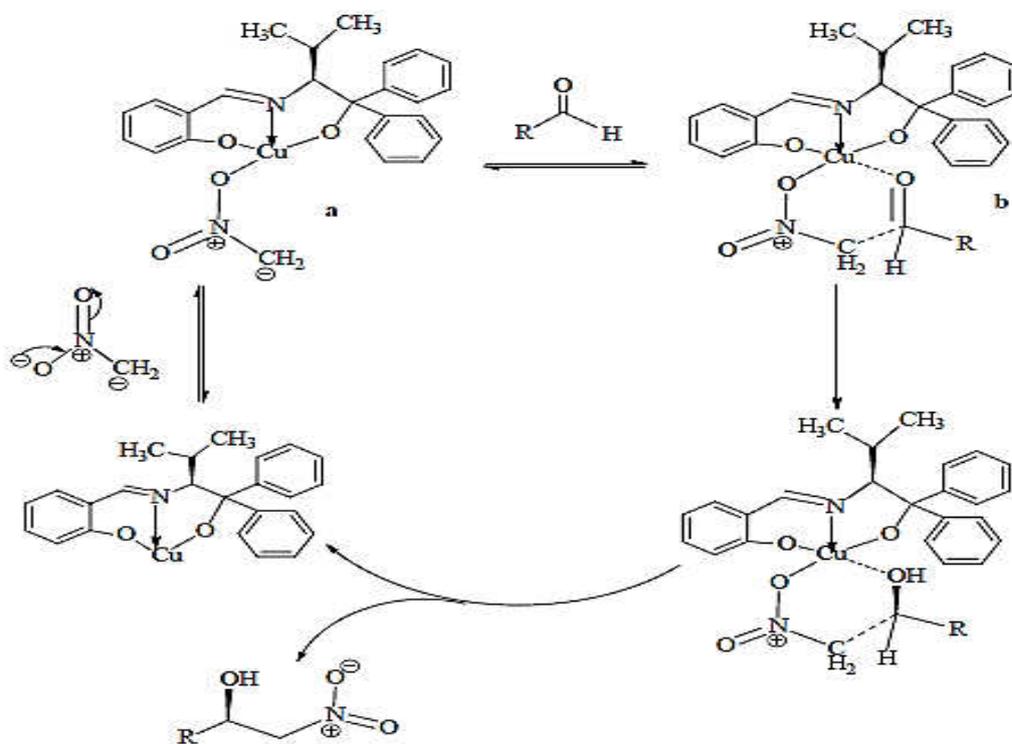
تتم اكسدة الفينول بواسطة بيروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  كعامل مؤكسد وباستخدام مجموعة من المعقدات المحضرة كعوامل مساعدة في الطور السائل. فكان الناتج مزيجا من Chatechol and hydroquinone، إذ تم تحضير مجموعة من المعقدات لفلزات  $Mn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Co^{+2}$  مع الليكند التالي (الشكل 5-1) [19].



شكل (5-1) الصيغة التركيبية لمعقدات  $Cu^{+2}$  او  $Mn^{+2}$  او  $Co^{+2}$  او  $Fe^{+3}$  المستخدمة في تفاعلات اكسدة الفينول

## 6.1.3.1- تفاعل nitroaldol او يسمى Henry reaction

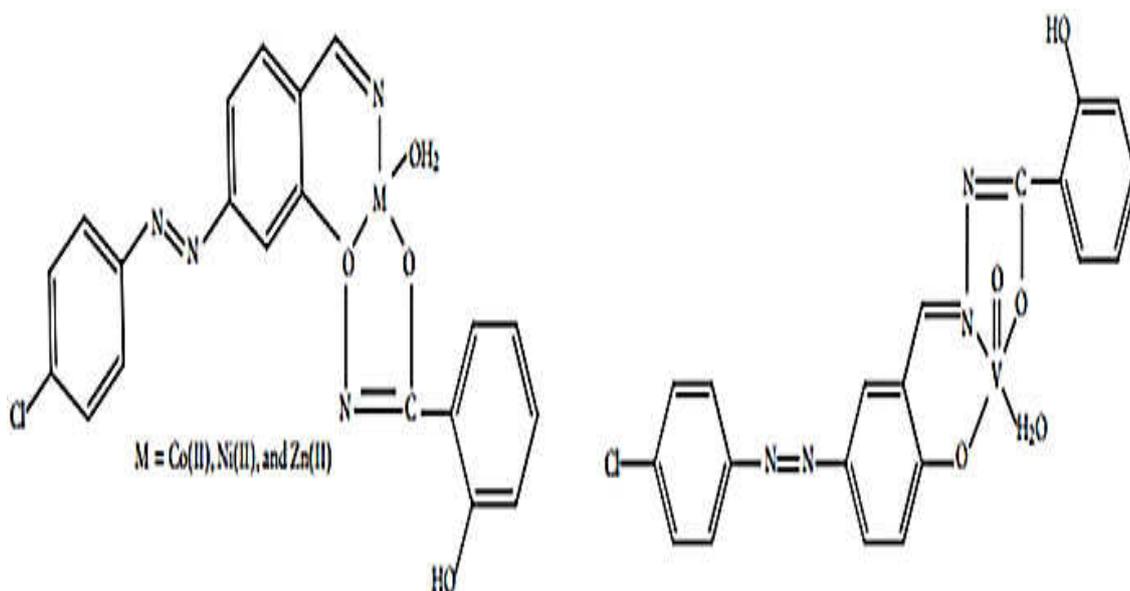
يعد هذا التفاعل من التفاعلات الكلاسيكية المهمة في الكيمياء العضوية إذ يتضمن تكوين اصرة (C-C) جديدة. وبشكل عام فان تفاعل nitroaldol او Henry reaction يتضمن اضافة ايون النايترونات nitronate ion الى مركبات الكربونيل carbonyl compounds وينتج عنه مركب كحولي يحتوي مجموعة نايترو في موقع بيتا الكيرالية وتسمى chiral  $\beta$ -nitro-alcohol. وتتميز هذه المركبات باهميتها الكبيرة إذ عن طريقها يتم تحضير الكثير من المركبات العضوية التي تمتلك مركزا كيراليا chiralic center [20]. وتوجد الكثير من التطبيقات لهذه المركبات مثل الصناعات الصيدلانية، وفي تكوين المنتجات الطبيعية مثلا الكحولات متعددة الامين polyaminoalcohol والاميدات المتعددة الهيدروكسيل والتي تسمى polyhydroxylated amides. ان المعقد المتكون من النحاس الثنائي مع مشتقات ليكند السالين وجد انه عامل مساعد يعطي نتائج جيدة في هذا التفاعل. والمخطط (1-5) يبين ميكانيكية عمل المعقد كعامل مساعد [21]:



مخطط (1-1) ميكانيكية دور معقد النحاس كعامل مساعد في تفاعل هنري

## 2.3.1- التطبيقات البصرية Optical application

عن طريق دراسة خاصية التألق luminescent properties لبعض معقدات قواعد شف المحضرة وجد انها تمتلك خاصية التألق luminescent properties، لذلك تعد بعض هذه المركبات فعالة بصريا. و خاصية التألق لا تعتمد على نوع الفلز المركزي في المعقد فقط بل تعتمد ايضا على البيئة التناسقية للفلز، وكمثال يعد الفلز والليكند فعالين بصريا عندما يمتص الليكند المناسب طاقة معينة ومن ثم يبعث تلك الطاقة الى الفلز فيحصل عندها انبعاث ضوئي photoluminescence، لذلك تستخدم هذه المركبات في التطبيقات البصرية [22]. فقد تم تحضير بعض معقدات قواعد شف والتي تحتوي مجموعة ازو azo Schiff base metal complexes، وعن طريق النتائج التي تم الحصول عليها والتي اظهرت القيمة العالية لمحصول الكم quantum yield إذ يقترب من قيمة (1) وهي اعلى محصول للفلورة، وتفسر الانبعاثات التي تحدث في حالة وجود الليكند فقط على انها  $\pi-\pi^*$ . اما الانبعاثات في المعقدات إما metal to ligand charge transpher (MLCT) او Ligand to metal charge transpher (LMCT) [23]. والشكل (6-1) يمثل الصيغة التركيبية لبعض المعقدات الفعالة بصريا.



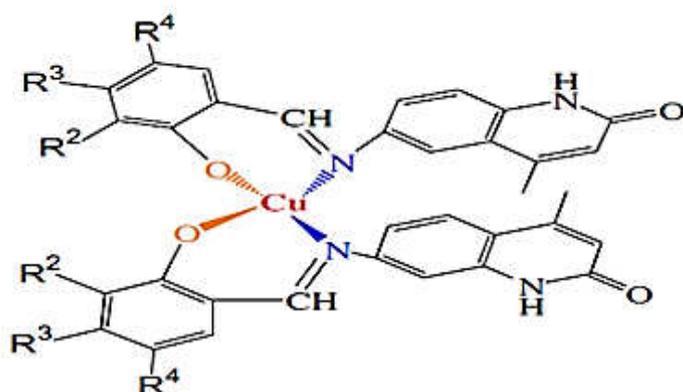
الشكل (6-1) الصيغة التركيبية لبعض المعقدات الفعالة بصريا

### 3.3.1 – التطبيقات في مجال الكيمياء الحيوية Biochemist application

في الوقت الحاضر تحظى مركبات قواعد شف باهتمام كبير من قبل المتخصصين في مجال الكيمياء الحيوية عن طريق ما هو معروف بأهميتها البيولوجية وفي تكوين المواد الطبية medicinal compound [24]. ان مجموعة الازوميثين  $C=N$  > الموجودة في قواعد شف لها اهمية كبيرة في ميكانيكية التفاعلات transamination and resamination والتي تحدث في النظام البيولوجي [25,26]. ان الخواص الطبية الحيوية لهذه المركبات العضوية تعتمد على التناسق مع الفلز المناسب لتكوين المعقد المطلوب في الكثير من التطبيقات الطبية الحيوية مثل الانشطة العلاجية كالمسكنات analgesic [27]، خافض الحرارة antipyretic [28]، الخلايا السامة cytotoxic [29]، ومضادات الالتهابات antiinflammatory [30]، ومضادات الفايروسات antiviral [31]، يضاف الى تلك التطبيقات استخدامها كمضادات للمايكروبات antimicrobial [32]. ان استخدام املاح الفلزات بصورة مباشرة كمضادات مايكروبية غير ممكن لأن الفلز يكون ساما لكل من المايكروب والكائن الحي المضيف [33]. وسوف نستعرض في ما يأتي بعض التطبيقات في المجال الكيميائي الحيوي .

#### 1.3.3.1- مضادات سرطانية Anti-Cancer

في الوقت الحالي يتم معالجة الامراض السرطانية وذلك باجراء عملية جراحية بشكل اولي ثم يتبعها العلاج الكيميائي. الا ان التأثير الشفائي لهذا العلاج يكون غير كافٍ بشكل جيد اضافة الى الاثار الجانبية side effect الكثيرة له على جسم المريض . ان محاولات تطوير الادوية الاكثر تأثيرا لعلاج المرضى المصابين بهذا النوع من الامراض كان الاكثر اهتماما خلال الخمسين عاما الاخيرة. وفي السنوات الاخيرة تم انتاج الكثير من معقدات مشتقات قواعد شف والتي تمتلك خواص معالجة هذه الامراض [34,35] فهناك الكثير من البحوث لمعقدات قواعد شف التي تعمل على تكوين ودراسة فعالية تلك المعقدات تجاه الاورام الخبيثة فمثلا معقدات مشتقات Pyridinecarboxaldimines مع عنصر البلاتين الثنائي  $Pt^{+2}$  اظهرت قابلية لمعالجة الاورام الدماغية [36] , حيث وجد ان معقد  $Cu^{+2}$  مع مشتقات quinoline-2(1H)-One ان لها القابلية لمعالجة الخلايا السرطانية في الكبد Hep-G2 كما في الشكل (1-7) [37] .



Genral structure of (quinoline-2(1H)-One drivatives) with copper (II)

الشكل (7-1) الصيغة التركيبية العامة لمعقدات  $Cu^{+2}$  التي تمتلك خاصية لمعالجة بعض الاورام في الكبد

كما وجد أن معقدات النحاس والكوبلت والبلاديوم الثنائية الرباعية التناسق مع ليكند قاعدة شف 3-hydroxy-4-{[4-(methylsufanyl)phenyl]imino }-3,4-dihydronaphthalen-1 لها القابلية لمعالجة الخلايا السرطانية في ثدي الانسان human breast MCF-7 وخلايا سرطان القولون (HT-29) colone carcinoma [38]، إذ تقاس الفعالية بالقيمة  $IC_{50}$  وهو يمثل 50% الكمية اللازمة من المادة المثبطة ضد الخلايا السرطانية بعد التعرض خلال 48 ساعة [39].

### 2.3.3.1- تطبيقاتها كمضادات ميكروبية Antimicrobial application

تزداد فعالية عمل المعقدات كمضادات ميكروبية Antimicrobial وذلك بزيادة ذوبانية المعقد في الطبقة الدهنية liposolubility او lipophplicity وتعتمد فعالية المعقدات كمضادات مايكروبية على نظرية Overtone's concept و Tweedy's chelation theory ، فبحسب مفهوم النظرية الاولى فان غشاء الخلية cell memberane والذي يحيط بمكونات الخلية هو عبارة عن مادة دهنية lipid memberane إذ يكون نفاذيا اي يسمح بمرور المواد التي تذوب في الطبقة الدهنية وهو ما يسمى liposolubility ويعتبر عاملا مهما في تحديد فعالية المعقدات كمضادات ميكروبية حيث تزداد قابلية اختراق المعقد لغشاء الخلية ويكون المعقد اكثر فاعلية [40,41]. اما نظرية Tweedy's chelation theory تفترض هذه النظرية ان التناسق بين الفلز والليكند يؤدي بشكل رئيسي الى تقليل من قطبية الذرة المركزية وذلك عبر مشاركة الجزئية

للشحنة الموجبة للفلز مع الذرات المانحة في الليكند وكذلك يعمل على توزيع اليكترونات باي π على كل الحلقة التناسقية وان تقليل القطبية تعني الزيادة من قابلية الذوبان في المذيبات اللاقطبية كالدون. وكنتيجة لذلك تزداد خاصية lipophilicity للمعقد مما تسهل عملية اختراقه لغشاء الخلية [42-43]. والفقرات التالية تبين تأثير المعقدات على الخلايا الحاضنة للميكروب microorganism وهي:

أ- ان زيادة lipophilicity تؤدي الى زيادة نفاذية المعقد من خلال غشاء الخلية في الميكروب من خلال حجب مواقع اتصال الفلز في انزيمات الكائن الحي microorganism [45,44].

ب- ان وجود المعقدات داخل الكائن الحي microorganism سوف يعرقل على عملية التنفس فيه مما يحول دون تكوين الانزيمات اللازمة لنمو الخلايا الحاضنة للميكروب [44,45].

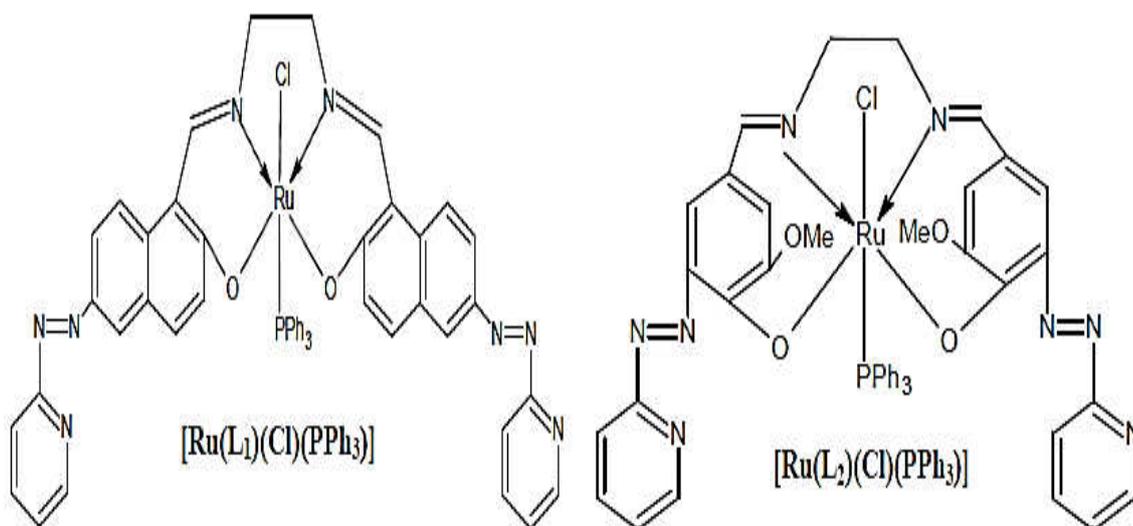
ج- تداخل المعقد مع جدار الخلية يؤدي الى تكوين اضرار سوف تغير من نفاذية الغشاء واطداث تغييرات في تركيب البروتينات الدهنية وكل ذلك من شأنه ان يؤدي الى موت الخلية.

د- العمل على تثبيط الكثير من الانزيمات الموجودة في جدار الخلية والتي لها دور جوهري في العمليات الايضية للخلية.

هـ - تكوين اواصر هيدروجينية بين مجموعة الازوميثين والمراكز الفعالة لمكونات الجدار الخلوي مما يؤثر على سير العمليات الطبيعية .

و- حدوث حالة denaturation وتعني حصول اضطراب في التركيب الاساسي للبروتين نتيجة تكسر بعض الروابط لواحد او اكثر من البروتينات المكونة لجدار الخلية مما يؤثر على سير العمليات الطبيعية لجدار الخلية [46].

وكمثال على ما تم ذكره تمت دراسة تأثير معقدات الروثينيوم الثلاثي  $Ru^{+3}$  مع ليكنادات azo Schiff base في الاشكال الهندسية نوع Octahedral geometry. حيث تقاس الفعالية بالعامل MIC وهو مختصرا للكلمات minimum inhibitory concentration ويمثل اقل تركيز للمادة المثبطة يمنع نمو البكتريا [47]. والشكل (1-8) يوضح الاشكال الفراغية لمعقدات الروثينيوم الثلاثية .

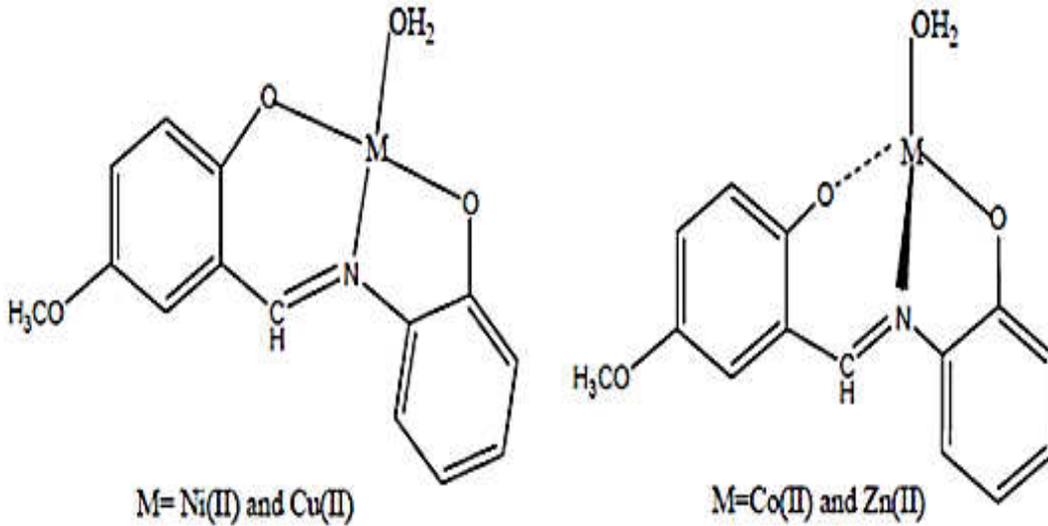


الشكل (8-1) الشكل التركيبي لمعقدات Azo schiff base مع فلز الروثينيوم الثلاثي  $Ru^{+3}$

### 4.3.1- تطبيقاتها ضد التآكل Anti-Corrosion application

من تطبيقات مركبات قواعد شف [48-51] ومعقداتها هو استخدامها كمضادات للتآكل [52]. ان اختيار العامل المثبط للتآكل يعتمد على الكلفة الاقتصادية له و على امتلاكه مراكز ذات كثافة الكترونية مثل ذرات الاوكسجين والنيتروجين او وجود اليكترونات او اصر  $\pi$ ، وأن هذه المجاميع تعتبر من قواعد لويس وتعمل كمجاميع مانحة للاليكترونات مما يسهل من امتزازها على سطح المعدن، وتعد مركبات قواعد شف من العوامل التي تمتلك هذين الشرطين اللذين يحددان كفاءة العامل المثبط للتآكل [53-56]. واذا ما قارنا قواعد شف مع الامينات المكونه لها فان قواعد شف تعد اكثر فعالية في هذا المجال لامتلاكها ذرات مانحة وكذلك امتلاكها اليكترونات  $\pi$  والتي تزيد من التأثير بين العامل المثبط و سطح المعدن [57]. وكذلك بزيادة تركيز العامل المثبط تقل سرعة التآكل للمعدن [58-60]. وتوجد هنالك الكثير من معقدات قواعد شف المحضرة والتي اثبتت فعاليتها تجاه التآكل [60,61].

فمثلا تم تحضير معقدات النيكل والنحاس والكوبلت والخاصين الثنائية مع ليكند قاعدة شف phenol (5-methoxy-2-hydroxyben zyli deneamino)-2. والشكل (9-1) يوضح الاشكال التركيبية لتلك المعقدات .



الشكل (9-1) الشكل التركيبي لبعض معقدات  $Zn^{+2}, Co^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}$  المثبطة للتآكل

وباستخدام طريقة فقدان الوزن weight loss (وهي احدى الطرائق التي تستخدم في حساب سرعة وكمية التآكل وحساب تأثير العوامل المثبطة عليهما ) تمت دراسة فعالية الليكند مع هذه المعقدات بشكل منفصل في تثبيط التآكل في لوح من الفولاذ steel في محلول ( 0.1M HCl ) وقد بينت النتائج فعالية هذه المعقدات في تثبيط عملية التآكل وبنسب متفاوتة من معقد لآخر وذلك حسب استقرارية وذوبانية المعقد في المحلول الحامضي. وكذلك بينت النتائج ان فعالية المعقدات تكون اكبر مما هو عليه في الليكند والسبب يعود الى :

أ- الحجم الكبير للمعقد مقارنة مع الليكند.

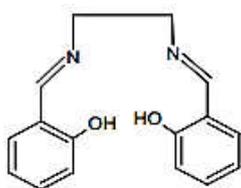
ب- شكل الجزيئة والذي يكون اكثر استواءا من جزيئة الليكند .

وفي الحالتين فان الزيادة بالحجم واستواء الجزيئة تؤدي الى زيادة تغطية سطح المعدن [61].

### 5.3.1- التحليل الكمي والنوعي Quantitative and qualitative analysis

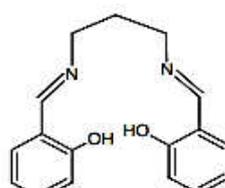
ان معقدات قواعد شف الكلتيية والتي تحوي على مراكز متعددة لمنح الاليكترونات (في حالة وجود ذرات مانحة اخرى مثل الاوكسجين او الكبريت او مجاميع نيتروجين مثل  $N_2$  وغيرها) اضافة الى وجود مجموعة الازوميثين فان ذلك يجعل من المعقد المتكون اكثر استقرارا [62]. لذلك يمكن استخدام قواعد شف كليكندات في مجال التحليل الكمي والنوعي للفلزات و يتم ذلك باستخدام انواع مختلفة من التقنيات التحليلية مثل:

spectrophotometry , spectrofluorimetry, gas chromatography , liquid chromatography and capillary electrophoresis. Ion-selective electrodes. وكذلك مما يزيد من اهمية استخدام ليكندات قواعد شف في تحليل الايونات الفلزية هي ما تم ذكره سابقا في سهولة تحضيرها من حيث كمية الناتج العالية والطرق الغير مكلفة اضافة الى الانتقائية [63]. فمثلا تستخدم ليكندات قواعد شف التي تحتوي على مجموعة thiazol مع تقنية spectrophotometer كطريقة تحليلية مثلى لتحديد تراكيز ايونات الفلزات التالية: وكذلك Cr(VI), Fe (III), Fe (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), and V (V) تمت دراسة تاثير التداخل مع ايونات الفلزات الاخرى [64]. وكمثال اخر تمت دراسة تحليل التراكيز القليلة جدا من الفلزات المهمة والمرتبطة بالبيئة وهي عناصر ( Cd, Cu, Zn ) وذلك بطريقة الاستخلاص (صلب / سائل) solid – liquid extraction وباستخدام اربعة من ليكندات قواعد شف. واعتمدت الطريقة على مبدأ separation /pre-concentration للعناصر بواسطة مادة ماصة صلبة مغطاة بليكندات قواعد شف الاربعة . وايضا دراسة العوامل المؤثرة مثل الدالة الحامضية pH لمحلول العينة، حجم المحلول، كمية قواعد شف اللازمة، والايونات المتداخلة الموجبة او السالبة والموجودة في العينة. والشكل (10-1) يمثل قواعد شف الاربعة والتي تم استخدامها في ذلك البحث [65].



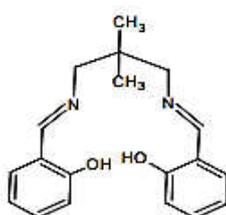
**ES**

*N,N'*-Bis(salicylidene)ethylenediamine.



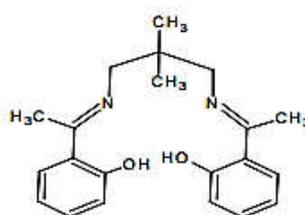
**PS**

*N,N'*-Bis(salicylidene)1,3-propylenediamine



**DMPS**

*N,N'*-Bis(salicylidene)2,2-dimethyl-1,3-propylenediamine

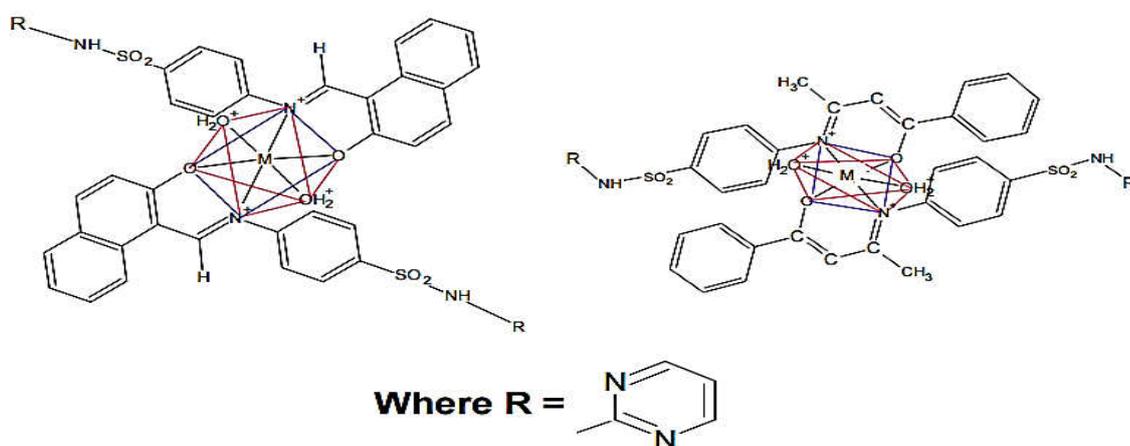


**SBTD**

Bis-(2-Hydroxyacetophenone)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine

الشكل (10-1) الصيغة التركيبية لبعض الليكندات المستخدمة في استخلاص العناصر Cd, Cu, Zn

ومن السهولة ايضا اجراء التحليل الوزني للايونات الفلزية وبالتالي معرفة تركيزها ايضا. فمثلا يمكن تحليل فلز الحديد الثنائي  $Fe^{+2}$  بسهولة مع ليكند قاعدة شف الذي يحتوي على مجموعة  $(-SO_2-NH-R)$  و تسمى sulfanilamide والتي تمتاز باهميتها البايولوجية إذ تعد طريقة العلاج الكيميائي الاول في معالجة العدوى البكتيرية في الانسان، وهنا تم تحضير ليكندين مختلفين من النوع الذي يحتوي على المجموعة المذكورة ومن خلال تكوين معقدات مع الحديد الثنائي يمكن تحديد وزن الحديد الموجود في العينة. والشكل (11-1) يوضح شكل المعقدات المتكونة مع الحديد الثنائي [66].



الشكل (11-1) الصيغة التركيبية لمعقدات الحديد الثنائي  $Fe^{+2}$  مع نوعين من ليكندات قواعد شف والتي تحتوي على مجموعة sulfanilamide

#### 4.1- استقرارية المعقدات التناسقية Coodrdination complexes stability

هنالك نوعان من استقرارية المعقدات:

##### 1- الاستقرارية الترموداينميكية Thermodynamic stability

في هذا النوع من الاستقرارية يتم التعامل مع الخواص الفيزيائية مثل ثابت الاستقرارية، طاقات الاواصر، جهود الاكسدة والاختزال. وفي عام 1927 قسم العالم Biltz المعقدات من حيث الاستقرارية الترموداينميكية الى معقدات مستقرة ومعقدات غير مستقرة. فالمعقدات المستقرة هي المعقدات التي تحافظ على هويتها وتركيبها في المحلول المائي بينما المعقدات غير المستقرة هي

المعقدات التي تتفكك في محاليلها المائية مكونة المواد التي تتكون منها وتكون في حالة توازن معها.

## 2- الاستقرارية الحركية Kinetic lability

في هذا النوع من الاستقرارية يتم التعامل مع سرعة التفاعل او فعالية المعقدات في المحلول المائي ، ميكانيكية التفاعل الكيميائي، طاقة تنشيط التفاعل، تكوين مركبات وسطية الخ. وفي عام 1950 قسم العالم Taub المعقدات من حيث الاستقرارية الحركية الى معقدات متغيرة او غير مستقرة labile ومعقدات خاملة inert، فالمتغيرة او غير المستقرة labile complexes هي المعقدات التي تتميز بسرعة استبدال ليكند واحد او اكثر من الليكندات داخل الكرة التناسقية بليكندات اخرى. وتسمى قابلية المعقد على استبدال ليكنداته بليكندات اخرى بالمعقدات الفلقة liability اما المعقدات الخاملة inert complexes هي المعقدات التي تتميز اما بعدم قابليتها على استبدال ليكنداتها داخل الكرة التناسقية بليكندات اخرى او تستطيع استبدالها ولكن بصعوبة عالية [67].

وهناك عدة عوامل تؤثر في استقرارية المعقدات منها ما يرتبط بالفلز المركزي ومنها ما يرتبط بالليكندات. وفيما يلي وبشكل مختصر بعض هذه العوامل :

### أ- العوامل المرتبطة بالايون المركزي Factors related with central metal ion

#### 1- حجم الايون المركزي size of metal ion [68-72]

عند دراسة ليكند معين مع مجموعة من الايونات الفلزية التي تمتلك نفس الشحنة يلاحظ ان استقرارية المعقدات المتكونة تقل بزيادة حجوم الايونات الفلزية. ويمكن القول انه بثبوت شحنة الايون المركزي فان كمية الشحنة لكل وحدة مساحة سوف تزداد وبالتالي سوف يزداد التجاذب بين الايون المركزي والليكند وبذلك تزداد استقرارية المعقد.

#### 2- شحنة الايون المركزي Charge of metal ion [68-72]

بما ان المركب المعقد يتكون من ايون مركزي موجب وليكندات مانحة للإلكترونات سالبة او متعادلة الشحنة فان لشحنة الايون المركزي دوراً كبيراً في استقرارية المعقد. وعلى افتراض ان ليكند معين تم استخدامه لتكوين معقدات مع ايونات فلزية متساوية في الحجم فان

الايون الذي يحمل شحنة موجبة اكبر سوف يكون اكثر استقرارا. بصورة عامة اذا تم استخدام ليكند معين فان الاستقرارية سوف تزداد بزيادة الجهد الايوني ionic potential للفلز المركزي و يساوي  $[68-72]$  Ionic potential = Charge of metal ion / Size of metal ion.

### ب- العوامل المرتبطة بالليكندات Factors related with ligands

#### 1- الصفة القاعدية لليكند Basic character of ligand

بزيادة الصفة القاعدية لليكندات تزداد القوة الرابطة بين الفلز المركزي والليكندات في المركب التناسقي وبالتالي تزداد استقرارية وثابت استقرارية المعقد، وتقاس قاعدية الليكند بمدى قابلية الذرات المانحة في الليكند على وهب المزدوج الاليكتروني للفلز المركزي [73,74].

#### 2- حجم وشحنة الليكند Volume and charge of ligand

هنالك علاقة عكسية بين حجم الليكند وشحنته فاذا اخذنا فلز معين فكلما زادت الشحنة السالبة لليكند زادت قوة الرابطة بين الليكند والايون المركزي وبالتالي تزداد استقرارية المعقد. وبشكل مختلف بزيادة حجم الليكند فانه يؤدي الى تقارب اليكترونات الغلاف الخارجي لليكند فيزداد التنافر بين الليكندات المحيطة بالفلز فتقل استقرارية المعقد. ويمكن توضيح تاثير حجم وشحنة الليكند من خلال المثال الاتي فمثلا اذا اخذنا ايون الحديدك  $Fe^{+3}$  كأيون مركزي فان ثابت الاستقرارية K للمعقدات التي يكونها مع كل من ايونات الكلوريد والفلوريد هي كما في الجدول (1-1) [75,73]

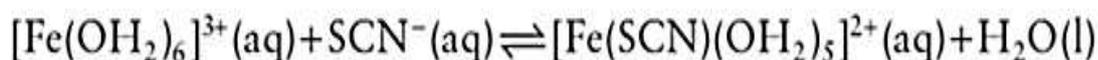
الجدول (1-1) تاثير نسبة charge/size في الليكند على استقرارية المعقدات [73]

Type of anion	Radius (pm)	Formation constant (K)
F <sup>-2</sup>	133	6.0
Cl <sup>-2</sup>	181	1.3

#### 3- تركيز الليكند Ligand concentration

ان لتركيز الليكند في المحلول اثراً كبيراً في استقرارية المعقد خصوصا عندما يكون هنالك تنافس بين الليكند الاصلي وليكندات اخرى موجودة في المحلول فكلما كان ثابت تكوين

ليكند معين كبيراً زاد معدل تكونه على حساب الليكند الاخر، اما اذا كان ثابت التكوين قليلاً عندها يتجه التفاعل لتكوين المعقد مع الليكند الاخر [76]. مثال لذلك محلول ليكند الثايسيانات في الماء، فعند اضافة ايون  $Fe^{+3}$  الى المحلول يحصل تنافس بين ليكند الثايسيانات وجزيئات الماء ويحصل توازن بين المعقدين وكما موضح في المعادلة (5-1).



Color less

Red color

#### (5-1) تأثير تركيز الليكند على استقرارية المعقد في المحلول

من خلال التفاعل اعلاه تتبين اهمية تركيز ليكند الثايسيانات في استقرارية المعقد المتكون مع ايون الحديدك  $Fe^{+3}$ . ففي حالة التراكيز العالية لايون  $SCN^-$  يتجه التوازن الى اليمين حيث يتكون معقد الثايسيانات مع ايون الحديدك الاحمر اللون. وعندما تكون التراكيز القليلة يتجه التوازن نحو تفكك المعقد وتكوين معقد الحديدك مع جزيئات الماء الموجودة اصلاً في المحلول حيث يكون المعقد عديم اللون ويستخدم التفاعل اعلاه للكشف عن ايونات  $Fe^{+3}$  وايونات الثايسيانات  $SCN^-$  في المحلول [73].

#### 4- التأثير الكليتي لليكند Chelate effect of ligand

يعتبر التأثير الكليتي من اهم المؤثرات المرتبطة بالليكند والتي تؤثر على استقرارية المعقد التناسقي وله ايضاً اهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية فالمعقدات الكليتيّة كما في المعقدات الاخرى تتكون من ايون مركزي وليكند واحد او اكثر ولكن في حالة المعقدات الكليتيّة فان الليكند الواحد يمكنه ان تكوين رابطتين تناسقيين او اكثر مع الفلز المركزي multidentate ligand. وتأتي اهمية التأثير الكليتي إذ تعد المعقدات الكليتيّة مستقرة ثرموداينميكياً بسبب وجود اكثر من موقع واحد يربط بين الفلز والليكند الواحد. ويمكن تفسير استقرارية المعقدات الكليتيّة حركياً و ثرموداينميكياً .

حركياً kinetically فان أي تفكك ل احد الروابط بين الفلز والليكند الكليتي فان الروابط الاخرى تبقى متصلة وهذا يعني ان أي عملية تفكك ل احد الروابط تكون على الأرجح عملية اعادة ارتباط والسبب يعود الى قرب الليكند من الفلز مقارنة مع الليكند احادي المخلب .

ثرموداينميكيا thermodynamically و ذلك يفسر عن طريق تأثير الانتروبي المتميز distinct entropic effect إذ تزداد الانتروبية بسبب ان الفرق بين عدد الجزيئات الناتجة والمتفاعلة يكون اكبر في حالة الليكندات الكليتيية والذي يمثل زيادة بالعشوائية [67,73,77] وكما موضح في المعادلات (6-1) .



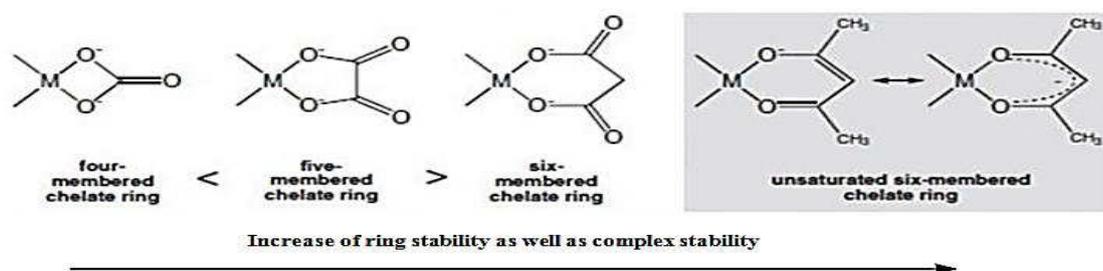
(6-1) التأثير الثرمودينميكى للعامل الكليتي في الليكند على استقرارية المعقد

فاذا اردنا حساب قيمة الانتروبي S للمعادلتين فان قيمته في المعادلتين الاولى والثانية هي 3،0 J/mol.k على التوالي، وذلك لان الفرق بين عدد الجزيئات الناتجة والمتفاعلة يكون اكبر في المعادلة الثانية وبالتالي يكون الفرق بقيمة الانتروبي موجبا (+)ΔS اي زيادة بالعشوائية فتزداد الاستقرارية حسب معادلة كبس للطاقة الحرة [73] .

هنالك عوامل مهمة يعتمد عليها التأثير الكليتي لليكند ومن اهمها :

أ- حجم الحلقة الكليتيية Chelate ring size:

يؤثر حجم الحلقة الكليتيية المتكونة بين الفلز والليكند تأثيراً كبيراً على قيمة ثابت الاستقرارية وبالتالي يكون تأثيرها كبير على استقرارية المعقد وهي احد العوامل المهمة التي تساهم في زيادة او تقليل التأثير الكليتي على استقرارية المعقد [73,78]. ويمكن ترتيب الحلقات بحسب الزيادة بالاستقرارية كما في الشكل (12-1) [73]. إذ تكون الحلقات الخماسية الاكثر استقرار وتكون السداسية ذات استقرارية عالية ايضاً عندما تحتوي على او اصر مزدوجة.



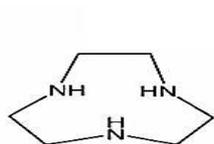
الشكل (12-1) تأثير حجم الحلقة الكليتيية في الليكند الكليتي على استقرارية المعقد

ب- عدد الحلقات الكليئية في المعقد Number of rings:

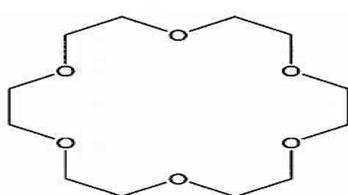
ان لعدد الحلقات الكليئية المتكونة في المعقد التناسقي دوراً كبيراً في زيادة التأثير الكليئي لليكند وبالتالي زيادة استقراره وثابت استقرارية المعقد. فكلما ازدادت عدد الحلقات الكليئية التي تتكون من خلال ارتباط الفلز بالليكند سوف تزداد استقرارية المعقد التناسقي [79,80].

### 5- تأثير الليكندات الكليئية الحلقية Macrocyclic effect

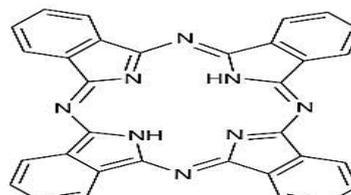
الليكندات الحلقية هي نوع خاص من المعقدات الكليئية المتعددة المخالب حيث تكون هذه الليكندات بشكل حلقة مغلقة تحتوي ضمن محيطها الداخلي على الاقل ثلاثة مخالب متمثلة بذرات مانحة تكون اما ضمن هيكل الحلقة او متصلة بها [78]. كما في الشكل (1-13).



( 1,4,7-triazacyclononan )



(Crown ether)



( Phthalocyanin )

### الشكل (1-13) انواع مختلفة من الليكندات الحلقية

وتمتاز الليكندات الحلقية بالاستقرار العالية فاذا ما قارنا الانواع السابقة مع الليكندات الحلقية من حيث استقرارية المعقدات التي تكونها يمكن ترتيبها كالتالي:

Macrocyclic > Chelate > Monodentate [76]. وتعتبر الليكندات التي تم تحضيرها في بحثنا هذا من الليكندات الكليئية.

### 5.1- استخدام الطرق النظرية في دراسة المعقدات التناسقية

تستخدم الدراسة النظرية او ما تسمى الدراسة الكومبيوترية computational studies إذ تستخدم حسابات الكم الميكانيكية quantum-mechanical الطريقتين الآتيتين وهما:

Density functional theory (DFT) and Hartree Fock (HF) لدراسة المعقدات التناسقية، وتستخدم هذه الطرائق في حساب الكثير من الخصائص المتعلقة بالمعقد ومنها [81,82]:

1- الشكل الهندسي الامثل optimized geomerty لاطوال الاواصر والزوايا بين الاواصر وبالتالي الحصول على الشكل الهندسي الامثل للجزيئة optimized molecular geomerty [83,84].

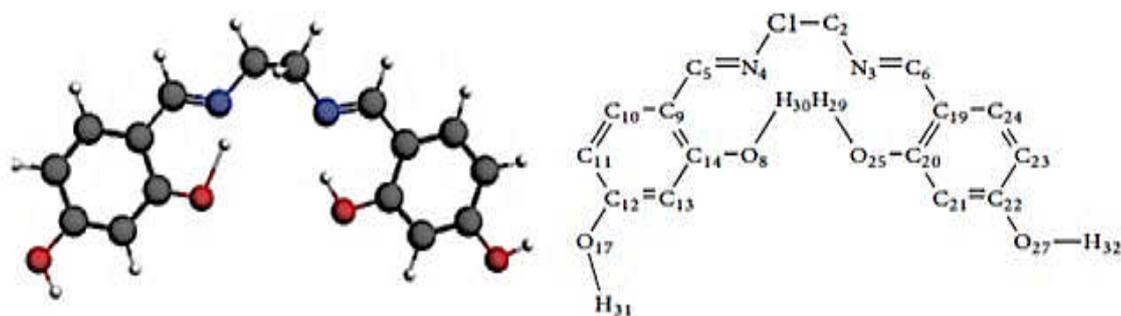
2- حساب الترددات الاهتزازية المتمثلة بالطيف الاليكتروني للجزيئه مثل طيف الاشعة تحت الحمراء IR spectrum والاطياف في المنطقة المرئية وال فوق البنفسجية UV-Vis spectrum.

3- حساب مستويات الطاقة Highest occupied molecular orbital (HOMO)

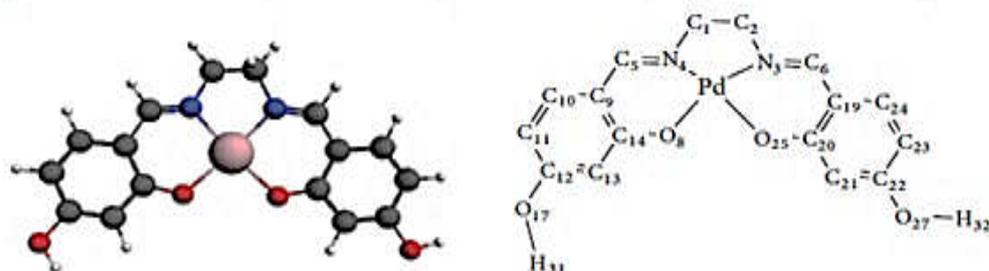
Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) الاليكترونية

وفيما يأتي بعض التطبيقات في مجال الحسابات النظرية DFT مقارنة بالعمليات التجريبية إذ تم تحضير معقد البلاتيوم الثنائي Pd(II) مع ليكند :

4-((E)-(2-((E)-2, 4-dihydroxybenzylideneamino) ethylimino) methyl) benzene-1,3-diol. وتم تعيين الصيغة التركيبية المثلى نظريا باستخدام DFT وبطريقة PW91 وحساب الزوايا واطوال الاواصر لكل من الليكند والمعقد وكانت النتيجة الحصول على الصيغة التركيبية في الشكل (14-1) .



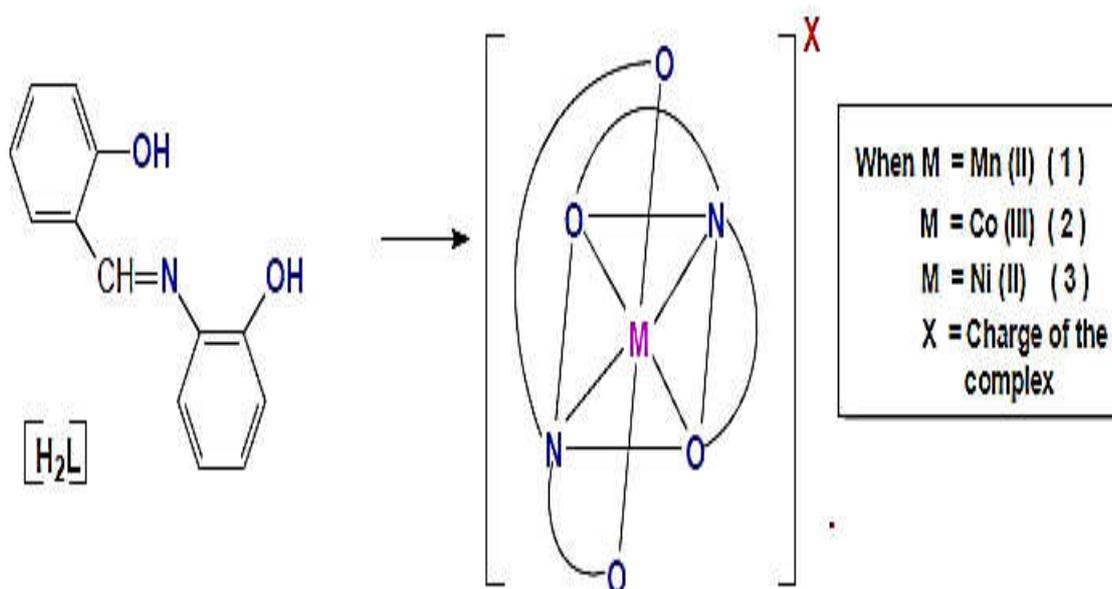
Optimized structure for H<sub>2</sub>L at the PW91/TZP level of theory together with its labeling.



Optimized structure for Pd complex at the PW91/TZP level of theory with its atom labeling.

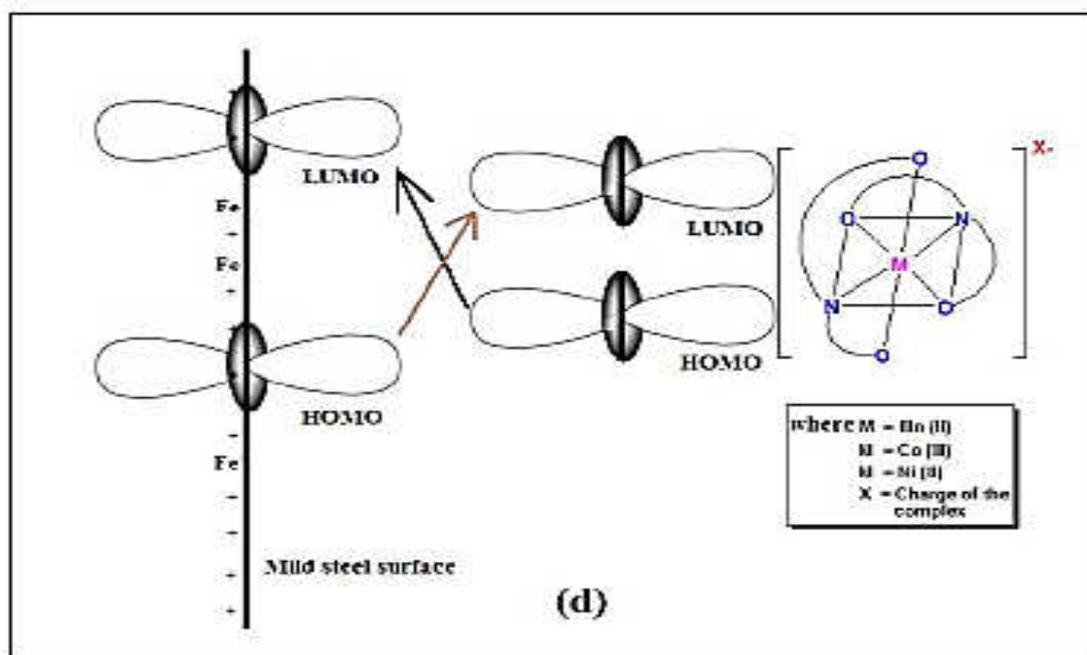
الشكل (14-1) استخدام طريقة DFT لحساب الشكل الفراغي لمعقد البلاتيوم الثنائي Pd(II)

وقد تمت مقارنة المعلومات التي تم الحصول عليها من خلال الحسابات النظرية مع النتائج التي تم الحصول عليها تجريبيا عبر الاشعة السينية X-ray و نلاحظ التطابق بين ما هو تجريبي وما هو حسابي في قيم الزوايا واطوال الاواصر ولكن توجد بعض الفروقات القليلة والتي تفسر من خلال ان القياسات النظرية للجزيئة محسوبة في الحالة الغازية اما القياسات العملية محسوبة في الحالة السائلة او الصلبة [81]. ومن تطبيقات DFT الاخرى هو في مجال حساب كفاءة المعقدات في تثبيط التاكل [84-88] وكمثال على ذلك معقدات  $Mn^{+2}, Co^{+3}, Ni^{+2}$  مع ليكند 2-(2-hydroxybenzlideneaminophnol(HBAP) حيث تم تحضير المعقدات المذكورة كما في المعادلة (7-1)



(7-1) المعادلة العامة لتحضير المعقدات Ni-HBAP، Co-HBAP، Mn-HBAP

وتمت دراسة فعالية كل من الليكند ومعقداته على تثبيط التاكل لكرات التحميل لكرام الفولاذ في محلول حامض النتريك (chrome steel bearing balls in 0.1 M HNO<sub>3</sub>) تجريبيا وحسابيا. إذ تمت دراسة العلاقة بين شكل الجزيئة وفعالية التثبيط بطريقة DFT. ويمكن التنبؤ بسرعة وبدقة تأثير التراكيز المختلفة والفترات الزمنية اللازمة للتفاعل لكل مادة مثبطة عن طريق حساب طاقة كل من HOMO و LOMO والفرق بينهما E<sub>gap</sub> يعطي معلومات مهمة حول السلوك النسبي للجزيئات ويمكن توضيح ذلك في المخطط (9-1).

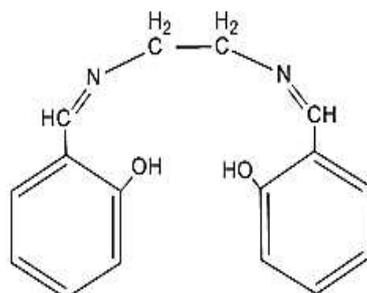


### المخطط (2-1) السلوك النسبي لمعقدات M-HBAP على سطح لوح الفولاذ

من خلال المخطط يلاحظ ان امتزاز الجزيئة على سطح الفلز مرتبط بمستويات الطاقة للاوربيتالات HOMO و LUMO. فعندما يكون مستوى طاقة  $E_{HOMO}$  عالياً تزداد قابلية منح الاليكترونات من اوربيتال HOMO للجزيئة الى الاوربيتال LUMO لان اوربيتالات HOMO تكون مسؤولة عن المنح في الجزيئة. وايضا كلما كانت مستوى طاقة  $E_{LUMO}$  واطنة زادت قابلية الجزيئة لاستقبال الاليكترونات وكما موضح في المخطط السابق. وبالتالي يمكن القول انه بزيادة طاقة HOMO للمادة التي تتعرض للتآكل (الستيل) ونقصان طاقة LUMO للمادة المثبطة للتآكل (المعقد) تزداد قابلية الارتباط بين العامل المثبط و سطح الفلز ، وحسب المعادلة التالية  $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  فانه كلما كانت  $\Delta E$  قليلة كلما كانت كفاءة المثبط افضل [89].

## 6.1- الدراسات السابقة Previous studies

قام الباحث [2015] Rafeye.R. and Anita. A. <sup>(90)</sup> بتحضير الليكند (الشكل 1-16) وقام ايضا بتحضير معقد له مع ايون  $Fe^{+3}$ .



2,2'-((1Z,1'Z)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol

الشكل (15-1) الشكل التركيبي ل احد مشتقات الليكند  $L_1$ 

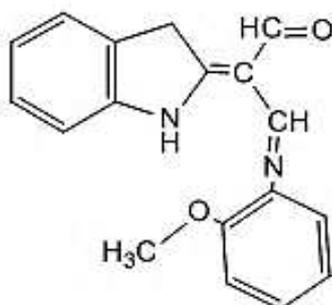
ثم قام الباحث [2011] Anata.P.<sup>(91)</sup> وجماعته بتحضير ليكند مشابه لليكند (الشكل 16-1) مع تعويض مجموعة مثيل واحدة على ذرة الكربون في احد مجموعتي الازوميثين ومن ثم تحضير معقد له مع ايون  $Ni^{+2}$ .

كما قام [2014] Mohammed.N.U.<sup>(92)</sup> وجماعته بحضير ليكند مشابه لليكند (الشكل 16-1) مع تعويض مجموعة مثيل واحدة على احد ذرتي كاربون مجموعة الاثلين ومن ثم تحضير معقدات له مع ايون  $Ni^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ .

قام الباحث [2008] Nadia. A. S.<sup>(93)</sup> بتحضير المركب:

5-hydrazinyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine والذي تم تحضيره في هذا البحث (المركب W) كمركب وسطي لتحضير الليكند  $L_2$ .

قام الباحث [2015] Fadhil.L.F<sup>(94)</sup> بتحضير الليكند (الشكل 15-1) ثم تحضير معقدات له مع ايون النيكل الثنائي والكوبلت الثلاثي ( $Co^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ).



2-((E)-indolin-2-ylidene)-3-((2-methoxyphenyl)imino)propanal

الشكل (16-1) الشكل التركيبي ل احد مشتقات الليكند  $L_3$

## The goal of the research

## 7.1- الهدف من البحث

1- تحضير ثلاثة ليكندات جديدة وتشخيصها عمليا.

2- تحضير ثلاثة معقدات مع كل ليكند تم تحضيره وذلك مع ايونات Cu(II), Zn(II), Cd(II)

3- استخدام الطرق النظرية لكيمياء الكم في دراسة المعقدات المحضرة ومقارنة النتائج التي تم

الحصول عليها نظريا مع النتائج العملية FTIR, AAs, Molar conductivity,  $^1\text{HNMR}$

.UV-Vis, Chlorine analysis, melting point

4- دراسة الفعالية البايولوجية للمعقدات المحضرة على نوعين من البكتريا وهما :

*Escherichia coli*(-) و *Staphylococcus aureu* (+)

الْحَمْدُ لِلَّهِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ

الْحَمْدُ لِلَّهِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ

## 1.2- المواد الكيميائية Chemicals

جدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في البحث

اسم المركب الكيميائي	صيغته الجزيئية	النقاوة	اسم الشركة
Absolut ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99%	J.T.BAKER
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	99.5%	GCC
Glacial acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	99%	Fischer scientific
Ethylenediamine	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	97%	FlukaAG
P-hydroxybenzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	99.9%	CHD
O-hydroxybenzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	99.5%	CDH
5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	98%	ALDRICH
Hydrazin hydrate 80%	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	99%	Scharlau
2-(5-chloro-3,3dimethylindol in2-ylidene)malonaldehyde	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub>	99%	Sigma Aldrich
2-hydroxy aniline	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	99%	Sigma Aldrich
Zinc(II) chloride	ZnCl <sub>2</sub>	99%	SCRC
Cadimium(II)chloride.dihydrate	CdCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	99%	SCRC
Copper(II)diacetate.monohydrate	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	99%	MERCK
Potassium hydroxide	KOH	99%	SCRC
Dimethyl sulphoxide(DMSO)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO	99%	CDH
N-hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	95%	SIG.-ALDRICH
Ethyl acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99%	EDUTEK
Silver nitrate	AgNO <sub>3</sub>	99%	CDH
Nitric acid	HNO <sub>3</sub>	99%	CDH

## 2.2- الاجهزة المستخدمة Instruments used

### 1.2.2- درجة الانصهار Melting point

تم قياس درجة الانصهار باستخدام جهاز Stuart /UK في مختبرات قسم الكيمياء/ كلية العلوم / جامعة ديالى .

### 2.2.2- قياس طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis Spectroscopy

تم قياس الانتقالات الاليكترونية التي تحصل في الليكند والمعقد باستخدام جهاز قياس الطيف المرئي والاشعة فوق البنفسجية UV-Visible (V-650)/JAPAN ضمن المدى من (800 – 200) nm وباستخدام مزيج من المذيب ( 1DMSO: 9 H<sub>2</sub>O ) للمعقدات، واستخدام الايثانول بالنسبة لليكندات. وتم القياس في قسم الكيمياء/ كلية العلوم /جامعة ديالى.

### 3.2.2- مطيافية FTIR مطيافية Fourier transform infrared Spectroscopy

تم قياس في هذه التقنية ضمن مدى العدد الموجي ما بين (400 – 4000) cm<sup>-1</sup> وباستخدام قرص KBr لكل من الليكندات والمعقدات وتم القياس في قسم الكيمياء / كلية العلوم /جامعة ديالى بواسطة جهاز PERKIN ELMER SPEACTRUM-65 / Germany .

### 4.2.2- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup>HNMR

بالنسبة لليكندات الاول و الثاني ومعقداتهما L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>,C<sub>1</sub>,C<sub>2</sub>,C<sub>4</sub>,C<sub>5</sub> تم القياس باستخدام جهاز Nmraedy 60 pro/ Canada وكانت القياسات في المختبر الخدمي العام في كلية التربية /ابن الهيثم /جامعة بغداد، اما الليكند الثالث L<sub>3</sub> فتم قياسه في جامعة مالايا /ماليزيا باستخدام جهاز AVN Bruker 400 MHzFT - NMR spectrometer ، بينما معقداته C<sub>7</sub>,C<sub>8</sub> تم قياسها باستخدام جهاز Nmr bruker 400mhz في ايران /جامعة شريف التكنولوجية علما ان جميع القياسات استخدمت مذيب DMSO-d<sup>6</sup>.

### 5.2.2-مطيافية الامتصاص الذري اللهبى (FAAS) Flame atomic absorption spectroscopy

تم استخدام جهاز Atomic Absorption Spectrophotometry (Aurora) /USA لقياس

تراكيز الفلزات في المعقدات فتم تحضير محاليل المعقدات بتركيز 10ppm باستخدام مزيج من مذيبات (1DMSO: 9 H<sub>2</sub>O) وتمت في قسم الكيمياء /كلية العلوم / جامعة ديالى.

### 6.2.2- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC Thin Layer Chromatography

تم قياس نقاوة المركب العضوي ومتابعة التفاعل باستعمال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC صفائح السليكا وجهاز CM-10A /SPECTROLINE /USA مظهرا للبقع حيث تم استخدام مزيج من المذيبات في عملية التطهير (Ethylacetate and n-hexane) وذلك في قسم الكيمياء /كلية العلوم / جامعة ديالى.

### 7.2.2- جهاز قياس الدالة الحامضية (pH) pH meter

تم استخدام جهاز inolab / Germany لقياس الدالة الحامضية pH لتفاعلات تكوين المعقدات وتم ذلك في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة ديالى .

### 8.2.2- فرن كهربائي Electrical Oven

تم استخدام الفرن BINDER / USA لتجفيف الزجاجيات ورواسب المواد المحضرة وذلك في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة ديالى .

### 9.2.2- ميزان اليكتروني Electronic balance

تم استخدام الميزان الاليكتروني ACS 120-4 /KERN and Sohn GmbH و تصل حساسيته الى المرتبة الرابعة بعد الصفر وذلك في قسم الكيمياء /كلية العلوم / جامعة ديالى.

### 10.2.2- جهاز التبخير الدوراني Rotary evaporator

استخدام جهاز Heidolph /Germany وهو جهاز مبخر دوراني تحت ضغط منخفض تم استعماله لتبخير المذيب وعزله عن الراسب وذلك في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة ديالى.

### 11.2.2- جهاز قياس التوصيلة المولارية Molar conductivity

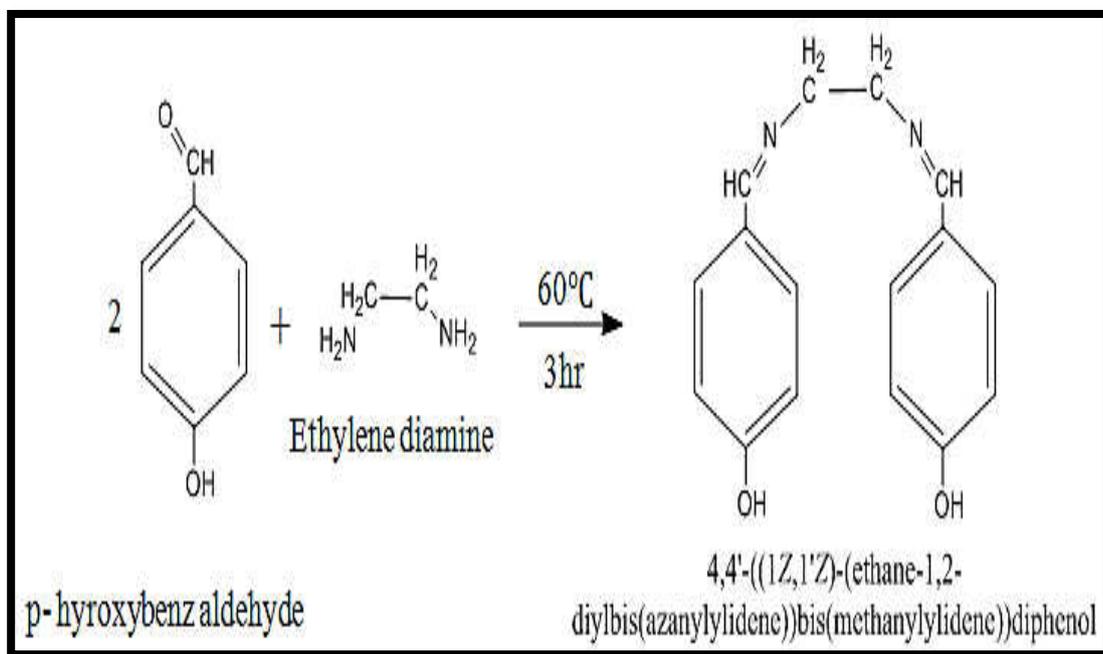
تم قياس التوصيلية المولارية للمعقدات بتركيز 10<sup>-3</sup>M باستخدام DMSO كمذيب وباستخدام جهاز inolab / Germany وذلك في قسم الكيمياء /كلية العلوم /جامعة ديالى.

### 3.2-طرائق التحضير Preparation methods

#### 1.3.2- تحضير الليكند L<sub>1</sub> [90] Preparation of the ligand L<sub>1</sub>

4,4'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene)) bis (methanyl ylidede) ) diphenol (L<sub>1</sub>)

تم تحضير محلول بأذابة ( 0.005 mol ,0.3005 g ) من مادة Ethylenediamine في 35 ml من الايثانول المطلق و حضر محلول اخر وذلك بإذابة ( 0.01 mol ,1.2212 g ) من p-hdroxybenzaldehyde في 35 ml من الايثانول المطلق. ثم مزج المحلولان في دورق جهاز التصعيد reflux system مع التحريك بواسطة المحرك المغناطيسي ومن ثم صعد المزيج لمدة ثلاث ساعات عند درجة 60°C وتم مراقبة التفاعل بواسطة TLC بعد ذلك ترك المزيج ليبرد في درجة حرارة الغرفة حيث تكون راسب اصفر(1.12g) فتم ترشيحه ثم غسل الراسب بواسطة الايثانول البارد وتمت عملية اعادة البلورة باستخدام الايثانول للحصول على راسب اصفر وناتج بنسبة 70% ويمكن توضيح التفاعل في المعادلة (1-2).



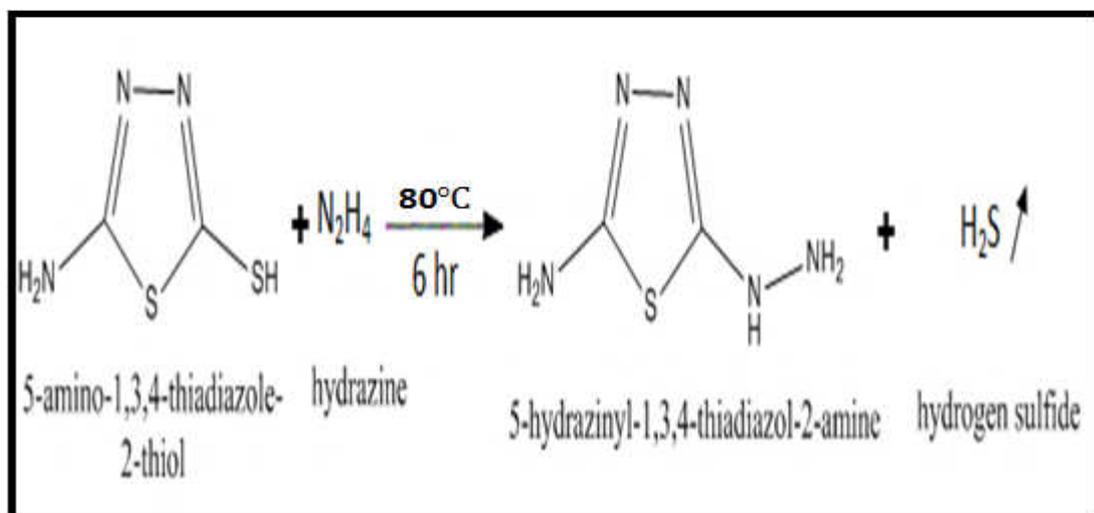
(1-2) معادلة تحضير الليكند L<sub>1</sub>

2.3.2- تحضير الليكند  $L_2$  : Preparation of the ligand

2((E)-(2-(5-(((E)-2-hydroxybenzylidene) amino) -1,3,4-thiadiazol-2-yl) hydrazono) methyl) phenol ( $L_2$ )

وقد تم تحضيره بخطوتين منفصلتين:

1- تحضير المركب (W) [93]: حضر محلول مكون من اذابة (0.665 g , 0.005 mol) من مادة (5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol) في 50 ml من الايثانول المطلق، وحضر محلول اخر مكون من اذابة (1.625 g , 0.05 mol) من hydrazine hydrate في 50 ml من الايثانول المطلق ومزج المحلولين في دورق تصعيد في حمام مائي و بدرجة  $80^\circ\text{C}$  إذ تم التصعيد لمدة 6 ساعات وتمت مراقبة التفاعل بواسطة ورق خلات الرصاص  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  للتأكد من تحرير غاز  $\text{H}_2\text{S}$  بعد ذلك ترك التفاعل ليبرد في درجة حرارة الغرفة فتكون راسب لونه ابيض مائل الى الاسمر (0.6g)، ويتم غسل الراسب بالايثانول المطلق واعادة البلورة بواسطة الميثانول المطلق حيث تكون نسبة الناتج 78%، والمعادلة (2-2) توضح تكوين المشتق W الذي تم من خلاله تحضير الليكند الثاني.

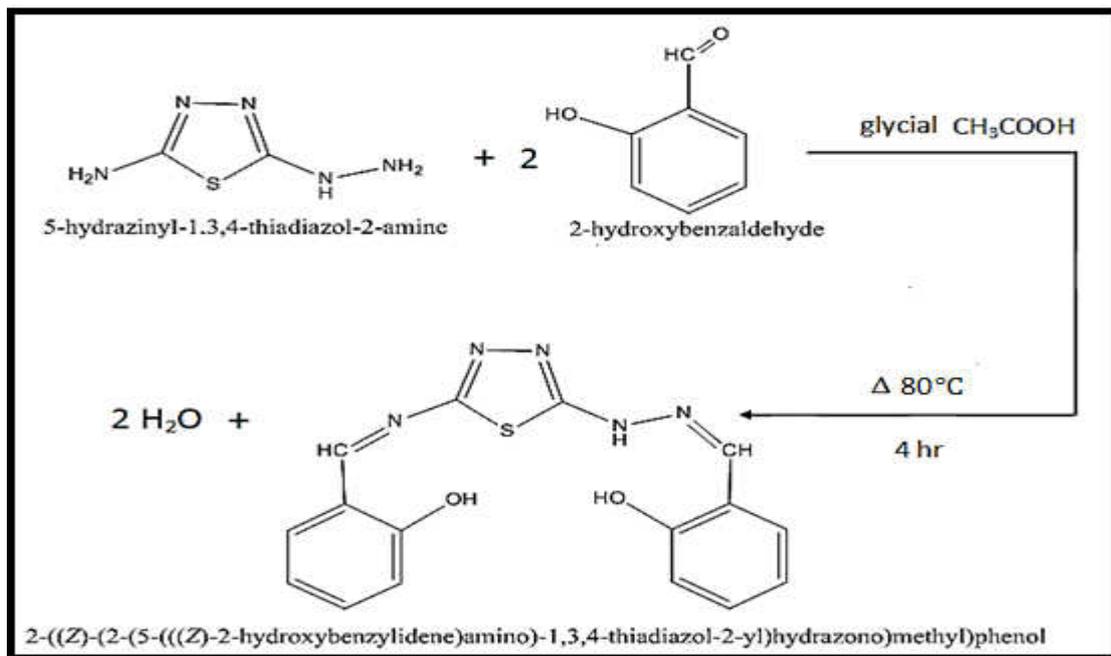


(2-2) معادلة تحضير المركب w

2- تحضير الليكند  $L_2$  [90] من المركب W:

حضر محلول مكون من اذابة (0.658 g , 0.005 mol) من المركب W المحضر في الخطوة الاولى في 50 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر من (1.2212 g , 0.01 mol) من

O-hydroxybenzaldehyde في 50 ml من الايثانول المطلق وأضيفت ثلاثة قطرات من حامض الخليك الثلجي له بعد ذلك مزج المحلولان في جهاز التصعيد مع التحريك في حمام مائي بدرجة 80°C وتم متابعة التفاعل بواسطة TLC، بعد انتهاء مدة التصعيد 4 hr ترك المزيج ليبرد في درجة حرارة الغرفة ليتكون راسب اصفر ذهبي (1.1g)، وتم ترشيحه وغسله بالإيثانول البارد وتمت اعادة البلورة بالإيثانول وكانت نسبة الناتج 60% كما موضح في المعادلة (3-2).



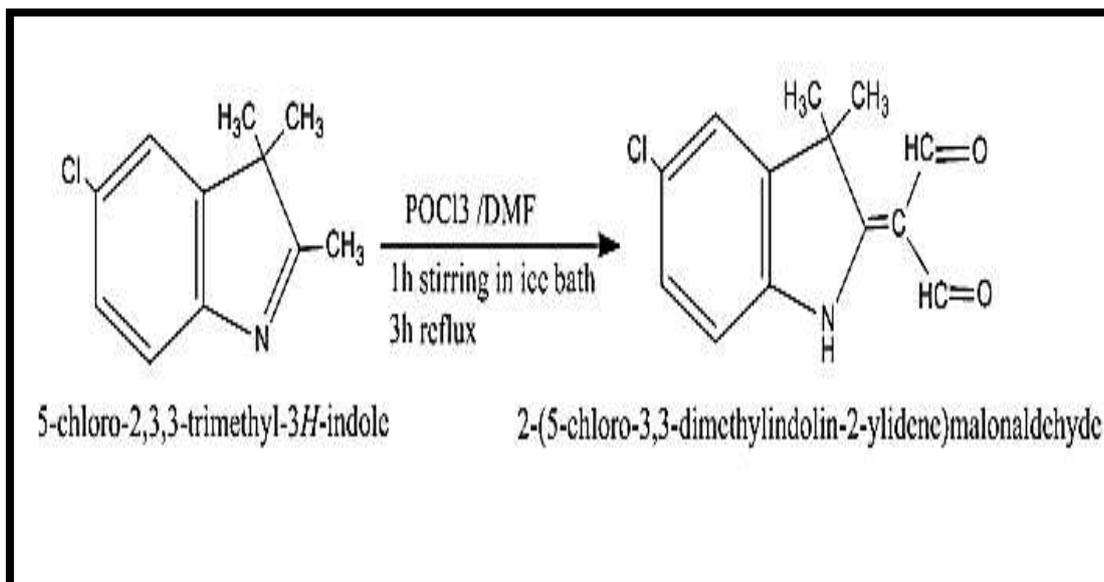
(3-2) معادلة تحضير الليكند L<sub>2</sub>

### 3.3.2 - تحضير الليكند L<sub>3</sub> [95,94] Preparation of ligand L<sub>3</sub>

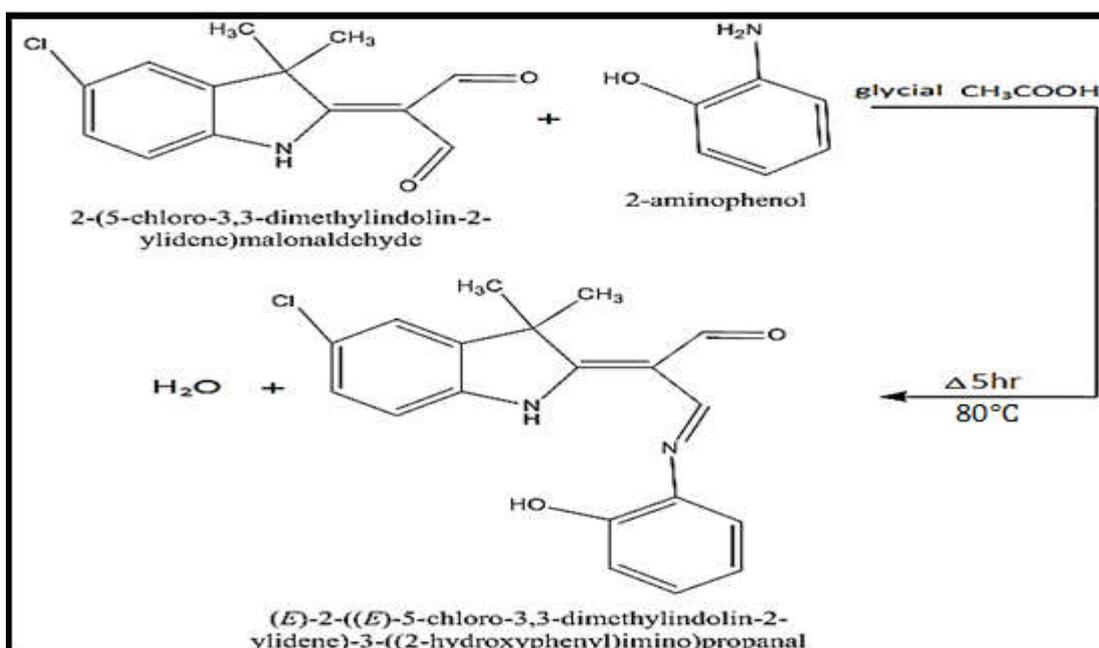
(E)-2-((E)-5-chloro-3,3-dimethylindolin-2-ylidene)-3-((2-hydroxyphenyl) imino)propanal (L3)

تم تحضير محلول باخذ ( 0.655 g ، 0.006 mol ) من 2- hydroxyaniline واذابته في 25ml من الايثانول المطلق، ومحلول اخر من (1.5 g, 0.006 mol) من 2-(5-Chloro-3,3-dimethyl-1,3-dihydro-indol-2-ylidene)-malonaldeyde في 25 ml من الايثانول المطلق (علما ان المركب الاخير قد تم تحضيره من قبل الباحث Fadhil.L.F<sup>(94)</sup> وذلك من تفاعل 5-chloro-2,3,3-trymethylindoline مع DMF بوجود POCl<sub>3</sub> كعامل مساعد ثم تحليل الناتج مائيا وحسب ميكانيكية تفاعل Vilsmier reaction وكما موضح في المعادلة (4-2) ثم مزج المحلولان وأضيف 1ml من حامض الخليك الثلجي

للمزيج و صعد المزيج في حمام مائي عند  $80^{\circ}\text{C}$  ولمدة 5hr وتمت متابعة التفاعل بواسطة TLC، وبعدها ترك لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة فتكون راسب اصفر (1.4g) وتم ترشيحه وغسله بالايثانول وجفف بواسطة السليكا- جل وكانت نسبة الناتج % 75 المعادلة (5-2).



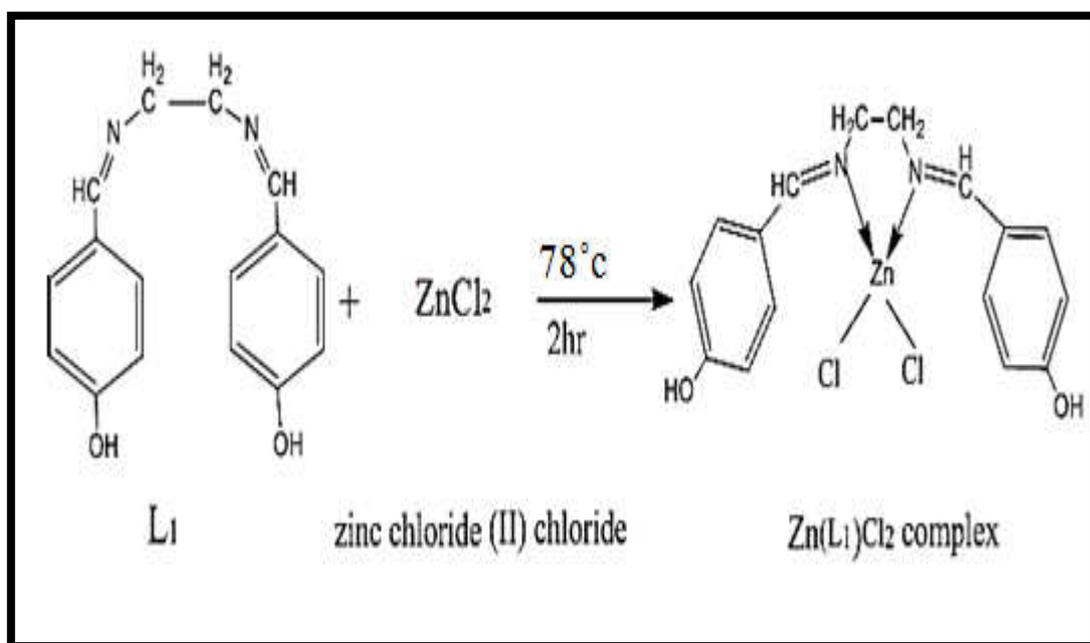
(4-2) معادلة تحضير مشتق الليكند  $L_3$  حسب تفاعل Vilsmeier reaction



(5-2) معادلة تحضير الليكند  $L_3$

4.3.2- تحضير المعقد  $C_1$  [90] Preparation of the complex  $C_1$

حضر محلول مكون من اذابة ( 0.536 g , 0.002 mol ) من الليكند  $L_1$  في 30 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.272 g , 0.002 mol ) من ملح  $ZnCl_2$  في 30 ml من الايثانول المطلق ثم أضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكند بشكل تدريجي مع التحريك حيث تكون راسب اصفر(0.56 g) عند  $pH = 7.5$  وذلك باضافة قطرات من  $KOH$  5 % الكحولية بعد ذلك ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة  $78^\circ C$  لمدة ساعتين، و ترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة وتم ترشيحة وغسله بالايثانول لتكون نسبة الناتج 70%. المعادلة (6-2) توضح تكوين المعقد  $C_1$ .

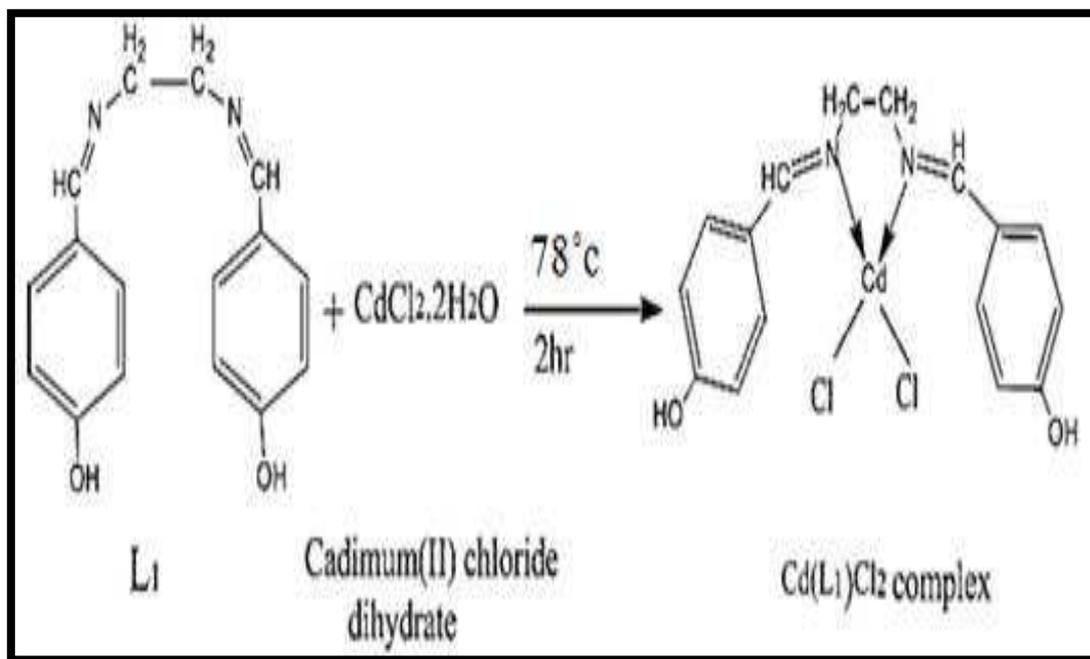


(6-2) معادلة تحضير المعقد  $C_1$

5.3.2- تحضير المعقد  $C_2$  [90] Preparation of the complex  $C_2$

حضر محلول مكون من اذابة ( 0.536 g , 0.002 mol ) من الليكند  $L_1$  في 30 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.438 g , 0.002 mol ) من ملح  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  في 30 ml من الايثانول المطلق، ثم أضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكند بشكل تدريجي مع التحريك حيث تكون راسب اصفر(0.6g) عند  $pH = 7.5$  وذلك باضافة قطرات من  $KOH$  5 % الكحولية بعد ذلك ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة

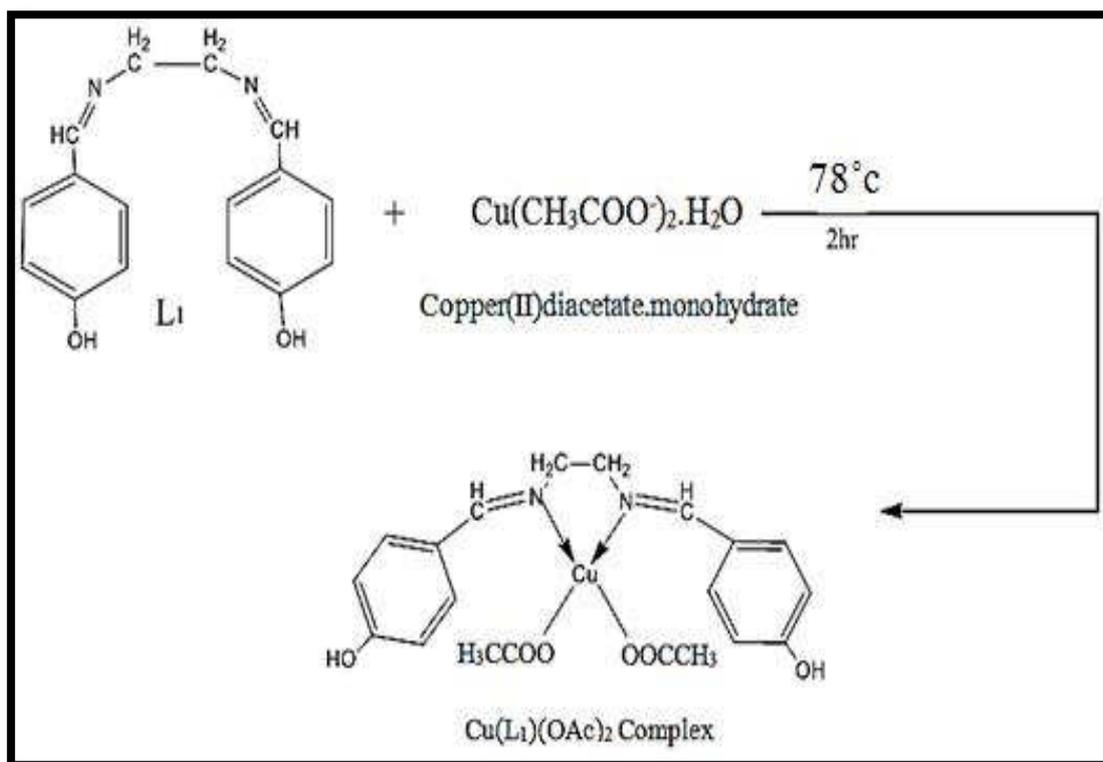
78°C لمدة ساعتين ثم ترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة وتم ترشيحة وغسله بالايثانول حيث كانت نسبة الناتج 68 % وكما في المعادلة (7-2).



(7-2) معادلة تحضير المعقد C<sub>2</sub>

### 6.3.2- تحضير المعقد C<sub>3</sub> [90] Preparation of the complex C<sub>3</sub>

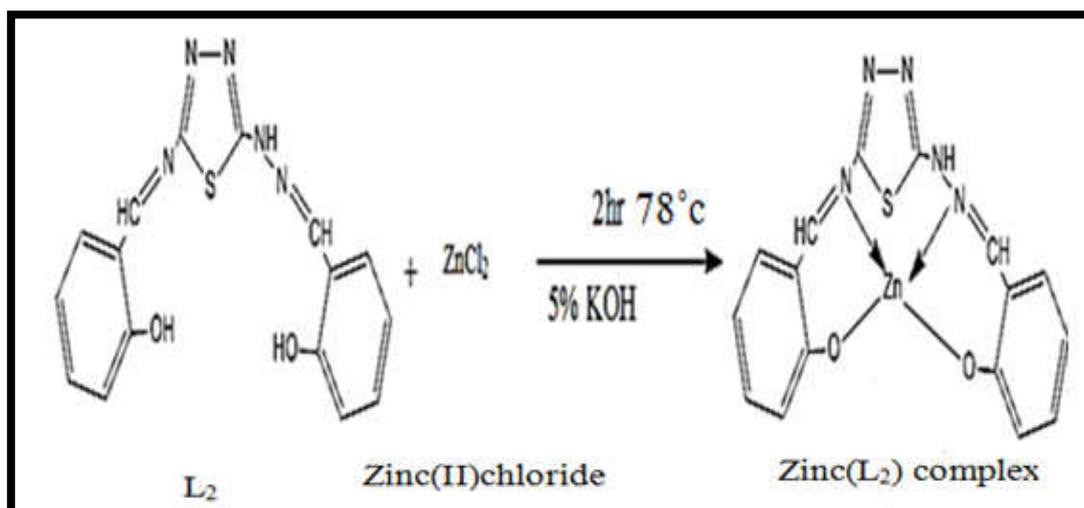
حضر محلول مكون من اذابة ( 0.536 gm , 0.002 mol ) من الليكند L<sub>1</sub> في 30 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.399 gm , 0.002 mol ) من ملح Cu(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O في 30 ml من الايثانول المطلق ثم أضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكند بشكل تدريجي مع التحريك حيث تكون راسب جوزي (0.67g) عند pH = 8.5 وذلك باضافة قطرات من 5 % KOH الكحولية بعد ذلك ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة 78°C لمدة ساعتين ثم ترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة و تم ترشيحة وغسله بالايثانول حيث كانت نسبة الناتج 75 % . كما في المعادلة (8-2).



(8-2) معادلة تحضير المعقد C<sub>3</sub>

### 7.3.2- تحضير المعقد C<sub>4</sub> [96,91] Preparation of complex C<sub>4</sub>

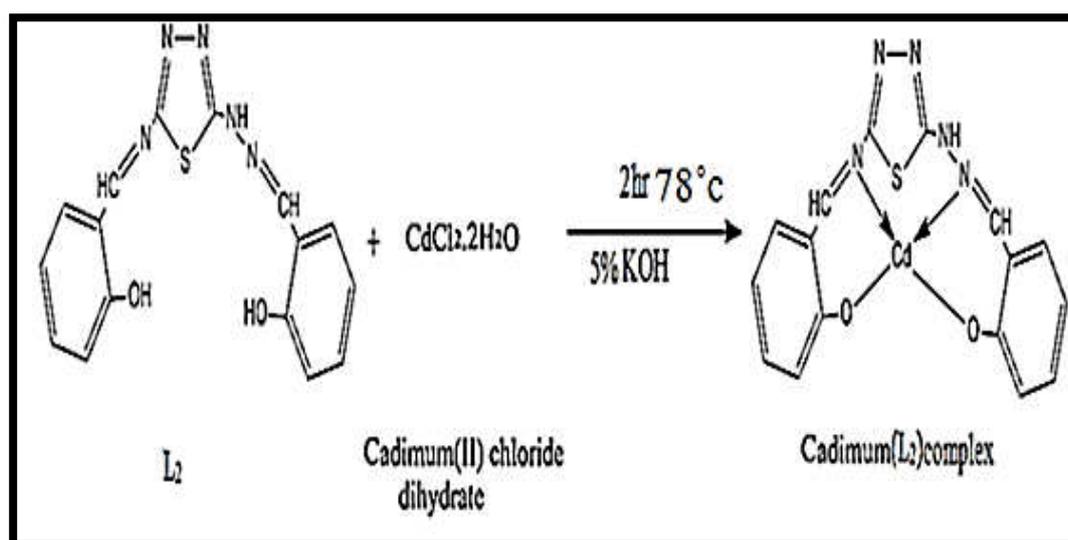
حضر محلول مكون من اذابة ( 0.678 g , 0.002 mol ) من الليكاند L<sub>2</sub> في 30 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.272 g , 0.002 mol ) من ملح ZnCl<sub>2</sub> في 30 ml من الايثانول المطلق بعد ذلك اضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكاند بشكل تدريجي مع التحريك حيث تكون راسب برتقالي (0.6g) عند pH = 8.5 وذلك باضافة قطرات من KOH 5 % الكحولية ثم ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة 78°C لمدة ساعتين و بعد ذلك يترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة ثم رشح وغسل بالايثانول وكانت نسبة الناتج 72 % .ويمكن توضيح ذلك في المعادلة (9-2).



(9-2) معادلة تحضير المعقد  $C_4$

### 8.3.2- تحضير المعقد $C_5$ [96,91]

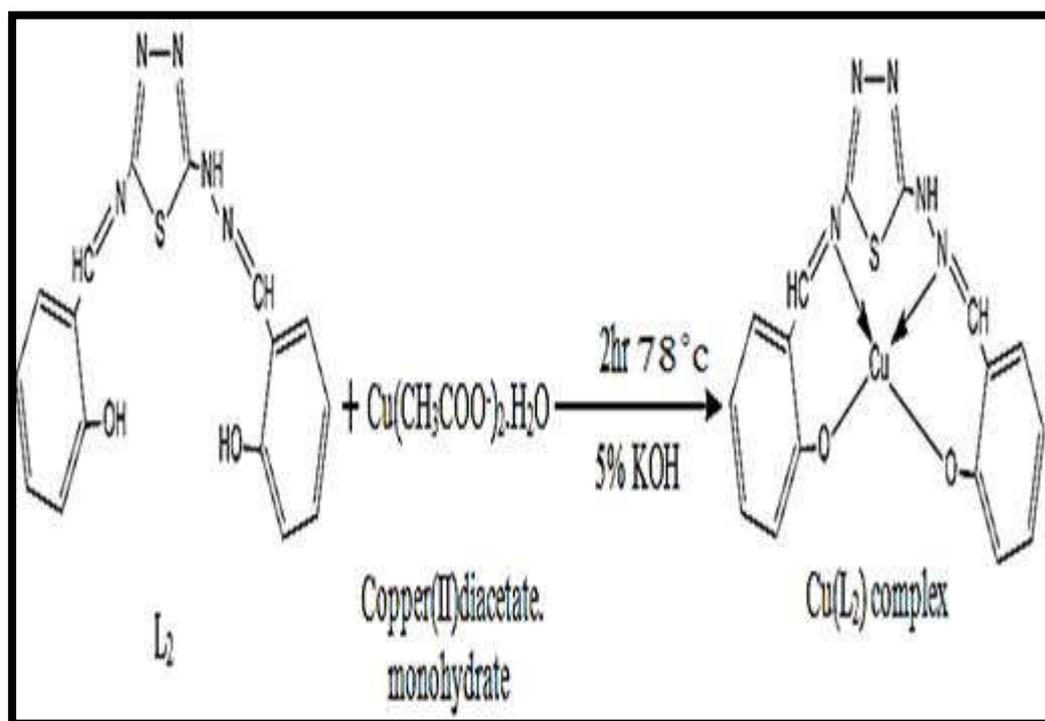
حضر محلول مكون من اذابة ( 0.678 gm , 0.002 mol ) من الليكاند  $L_2$  في 30 ml من الايثانول ومحلول اخر من اذابة ( 0.438 gm , 0.002 mol ) من ملح (  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  ) في 30 ml من الايثانول، بعد ذلك أضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكاند بشكل تدريجي مع التحريك حيث تكون راسب برتقالي فاتح (0.65 g) عند  $pH = 8.5$  وذلك باضافة قطرات من  $KOH$  5% الكحولية، و ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة  $78^\circ c$  2hr وترك ليبرد عند حرارة الغرفة ثم رشح وغسل بالايثانول فكانت نسبة الناتج % 71، المعادلة (10-2).



(10-2) معادلة تحضير المعقد  $C_5$

9.3.2- تحضير المعقد  $C_6$  [96,91] Preparation of the complex

حضر محلول مكون من اذابة ( 0.678 g , 0.002 mol ) من الليكند  $L_2$  في 30 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.399 g , 0.002 mol ) من ملح  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  في 30 ml من الايثانول المطلق وبعد ذلك أضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكند بشكل تدريجي مع التحريك حيث تكون راسب جوزي (0.6 g) عند  $pH = 8.5$  وذلك باضافة قطرات من  $KOH$  5% الكحولية ثم ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة  $78^\circ C$  لمدة ساعتين وترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة وترشيحه وغسله بالايثانول حيث كانت نسبة الناتج 78%، وكما موضح في المعادلة (11-2).

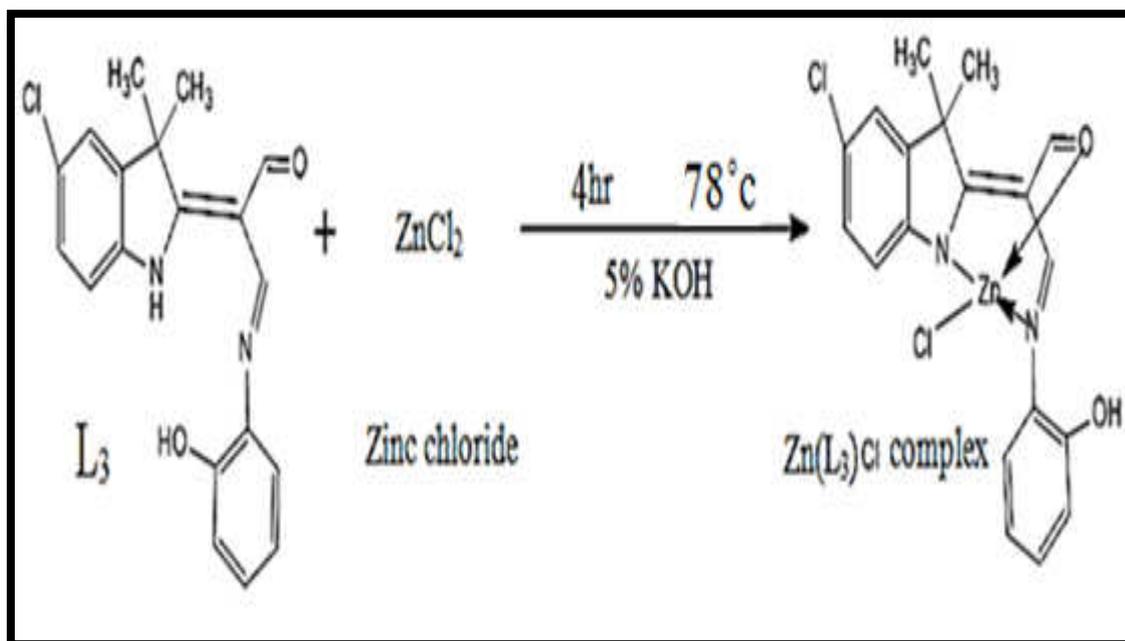


(11-2) معادلة تحضير المعقد  $C_6$

10.3.2- تحضير المعقد  $C_7$  [94] Preparation of the complex

حضر محلول مكون من اذابة ( 0.681 g , 0.002 mol ) من الليكند  $L_3$  في 25 ml من الايثانول المطلق، ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.272 g , 0.002 mol ) من ملح  $ZnCl_2$  في 25 ml من الايثانول المطلق وبعد ذلك أضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكند بشكل تدريجي مع التحريك بعد ذلك أضيفت قطرات من  $KOH$  5% الكحولية ( $pH=8.5$ ) و ترك

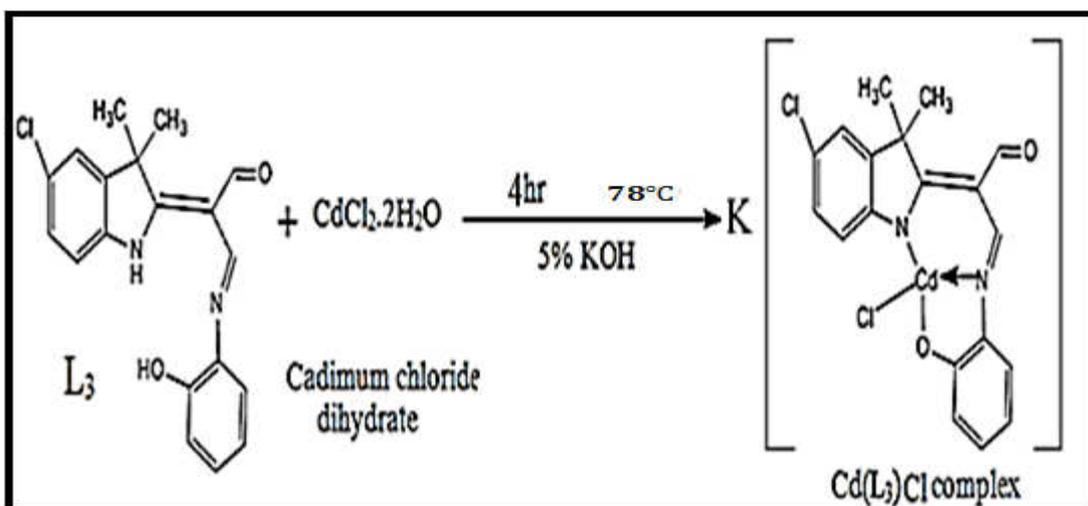
المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة  $78^{\circ}\text{C}$  لمدة اربع ساعات فتكون راسب اصفر (0.7g) خلال 30 دقيقة الاولى من التصعيد، ثم ترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة وتم ترشيحة وغسله بالايثانول حيث كانت نسبة الناتج % 85 كما في المعادلة (12-2).



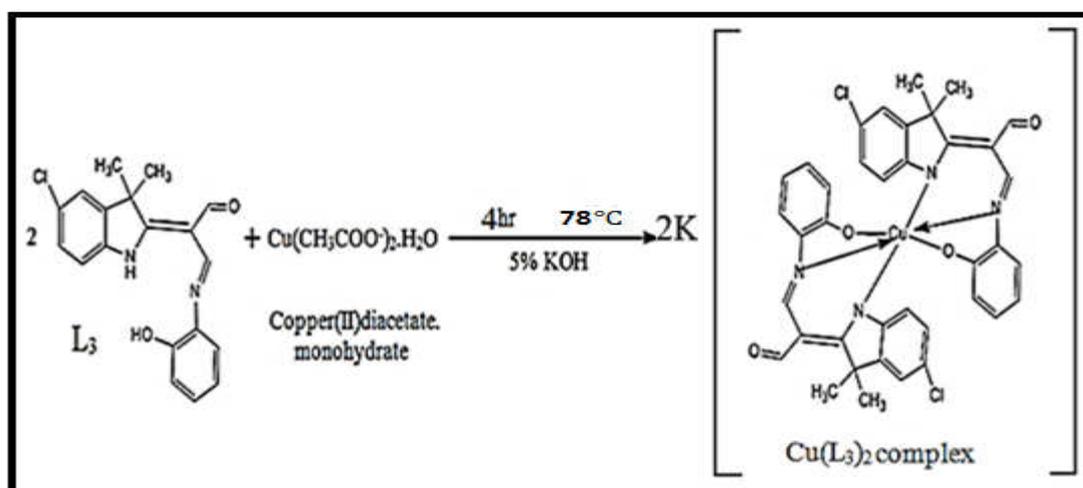
(12-2) معادلة تحضير المعقد  $C_7$

### 11.3.2- تحضير المعقد $C_8$ [94] Preparation of complex $C_8$

حضر محلول مكون من اذابة ( 0.681 gm , 0.002 mol ) من الليكند  $L_3$  في 25 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.438 gm , 0.002 mol ) من ملح  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  في 25 ml من الايثانول المطلق ثم بعد ذلك أضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكند بشكل تدريجي مع التحريك ثم أضيفت قطرات من  $\text{KOH}$  5% الكحولية (pH=8.5) بعد ذلك ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة  $78^{\circ}\text{C}$  لمدة اربع ساعات حيث ظهر راسب اصفر فاتح (0.77g) خلال 30 دقيقة الاولى من التصعيد و ترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة وتم ترشيحة وغسله بالايثانول حيث كانت نسبة الناتج % 78 كما في المعادلة (13-2).

معادلة تحضير المعقد C<sub>8</sub> (13-2)تحضير المعقد C<sub>9</sub> [94] Preparation of complex C<sub>9</sub>

حضر محلول مكون من اذابة ( 0.681 g , 0.002 mol ) من الليكند L<sub>3</sub> في 25 ml من الايثانول المطلق ومحلول اخر مكون من اذابة ( 0.200 gm , 0.001 mol ) من Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O في 25 ml من الايثانول المطلق و بعد ذلك اضيف محلول ملح الفلز الى محلول الليكند بشكل تدريجي مع التحريك ثم اضيفت قطرات من 5 % KOH (pH=8.5) و ترك المزيج في جهاز تصعيد في حمام مائي بدرجة 78°C لمدة اربع ساعات فيظهر راسب زيتوني فاتح (1.2g) خلال 30 دقيقة الاولى من التصعيد وترك ليبرد بدرجة حرارة الغرفة فتم ترشيحة وغسله بالايثانول حيث كانت نسبة الناتج 80 % وكما هو موضح في المعادلة (14-2).

معادلة تحضير المعقد C<sub>9</sub> (14-2)

## 4.2- تحليل نسبة الكلور في المعقد Chlorine analysis

تم تحليل نسبة الكلور في المعقدات C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> عن طريق عملية هضم المعقد باستخدام حامض النتريك المركز ومن ثم تسحيجه مع مادة نترات الفضة القياسية AgNO<sub>3</sub> ومن خلال ذلك تم حساب تركيز الكلور في العينة. وكان ذلك في المختبر المركزي في قسم علوم الحياة / كلية العلوم / جامعة بغداد.

## 5.2- الفعالية البايولوجية Biological activity

تم اختبار الفعالية البايولوجية للمعقدات C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> من خلال In vitro Antibacterial activity واستخدمت ثلاثة تراكيز لكل معقد (100،250،500)ppm و DMSO كمذيب، وتمت دراسة تأثير هذه المعقدات على نوعين من البكتريا (-) Escherichia coli و (+) Staphylococcus aureus حيث تم استخدام طريقة الانتشار في الوسط الزرع المحورة [97] modified agar diffusion method وتم تحضير الوسط الزرع وتعقيمه بجهاز اوتوكليف بعد ذلك تم زرعه في الاطباق ثم تركه ليتصلب ووضع في حاضنة بدرجة 37 °C لمدة 24 ساعة ثم تم نشر عزلات البكتريا على الاطباق ووضع الاطباق بعد ذلك في حاضنة لمدة ساعة ثم تم حفر الاطباق وبمعدل اربعة حفر في المحيط لكل طبق وتوضع في كل حفرة واحدا من التراكيز التي تم تحضيرها بعد ذلك تم حفظ الاطباق عند درجة 37 مئوية و تركت الاطباق لمدة 24 ساعة، واخيرا تم قياس منطقة التثبيط بوحدة mm ملي متر واجريت القياسات في المختبر المركزي في قسم علوم الحياة / كلية العلوم / جامعة بغداد.

مَنْ يَتَّقِ اللَّهَ يَجْعَلْ لَهُ مَخْرَجًا

وَيَرْزُقْهُ مِنْ حَيْثُ لَا يَحْتَسِبُ

وَمَا يُلَاقِهِ فِي الْحَسَابِ

Physical properties

1.3-الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة

يوضح الجدول (1-3) بعض الصفات الفيزيائية لليكنيدات المحضرة ومعقداتها وكذلك قياس التوصيلية المولارية للمعقدات. حيث تعتبر التوصيلة المولارية من القياسات المهمة في الكيمياء التناسقية وذلك لمعرفة الصيغة الايونية للمعقدات في المحلول [98]، وكما هو معلوم بزيادة عدد الايونات بالمحلول تزداد التوصيلية والعكس صحيح، ومن خلال نتائج التوصيلية للمعقدات التي تم تحضيرها يلاحظ ان قيم التوصيلة تشير الى ان اغلب المعقدات المحضرة هي محاليل غير اليكترووليتية باستثناء المعقدين  $C_8$ ,  $C_9$  فان محلوليهما اليكترووليتيان إذ تكون مشحونة بشحنة سالبة وتمتلك ايونات موجبة خارج الكرة التناسقية، واما باقي المعقدات المحضرة فهي معقدات غير مشحونة ولا تمتلك ايونات خارج الكرة التناسقية [99].

جدول (1-3) بعض الصفات الفيزيائية والصيغة الجزيئية للمركبات التي تم تحضيرها

NO	الصيغة الجزيئية	M g/mol	M.P. °C	Mol. Cond. cm <sup>2</sup> ohm <sup>-1</sup> .mol	المنيب المناسب
L <sub>1</sub>	C <sub>16</sub> N <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	268.32	225-227	.....	Ethanol
W	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> S	131.16	218-220	.....	Met OH
L <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	337.4	247-249	.....	Ethanol
L <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	312.75	160-162	.....	Ethanol
C <sub>1</sub>	[Zn(C <sub>16</sub> N <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	404.6	> 290Dec.	15.1	DMSO
C <sub>2</sub>	[Cd(C <sub>16</sub> N <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	451.63	> 270 Dec.	10.2	DMSO
C <sub>3</sub>	[Cu(C <sub>16</sub> N <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	449.95	> 300 Dec.	8.3	DMSO
C <sub>4</sub>	[Zn(C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S)]	400.76	> 300 Dec.	4.1	DMSO
C <sub>5</sub>	[Cd(C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S)]	447.79	> 280Dec.	4.8	DMSO
C <sub>6</sub>	[Cu(C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S)]	398.93	> 300 Dec.	5.3	DMSO
C <sub>7</sub>	[Zn(C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Cl]	412.57	> 290Dec.	3.1	DMSO
C <sub>8</sub>	K[Cd(C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Cl]	497.7	> 295 Dec.	33.2	DMSO
C <sub>9</sub>	K <sub>2</sub> [Cu(C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	724.12	> 300 Dec.	75.8	DMSO

### 2.3- مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR Spectroscopy

تم استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء في تشخيص المركبات المحضرة من خلال تشخيص الاطيف الاهتزازية للمجاميع الرئيسية الموجودة في تلك المركبات باستخدام قرص من بروميد البوتاسيوم KBr وضمن مدى  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 1.2.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند $L_1$ FTIR Spectrum of $L_1$

لم يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند  $L_1$  المبين في الشكل (3-1) اي حزمة امتصاص لمجموعة الكربونيل الالديهيدية عند  $1660 \text{ cm}^{-1}$  الموجودة اصلا في المادة الاولية للتحضير، في حين ظهرت حزمة امتصاص في منطقة عريضة عندما تتداخل فانها تؤكد وجود مجموعة الهيدروكسيل OH phenolic بنمط (Str. vib.) stretching vibration ضمن ترابطات من نوع (H.b.) hydrogen bonding لمجموعة الهيدروكسيل OH مع بعضها او مع C-H المؤثرة في المركب تكون القمة ذات مساحة اكبر بين  $(2500 - 3600 \text{ cm}^{-1})$  [102- 100]، وكذلك تظهر حزمة رئيسية اخرى عند  $1639 \text{ cm}^{-1}$  تعود لنمط (Str. vib.) لمجموعة الازوميثين C=N [104,103] اضافة الى مجاميع كثيرة اخرى بضمنها C=C للحلقة الاروماتية وبروتوناتها وكما مبينة في الجدول (3-2).

#### 2.2.3- طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب W FTIR Spectrum of W

لم يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب W (الشكل 3-2) اي حزمة امتصاص لمجموعة الثايول SH والتي تتراوح ضمن المدى  $2600-2550 \text{ cm}^{-1}$  بالإضافة الى ظهور ترددات نوع Str. vib لكل من primary and secondary amine عند 3397,3250,3197  $\text{cm}^{-1}$  [91] والاصرة N-N عند  $(1022 \text{ cm}^{-1})$  [105] ، اضافة الى مجموعة اخرى من الحزم مبينة في الجدول (3-2).

#### 3.2.3- طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند $L_2$ FTIR Spectrum of $L_2$

يوضح (الشكل 3-3) طيف هذا الليكند الذي لم يظهر حزمته الامين الاولي str.primary amine الواقعة عند  $(3397,3250 \text{ cm}^{-1})$  الموجودة اصلا في المركب W بينما ظهرت واضحة حزمة الامتصاص str. sec. amine عند [106,105,93] وهي حزمة

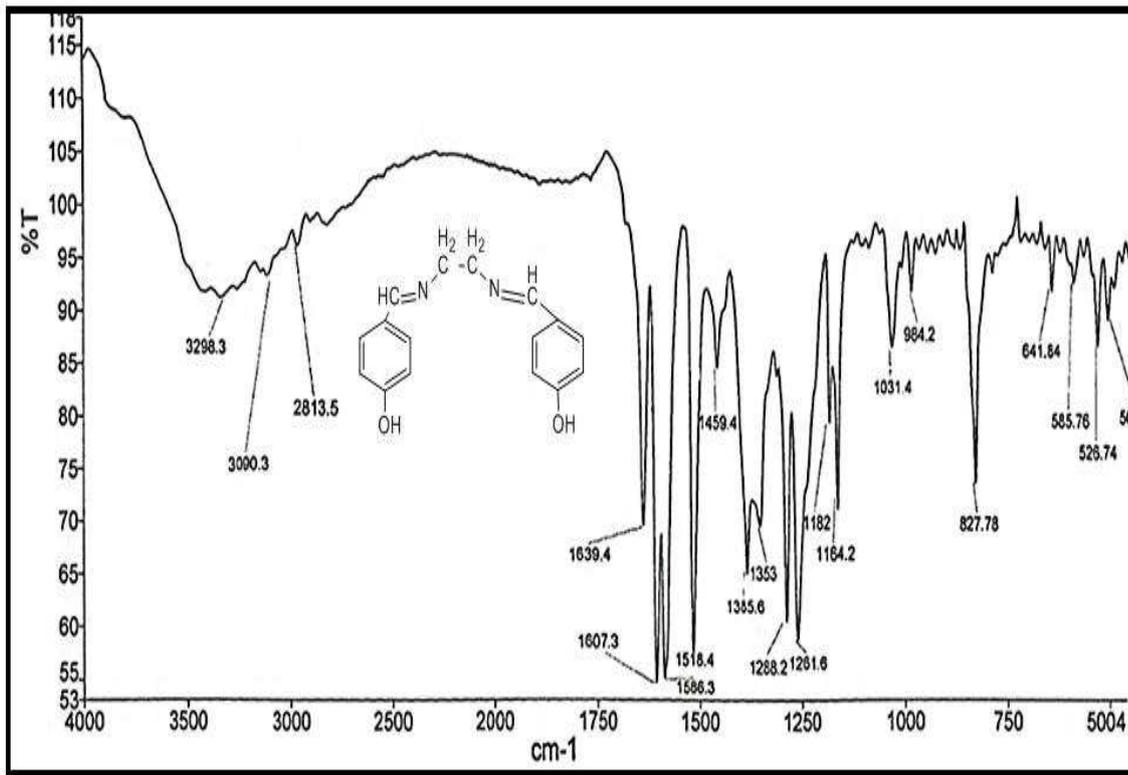
امتصاص عريضة دلالة على وجود حزمة مرافقة لها وهي مجموعة الهيدروكسيل OH مرتبطة باواصر هيدروجينية H.b. وتظهر حزمتان  $1619$  and  $1604\text{ cm}^{-1}$  وتعودان لمجموعتي الازوميثين المختلفتين (غير متناظرتين) على جانبي الحلقة الخماسية، اضافة الى حزم اخرى مبينة في الجدول (2-3).

### 4.2.3- طيف الاشعة تحت الحمراء لليكند $L_3$ FTIR Spectrum of $L_3$

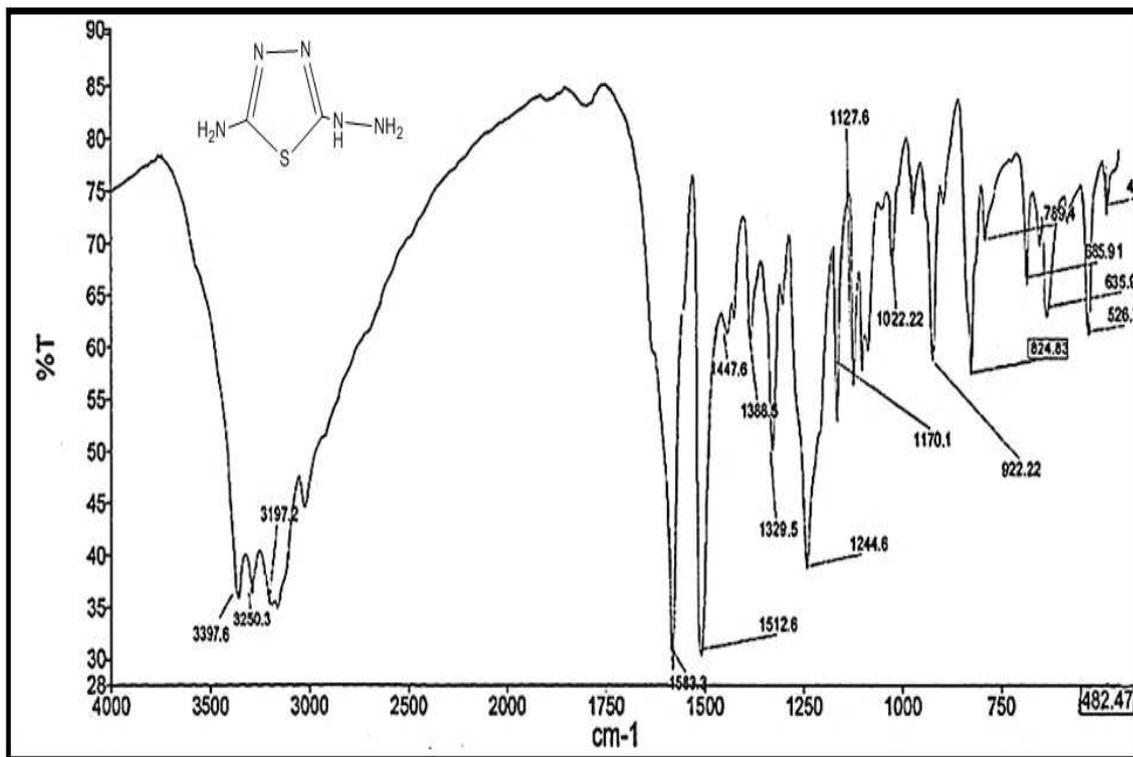
تظهر في هذا الطيف (الشكل 3-4) مجموعة من حزم الامتصاص الرئيسية الدالة على البنية التركيبية لهذا المركب مثل مجموعة الكربونيل التي تظهر في  $1652\text{ cm}^{-1}$  [108,107] والامين الثانوي  $2^\circ$  amine عند  $3171\text{ cm}^{-1}$  والمرتبطة في حلقة الاندول كذلك القمة العريضة الدالة على مجموعة OH المرتبطة باواصر H.b. [97] اضافة الى الحزمة الموجودة عند  $1619\text{ cm}^{-1}$  والتي تعود لمجموعة الازوميثين C=N والجدول (2-3) يوضح حزم الامتصاص المهمة لهذا المركب وبوحدات  $\text{cm}^{-1}$ .

جدول (2-3) حزم الامتصاص الرئيسية في طيف FTIR للمركبات  $W, L_3, L_2, L_1$  بوحد  $\text{cm}^{-1}$

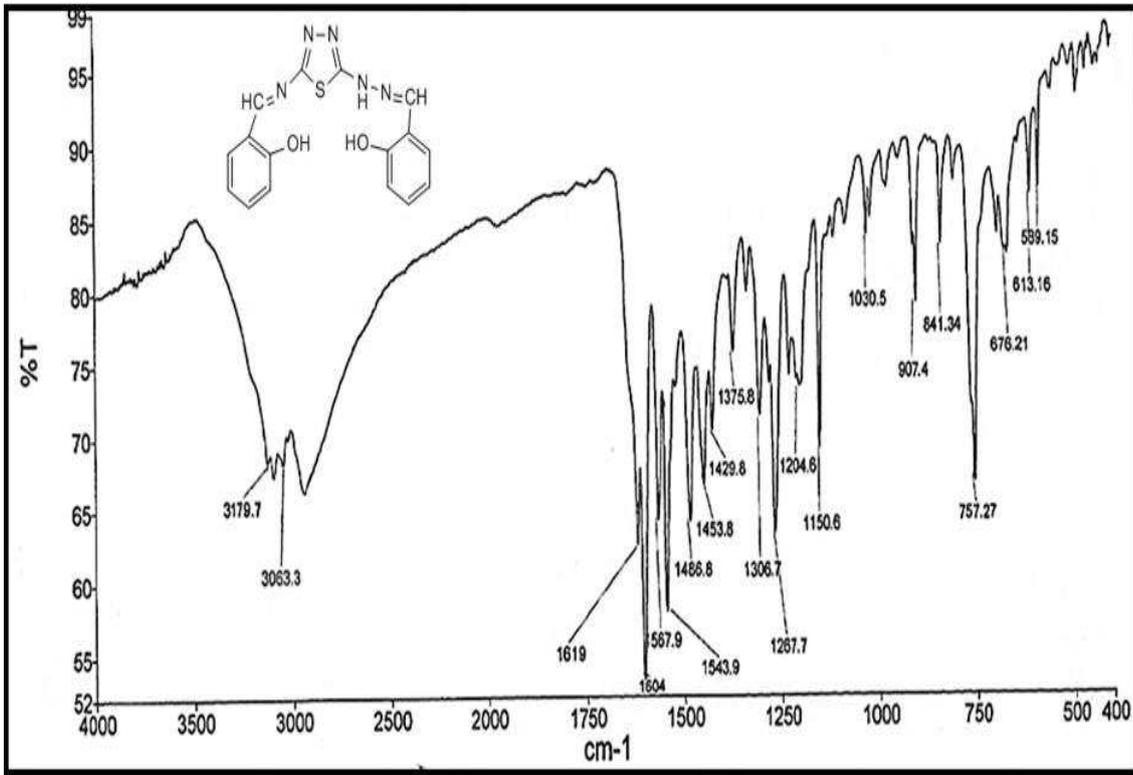
Comp.	$L_1$	$L_2$	$L_3$	W
$\nu$ O-H	Broad	Broad	Broad	-----
$\nu$ N-H	-----	3179	3171	3197
$\nu$ NH <sub>2</sub>	-----	-----	-----	3397 3250
$\nu$ C-H <sub>Ar</sub>	3090	3060	3045	-----
$\nu$ C-H <sub>Al</sub>	2813	-----	2967	-----
$\nu$ C=O	-----	-----	1652	-----
$\nu$ C=N	1639	1619 1604	1619	1583
$\nu$ C=C	1607	1567	1586	-----
$\nu$ C-S	-----	676	-----	685
$\nu$ C-Cl	-----	-----	877	-----
$\nu$ N-N	-----	1030	-----	1022



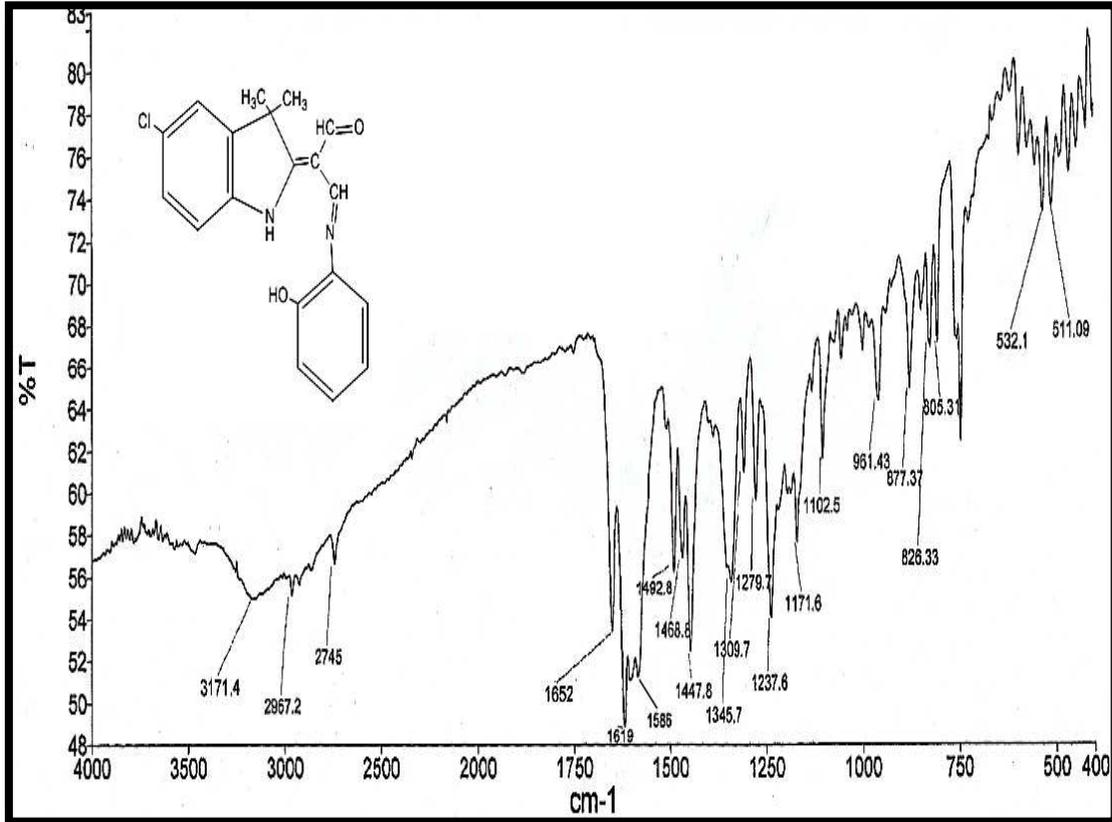
الشكل (1-3) طيف FTIR للليكند L<sub>1</sub>



الشكل (2-3) طيف FTIR للمركب W



الشكل (3-3) طيف FTIR للبيكند L<sub>2</sub>



الشكل (4-3) طيف FTIR للبيكند L<sub>3</sub>

5.2.3- طيف المعقد  $C_1$  FTIR Spectrum of complex

يظهر هذا الطيف (الشكل 3-5) حزمة الامتصاص العريضة لمجموعة الهيدروكسيل والمشار إليها انفا والتي ظهرت ايضا في طيف الليكند  $L_1$  وهذا دليل عدم حصول التناسق من خلال مجموعتي الهيدروكسيل الفينولية الموجودة في الليكند مع ايون الخارصين، وما يؤكد ذلك هو بقاء الاصرة C-O في كل من المعقد والليكند ( $1164$  &  $1165\text{cm}^{-1}$ ) [109] كما هي بدون حصول ازاحة ملموسة، في حين أن هناك ازاحة واضحة في حزمة مجموعة الازوميثين  $C=N$  من  $1639\text{cm}^{-1}$  في طيف الليكند الحر الى  $1624\text{cm}^{-1}$  في طيف المعقد وهذا دليل على حصول عملية التناسق من خلال مجموعتي الازوميثين، ومن خلال طيف FTIR يمكن الاستنتاج بان الليكند يكون ثنائي المخلب bidentate.

6.2.3- طيف المعقد  $C_2$  FTIR Spectrum of complex

في هذا الطيف ايضا لم يلاحظ تغيير في مجموعة الهيدروكسيل الشكل (3-6) وبقاء الحزمة العريضة كما كانت موجودة في الليكند بغض النظر عن الارقام المبينة والتي تحصل نتيجة العديد من التداخلات التي تحصل في هذه المنطقة، بقاء هذه المجموعة كما هي تعني عدم حصول التناسق من OH phenolic مع ايون الكادميوم وما يؤكد ذلك فان OH bending ايضا لم تؤشر اي تغيير بين الليكند والمعقد حيث حافظت على نفس التردد عند  $1385\text{cm}^{-1}$  [110] وهذا دليل عدم حصول التناسق من خلال مجموعتي OH الموجودة في الليكند مع ايون  $\text{Cd}^{+2}$ ، كما نلاحظ ازاحة واضحة وكبيرة في القمة التي تعود لمجموعة الازوميثين  $C=N$  من  $1639\text{cm}^{-1}$  في طيف الليكند الحر الى  $1598\text{cm}^{-1}$  في طيف المعقد وهذه الازاحة ذات دلالة كبيرة على تأكيد تناسق نتروجين هذه المجموعة.

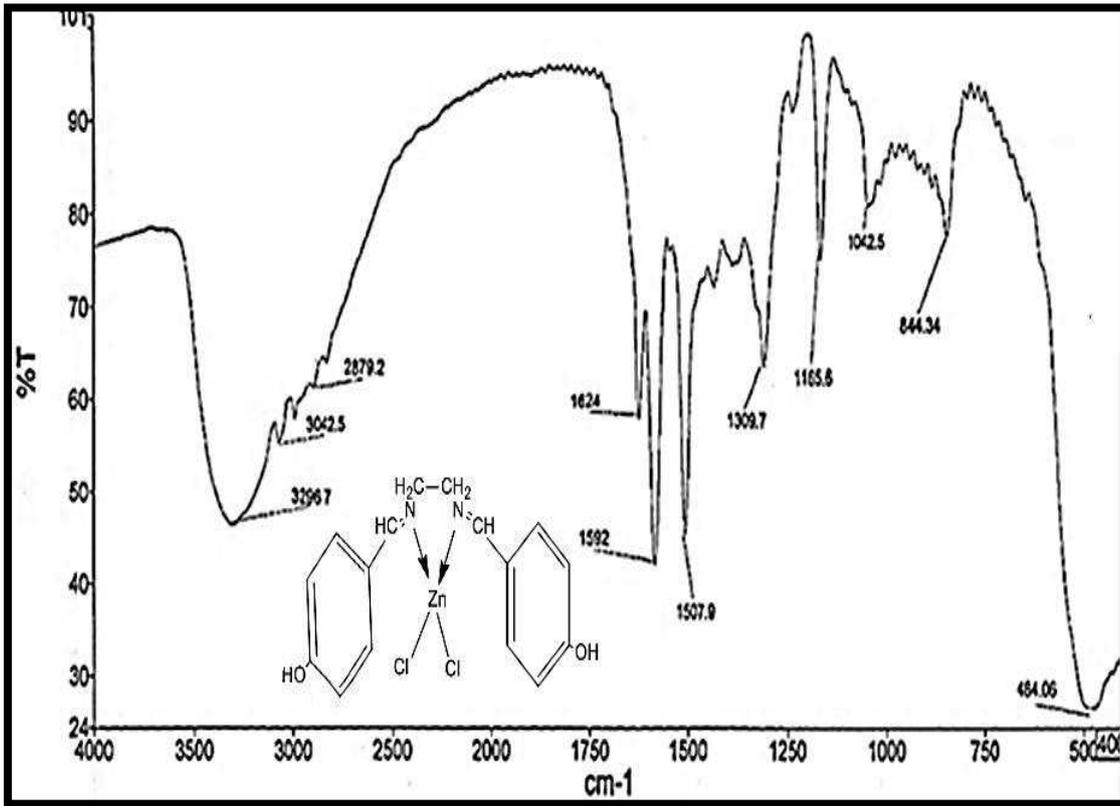
7.2.3- طيف المعقد  $C_3$  FTIR Spectrum of complex

طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المعقد والمبين في الشكل (3-7) يظهر حزمة الامتصاص العريضة الخاصة بمجموعة str. OH phenolic والتي ظهرت في طيف الليكند  $L_1$  مما يشير الى عدم اشتراك هذه المجموعة في عملية التناسق ولاثبات ذلك فان OH bending لم تؤشر اي تغيير بين الليكند والمعقد حيث حافظت على التردد نفسه عند  $1385\text{cm}^{-1}$  وهذا دليل عدم حصول التناسق من خلال مجموعتي OH الموجودة في الليكند مع ايون  $\text{Cu}^{+2}$ ، بالمقابل

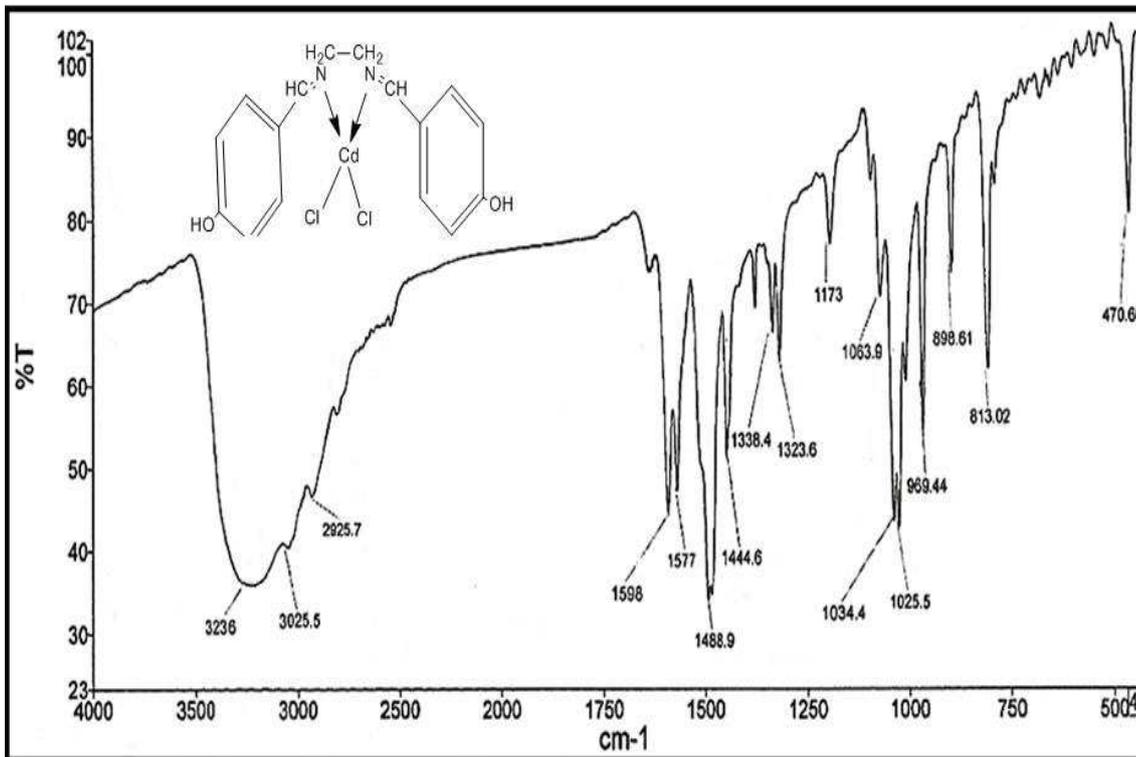
فقد ظهرت ازاحة واضحة في حزمة الامتصاص التي تعود لمجموعة الازوميثين C=N من  $1639\text{ cm}^{-1}$  في طيف الليكند الحر الى  $1601\text{ cm}^{-1}$  في طيف المعقد وهذا دليل على حصول عملية التناسق من خلال ذرتي النيتروجين في مجموعتي الازوميثين، كما وظهرت قمتان من نوع str-vib لايون الخلات هما  $1552\text{ cm}^{-1}$  تعود للمجموعة  $\nu(\text{COO}^-)$  asym غير المتماثلة و  $1439\text{ cm}^{-1}$  تعود للمجموعة  $\nu(\text{COO}^-)$  sym المتماثلة [115-111]، وكذلك ظهور قمة عند  $522\text{ cm}^{-1}$  والتي تعود للاصرة M-O التي تتكون بين فلز النحاس وذرة الاوكسجين في مجموعة الخلات [116] وهذا دليل على حصول عملية التناسق بين ذرتي الاوكسجين في مجموعتين من الخلات وايون النحاس الثنائي. ومن خلال طيف FTIR نستنتج ان الليكند يكون ثنائياً وان مجموعتين من ايون الخلات ستقوم باكمال الكرة التناسقية الرباعية للنحاس و الجدول (3-3) يوضح حزم الامتصاص المهمة بوحدات ( $\text{cm}^{-1}$ ) للمركبات  $L_1, C_1, C_2, C_3$ .

جدول (3-3) حزم الامتصاص المهمة لطيف FTIR في الليكند  $L_1$  ومعقداته بوحدته  $\text{cm}^{-1}$

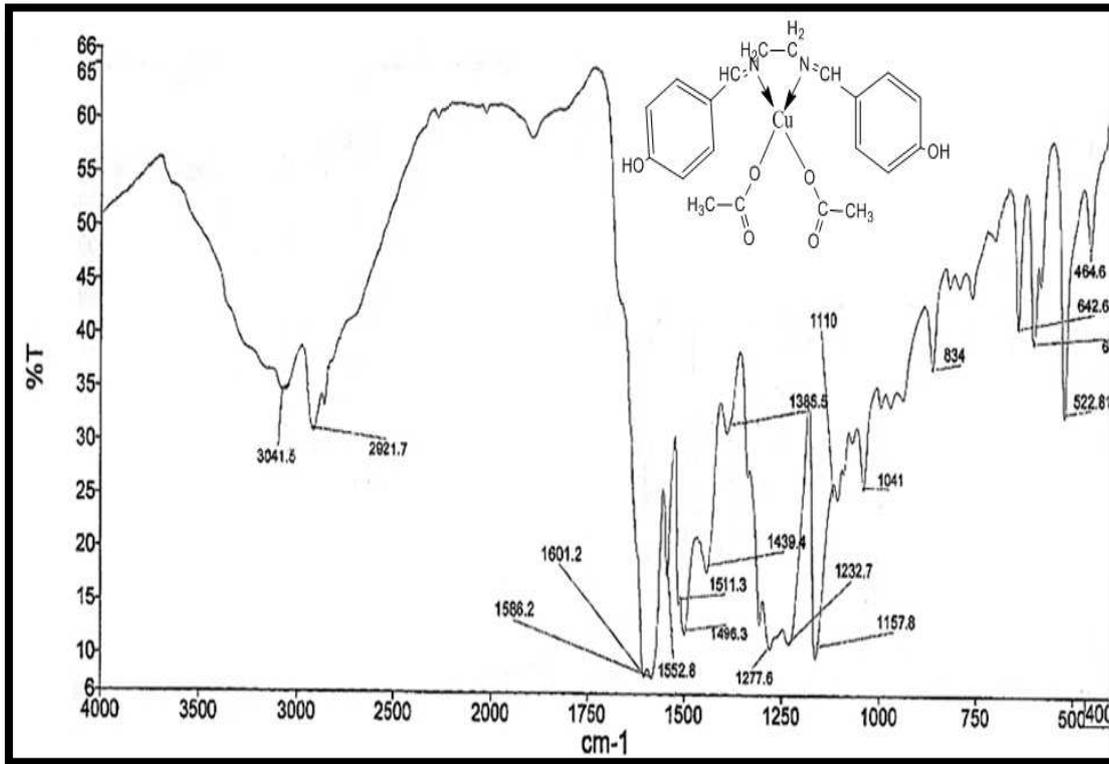
No	$\nu\text{OH}$	$\nu\text{ C=N}$ str.	$\text{COO}_{\text{Asy}}$ $\text{COO}_{\text{Sy}}$	$\nu\text{ M-O}$	$\nu\text{ M-N}$	$\nu\text{OH}$ bending	$\nu\text{ C-O}$
L1	Broad	1639	-----	-----	-----	1385	1164
C <sub>1</sub>	Broad	1624	-----	-----	484	-----	1165
C <sub>2</sub>	Broad	1598	-----	-----	470	1385	-----
C <sub>3</sub>	broad	1601	1552 1439	522	464	1385	-----



الشكل رقم (5-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>1</sub>



الشكل (6-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>2</sub>

الشكل (7-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>3</sub>

### 8.2.3- طيف المعقد C<sub>4</sub> FTIR spectrum of complex

بنظرة تشخيصية للمقارنة بين طيف الليكاند L<sub>2</sub> وطيف المعقد C<sub>4</sub> الشكل (3-3 و 8-3) على التوالي بالامكان تاكيد بقاء حزمة الامتصاص عند 3176 cm<sup>-1</sup> والتي تعود لمجموعة المتصلة بحلقة الثيازول[93] كما هي في الحالتين، في حين تختزل وبشكل كبير الحزمة العريضة الحاوية على حزمة الهيدروكسيل ومعنى ذلك حدوث حالة deprotonation لمجموعة OH مما يؤدي بالضرورة الى فسح المجال للتناسق بين الاوكسجين وايون الخارصين الثنائي ( الاشارة هنا الى الاختزال وليس الاختفاء يعود الى تبعات وجود مجموعة الامين الثانوي 2° واحتماليات تشكيل روابط من نوع H.b. وهي اساس الحزم العريضة) ويمكن الاستدلال على هذا التناسق من خلال الاصرة C-O والتي حصل فيها ازاحة واضحة من 1204cm<sup>-1</sup> في L<sub>2</sub> الى 1193 cm<sup>-1</sup> في C<sub>4</sub>، هناك دالة مهمة ايضا على تناسق مجموعتي الازوميثين C=N (غير المتناظرتين) في هذا المركب من خلال الازاحة في قيمة الحزمة من 1619 cm<sup>-1</sup> الى 1603 cm<sup>-1</sup> ومن 1604 cm<sup>-1</sup> الى 1583cm<sup>-1</sup> ويمكن الاستدلال على هذا الارتباط من خلال الازاحة في الحزمة 1030 cm<sup>-1</sup> المتوقعة لل C-N في الليكاند الى 1008 cm<sup>-1</sup> في

المعقد [117]. وبذلك تكون الصفة المخليبية الرباعية tetradentate هي التي تميز صيغة التاصر في هذا المعقد.

### 9.2.3 – طيف المعقد C<sub>5</sub> FTIR Spectrum of complex

في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد C<sub>5</sub> (الشكل 3-9) وبالمقارنة مع طيف الليكند L<sub>2</sub> فان هناك دلالة واضحة على حالة deprotonation لمجموعي الهيدروكسيل وذلك بنقصان مدى الحزمة العريضة الواقع ضمنها هاتين المجموعتين باعتبارها مجاميع غير متناظرة وتتأثر بمجموعات مختلفة وهذا دليل على حصول التناسق من خلال ذرتي الاوكسجين في مجموعتي الهيدروكسيل بعد فقدانهما للبروتونات مع ايون الكادميوم في حين لم يسجل اي تغيير في قيمة حزمة امتصاص الامين الثانوي المتصل بالحلقة NH وذلك لثبوت هذه الحزمة عند 3178cm<sup>-1</sup>، بالنسبة لمجموعي الازوميثين C=N غير المتناظرتين فان هناك ازاحة مهمة في هاتين الحزمتين من القيمة 1619 cm<sup>-1</sup> الى 1607 cm<sup>-1</sup> ومن 1604 cm<sup>-1</sup> الى 1577cm<sup>-1</sup>، وهذا دليل واضح واكيد على حصول عملية التناسق بين ايون الكادميوم الثنائي وذرتي النيتروجين في مجموعتي الازوميثين المختلفة .

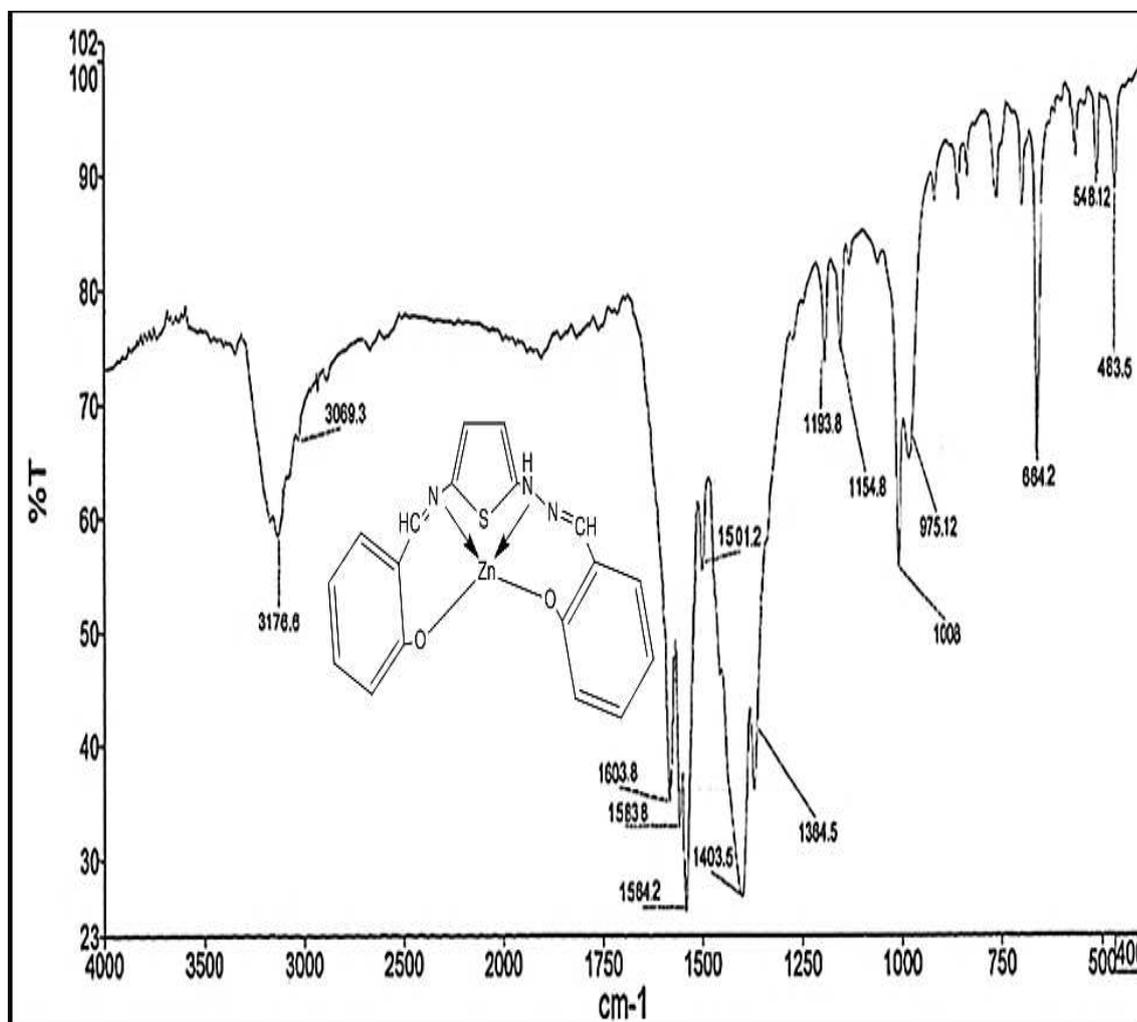
### 10.2.3 – طيف المعقد C<sub>6</sub> FTIR Spectrum of complex

في طيف هذا المعقد (الشكل 3-10) يتكرر انحسار الحزمة العريضة دلالة على حالة deprotonation لمجموعة الهيدروكسيل وبالتالي اشتراك ذرة الاوكسجين التابعة الى هذه المجموعة بالتاصر مع ايون النحاس الثنائي، في الوقت الذي لا يحصل اي تغيير في حزمة امتصاص مجموعة الامين NH عند 3175cm<sup>-1</sup> المتصلة بحلقة الثايدايازول ويلاحظ ايضا (وكما حصل في جميع المعقدات الستة أنفة الذكر) ازاحة واضحة في حزم امتصاص مجموعتي الازوميثين C=N من 1619 cm<sup>-1</sup> الى 1601 cm<sup>-1</sup> ومن 1604 cm<sup>-1</sup> الى 1586 cm<sup>-1</sup> وهذا دليل على حصول عملية التناسق بين ايون النحاس وذرتي النيتروجين في مجموعتي الازوميثين.

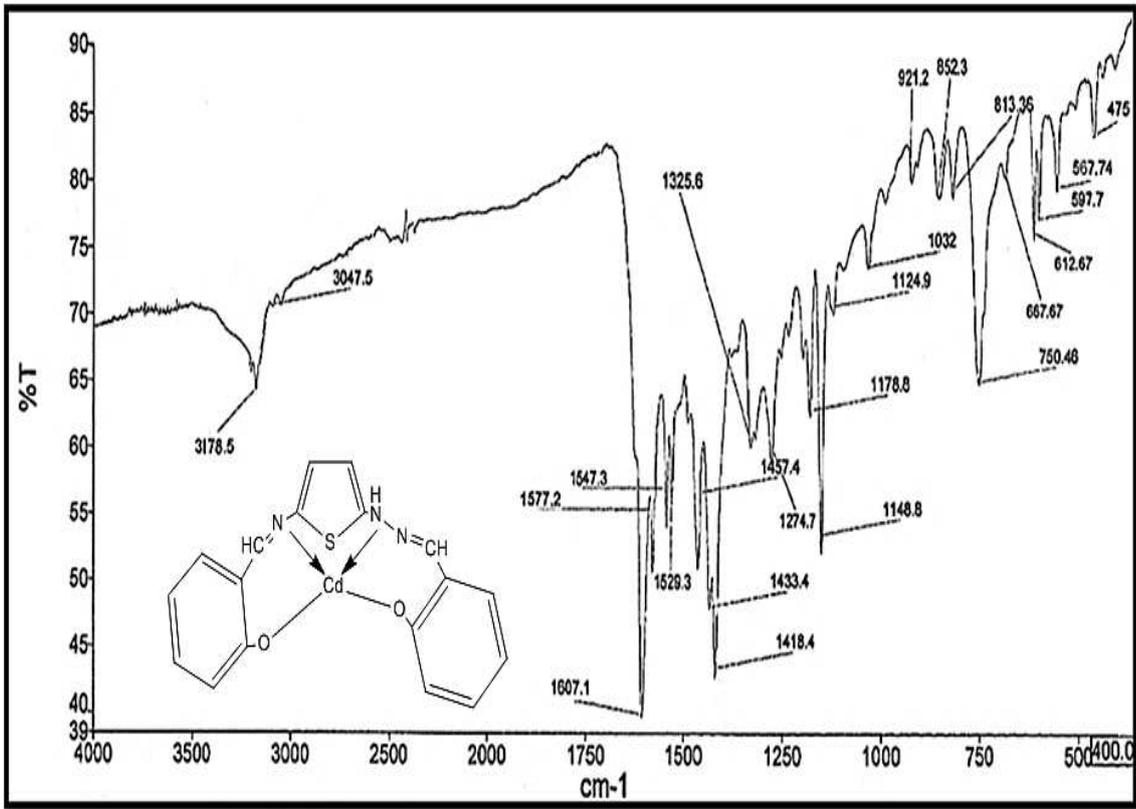
والجدول (3-4) يوضح حزم الامتصاص بوحدات cm<sup>-1</sup> للمركبات C<sub>4</sub> , C<sub>5</sub> , C<sub>6</sub> , L<sub>2</sub>.

جدول (4-3) حزم الامتصاص المهمة في طيف FTIR في الليكند L<sub>2</sub> ومعقداته

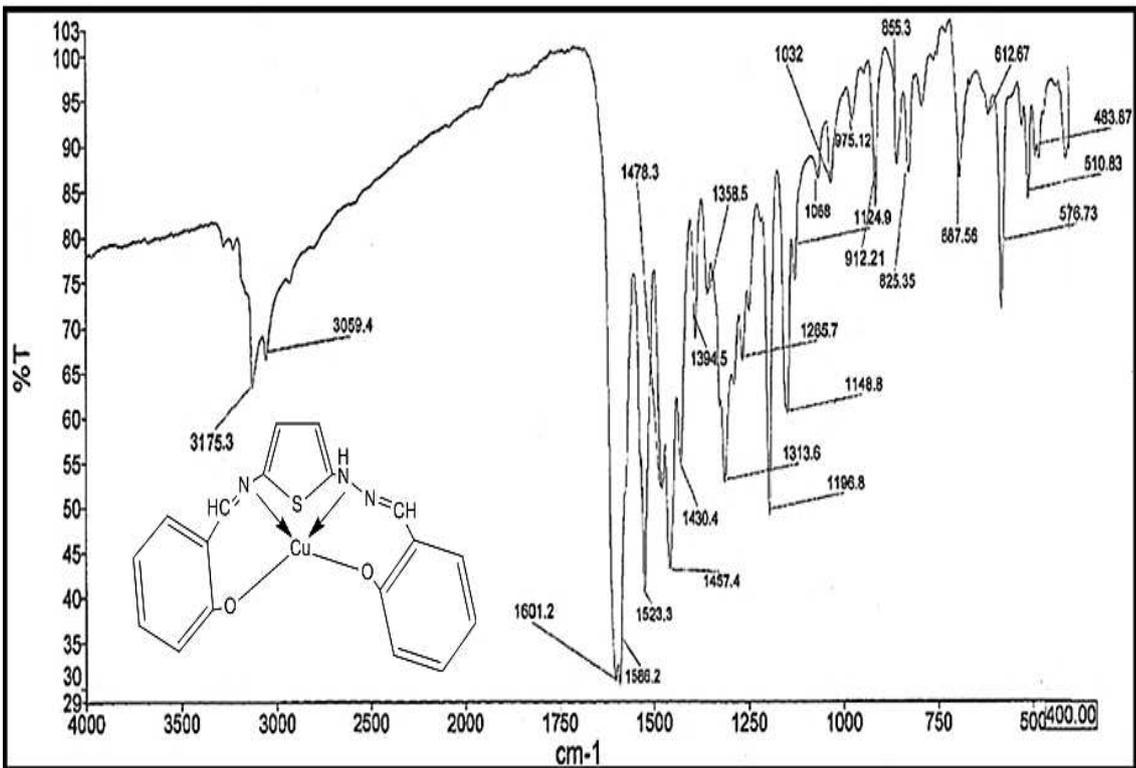
COMP.	$\nu$ OH	$\nu$ NH	$\nu$ C=N $\nu$ C=N	$\nu$ M-O	$\nu$ M-N
L <sub>2</sub>	Broad	3179	1619 1604	-----	-----
C <sub>4</sub>	-----	3176	1603 1583	548	483
C <sub>5</sub>	-----	3178	1607 1577	567	475
C <sub>6</sub>	-----	3175	1601 1586	510	483



الشكل (8-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>4</sub>



الشكل (9-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>5</sub>



الشكل (10-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>6</sub>

11.2.3 – طيف المعقد C<sub>7</sub> FTIR Spectrum of complex

طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد C<sub>7</sub> والمبين في الشكل (3-11) يظهر اختفاء حزمة الامتصاص عند 3171 cm<sup>-1</sup> التي تعود لمجموعة (ν NH) في حلقة الاندول. وهذا يدل على حصول تناسق بين ايون الخارصين وذرة النيتروجين في حلقة الاندول بعد فقدانها للبروتون [94]، ويلاحظ ايضا ازاحة في حزمة مجموعة الكربونيل من 1652cm<sup>-1</sup> الى 1607cm<sup>-1</sup> وهذا دليل واضح على حصول عملية التناسق مع مجموعة الكربونيل [119,118]. كما يلاحظ الازاحة الكبيرة في حزمة مجموعة الازوميثين C=N من 1619 cm<sup>-1</sup> الى 1540 cm<sup>-1</sup> وهذا يؤكد حصول عملية التناسق بين ايون Zn<sup>+2</sup> وذرة النيتروجين في مجموعة الازوميثين بينما لم يسجل أي تغيير ملموس في الحزمة العريضة لمجموعة phenolic OH ومنه يمكن الاستدلال على خروج هذه المجموعة عن التناسق مع الايون الفلزي. ومن خلال تلك المعلومات التي تم الحصول عليها من مخطط FTIR يمكن الاستنتاج ان الليكند يكون ثلاثي المخلب tridentate مع ايون الخارصين الثنائي.

12.2.3 – طيف المعقد C<sub>8</sub> FTIR Spectrum of complex

ان اختفاء حزمة الامتصاص 3171 cm<sup>-1</sup> في طيف هذا المعقد والتي تعود للمجموعة NH في حلقة الاندول (الشكل 3-12) وكذلك اختفاء (انحسار) القمة العريضة والتي تعود الى مجموعة الهيدروكسيل OH يؤكد بالفعل اشتراك كل من ذرة النيتروجين في مجموعة الامين وذرة الاوكسجين بعد حدوث حالة deprotonatio في مجموعة OH بعملية التناسق مع ايون Cd<sup>+2</sup> بينما لم يحصل تغيير في حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل 1652cm<sup>-1</sup> مما يستبعد اشتراك هذه المجموعة بعملية التناسق. اما حزمة امتصاص مجموعة الازوميثين C=N فهناك ازاحة واضحة وقوية من 1619 cm<sup>-1</sup> الى 1604cm<sup>-1</sup> وهذا يؤكد وبشكل جازم اشتراكها ضمن الكرة التناسقية للمعقد. ومن كل ما تقدم يمكن الاستنتاج ان tridentate هي الصفة المخلبية لليكند L<sub>3</sub> مع ايون الكاديوم الثنائي.

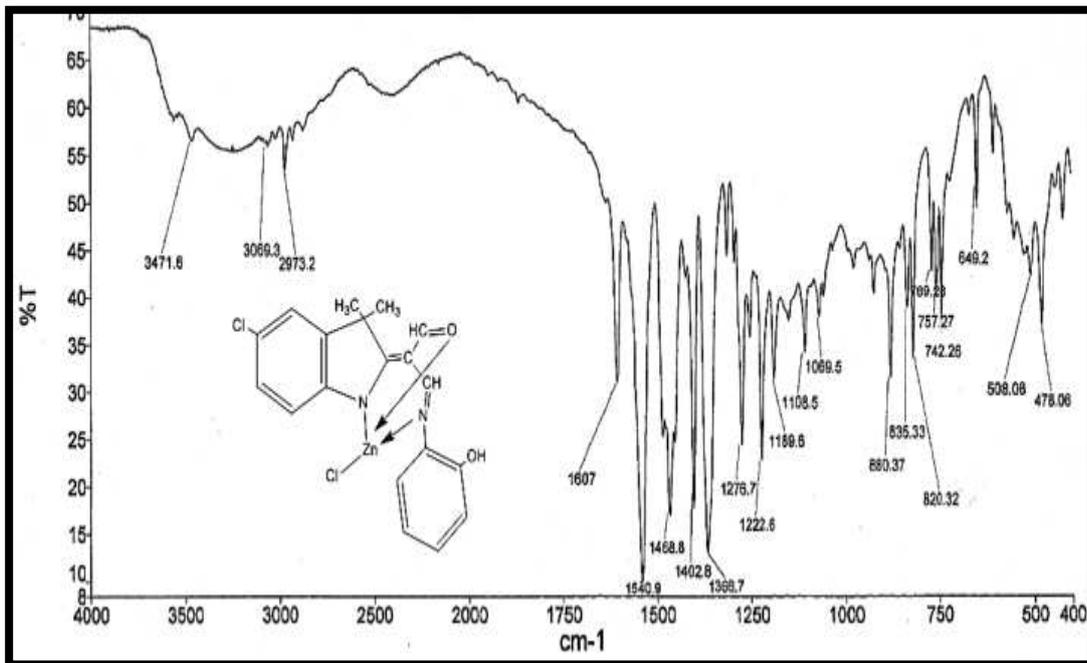
13.2.3 – طيف المعقد C<sub>9</sub> FTIR Spectrum of complex

ان طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد C<sub>9</sub> وكما مبين في (الشكل 3-13) يؤكد جهات التناسق لليكند L<sub>3</sub> مع ايون النحاس الثنائي من خلال اختفاء حزمة الامتصاص عند 3171 cm<sup>-1</sup>

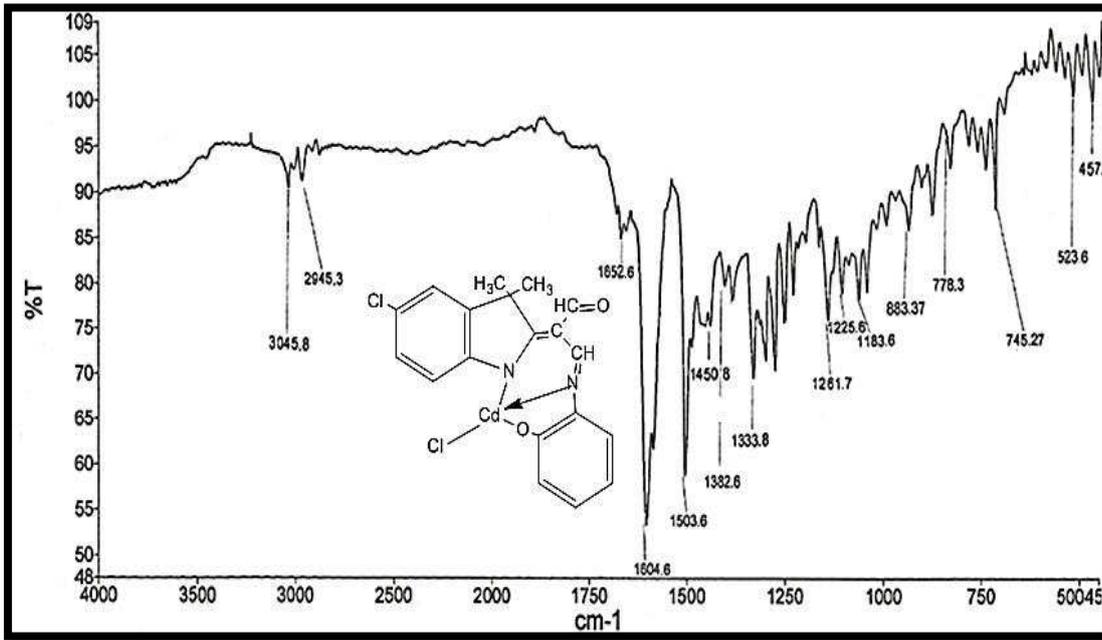
لمجموعة  $\nu\text{NH}$  في حلقة الاندول و انحسار الحزمة العريضة لمجموعة الهيدروكسيل OH وذلك دليل على حصول التناسق بين ايون النحاس الثنائي وكل من ذرة النيتروجين في حلقة الاندول وكذلك ذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل بعد فقدان كل منهما للبروتون اي حصول حالة deprotonation يضافة الى ذلك اظهر هذا الطيف لازاحة مهمة في حزمة امتصاص مجموعة الازوميثين  $\text{C}=\text{N}$  من  $1619\text{ cm}^{-1}$  الى  $1612\text{ cm}^{-1}$  بينما لم يكن هناك تغيير مهم وملحوظ يشير الى تناسق مجموعة الكربونيل في التناظر التناسقي وبذلك يمكن الاستنتاج ان هذا الليكند يكون ثلاثي المخلب مع ايون النحاس الثنائي والجدول (5-3) يوضح حزم الامتصاص المهمة بوحدة  $\text{cm}^{-1}$  للمركبات  $\text{L}_3, \text{C}_7, \text{C}_8, \text{C}_9$ .

جدول (5-3) حزم الامتصاص المهمة في طيف FTIR في الليكند  $\text{L}_3$  ومعقداته بوحدة  $\text{cm}^{-1}$

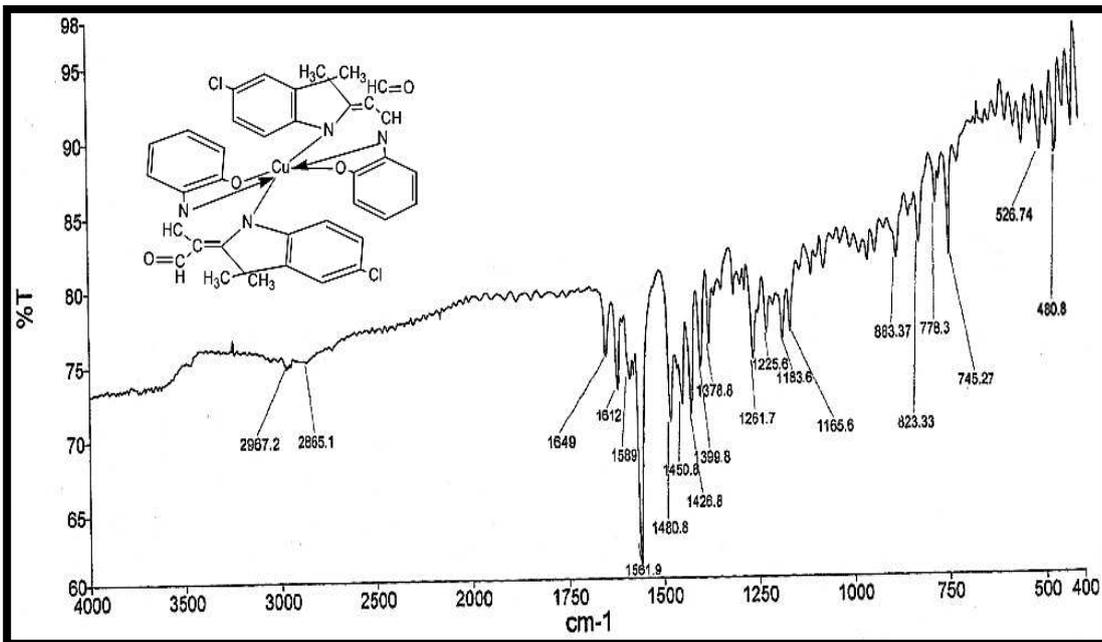
No.	$\nu\text{ OH}$	$\nu\text{ NH}$	$\nu\text{ C=O}$	$\nu\text{ C=N}$	$\nu\text{ M-O}$	$\nu\text{ M-N}$
$\text{L}_3$	broad	3171	1652	1619	-----	-----
$\text{C}_7$	broad	-----	1607	1540	508	478
$\text{C}_8$	-----	-----	1652	1604	523	457
$\text{C}_9$	-----	-----	1649	1612	526	480



الشكل (11-3) طيف FTIR للمعقد  $\text{C}_7$



الشكل (12-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>8</sub>



الشكل (13-3) طيف FTIR للمعقد C<sub>9</sub>

### 3.3- مطيافية الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy

تم قياس مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للبيكندات L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> والمعقدات C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> باستخدام مذيب DMSO-d<sup>6</sup>.

**1.3.3- طيف الرنين النووي للليكند  $L_1$   $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of ligand  $L_1$** 

طيف الرنين النووي المغناطيسي للليكند  $L_1$  أظهر قمة احادية عند  $\delta(10.02 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتوني مجموعتي الهيدروكسيل OH الفينولية [121,120,96] وقمة احادية عند  $\delta(8.46 \text{ ppm})$  تعود لبروتوني مجموعتي الازوميثين HC=N [121,120,91]، ايضا تظهر قمم بين  $\delta(7.59-6.59 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين 8Ar-H [121,120] وكذلك توجد قمة عند  $\delta(3.76 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات مجموعة الاثلين  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  [91]. كما نلاحظ ايضا (في جميع المخططات التي تخص طيف  $^1\text{H-NMR}$ ) ظهور قمتين عند  $\delta(2.5 \text{ ppm})$  و  $\delta(3.4 \text{ ppm})$  فالاولى تعود الى المذيب DMSO [94] والثانية تعود للماء الموجود بسبب عدم نقاوة المذيب [121] الشكل 3-14 يمثل مخطط طيف  $^1\text{H-NMR}$  للليكند  $L_1$ .

**2.3.3- طيف الرنين النووي للمعقد  $C_1$   $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of complex  $C_1$** 

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد  $C_1$  بقاء القمة عند  $\delta(10.00 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتوني مجموعتي الهيدروكسيل OH الفينولية، وهذا يدل على عدم حصول التناسق بين ايون الخارصين وذرتي الاوكسجين في مجموعة الفينول [122] وذلك يتفق مع النتيجة في طيف FTIR، كما نلاحظ حدوث ازاحة في القمة الاحادية لبروتوني مجموعة الازوميثين HC=N من  $\delta(8.46 \text{ ppm})$  الى  $\delta(8.03 \text{ ppm})$  وهذا دليل واضح على حصول التناسق بين ذرتي النيتروجين في مجموعتي الازوميثين وايون الخارصين الثنائي، وتظهر قمم بين  $\delta(7.28-6.40 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين 8Ar-H. واخيرا توجد قمة عند  $\delta(3.60 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات مجموعة الاثلين  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  والشكل (3-15) يمثل مخطط طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمعقد  $C_1$ .

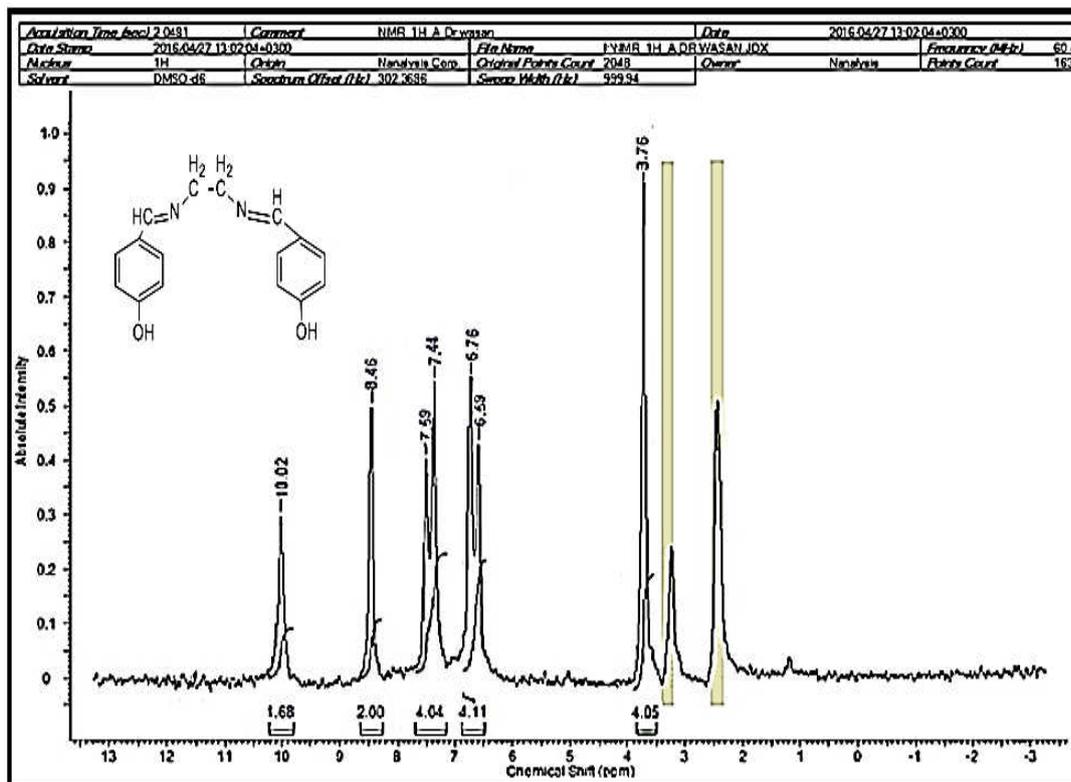
**3.3.3- طيف الرنين النووي للمعقد  $C_2$   $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of comolex  $C_2$** 

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد  $C_2$  (الشكل 3-16) بقاء القمة الاحادية عند  $\delta(10.20 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتوني مجموعتي الهيدروكسيل OH الفينولية، وهذا يدل على استبعادها من التناسق مع ايون الكادميوم الثنائي، وان ذلك يتفق ايضا مع النتيجة في طيف FTIR، ونلاحظ حدوث ازاحة في قمة بروتوني مجموعة الازوميثين HC=N من  $\delta(8.46 \text{ ppm})$  الى  $\delta(8.11 \text{ ppm})$  مما يدل على حصول التناسق بين ذرتي النيتروجين

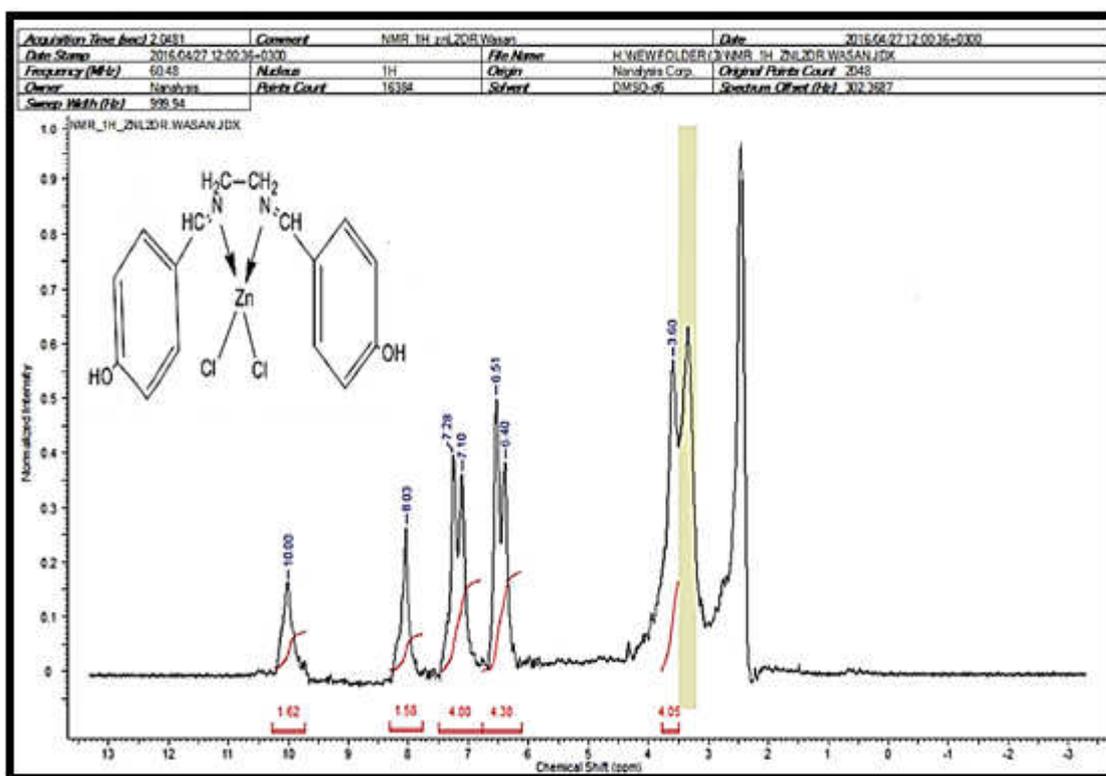
وايون الكاديوم الثنائي، وتظهر قمم بين  $\delta(7.25- 6.40 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين  $8\text{Ar-H}$ ، وقمة عند  $\delta(3.59 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات مجموعة الاثلين  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  والجدول (5-3) يوضح القمم في اطيف الليكند الاول ومعقداته.

جدول (6-3) القمم المهمة في طيف  $^1\text{HNMR}$  بوحد  $\text{ppm}$  لليكند  $L_1$  والمعقدات  $C_1, C_2$

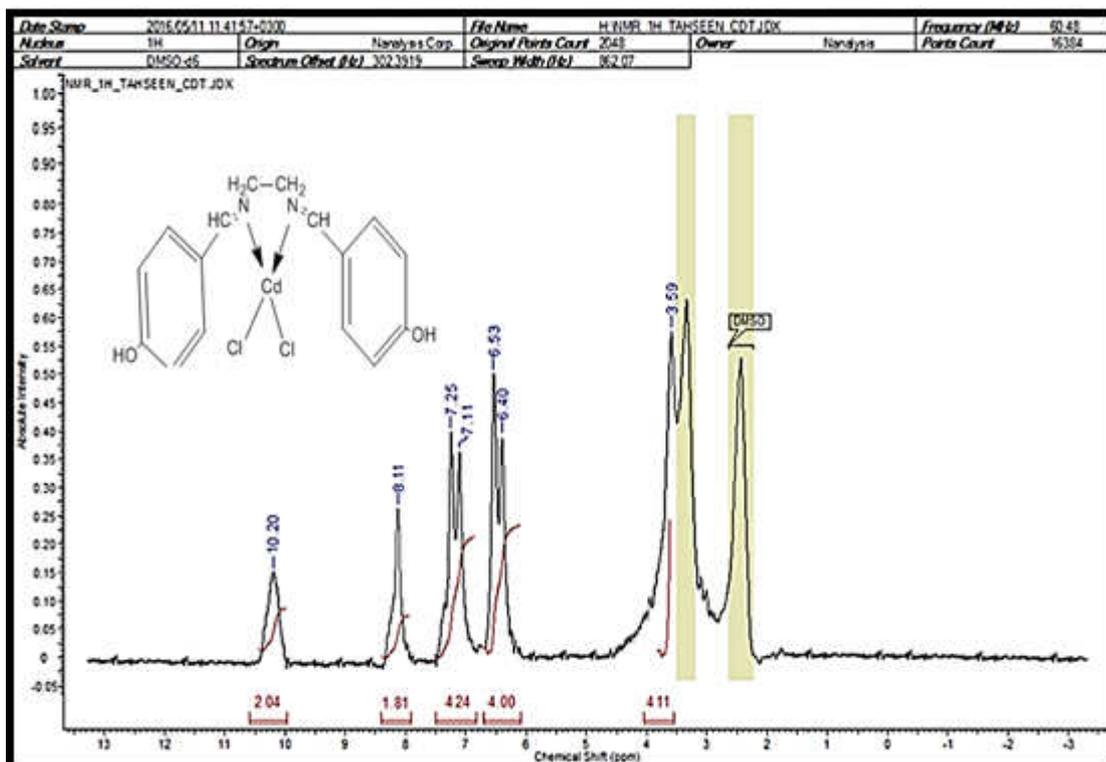
نوع البروتون	$L_1$	$C_1$	$C_2$
$\delta \text{ OH}$	10.02	10.00	10.20
$\delta \text{ CH=N}$	8.46	8.03	8.11
$\delta \text{ Ar-H}$	7.59 - 6.59	7.28- 6.40	7.25- 6.40
$\delta \text{ Et-H}$	3.76	3.60	3.59



الشكل (14-3) طيف  $^1\text{HNMR}$  لليكند  $L_1$



الشكل (15-3) طيف <sup>1</sup>H NMR للمعقد C<sub>1</sub>



الشكل (16-3) طيف <sup>1</sup>H NMR للمعقد C<sub>2</sub>

4.3.3- طيف الرنين النووي للليكند  $L_2$   $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of ligand

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للليكند  $L_2$  قمة احادية عند  $\delta$  (11.40 ppm) والتي تعود لبروتون مجموعة NH [119]، وقمتين احاديتين عند  $\delta$  (10.49 and 10.10 ppm) تعودان لبروتوني مجموعتي الهيدروكسيل OH الفينولية (حيث تظهران بموقعين مختلفين بسبب اختلاف بيئتهما كما هو ملاحظ من خلال شكل الليكند). وقمتين احاديتين عند  $\delta$  (9.10 and 8.68 ppm) تعودان لبروتوني مجموعتي الازوميثين HC=N (ايضا تظهران بموقعين مختلفين لنفس السبب المذكور)، واخيرا ظهور قمم متعددة بين  $\delta$  (7.86- 6.89 ppm) والتي تعود لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين 8Ar-H. والشكل (3-17) يمثل مخطط طيف  $^1\text{H-NMR}$  للليكند  $L_2$ .

5.3.3- طيف الرنين النووي للمعقد  $C_4$   $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of complex

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد  $C_4$  بقاء القمة الاحادية عند  $\delta$  (11.45 ppm) والتي تعود لبروتون مجموعة NH، كما يظهر اختفاء قمتين عند  $\delta$  (10.49 and 10.10 ppm) واللذان ظهرتتا في طيف الليكند وتعودان لبروتوني مجموعتي الهيدروكسيل OH الفينولية، وهذا دليل واضح على حصول عملية التناسق بين ذرتي الاوكسجين في مجموعتي الهيدروكسيل (بعد فقدانهما للبروتونات) وايون الخارصين الثنائي، وعدم حصوله مع مجموعة NH، كما نلاحظ حدوث ازاحة في قمتي بروتوني مجموعتي الازوميثين HC=N من  $\delta$  (9.10 and 8.6 ppm) الى  $\delta$  (8.52 and 8.23 ppm) وهذا دليل واضح على حصول التناسق بين ذرتي النيتروجين في هاتين المجموعتين وايون الخارصين الثنائي، ونلاحظ ظهور قمم متعددة بين  $\delta$  (7.52- 6.47 ppm) والتي تعود لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين 8Ar-H. والشكل (3-18) يمثل طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمعقد  $C_4$ .

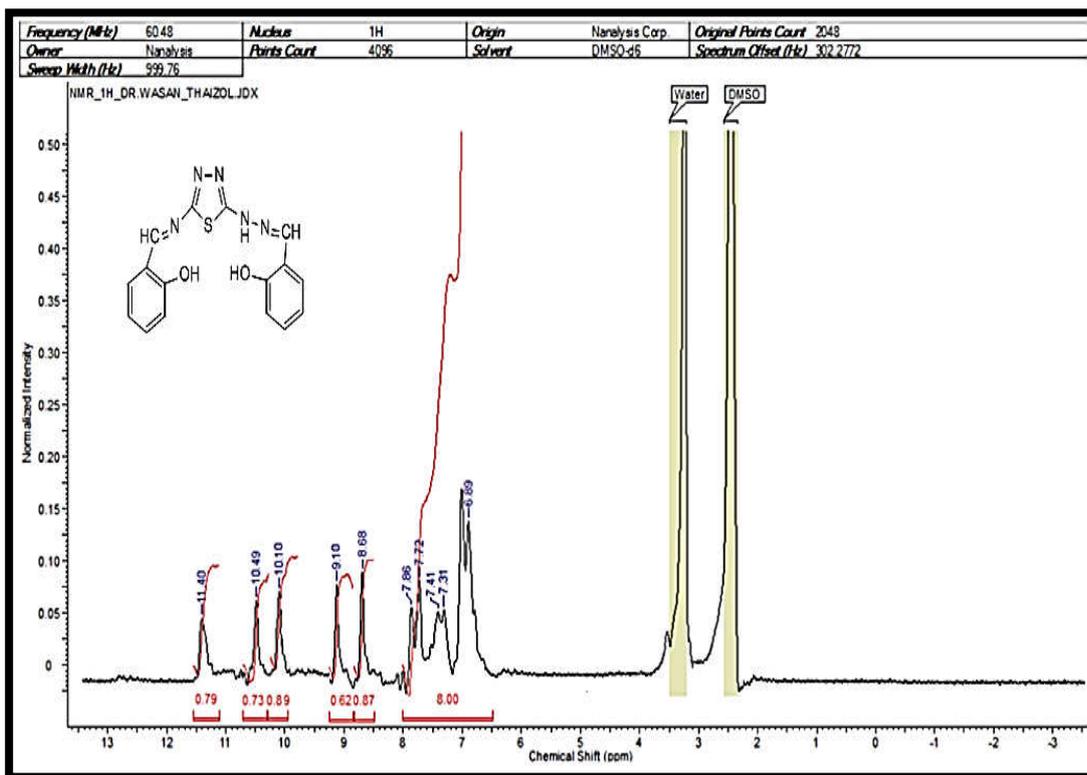
6.3.3- طيف الرنين النووي للمعقد  $C_5$   $^1\text{H-NMR}$  Spectrum of complex

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد  $C_5$  بقاء القمة الاحادية عند  $\delta$  (11.42 ppm) والتي تعود لبروتون مجموعة NH كما يظهر اختفاء قمتين عند  $\delta$  (10.49 and 10.10 ppm) تعودان لبروتوني مجموعتي الهيدروكسيل OH الفينولية، وهذا دليل واضح على حصول عملية التناسق بين ذرتي الاوكسجين في مجموعتي الهيدروكسيل (بعد فقدانهما للبروتونات) وايون

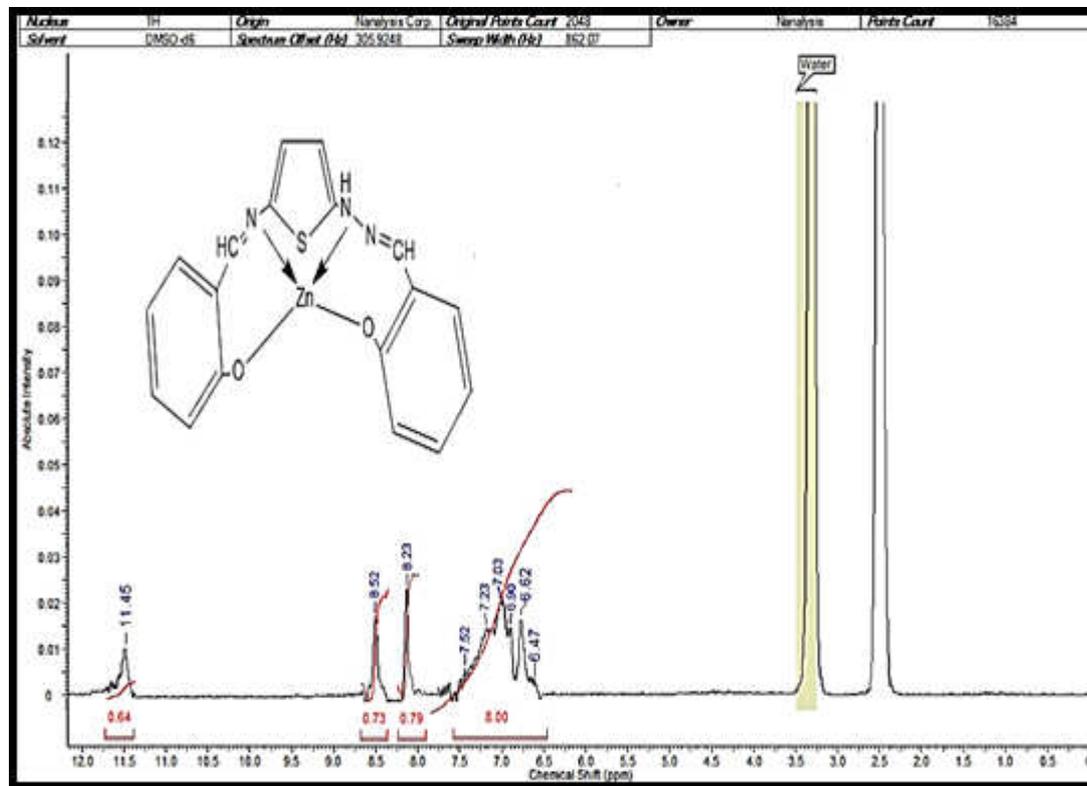
الكاديوم الثنائي وعدم حصوله مع مجموعة NH، نلاحظ ايضا حدوث ازاحة واضحة لقمتي بروتوني مجموعتي الازوميثين HC=N من  $\delta$  ( 9.10 and 8.6 ppm ) في طيف الليكند الى  $\delta$  ( 8.78 and 8.35 ppm ) في طيف المعقد [96-98] وهذا دليل على حصول التناسق بين هاتين المجموعتين وايون الكاديوم الثنائي ونلاحظ ظهور قمم متعددة بين  $\delta$ (7.86-6.42 ppm) والتي تعود لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين 8Ar-H. والشكل (3-19) يمثل مخطط طيف  $^1\text{H-NMR}$  للمعقد  $\text{C}_5$ . ويمكن توضيح ما تم ذكره من خلال الجدول (3-7).

جدول (3-7) القمم في طيف  $^1\text{HNMR}$  بوحدة ppm لليكند  $\text{L}_2$  والمعقدات  $\text{C}_4, \text{C}_5$

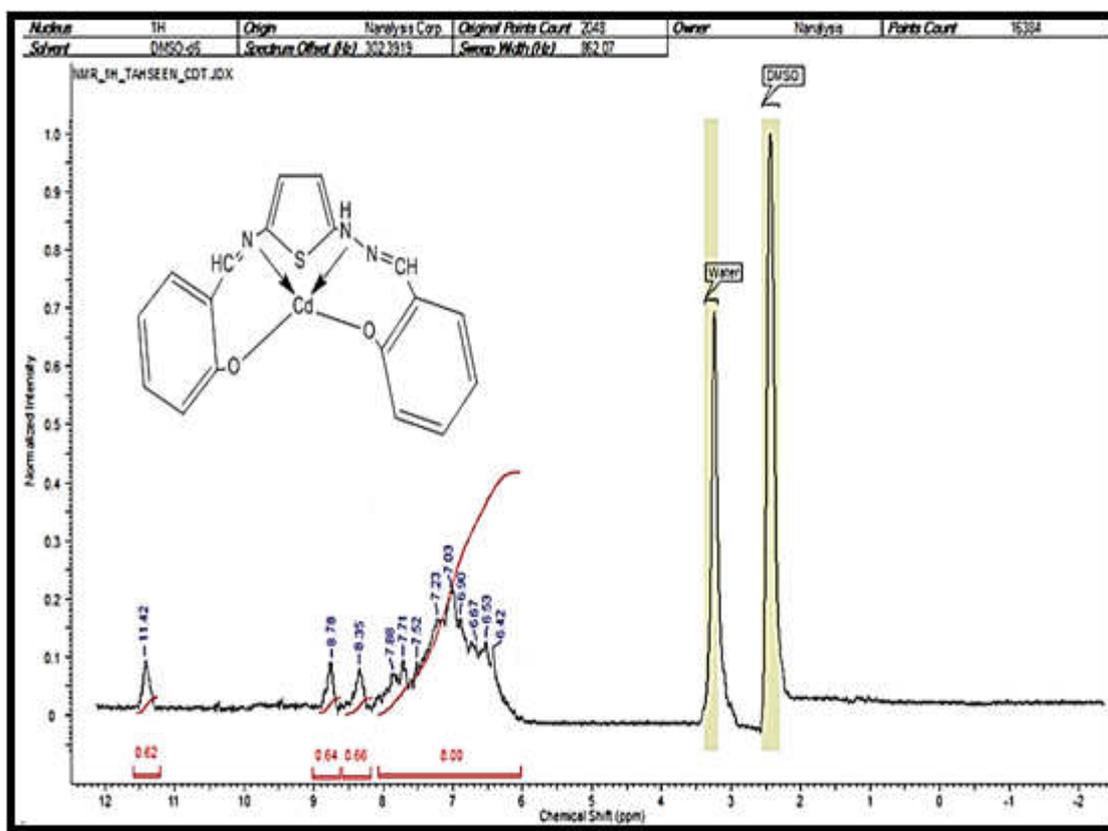
نوع البروتون	$\text{L}_2$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$
$\delta$ NH	11.40	11.45	11.42
$\delta$ OH	10.49 10.10	----- -----	----- -----
$\delta$ CH=N	9.10 8.68	8.23 8.25	8.35 8.78
$\delta$ Ar-H	7.86-6.89	7.52-6.47	7.86-6.42



الشكل (17-3) طيف <sup>1</sup>HNMR للليكند L<sub>2</sub>



الشكل (18-3) طيف <sup>1</sup>HNMR للمعقد C<sub>4</sub>



الشكل (19-3) طيف <sup>1</sup>H-NMR للمعقد C<sub>5</sub>

### 7.3.3- طيف الرنين النووي للليكند L<sub>3</sub> <sup>1</sup>H-NMR Spectrum of ligand L<sub>3</sub>

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للليكند L<sub>3</sub> قمة عند (14.01 ppm)  $\delta$  والتي تعود لبروتون مجموعة NH في حلقة الاندول [119]. كما يظهر قمة احادية عند (10.46 ppm)  $\delta$  تعود لبروتون مجموعة الهيدروكسيل OH الفينولية، وقمة احادية عند (9.41 ppm)  $\delta$  والتي تعود لبروتون مجموعة الكاربونيل CHO [94]، وايضا قمة احادية عند (8.66 ppm)  $\delta$  والتي تعود لبروتون مجموعة الازوميثين HC=N وكذلك نلاحظ ظهور قمم متعددة هي (6.92 , 7.00 , 7.06 , 7.34 , 7.52 , 7.67)  $\delta$  والتي تعود للبروتونات السبعة في الحلقتين الاروماتيتين [111]. واخيرا توجد قمة احادية عند (1.60 ppm)  $\delta$  والتي تعود لبروتونات مجموعتي المثل السبعة CH<sub>3</sub> [97]. الشكل (20-3) يمثل مخطط طيف <sup>1</sup>H-NMR للليكند L<sub>3</sub>.

8.3.3- طيف الرنين النووي للمعقد  $C_7$   $^1H$ -NMR Spectrum

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد  $C_7$  اختفاء القمتين عند  $\delta(14.01 \text{ ppm})$  و  $\delta(10.46 \text{ ppm})$  واللاتي تعودان لبروتوني مجموعتي NH في حلقة الاندول و مجموعة الهيدروكسيل OH الفينولية على التوالي [123] ومن ذلك نستنتج حصول التناسق بين الايون وذرة النيتروجين في مجموعة الاندول لان ذلك يتفق مع النتائج التي حصلنا عليها من طيف FTIR، وايضا اختفاء القمة التي تمثل مجموعة الهيدروكسيل لا يعني انه تم التناسق مع ذرة الاوكسجين والسبب عدم وجود دليل واضح على التناسق من خلال طيف FTIR وان اختفاءها قد يعود اما الى حصول اواصر هيدروجينية او تبادل بروتونات مع المذيب  $DMSO-d^6$  [124]، كما نلاحظ حصول ازاحة في قمة مجموعة الكربونيل CHO من  $\delta(9.41 \text{ ppm})$  الى  $\delta(9.00 \text{ ppm})$ ، وكذلك حدوث ازاحة واضحة في قمة مجموعة الازوميثين HC=N من  $\delta(8.66 \text{ ppm})$  الى  $\delta(8.20 \text{ ppm})$ ، وهذا دليل واضح على حصول التناسق من خلال مجموعة الكربونيل الالديهيدية وكذلك مجموعة الازوميثين وهذا يتفق ايضا مع نتائج FTIR، و ظهور عدة قمم بين  $\delta(7.70, 6.30 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات الحلقتين الاروماتيتين 7Ar-H، واخيرا توجد قمة احادية عند  $\delta(1.60 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات مجموعتي المثل الستة  $CH_3$  و الشكل (3-21) يمثل مخطط طيف  $^1H$ -NMR للمعقد  $C_7$ .

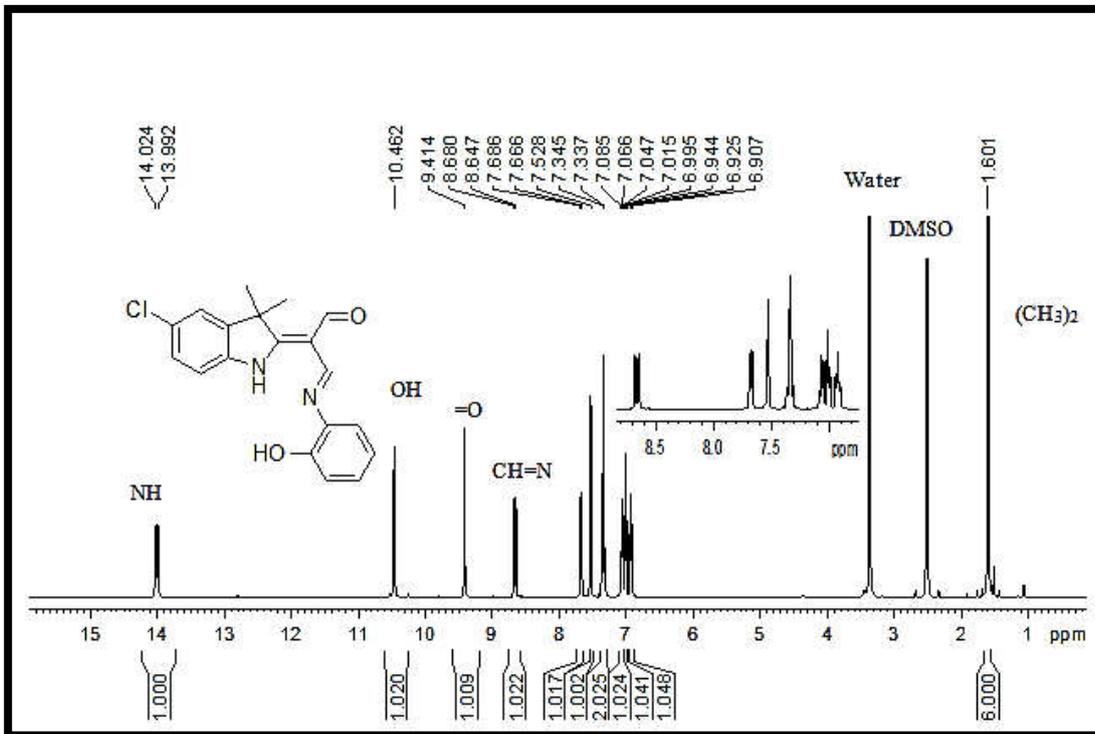
9.3.3- طيف الرنين النووي للمعقد  $C_8$   $^1H$ -NMR Spectrum

طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقد  $C_8$  (الشكل 3-22) يظهر اختفاء القمتين عند  $\delta(14.01 \text{ ppm})$  و  $\delta(10.46 \text{ ppm})$  واللاتي تعودان لبروتوني مجموعتي NH في حلقة الاندول ومجموعة الهيدروكسيل OH الفينولية على التوالي، من ذلك نستنتج حصول التناسق بين الايون وذرة النيتروجين في مجموعة الاندول من جهة وذرة الاوكسجين في مجموعة الهيدروكسيل من جهة اخرى و ذلك يتفق مع النتائج التي حصلنا عليها من طيف FTIR [123]. كما نلاحظ عدم حصول ازاحة في قمة مجموعة الكربونيل CHO حيث كانت  $\delta(9.41 \text{ ppm})$  في طيف الليكند ولم تتغير في طيف المعقد ما يدل على عدم حصول تناسق مع الفلز من خلال مجموعة الكربونيل، وايضا نلاحظ حدوث ازاحة واضحة في قمة مجموعة الازوميثين HC=N من  $\delta(8.66 \text{ ppm})$  الى  $\delta(8.10 \text{ ppm})$ . وهذا دليل واضح على حصول التناسق من خلال مجموعة الازوميثين و يتفق ايضا مع نتائج FTIR وكذلك ظهور عدة قمم بين

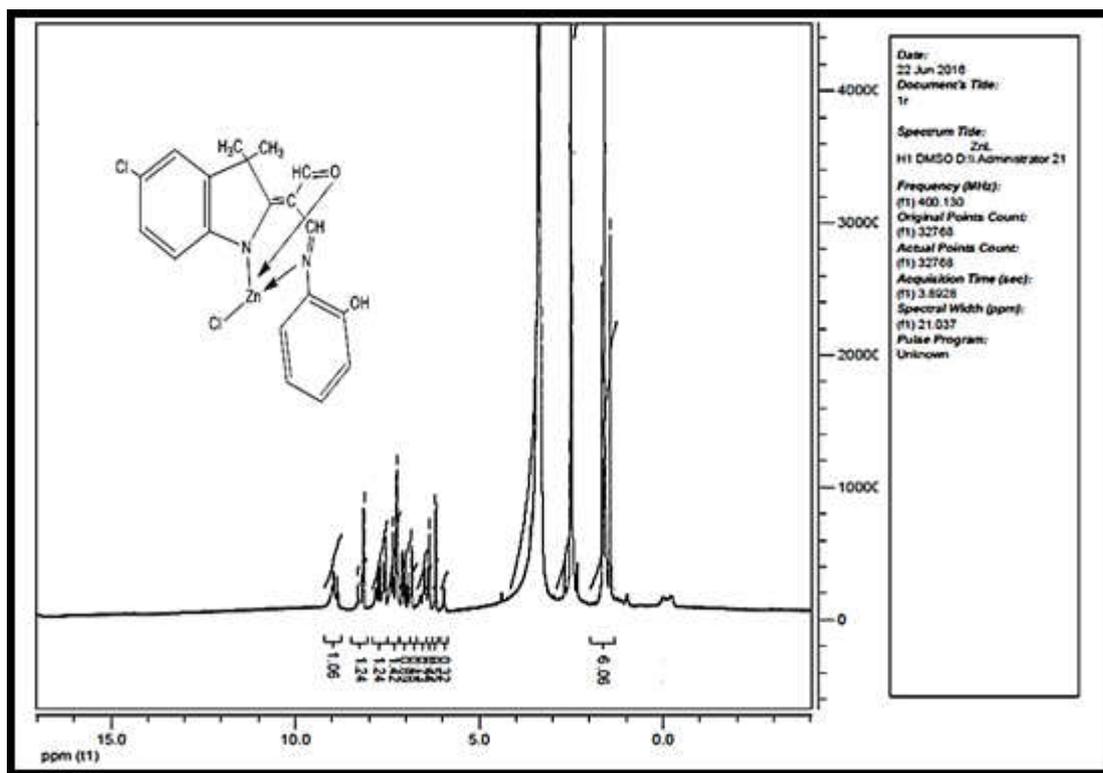
عند  $\delta(1.60 \text{ ppm})$  والتي تعود لبروتونات مجموعتي الميثيل الستة  $\text{CH}_3$ ، ويمكن توضيح ما تم ذكره من خلال الجدول (8-3).

جدول (8-3) قمم طيف ( $^1\text{H NMR}$ ) بوحدة ppm للبيكند  $\text{L}_3$  والمعقدات  $\text{C}_7, \text{C}_8$

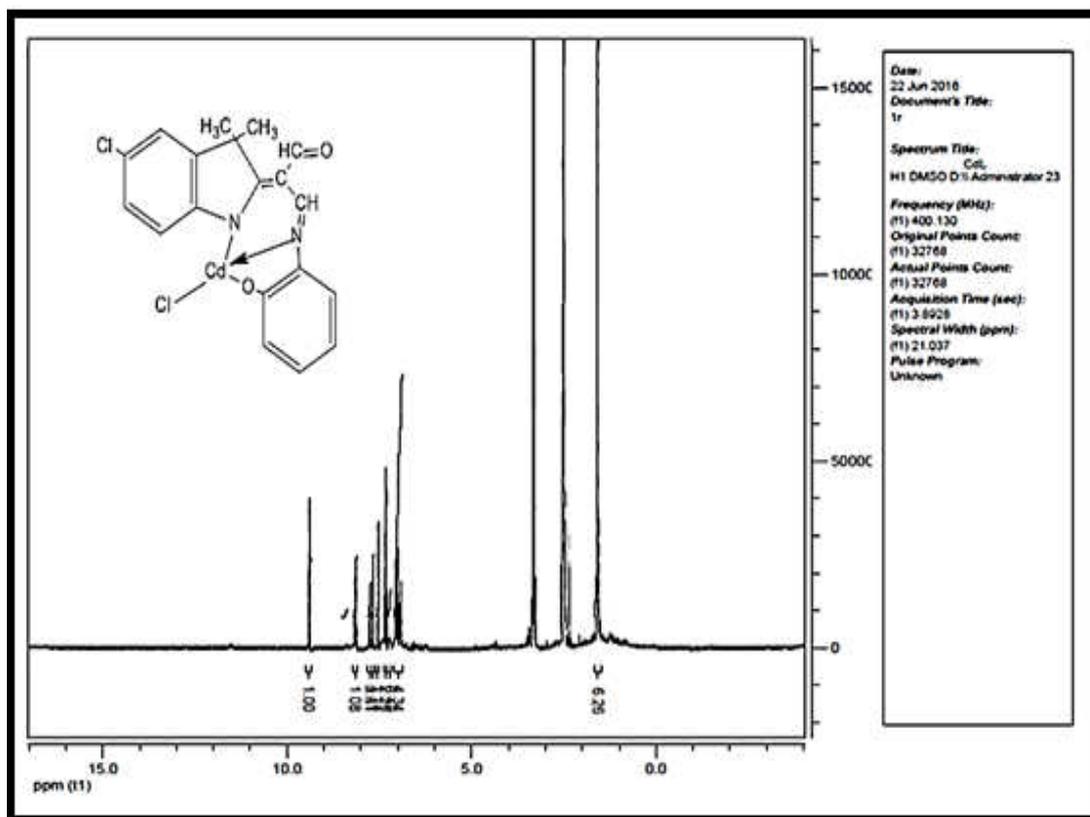
نوع البروتون	$\text{L}_3$	$\text{C}_7$	$\text{C}_8$
$\delta \text{ NH}$	14.01	-----	-----
$\delta \text{ OH}$	10.46	-----	-----
$\delta \text{ CH=O}$	9.41	9.00	9.41
$\delta \text{ CH=N}$	8.66	8.20	8.10
$\delta \text{ Ar-H}$	7.76-6.92	6.3 -7.5	6.8 – 7.8
$\delta \text{ CH}_3$	1.6	1.6	1.6



الشكل (20-3) طيف  $^1\text{H NMR}$  للبيكند  $\text{L}_3$



الشكل (21-3) طيف  $^1\text{H}$ NMR للمعقد  $\text{C}_7$



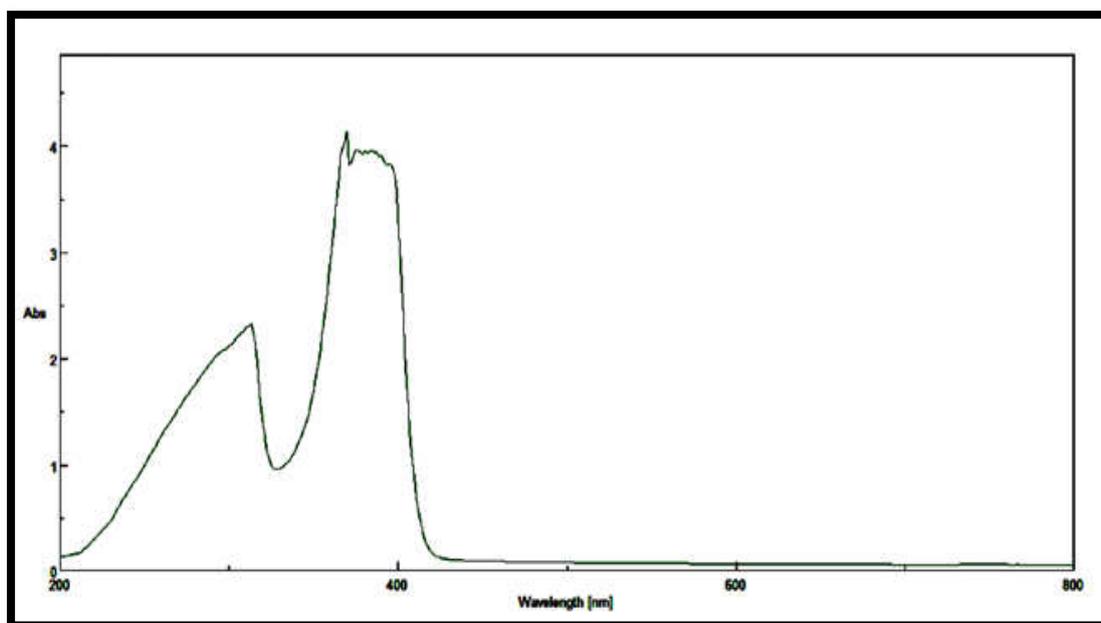
الشكل (22-3) طيف  $^1\text{H}$ NMR للمعقد  $\text{C}_8$

## 4.3-الاطياف الاليكترونية Electronic spectra

تم قياس الاطياف الاليكترونية لجميع المركبات المحضرة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية ضمن مدى طول موجي (200- 800 nm) باستخدام الايثانول المطلق كمذيب لليكندات  $L_1, L_2, L_3$  وبتراكيز 10ppm، بينما تم استخدام مزيجا من (1DMSO+9H<sub>2</sub>O) كمذيب للمعقدات  $C_1-C_9$  وبتراكيز (10ppm)، علما ان معقدات الزنك والكاديوم  $Zn^{+2}, Cd^{+2}$  لا يحدث فيها انتقال اليكتروني نوع  $d \rightarrow d$  Transition والذي يحدث عادة في المنطقة المرئية وذلك بسبب تشبع الغلاف  $d^{10}$  اما بالنسبة لمعقدات النحاس فيحدث فيها انتقال  $d \rightarrow d$  بسبب عدم تشبع الغلاف  $d^9$  [92]. ويمكن توضيح الانتقالات الاليكترونية في الليكندات والمعقدات في الفقرات التالية.

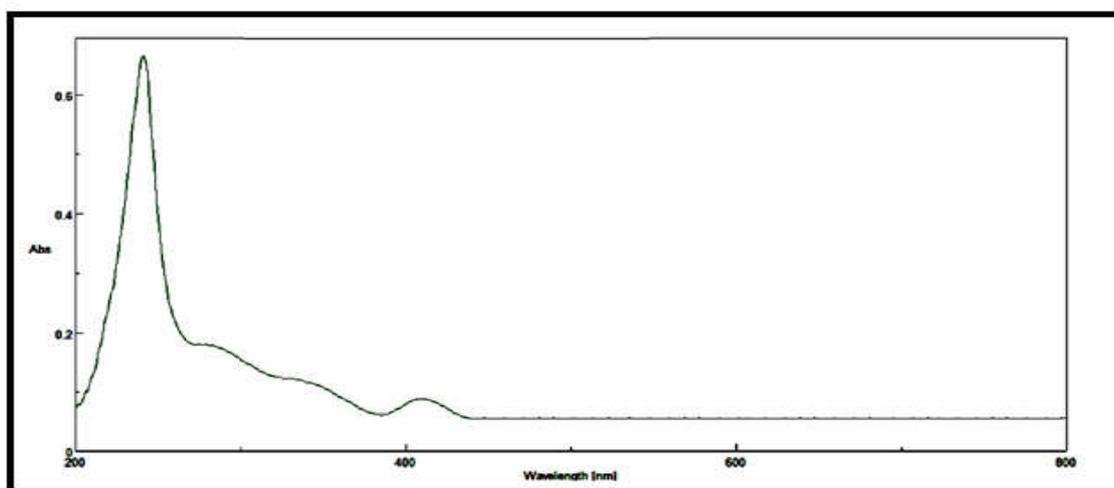
1.4.3- الاطياف الاليكترونية لليكند  $L_1$  Electronic spectra of ligand  $L_1$ 

اظهرت الاطياف الاليكترونية لليكند  $L_1$  قمة عند الطول الموجي 369 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  ، وقمة عند 312 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  [125,92] وكذلك قمة عند 386 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة الذي يحصل داخل لليكند ILCT [126]. والشكل (3-23) يمثل الطيف الاليكتروني  $L_1$ .

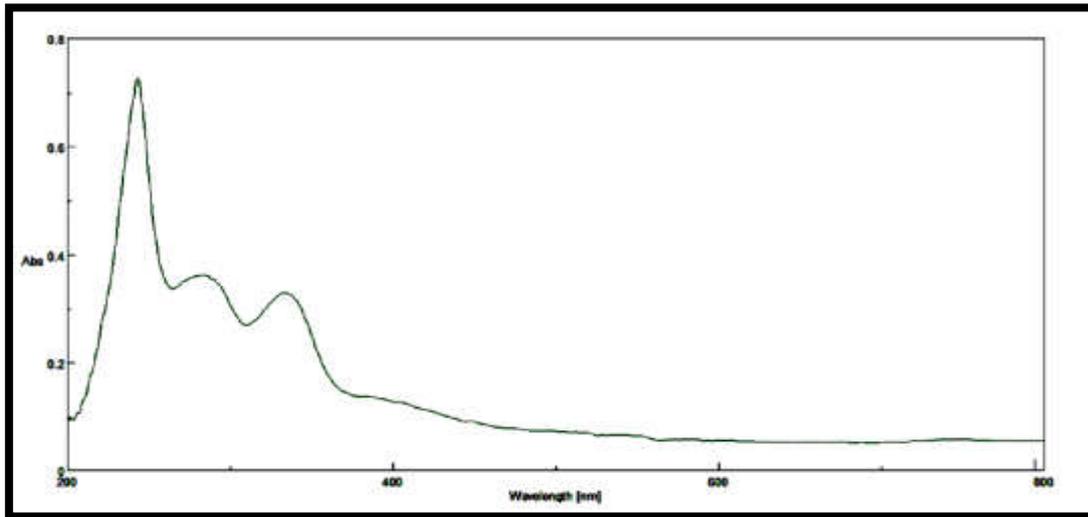
الشكل (3-23) طيف UV-Vis لليكند  $L_1$

2.4.3- الاطياف الاليكترونية للمعقد  $C_1$  Electronic spectra of complex

الاطياف الاليكترونية للمعقد  $C_1$  اظهرت قمة عند الطول الموجي 241 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 281 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  ايضا، كما وتظهر قمة عند 334 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  [124]، عن طريق تلك القيم نلاحظ الازاحة الواضحة في مواقع القمم بين الليكند الحر والمعقد اما الى طول موجي اقل Hypsochromic (ازاحة زرقاء) او الى طول موجي اكبر Bathochromic (ازاحة حمراء) وفي الحالتين دلالة على تكوين المعقد (وهذه الحالة سوف نلاحظها في جميع المعقدات المحضرة) [125]، ونلاحظ قمة عند 420 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة من نوع  $M \rightarrow L$  (MLCT) [127,126]. الشكل (3-24) يمثل الطيف الاليكتروني للمعقد  $C_1$ .

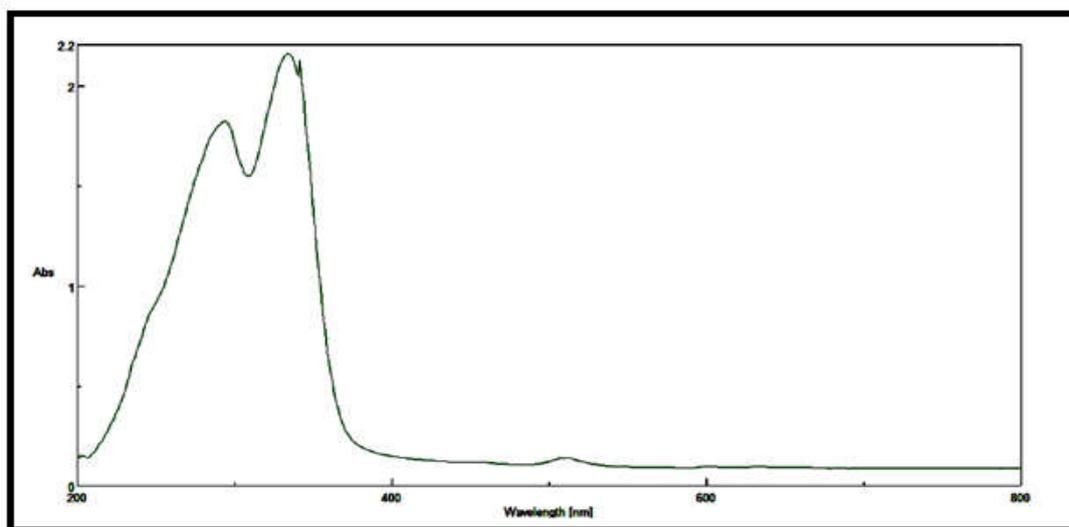
الشكل (3-24) طيف UV-Vis للمعقد  $C_1$ 3.4.3- الاطياف الاليكترونية للمعقد  $C_2$  Electronic spectra of complex

أظهرت الاطياف الاليكترونية للمعقد  $C_2$  قمة عند الطول الموجي 243 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 284 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وكذلك قمة عند 334 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$ ، كما وتظهر قمة عند 400 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة من نوع  $(MLCT)M \rightarrow L$ ، والشكل (3-25) يمثل الطيف الاليكتروني للمعقد  $C_2$ .

الشكل (25-3) طيف UV-Vis للمعقد C<sub>2</sub>

#### 4.4.3-1 الاطياف الاليكترونية للمعقد C<sub>3</sub> Electronic spectra of complex C<sub>3</sub>

أظهرت الاطياف الاليكترونية للمعقد C<sub>3</sub> (الشكل 26-3) قمة عند 341 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 297 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وكذلك قمة عند 515 nm والتي تقع في المنطقة المرئية من الطيف وتنسب الى الانتقالات التي تحدث داخل ايون الفلز d Transition وهي الانتقالات التي تحدث في المعقدات من نوع T.h رباعي السطوح والانتقال يحدث بين مستويي الطاقة  $^2T_2 \rightarrow ^2E$  [128]. جدول (9-3) يوضح انتقالات اليكند L<sub>1</sub> ومعقداته.

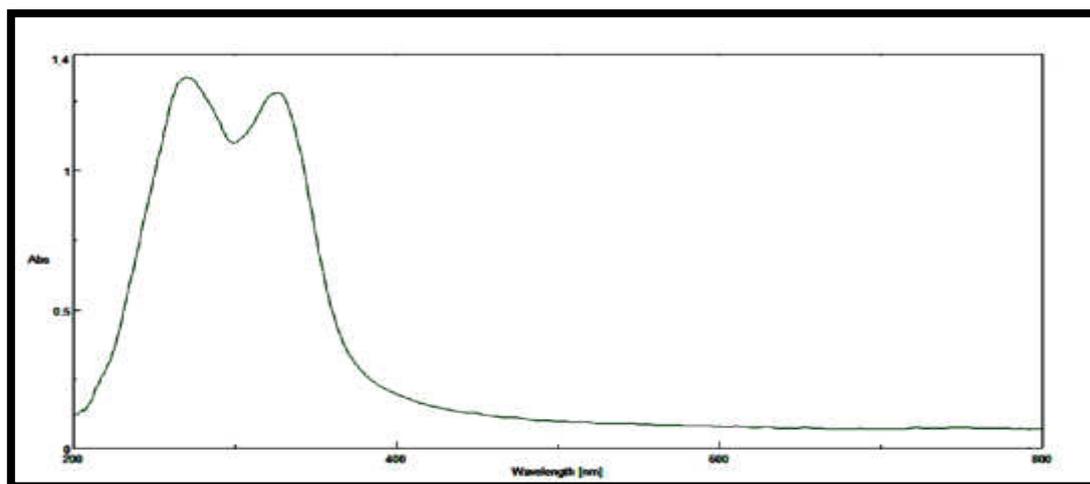
الشكل (26-3) طيف UV-Vis للمعقد C<sub>3</sub>

جدول (9-3) الانتقالات الالكترونية في الليكند  $L_1$  ومعقداته

المركب	الطول الموجي $(\lambda)nm$	نوع الانتقال
$L_1$	312	$\pi \rightarrow \pi^*$
	369	$n \rightarrow \pi^*$
	386	ILCT
$C_1$	241	$\pi \rightarrow \pi^*$
	281	$\pi \rightarrow \pi^*$
	334	$n \rightarrow \pi^*$
	420	MLCT
$C_2$	243	$\pi \rightarrow \pi^*$
	284	$\pi \rightarrow \pi^*$
	334	$n \rightarrow \pi^*$
	400	MLCT
$C_3$	341	$n \rightarrow \pi^*$
	297	$\pi \rightarrow \pi^*$
	515	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$

### 5.4.3- الأطياف الالكترونية لليكند $L_2$ Electronic spectra of ligand $L_2$

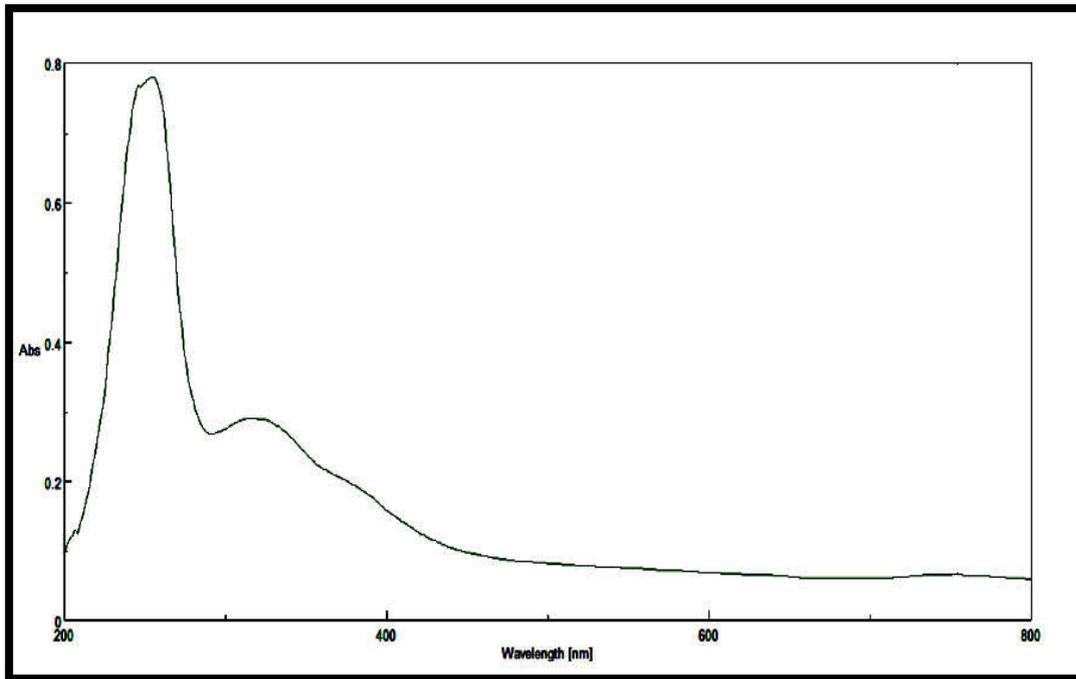
اظهرت الاطياف الالكترونية لليكند  $L_2$  قمة عند الطول الموجي 270 nm والتي تعود الى الانتقال الالكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 328 nm والتي تعود الى الانتقال الالكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  والشكل (27-3) يمثل الطيف الالكتروني لليكند  $L_2$ .



الشكل (27-3) طيف UV-Vis لليكند  $L_2$

### 6.4.3- الاطياف الاليكترونية للمعقد $C_4$ Electronic spectra of complex $C_4$

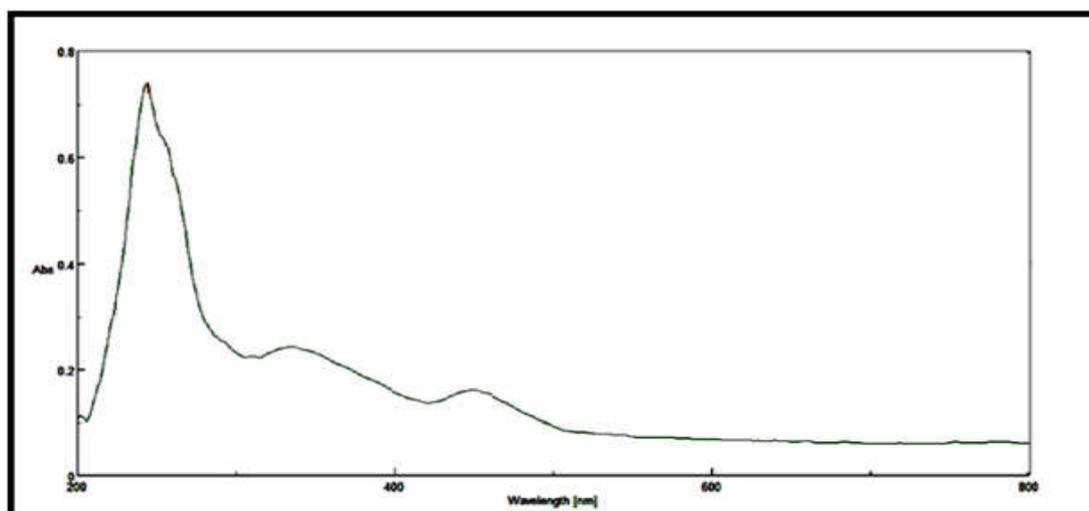
الاطياف الاليكترونية للمعقد الرابع (الشكل 3-28) اظهرت قمة عند الطول الموجي 254 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 320 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$ ، كما وتظهر قمة عند 390 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة من نوع  $M \rightarrow L$  (MLCT).



الشكل (3-28) طيف UV-Vis للمعقد  $C_4$

### 7.4.3- الاطياف الاليكترونية للمعقد $C_5$ Electronic spectra of complex $C_5$

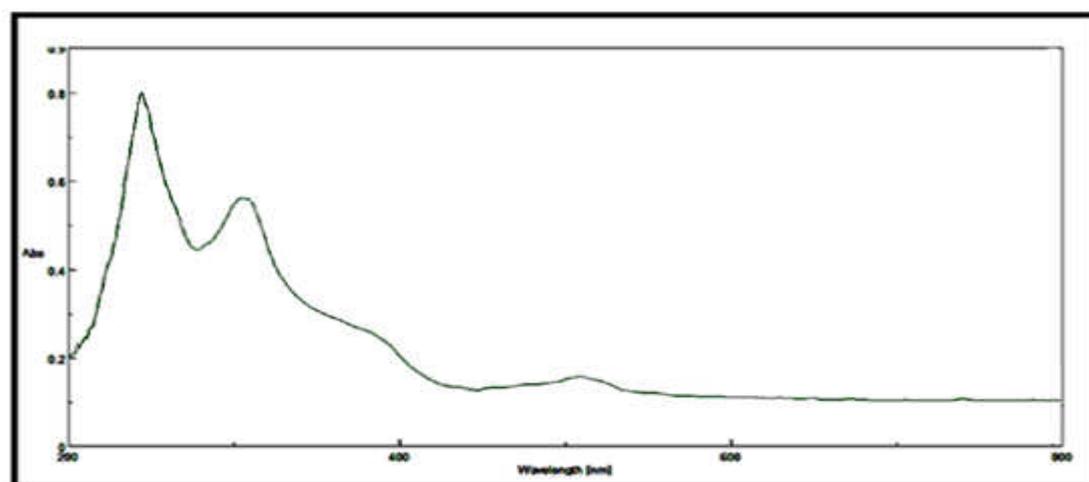
الاطياف الاليكترونية للمعقد  $C_5$  اظهرت قمة عند الطول الموجي 244 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 350 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  كما وتظهر قمة عند 445 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة نوع (MLCT)  $M \rightarrow L$  والشكل (3-29) يمثل الطيف الاليكتروني للمعقد  $C_5$ .



الشكل (29-3) طيف UV-Vis للمعقد C<sub>5</sub>

### 8.4.3- الاطياف الاليكترونية للمعقد C<sub>6</sub> Electronic spectra of complex C<sub>6</sub>

الاطياف الاليكترونية للمعقد C<sub>6</sub> (الشكل 30-3) اظهرت قمة عند الطول الموجي 234 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 310 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  [129]. كما وتظهر قمة عند 385 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة من نوع  $L \rightarrow M$  (LMCT)، وكذلك قمة عند 510 nm والتي تقع في المنطقة المرئية من الطيف وتنسب الى الانتقالات التي تحدث داخل الفلز  $d \rightarrow d$  Transition وهي الانتقالات التي تحدث في المعقدات من نوع T.h هرم رباعي السطوح والانتقال يحدث بين مستويي الطاقة  ${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$ .



الشكل (30 - 3) طيف UV-Vis للمعقد السادس C<sub>6</sub>

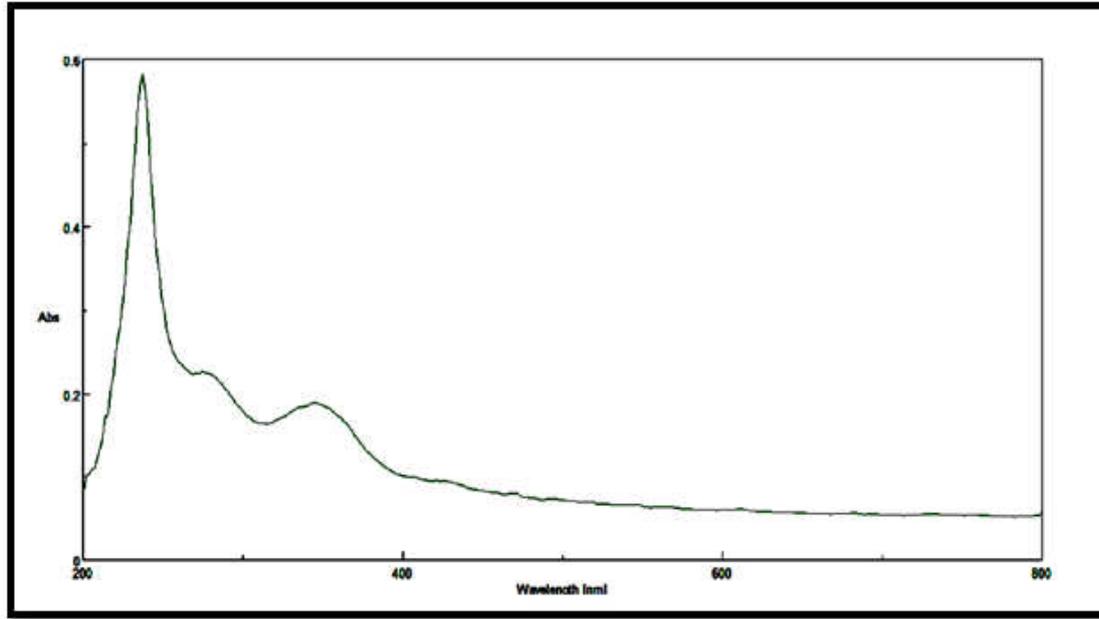
والجدول (10-3) يوضح ما تم ذكره حول الانتقالات الاليكترونية لليكند الثاني ومعقداته الثلاثة.

جدول (10-3) يوضح الانتقالات الاليكترونية في الليكند  $L_2$  ومعقداته

المركب	الطول الموجي $(\lambda) nm$	نوع الانتقال
$L_2$	270	$\pi \rightarrow \pi^*$
	328	$n \rightarrow \pi^*$
$C_4$	254	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	$n \rightarrow \pi^*$
	390	MLCT
$C_5$	244	$\pi \rightarrow \pi^*$
	350	$n \rightarrow \pi^*$
	445	MLCT
$C_6$	234	$\pi \rightarrow \pi^*$
	310	$n \rightarrow \pi^*$
	385	LMGT
	510	${}^2T_2 \rightarrow {}^2E$

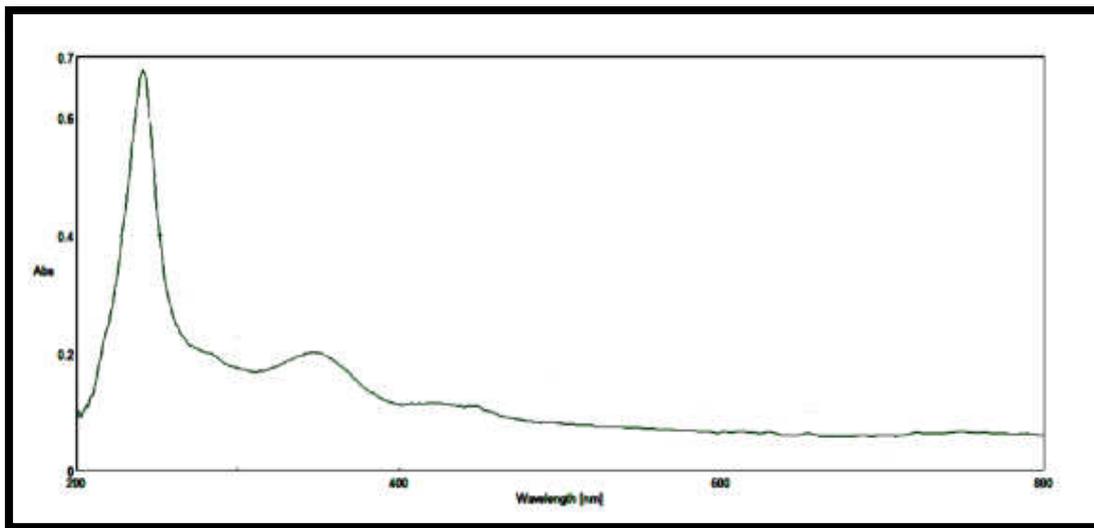
### 9.4.3- الاطياف الاليكترونية لليكند $L_3$ Electronic spectra of complex $L_3$

الاطياف الاليكترونية لليكند  $L_3$  اظهرت قمة عند الطول الموجي 237 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 278 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  ايضا، وكذلك قمة عند 347 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$  والشكل (31-3) يمثل الطيف الاليكتروني لليكند  $L_3$ .

الشكل (31-3) طيف UV-Vis للبيكند  $L_3$ 

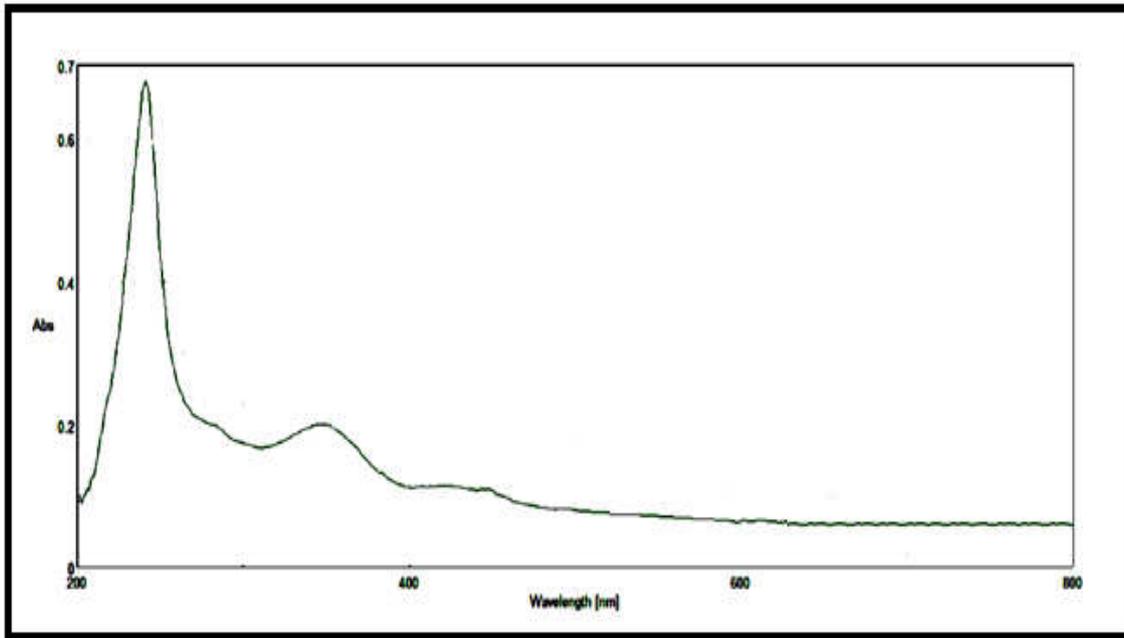
### 10.4.3- الاطيف الاليكترونية للمعقد $C_7$ Electronic spectra of complex $C_7$

أظهرت الاطيف الاليكترونية للمعقد  $C_7$  (الشكل 32-3) قمة عند الطول الموجي (242 nm) وقمة عند (283 nm) وكلاهما تعودان الى الانتقال الاليكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )، و قمة عند (348 nm) والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني ( $n \rightarrow \pi^*$ ) كما وتظهر قمة عند (447 nm) وتعود الى اطياف نقل الشحنة نوع ( $M \rightarrow L$ ) (MLCT).

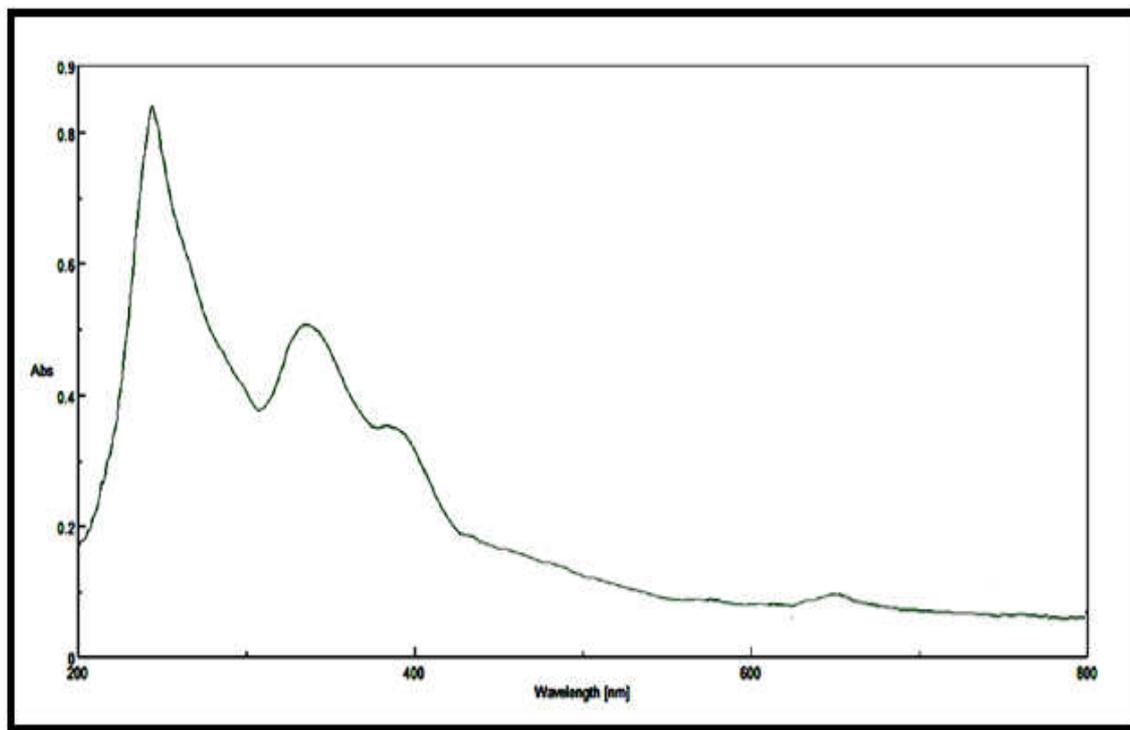
الشكل (32-3) طيف UV-Vis للمعقد  $C_7$

11.4.3- الاطيف الاليكترونية للمعقد  $C_8$  Electronic spectra of complex

أظهرت الاطيف الاليكترونية للمعقد  $C_8$  قمة عند الطول الموجي 241nm وقمة عند 283 nm وكلاهما تعودان الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وكذلك قمة عند 349 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$ ، كما وتظهر قمة عند 449 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة من نوع  $M \rightarrow L$  (MLCT). والشكل (3-33) يمثل الطيف الاليكتروني للمعقد  $C_8$ .

الشكل (3-33) طيف UV-Vis للمعقد  $C_8$ 12.4.3- الاطيف الاليكترونية للمعقد  $C_9$  Electronic spectra of complex

أظهرت الاطيف الاليكترونية للمعقد  $C_9$  قمة عند الطول الموجي 245 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  وقمة عند 355 nm والتي تعود الى الانتقال الاليكتروني  $n \rightarrow \pi^*$ ، كما وتظهر قمة عند 395 nm والتي تعود الى اطياف نقل الشحنة (LMCT) نوع  $L \rightarrow M$ ، وكذلك قمة عند 650 nm والتي تقع في المنطقة المرئية من الطيف وتنسب الى الانتقالات التي تحدث داخل الفلز  $d \rightarrow d$  Transition وهي الانتقالات التي تحدث في المعقدات من نوع O.h والانتقال يحدث بين مستويي الطاقة  $^2E_g [131,130] \rightarrow ^2T_{2g}$ ، والشكل (3-34) يمثل الطيف الاليكتروني للمعقد  $C_9$ . والجدول (3-11) يوضح الانتقالات الاليكترونية في الليكند  $L_3$  ومعقداته.



الشكل (34-3) طيف UV-Vis للمعقد C<sub>9</sub>

جدول (11-3) يوضح الانتقالات الالكترونية في الليكند L<sub>3</sub> ومعقداته

المركب	الطول الموجي (λ) nm	نوع الانتقال
L <sub>3</sub>	237	$\pi \rightarrow \pi^*$
	278	$\pi \rightarrow \pi^*$
	347	$n \rightarrow \pi^*$
C <sub>7</sub>	242	$\pi \rightarrow \pi^*$
	283	$\pi \rightarrow \pi^*$
	348	$n \rightarrow \pi^*$
	447	MLCT
C <sub>8</sub>	241	$\pi \rightarrow \pi^*$
	283	$\pi \rightarrow \pi^*$
	349	$n \rightarrow \pi^*$
	449	MLCT
C <sub>9</sub>	245	$\pi \rightarrow \pi^*$
	355	$n \rightarrow \pi^*$
	395	LMCT
	650	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

### 5.3- تحليل نسبة الكلور في المعقدات Chlorine analysis of complexes

تقدير نسبة الكلور في المعقدات المحضرة قد تم عن طريق عملية هضم 0.1g من المعقد بواسطة حامض النتريك المركز ومن ثم تسحيحه مع مادة نترات الفضة القياسية  $AgNO_3$  إذ تتفاعل ايونات الكلوريد الحرة في المحلول مع ايونات الفضة مكونة راسب كلوريد الفضة  $AgCl$  الابيض ومن خلال ذلك يتم حساب تركيز الكلور في العينة (ان وجد) ثم حساب نسبته في المعقدات مما يساهم في تشخيص المعقد. والجدول (3-12) يوضح نسبة الكلور في المعقدات .

### 6.3- مطيافية الامتصاص الذري اللهب Atomic absorption spectroscopy

في مطيافية الامتصاص الذري اللهب AAs تم قياس تراكيز الفلزات في المعقدات التسعة المحضرة  $C_1$  -  $C_9$  إذ تمت اذابة المعقدات في مزيج من (DMSO: 1 9H<sub>2</sub>O) وبتركيز 10 ppm، وعن طريق قياس تركيز الفلز يتم التثبت من تكوين المعقد مع الفلز المقاس والاهم من ذلك هو قياس تركيز الفلز في المحلول ومن ثم حساب نسبته المئوية في المعقد [126,92]. وعن طريق حساب النسبة المئوية للفلز في المعقد نتمكن من حساب نسبة M:L نسبة الفلز الى الليكند و ذلك يساعد في تحديد شكل المعقد الناتج و بالتوافق مع القياسات الاخرى، وقد تم توضيح النتائج في الجدول (3-12).

نستنتج من الجدول (3-12) ان نسبة M:L في المعقدات  $C_1$ - $C_8$  تكون 1:1 باستثناء المعقد  $C_9$  فانها تكون M:2L، ومن نتائج قياس نسبة الكلور في المعقدات  $C_1, C_2, C_3$  نجد ان نسبة الكلور في المعقدين  $C_1, C_2$  هي  $2Cl / complex$  اي وجود ايونين من الكلوريد يشتركان بالتناسق ليكتمل التناسق الرباعي لكل من  $Zn^{+2}, Cd^{+2}$  ليكون الشكل الهندسي هرم رباعي السطوح T.h و ما يعزز ذلك نتائج التوصيلة المولارية، FTIR, HNMR والتي اثبتت ان الليكند  $L_1$  يكون ثنائي المخلب، اما المعقد  $C_3$  فانه لا يحتوي على كلور في تركيبه، وان ايونين من الخلات سيكملان التناسق الرباعي للنحاس الثنائي، وما يعزز ذلك قياسات FTIR كما مرت مناقشته والتوصيلة المولارية وطيف الانتقالات الاليكترونية التي تثبت ان المعقد يكون شكله الهندسي T.h. اما المعقدات  $C_4, C_5, C_6$  فقد اثبتت قياسات تركيز الكلور عدم وجود ايونات الكلوريد في تركيب المعقد وهو ما يعزز نتائج FTIR, HNMR، الانتقالات الاليكترونية، التوصيلية المولارية، والشكل الهندسي للمعقدات الثلاثة يكون هرم رباعي السطوح T.h. وبالنسبة للمعقدات

C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> فقد اثبتت قياسات نسبة الكلور وجوده بنسبة ايونين لكل معقد، وبما أن قياسات FTIR, HNMR قد اثبتت ان الليكند L<sub>3</sub> يكون ثلاثي في جميع معقداته الثلاثة لذا فان المعقدين C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> يمتلكان كل منهما ايون كلوريد واحد كليكند في تركيبهما (لان نتائج الامتصاص الذري تثبت ان النسبة بين M:L هي 1:1 وان الليكند L<sub>3</sub> يمتلك ذرة كلور واحدة في تركيبه كما هو معلوم مسبقا و الشكل النهائي يكون هرم رباعي السطوح T.h وهذا ما تم تاكيده من قياسات التوصيلية المولارية، اما C<sub>9</sub> فقد اثبتت قياسات الامتصاص الذري وتحليل الكلور ان ايون النحاس الثنائي يتناسق مع الليكند L<sub>3</sub> بنسبة M:2L و ما يعزز ذلك نتائج FTIR والتوصيلة المولارية، اضافة الى ذلك ظهور قمة في طيف UV عند 650 nm والتي تظهر دائما في معقدات Cu<sup>+2</sup> السداسية ذات الشكل الهندسي الثماني الاوجه [131,130] O.h.

جدول (12-3) نتائج تحليل نسبة الكلور وتركيز الفلز في المعقدات C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>

No	الصيغة المقترحة	نسبة الكلور		نسبة الفلز		
		Calc. %	found%	M% calculated	M% found	M:L Rati
C <sub>1</sub>	[Zn (L <sub>1</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	17.523	15.862	16.159	15.230	1:1
C <sub>2</sub>	[Cd(L <sub>1</sub> )Cl <sub>2</sub> ]	15.698	14.274	24.889	26.02	1:1
C <sub>3</sub>	[Cu(L <sub>1</sub> )(OAc) <sub>2</sub> ]	0	0	14.118	13.52	1:1
C <sub>4</sub>	[Zn(L <sub>2</sub> )]	0	0	16.153	15.50	1:1
C <sub>5</sub>	[Cd(L <sub>2</sub> )]	0	0	24.990	23.57	1:1
C <sub>6</sub>	[Cu(L <sub>2</sub> )]	0	0	15.845	16.52	1:1
C <sub>7</sub>	[Zn(L <sub>3</sub> )Cl]	16.090	17.420	14.80	13.67	1:1
C <sub>8</sub>	K[Cd(L <sub>3</sub> )Cl]	13.485	13.127	21.380	21.64	1:1
C <sub>9</sub>	K <sub>2</sub> [Cu(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	8.653	7.856	7.750	9.21	1:2

## 7.3- الدراسة النظرية Theoretical study

في هذا الفصل استخدمت برامجيات النمذجة الجزيئية Molecular Modeling في التقصي عن الذرات المانحة للمزدوجات الالكترونية في الليكاند والتي تتناسق مع الايون الفلزي لتكوين الاشكال الهندسية الاكثر استقرارا لهذه المعقدات وهي فكرة جديدة اعتمدت على فكرة عامة مفادها ان استقرارية المركبات تعتمد على مقدار فرق الطاقة بين اوربيتالات HOMO و LUMO والتي يمكن تعريفها بما يلي:

ويعني اعلى اوربيتال جزيئي مشغول HOMO = Highest occupied molecular orbital  
بالإلكترونات

أوطأ اوربيتال جزيئي غير مشغول بالإلكترونات LUMO = Lowest unoccupied molecular orbital

وفرق الطاقة يمكن الاستدلال عليه من خلال المعادلة :  $E_{GAP} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$

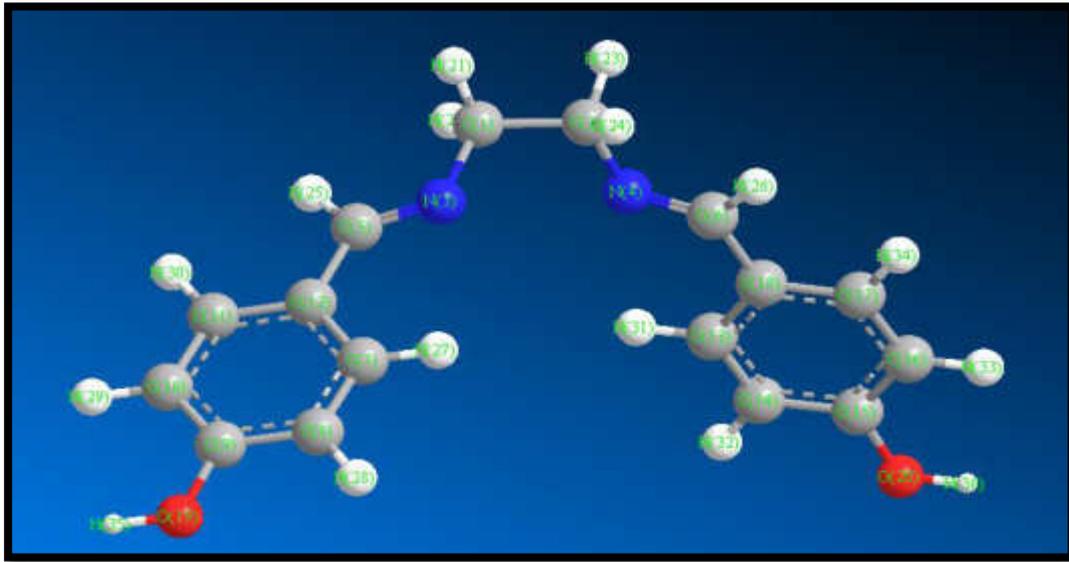
[132-135] ، وان الشكل الهندسي الاكثر استقرارا لمركب معين هو الذي يمتلك اعلى  $E_{GAP}$  [136] وانطلاقا من هذه القاعدة تم تبني فكرة جديدة اعتمادا على بحث حديث لازال قيد النشر من قبل Salah A. Jassim [137] في عام 2016 إذ طبقت هذه النظرية على المعقدات الفلزية عن طريق دراسة احتمالات التآصر التناسقي من مراكز (ذرات مانحة) مختلفة في الليكاند تجاه الايون الفلزي وحساب  $E_{GAP}$  لكل هذه الاحتمالات وبالتالي تحديد الاعلى منها والاكثر استقرارا وعندها يمكن استنتاج مواقع التآصر التناسقي Chelation sites وبدعم من النتائج العملية مثل FTIR  $^1H$ NMR واخرى غيرها. ان دراسة هذه الفكرة في مضمون الرسالة وتطبيقها على مجموعة من المعقدات هي لتعزيز نتائج البحث المشار إليه اعلاه وفرصة لبيان مدى صلاحيته والاستفادة منه في الكيمياء التناسقية وتوسيع مجالات تطبيقه في البحوث والرسائل الجامعية. فمن المعروف ان وسائل التثبيت من تكون المعقد وتوقع شكله الهندسي يعتمد على مجموعة من التقنيات تتكامل مع بعضها لتوقع الشكل الهندسي النهائي للمعقد complex geometry ولكن هذه التقنيات احيانا لاتكون حاسمة، فمثلا في تقنية FTIR يلاحظ كثرة المجاميع وتداخلها مع بعض لذلك عند مناقشة هذا الطيف في معظم البحوث والدراسات نجد عبارة شهيرة عند تشخيص حزم الامتصاص وهي may be attributed to وهذه العبارة بحد ذاتها تشكل نقطة ضعف في التشخيص وتحتاج الى

دعم اضافي، ومن هذا المنطلق فان اضافة طرائق تشخيصية اخرى تكون ضرورية لتأكيد الصيغة النهائية للمعقد خصوصا في غياب او صعوبة الحصول على تقنية X-ray والتي تعد أفضل وادق وسائل تشخيص المعقدات. وهناك العديد من مستويات Molecular Modeling التي يمكن استخدامها تتراوح من semi imperical وتتميز بسرعتها ولكنها ذات دقة قليلة الى طريقة DFT والتي تتميز بالدقة العالية ولكنها تحتاج الى وقت طويل لحساب طاقة جزيئة واحدة اذ تستغرق احيانا عدة ايام واحيانا اخرى عدة اسابيع وبحسب حجم الجزيئة، وهناك طريقة ثالثة تتوسط بين الحالتين في الوقت المستغرق والدقة وهي طريقة هارترى فوك Hartree Fock والتي تم استخدامها في هذه الرسالة، ان الية الحسابات التي استخدمت في هذه الرسالة تعتمد على تعدد احتمالات التاصر التناسقي من عدة ذرات مانحة في الليكاند تحسب من خلالها قيمة طاقة HOMO وطاقة LUMO ومن ثم يحسب فرق الطاقة بينهما Egap وتؤخذ جميع هذه الاحتمالات بنظر الاعتبار لتكون المفاضلة بينها قياسا الى القيمة الاعلى وفي حالة ظهور تشوه في اصرة معينة فان هذا الاحتمال يحذف من عملية المقارنة حتى ولو كانت قيمة Egap عالية، وقد تم في هذه الدراسة اجراء حسابات على ستة معقدات تحتوي ايونات الكاديوم والخرصين بينما استبعدت معقدات النحاس لاسباب تخص هذه البرامجيات وصعوبتها وليس من المهم الاشارة اليها ، وفيما يلي استعراض للنتائج وحسب تسلسل المعقدات، وتمت الحسابات النظرية باستخدام برنامج ChemBio3D Ultra 13.0 والحاسبة الشخصية.

### 1.7.3- الدراسة الحاسوبية للمعقد C<sub>1</sub> Computational study of

في نظرة اولية للتعرف على ارقام الذرات المانحة لليكاند L<sub>1</sub> (الشكل 3-35) ولطريقة التعبير عن احتمالات التناسق مع ايون الخرصين الجدول (3-13) فكان ترتيب الاحتمالات لهذا الليكاند بشكل تصاعدي من Bidentate الى Tridentate مرورا الى Tetrudentate وفي الاحتمالات الخمسة الاولى 1-5 تم اعتبار الليكاند ثنائي المخلب، وعندما تكتمل الكرة التناسقية لابد من ان تستكمل بذرات الكلور او الماء (المتوفرة في محيط التفاعل) ويتم ذلك من خلال الاحتمالات 6-10 (وهنا تم استبعاد احتمال حصول تاصر مع الفلز بنسبة 1M:2L لان قياسات المطياف الذري تثبت وبشكل قطعي ان النسبة هي 1:1 وعندما تكون هناك تراكيب تحتوي على اواصر مشوهة X فبالاكد سيتم استبعادها (الاحتمالات 7&8) ومن بين الاحتمالات المتبقية فان الاحتمال 10 يعد الاكثر استقرارا وبفارق كبير. يلاحظ حالة التشوه في الاواصر عندما يرتبط الاوكسجين

بوجود الهيدروجين (الاحتمالات 4, 12, 14, 16 والمؤشرة بالرمز  $O^H$  في الجدول) اي لا يحصل هناك حالة deprotonation. وفي احتمالات 11-15 لم تكن النتائج مشجعة على tridentate ولم تكن مشجعة ايضا في الاحتمالات المتبقية لاحالة tetradentate ولا الشكل Octahedral geometry (الحالتين 18 & 19) لان كليهما تنتج اشكال مشوهة (الجدول. 3-14)، وحصيلة كل ذلك تؤكد ان الحالة 10 ( الشكل-3-36 ) ذات الشكل رباعي السطوح tetrahedral ستكون هي الحالة الاكثر توقعا خصوصا اذا ما تطابقت مع كل القياسات العملية الاخرى.



الشكل (3-35) الشكل الهندسي للبيكند  $L_1$  حسب طريقة HF-B3LYP/6-31G



الشكل (3-36) الشكل الهندسي للمعقد  $C_1$  حسب طريقة HF-B3LYP/6-31G

جدول (13-3) احتمالات التناسق في المعقد C<sub>1</sub> وقيم E<sub>gap</sub> بوحدة ev بطريقة HF-B3LYP/6-31G.

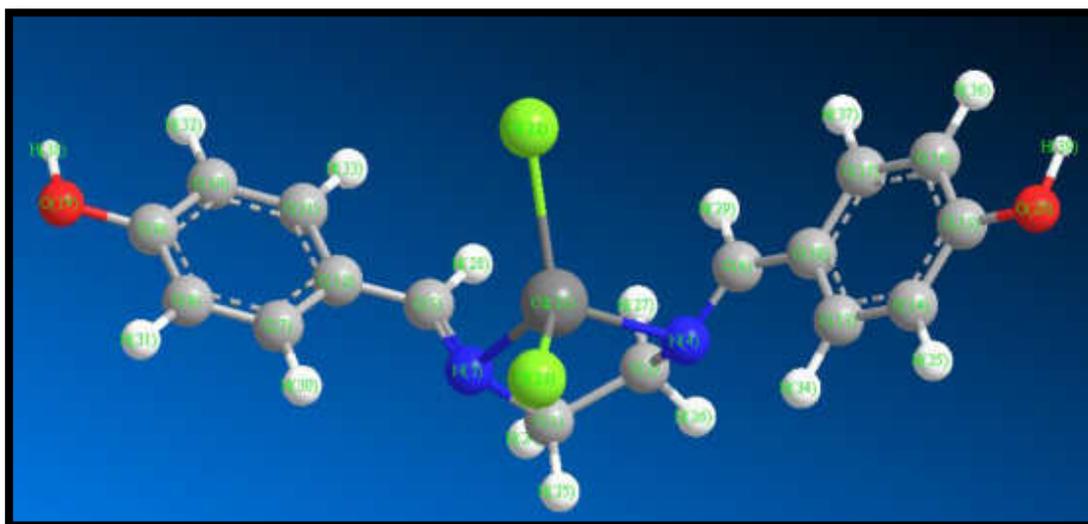
Bidentate chelating mode		
Case No.	Chelation sites	E <sub>GAP</sub>
1	(Zn + O19 + O20)	8.220
2	(Zn + N3 + N4 )	1.320
3	(Zn + N3+ O20 )	0.838
4	(Zn + O <sup>H</sup> 20 + N3)	X
5	(Zn + N4 + O20 )	1.653
6	(Zn + O19 + O20) +2Cl	0.075
7	(Zn + O19 + O20)+2H <sub>2</sub> O	X
8	(Zn + N4 + O20 ) +2Cl	X
9	(Zn + N4 + O20 ) +2H <sub>2</sub> O	0.262
10	(Zn + N3 + N4 ) + 2Cl	9.370
Tridentate chelating mode		
11	(Zn + N3+ N4+O20)	1.485
12	(Zn + N3 + N4+O <sup>H</sup> 19)	X
13	(Zn + N4 + O19+O20)	X
14	(Zn + N4 + O <sup>H</sup> 19+O 20)	X
15	(Zn + N3+ N4+O20) +H <sub>2</sub> O	0.999
Tetradentate chelating mode		
16	(Zn + N3 + N4+O <sup>H</sup> 19+O <sup>H</sup> 20)	X
17	(Zn + N3+ N4+O19+O20)	5.892
18	(Zn + N3 + N4+O19+O20) + 2Cl	X
19	(Zn + N3 + N4+O19+O20) + 2H <sub>2</sub> O	X

جدول (3-14) يوضح اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد C<sub>1</sub>.

No.	(Zn-O20)	(Zn--O19)	(Zn-O21)	(Zn- N4)	(Zn--O22)	(Zn-C122)
4	3.402	-----	-----	-----	-----	-----
7	12.480	14.168	5.169	-----	-----	-----
8	-----	-----	-----	3.537	-----	-----
12	-----	3.312	-----	-----	-----	-----
13	-----	4.533	-----	-----	-----	-----
14	5.345	3.378	-----	-----	-----	-----
16	-----	6.200	-----	-----	-----	-----
18	7.070	7.076	-----	-----	-----	5.994
19	-----	5.477	-----	-----	3.754	-----

### 2.7.3- الدراسة الحاسوبية للمعقد C<sub>2</sub> Computational study of

تجنبنا لتكرار ماسبق فان المعقدات التالية سيتم مناقشتها عن طريق الجداول والقيم المستنبطة منها مع بعض الاشارات ان وجدت لكل حالة، ففي الجدول (3-15) ومن خلال قيم الطاقات فان افضل الاحتمالات المحسوبة هي 1, 13, 20 وبالنسبة للاحتمال 1 فيهمل كونه غير مكتمل التناسق (التناسق المستقر هو الرباعي T.h او السداسي O.h)، ويتم اهمال الاحتمال 20 لانه لا يتفق مع النتائج التي تم اثباتها عمليا، لذلك فان الاحتمال 13 ذات الشكل رباعي السطوح tetrahedral (الشكل 3-37) سيكون هو الحالة الاكثر توقعا خصوصا اذا ما تطابقت مع القياسات العملية الاخرى كلها كالتوصيلية المولارية، تحليل نسبة الكلور، الامتصاص الذري ، FTIR, <sup>1</sup>HNMR. والجدول (3-16) يوضح اسباب التشوه في الاحتمالات المشوهة ضمن الاشكال التي تم حسابها في المعقد C<sub>2</sub>.



الشكل (37-3) الشكل الهندسي للمعقد  $C_2$  حسب طريقة HF-B3LYP/3-21G

جدول (15-3) احتمالات التناسق في المعقد  $C_2$  وقيم  $E_{gap}$  بوحدة eV بطريقة HF-B3LYP/3-21G

Bidentate chelating mode		
Case No.	Chelation sites	$E_{gap}$
1	(Cd + O19 + O20)	7.919
2	(Cd + N3 + N4 )	0.481
3	(Cd + N4+ O20 )	0.976
4	(Cd + N4+ O19)	0.995
5	(Cd + O <sup>H</sup> 19 + O <sup>H</sup> 20 )	0.380
6	(Cd+ O <sup>H</sup> 19 + N <sub>3</sub> )	X
7	(Cd + N4+ O20)+2H <sub>2</sub> O	0.443
8	(Cd + N4 + O20 ) +2Cl	X
9	(Cd+ O19 + O20) +2H <sub>2</sub> O	X
10	(Cd + O19 + O20) +2Cl	X
11	(Cd + 2( N3 + N4 ) )	0.782
12	(Cd + N3 + N4 ) +2H <sub>2</sub> O	0.974
13	(Cd + N3 + N4 ) +2Cl	7.355

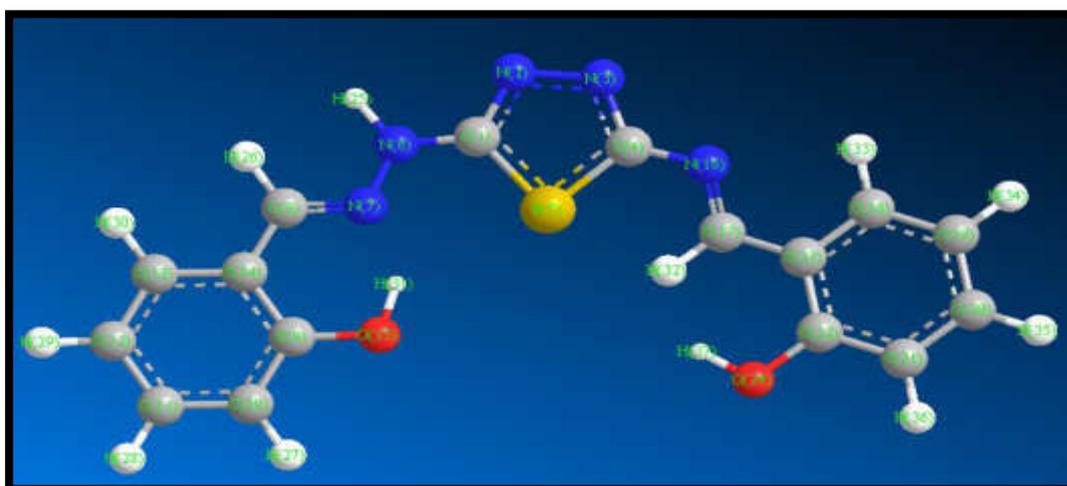
Tridentate chelating mode		
14	(Cd + N3+ N4+O19)	1.538
15	(Cd + N3 + N4+O <sup>H</sup> 19)	X
16	(Cd + N4 + O19+O20)	X
17	(Cd + N4 + O <sup>H</sup> 19+O <sup>H</sup> 20)	0.208
18	(Cd + N3+ N4+O19) +H <sub>2</sub> O	1.858
19	(Cd + N3+ N4+O19) + Cl	X
Tetradentate chelating mode		
20	(Cd + N3+ N4+O19+O20)	6.102
21	(Cd + N3+ N4+O <sup>H</sup> 19+O <sup>H</sup> 20)	X
22	(Cd + N3 + N4+O19+O20) + 2Cl	X
23	(Cd + N3 + N4+O19+O20) + 2H <sub>2</sub> O	X

جدول (3-16) يوضح اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد C<sub>2</sub>

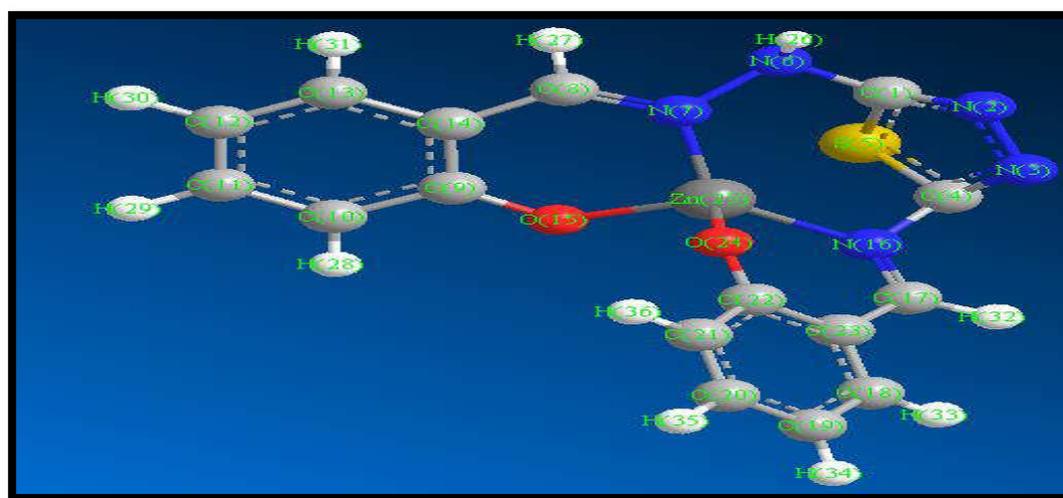
No	Cd-O20	Cd--O19	Cd-O21	Cd-N4	Cd- N3	Cd-O22	Cd-Cl21	Cd-Cl23
6	-----	3.984	-----	----	-----	-----	-----	----
8	3.638	-----	-----	2.800	-----	-----	-----	----
9	-----	-----	-----	-----	-----	2.580	-----	----
10	-----	-----	-----	----	-----	-----	2.628	2.617
15	3.095	----	-----	----	-----	-----	-----	-----
16	-----	-----	-----	3.785	-----	-----	-----	-----
19	-----	-----	-----	----	-----	-----	2.550	-----
21	-----	4.272	-----	----	-----	----	-----	-----
22	5.277	5.145	-----	----	4.024	-----	-----	-----
23	4.015	4.996	-----	----	3.790	-----	-----	-----

3.7.3- الدراسة الحاسوبية للمعقد  $C_4$

من ملاحظة الشكل (38-3) لليكند  $L_2$  الحر، والنتائج المذكورة في الجدول (3-17) نجد ان هنالك ستة احتمالات متقاربة في قيم طاقاتها وهي 1, 8, 14, 16, 17, 19, ومن بين هذه الاحتمالات فاننا سنهمل الاحتمال 1 كونه ثنائي التناسق والاحتمالين 14 كون كليهما ثلاثي التناسق (وقد ذكرنا السبب في المناقشات السابقة)، اما الاحتمالات المتبقية فاننا سنعتمد الاحتمال 19 (الشكل 3-39) ونهمل بقية الاحتمالات وذلك لتطابقها مع النتائج القياسات العملية كالتوصيلية المولارية، تحليل نسبة الكلور، الامتصاص الذري، FTIR,  $^1H$ NMR، والجدول (3-18) يوضح الحالات المتشوهة في حسابات المعقد  $C_4$ .



الشكل (38-3) الشكل الهندسي لليكند  $L_2$  حسب طريقة HF-B3LYP/6-31G



الشكل (39-3) الشكل الهندسي للمعقد  $C_4$  حسب طريقة HF-B3LYP/6-31G

جدول (17-3) احتمالات التناسق في المعقد  $C_4$  وقيم  $E_{gap}$  بوحدة  $ev$  بطريقة HF-B3LYP/6-31G

Bidentate chelating mode		
Case No.	Chelation sites	$E_{gap}$
1	(Zn + O24 + O15)	3.829
2	(Zn + N6 + N16 )	0.739
3	(Zn + N7 + N16 )	0.184
4	(Zn+ N7 + O24 )	X
5	(Zn+ N16 + O15 )	0.615
6	(Zn + N16+ O24)	1.547
7	(Zn + O24 + O15)+2Cl	1.452
8	(Zn + O24 + O15)+2H <sub>2</sub> O	3.328
Tridentate chelating mode		
9	(Zn + N6 + N16+O15)	X
10	(Zn + N6 + N16+O24)	X
11	(Zn + N7 + N16+O15)	0.202
12	(Zn + N7 + N16+O24)	0.689
13	(Zn + N7 + O24+O15)	5.2
14	(Zn + N16 + O24+O15)	4.656
15	(Zn + N6 + O24+O15)	X
16	(Zn + N16 + O24+O15) +H <sub>2</sub> O	4.231
17	(Zn + N7 + O24+O15) +H <sub>2</sub> O	4.159
18	( Zn + N7 + O24+O15) +Cl	X
Tetradentate chelating mode		
19	(Zn + N7 + N16+O24+O15)	3.701
20	(Zn + N7 + N16+ O <sup>H</sup> 24 + O <sup>H</sup> 15 )	X
21	(Zn + N7 + N16+O24+O15)	X

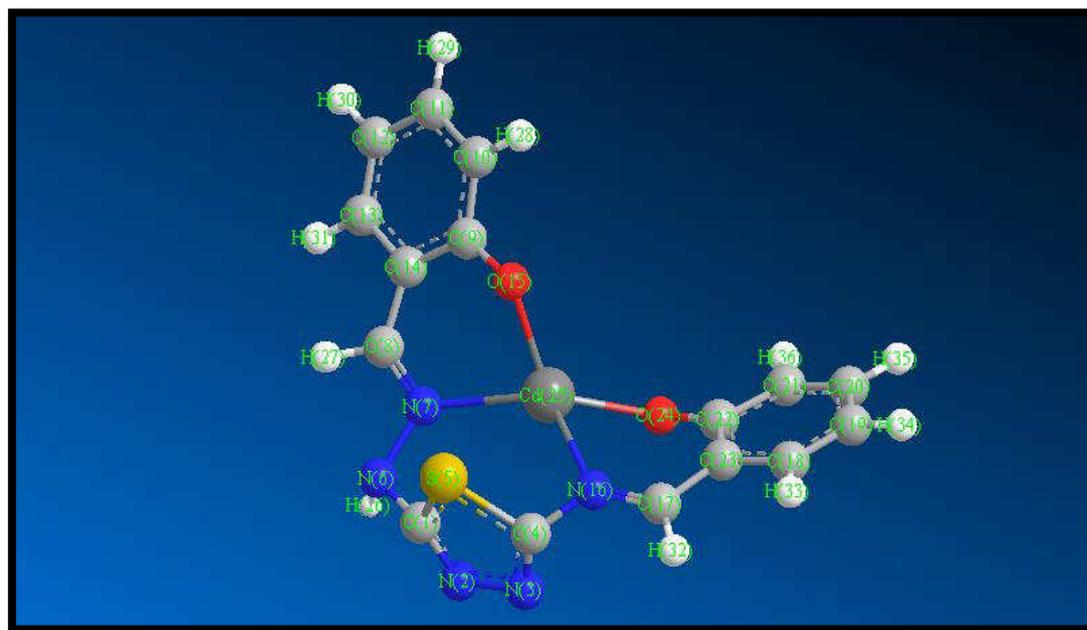
22	(Zn + N7 + N16+O24+O15) + 2Cl	X
23	(Zn + N7 + N16+O24+O15) + 2H <sub>2</sub> O	X

جدول (18-3) يوضح اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد C<sub>4</sub>

No.	C4-S5	C1-S5	Zn-N6	Zn-N7	Zn-N16	Zn-O24	Zn-Cl26
4	3.322	-----	-----	-----	-----	-----	-----
9	-----	-----	3.581	-----	2.622	-----	-----
10	-----	-----	-----	3.537	3.400	-----	-----
15	-----	-----	2.717	-----	2.802	-----	-----
18	-----	-----	-----	2.690	-----	-----	-----
20	3.500	-----	-----	-----	-----	-----	-----
21	-----	2.770	-----	-----	-----	-----	-----
22	4.958	-----	-----	3.157	-----	-----	2.593
23	-----	-----	-----	-----	3.827	2.684	-----

### 4.7.3- الدراسة الحاسوبية للمعقد C<sub>5</sub> Computational study of

حسب النتائج في الجدول (19-3) والمتضمن احتمالات تناسق مختلفة بين الفلز والليكاند في المعقد C<sub>5</sub> فاننا نلاحظ وجود سبعة احتمالات تمتلك قيم متقاربة من الطاقة وهي 10،22،21،13،12،8،1 وسنهمل الاحتمالات 1،12،13 وذلك لعدم اكتمال التناسق الرباعي اوالسداسي لهذه الاحتمالات اما ما تبقى من الاحتمالات فاننا نأخذ الاحتمال 22 (الشكل 3-40) ونهمل باقي الاحتمالات والسبب هو تطابق الاحتمال 22 مع نتائج القياسات العملية بينما لا تتطابق الاحتمالات التي تم اهمالها مع ما تم الحصول عليه من نتائج القياسات العملية كالتوصيلية المولارية، وتحليل نسبة الكلور، الامتصاص الذري، FTIR، <sup>1</sup>HNMR. والجدول (3-20) يوضح الحالات المتشوهة في حسابات المعقد C<sub>4</sub>.



الشكل (3-40) الشكل الهندسي للمعدن  $C_5$  حسب طريقة HF-B3LYP/3-21G

جدول (3-19) احتمالات التناسق في المعدن  $C_5$  وقيم  $E_{gap}$  بوحدة eV بطريقة HF-B3LYP/3-21G

Bidentate chelating mode		
No.	Chelation sites	$E_{gap}$
1	(Cd + O24 + O15)	3.906
2	(Cd + N7 + N16 )	0.468
3	(Cd + N6 + N16 )	X
4	(Cd + N7 + O24 )	X
5	(Cd + N16 + O15)	X
6	(Cd + O24 + O15)+2Cl	X
7	(Cd + N7 + N16 ) +2Cl	X
8	(Cd + O24 + O15)+2H <sub>2</sub> O	3.977
9	(Cd + N7 + N16 ) +2H <sub>2</sub> O	X
Tridentate chelating mode		
10	(Cd + N7 + N16+O15)	3.977

11	(Cd + N6 + N16+O24)	X
12	(Cd+N7 + O24 + O15)	3.422
13	(Cd+N16 + O24 + O15)	4.44
14	(Cd+N6 + O24 + O15)	X
15	(Cd + N7 + N16+O24)	X
16	(Cd + N6 + N16+O24)	X
17	(Cd + N6 + N16+O15)	X
18	(Cd+N16 + O24 + O15) + Cl	X
19	(Cd+N16 + O24 + O15) + H <sub>2</sub> O	X
20	(Cd+N7 + O24 + O15) + Cl	X
21	(Cd+N7 + O24 + O15) + H <sub>2</sub> O	4.963
<b>Tetradentate chelating mode</b>		
22	(Cd + N7 + N16+O24+O15)	4.6
23	(Cd + N7 + N16+ O <sup>H</sup> 24 + O <sup>H</sup> 15 )	0.708
24	(Cd + N7 + N16+ O24 + O <sup>H</sup> 15 )	0.399
25	(Cd + N7 + N16 + O <sup>H</sup> 24 + O15 )	0.236
26	(Cd + N7 + N16+O24+O15) + 2Cl	X
27	(Cd + N7 + N16+O24+O15) + 2H <sub>2</sub> O	X

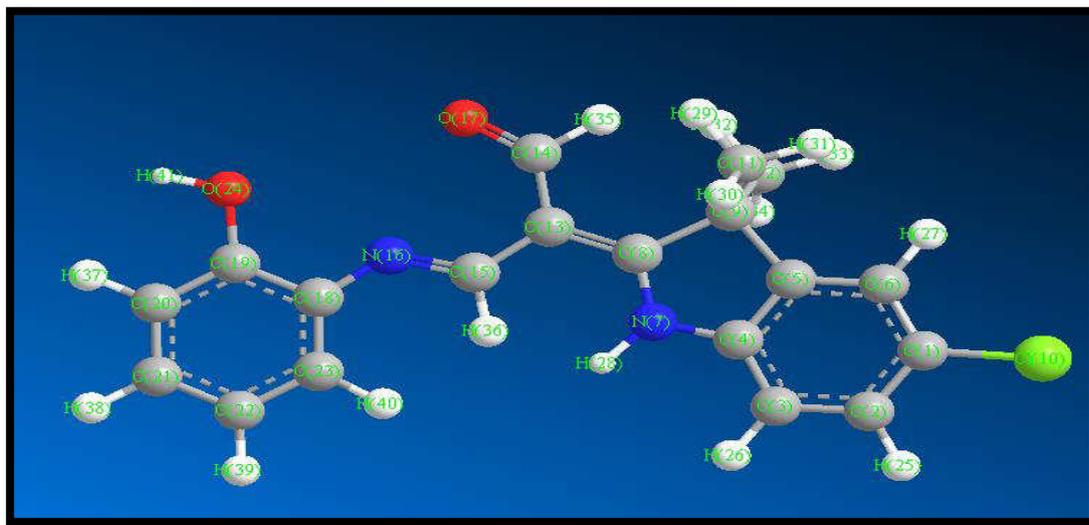
جدول (20-3) يوضح اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد C<sub>5</sub>

No.	C4-S5	C1-S5	Zn-N6	Zn-N7	Zn-N16	Zn-O24	Zn-Cl26	Zn-Cl27
3	-----	-----	-----	-----	3.843	-----	-----	-----
4	3.318	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
5	-----	-----	3.298	-----	-----	-----	-----	-----
6	-----	-----	-----	-----	-----	-----	2.632	2.608
7	-----	-----	-----	3.670	3.400	-----	-----	-----
9	-----	-----	-----	-----	3.430	-----	-----	-----

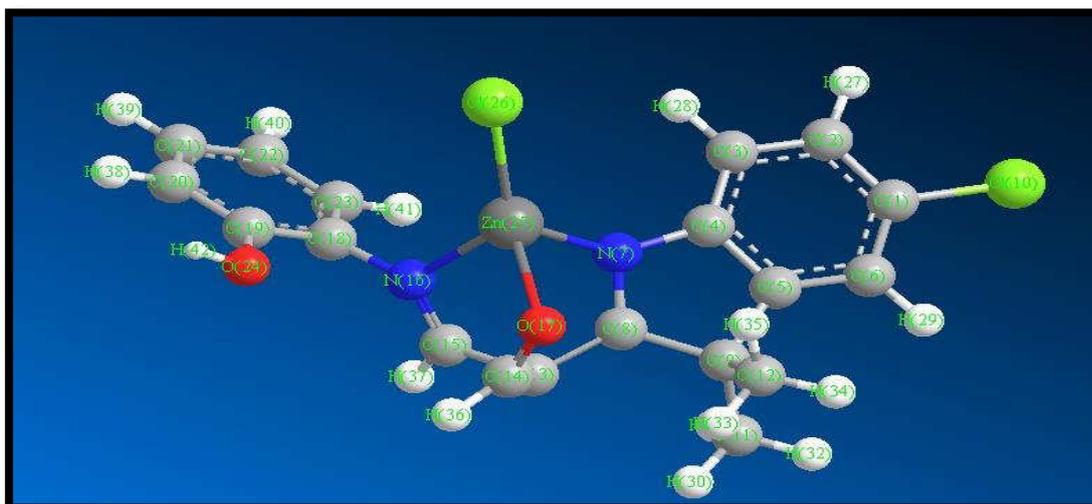
11	-----	3.912	2.668	-----	-----	-----	-----	-----
14	-----	-----	3.430	-----	-----	-----	-----	-----
15	-----	-----	-----	-----	3.180	-----	-----	-----
16	-----	3.995	2.729	-----	-----	-----	-----	-----
17	-----	-----	2.920	-----	2.945	-----	-----	-----
18	-----	-----	-----	-----	4.328	-----	-----	-----
19	-----	-----	-----	-----	3.601	-----	-----	-----
20	-----	-----	-----	2.636	-----	-----	-----	-----
26	3.267	-----	-----	3.747	4.985	-----	2.600	2.622
27	3.103	-----	-----	-----	3.714	3.226	-----	-----

### 5.7.3- الدراسة الحاسوبية للمعقد $C_7$

ان احتمالات التناسق بين الليكند  $L_3$  (الشكل 3-41) وايون الخارصين الثنائي في المعقد  $C_7$  والمدونة ضمن الجدول (3-21) تمتاز بقيم طاقة عالية ومن بين افضل تلك الاحتمالات هي 4،9،10،12. بالنسبة لاحتمال 4 يتم استبعاده كونه ثلاثي التناسق، اما الاحتمالات المتبقية فاننا سنهمل الاحتمالين 9،10 ونرشح الاحتمال 12 (الشكل 3-42) بسبب تطابق الحالة مع النتائج العملية التي تم الحصول عليها، و الجدول (3-22) يمثل الاحتمالات المشوهة .



الشكل (3-41) الشكل الهندسي لليكند  $L_3$  حسب طريقة HF-B3LYP/6-31G



الشكل (3-42) الشكل الفراغي للمعقد  $C_7$  حسب طريقة HF-B3LYP/6-31G

جدول (3-21) احتمالات التناسق في المعقد  $C_7$  وقيم  $E_{gap}$  بوحدة ev بطريقة HF-B3LYP/6-31G

Tridentate chelating mode		
No.	Chelation sites	$E_{GAP}$
1	(Zn + O24 + N16 + O17 )	0.800
2	(Zn + N7 + N16 + O17 )	0.767
3	(Zn + N7 + N16 + O24 )	6.860
4	(Zn + N7 + O24 + O17 )	7.518
5	(Zn + 2 (O24 + N7 + N16) )	1.127
6	(Zn + 2( N7 + O24 + O17 ) )	0.007
7	(Zn + O24 + O17 + N16 ) + H <sub>2</sub> O	0.701
8	(Zn + O17 + N7 + N16 ) + H <sub>2</sub> O	0.781
9	(Zn + O24 + N7 + O17 ) + Cl	7.667
10	(Zn + O24 + N7 + N16 ) + Cl	8.123
11	(Zn + O24 + N7 + N16 ) + H <sub>2</sub> O	7.181
12	(Zn + O17 + N7 + N16 ) + Cl	7.906
13	(Zn + O24 + N16 + O17 ) + Cl	7.148

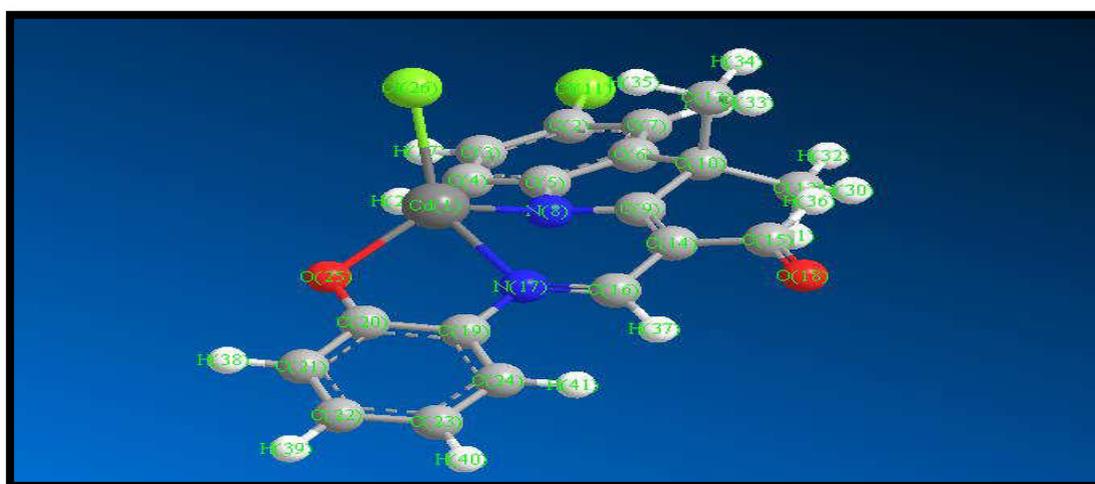
Tetradentate chelation mode		
14	(Zn + O24 + N7 + O17+N16 )	6.703
15	(Zn + O24 + N7 + O17+N16 )+2H <sub>2</sub> O	X
16	(Zn + O24 <sup>HI</sup> + N7 + O17+N16 )	1.960
17	(Zn + O24 + N7 + O17+N16 )+2Cl	X

جدول (22-3) اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد C<sub>7</sub>

No.	Zn-N7	Zn-O17	Zn-O28
15	3.873	-----	2.9
17	3.852	5.329	-----

### 6.7.3- الدراسة الحاسوبية للمعقد C<sub>8</sub>

النتائج في الجدول (23-3) تبين وجود احتمالات ذات قيم طاقة عالية ولكن توجد ثلاث احتمالات متقاربة تمتلك اعلى قيمة E<sub>gap</sub> وهي 9،5،4 وسيتم استبعاد الاحتمال 4 كونه ثلاثي التناسق، أما الحالتين المتبقيتين فاننا سنهمل 9 ونرشح الاحتمال 5 (الشكل 3-43) وذلك اعتمادا على النتائج التي تم الحصول عليها من قياسات molar conductivity , FTIR , HNMR , FAAs , chlorine analysis والجدول (24-3) يوضح الاحتمالات المشوهة.



الشكل (3-43) الشكل الهندسي للمعقد C<sub>8</sub> حسب طريقة DFT-B3LYP/3-21G

جدول (23-3) احتمالات التناسق في المعقد  $C_8$  وقيم  $E_{gap}$  بوحدة eV بطريقة DFT-B3LYP/3-21G

Tridentate chelating mode		
No.	Chelation sites	$E_{gap}$
1	(Cd + O24 + N16 + O17 )	0.952
2	(Cd + O17 + N7 + N16 )	0.9
3	(Cd + O24 + N7 + O17 )	X
4	(Cd + O24 + N7+ N16 )	6.8
5	(Cd + O24 + N7 + N16 ) + Cl	6.804
6	(Cd + O17 + N7 + N16 ) + Cl	X
7	(Cd + O24 + N7 + O17 ) + Cl	X
8	(Cd + O24 + N16 + O17 ) + Cl	6.6
9	(Cd + O24 + O17 + N10 ) + H <sub>2</sub> O	6.929
10	(Cd + O24 + N7 + N16 ) + H <sub>2</sub> O	6.7
11	(Cd + O24 + N16 + O17 ) + H <sub>2</sub> O	0.9
12	(Cd + N7 + N16 + O17 ) + H <sub>2</sub> O	1.281
Tetradentate chelation mode		
13	(Zn + O24 + N7 + O17+N16 )+2Cl	X
14	(Cd + O24 + N7 + O17+N16 ) +2 H <sub>2</sub> O	6.094
15	(Zn + O17 + N7 +O24+ N16 )	6.202
16	(Zn+O17+N7+O24 <sup>+H</sup> +N16)	1.057
17	(Zn + O17 + N7 <sup>+H</sup> +O24+ N16)	X

جدول (24-3) يوضح اطوال الاواصر الغير طبيعية بوحدة nm للحالات المشوهة X في المعقد C<sub>8</sub>

No.	Zn-N7	Zn-N <sup>H</sup> 7	Zn-N16	Zn-O17	Zn-Cl 26	Zn-Cl 27
3	-----	-----	2.558	5.329	-----	-----
6	2.600	-----	-----	-----	-----	-----
7	-----	-----	-----	2.580	-----	-----
13	-----	-----	-----	2.577	2.585	2.615
17	-----	3.433	-----	-----	-----	-----

### 8.3-الفعالية البيولوجية Biological activity

تمت دراسة الفعالية البيولوجية للمعقدات التي تم تحضيرها C<sub>9</sub>-C<sub>1</sub> كمضادات بكتيرية

*Invitro Antibacterial activity* على نوعين من البكتريا (+) *Staphylococcus aureus* ، *Escherichia coli*(-) وقد تم ذلك باستخدام طريقة الانتشار في الوسط الزرع المحورة modified agar diffusion method [140-138] وتم تحضير ثلاثة تراكيز لكل معقد 100،250،500 بوحدة ppm وباستخدام DMSO كمذيب، وبعد ذلك تم حفر الاطباق والتي تم تلقيحها بعزلات البكتريا المذكورة، وبمعدل اربعة حفر في المحيط لكل طبق ومن ثم وضعت في كل حفرة واحدا من التراكيز التي تم تحضيرها بعد ذلك تم حفظ الاطباق عند درجة 37 مئوية ثم تركت الاطباق لمدة 24 ساعة، واخيرا تم قياس منطقة التثبيط بوحدة mm ملي متر فكانت النتائج كما في الجدول (3-25). ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول المذكور تلاحظ ما يلي :

- 1- جميع المعقدات اعطت فعالية تثبيط متفاوتة على هذين النوعين من البكتريا .
- 2- ان فعالية المعقدات تجاه البكتريا تم تفسيره من خلال مفهوم Overtone's concept ونظرية Tweedy's chelation theory والتي تمت مناقشتها بشكل مفصل في مقدمة البحث .
- 3- المذيب DMSO بشكل منفرد لم يظهر اي فعالية تثبيط تجاه البكتريا .
- 4- كانت فعالية التثبيط للمعقدات المذكورة بنسبة اكبر على بكتريا *Staph. aureus* .

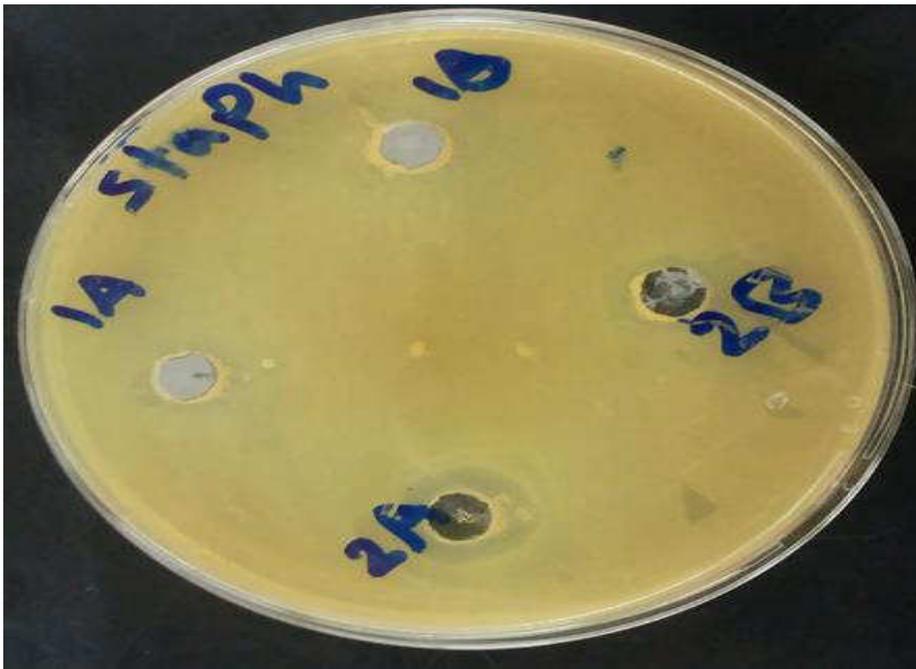
5- من خلال النتائج في الجدول ادناه نلاحظ ان فعالية المعقدات تجاه هذين النوعين من البكتريا تكون حسب الترتيب التالي :  $(ML_2 > ML_1 > ML_3)$ .

6- التفاوت في كفاءة التثبيط يرجع الى عوامل مختلفة منها، طبيعة الايون الفلزي [142,141] و طبيعة غشاء الخلية في الكائن المجهري [143,142] و ذوبانية المعقد و طبيعة الايونات الموجودة خارج الكرة التناسقية counter ions و شحنة المعقد والشكل الفراغي للمعقد [141].

الجدول (3-25) الفعالية التثبيطية للمعقدات C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> تجاه نوعين من البكتريا الموجبة والسالبة و قياس قطر التثبيط بوحدة ملي متر mm

No	Inhibishion Zone					
	<i>Staphylococcus aureus</i> (+)			<i>Escherichia coli</i> (-)		
	100ppm	250ppm	500ppm	100ppm	250ppm	500ppm
C <sub>1</sub>	10	-	-	12	-	-
C <sub>2</sub>	11	12	18	10	15	15
C <sub>3</sub>	10	-	-	13	-	-
C <sub>4</sub>	11	13	19	8	11	11
C <sub>5</sub>	10	12	20	5	-	-
C <sub>6</sub>	15	-	-	10	9	-
C <sub>7</sub>	15	-	-	15	-	-
C <sub>8</sub>	12	-	-	-	-	-
C <sub>9</sub>	11	12	12	-	-	-

الاشكال من (3-44) الى (3-53) تمثل صورا لبعض الاطباق التي تم استخدامها لاختبار الفعالية البايولوجية، حيث يرمز الحرف A الى تركيز المعقد عند 500ppm، اما الحرف B فانه يرمز الى تركيز المعقد عند 250ppm، والرقم الذي يكتب الى جوار الحرف A او B يرمز الى رقم المعقد .



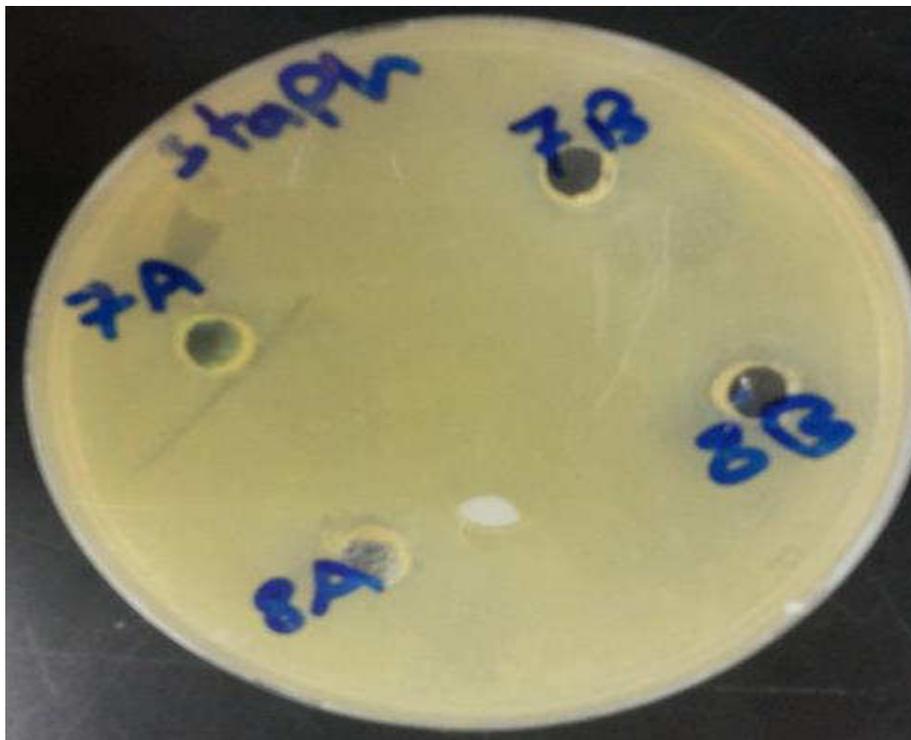
الشكل (3-44) منطقة التثبيط للمعدن  $C_1, C_2$  لبكتريا *Staph. Aureus*(+)



الشكل (3-45) منطقة التثبيط للمعدن  $C_3, C_4$  لبكتريا *Staph. Aureus*(+)



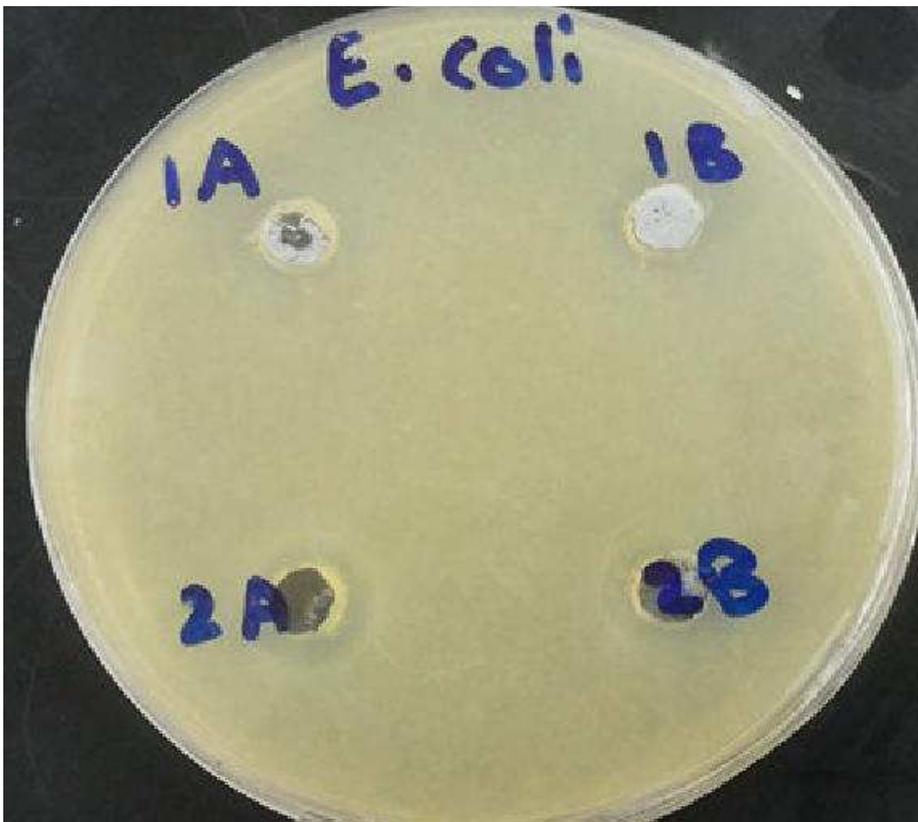
الشكل (46-3) منطقة التثبيط للمعدن  $C_5, C_6$  لبكتريا *Staph. Aureus*(+)



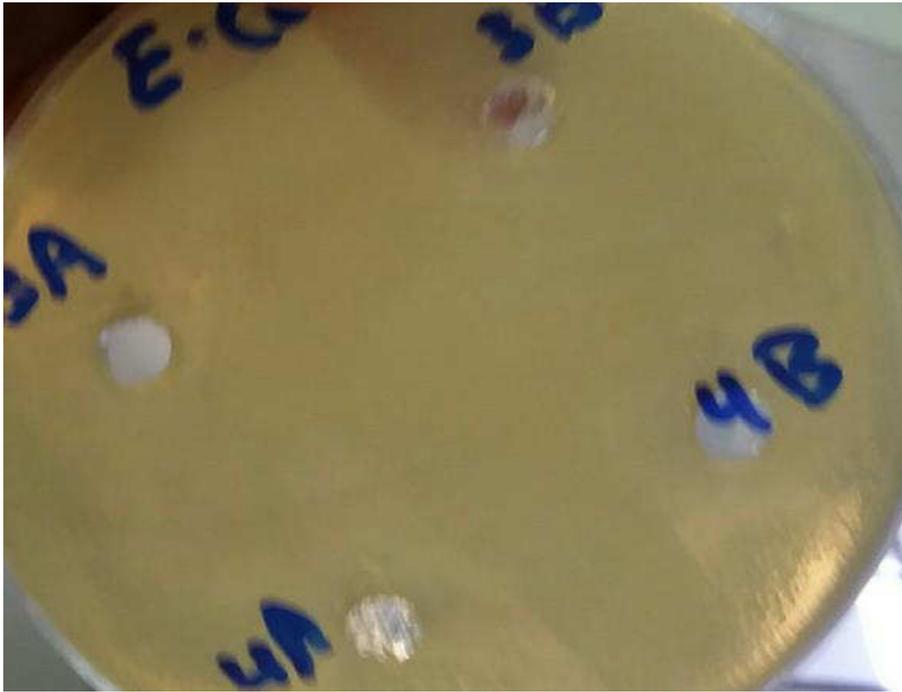
الشكل (47-3) منطقة التثبيط للمعدن  $C_7, C_8$  لبكتريا *Staph. Aureus*(+)



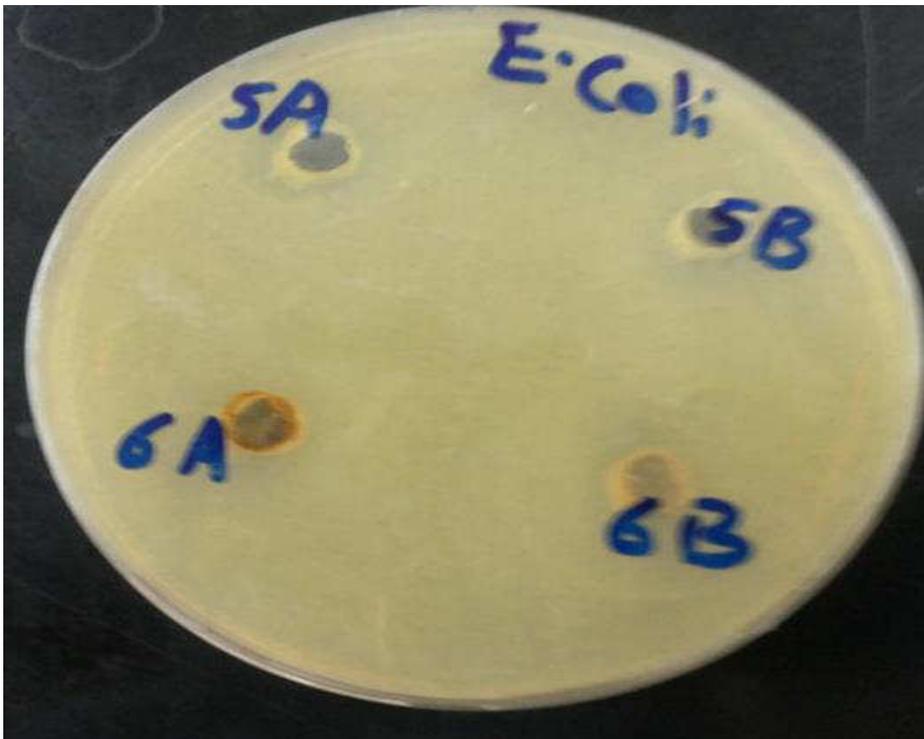
الشكل (3-48) منطقة التثبيط للمعقد  $C_9$  لبكتريا *Staph. Aureus* (+)



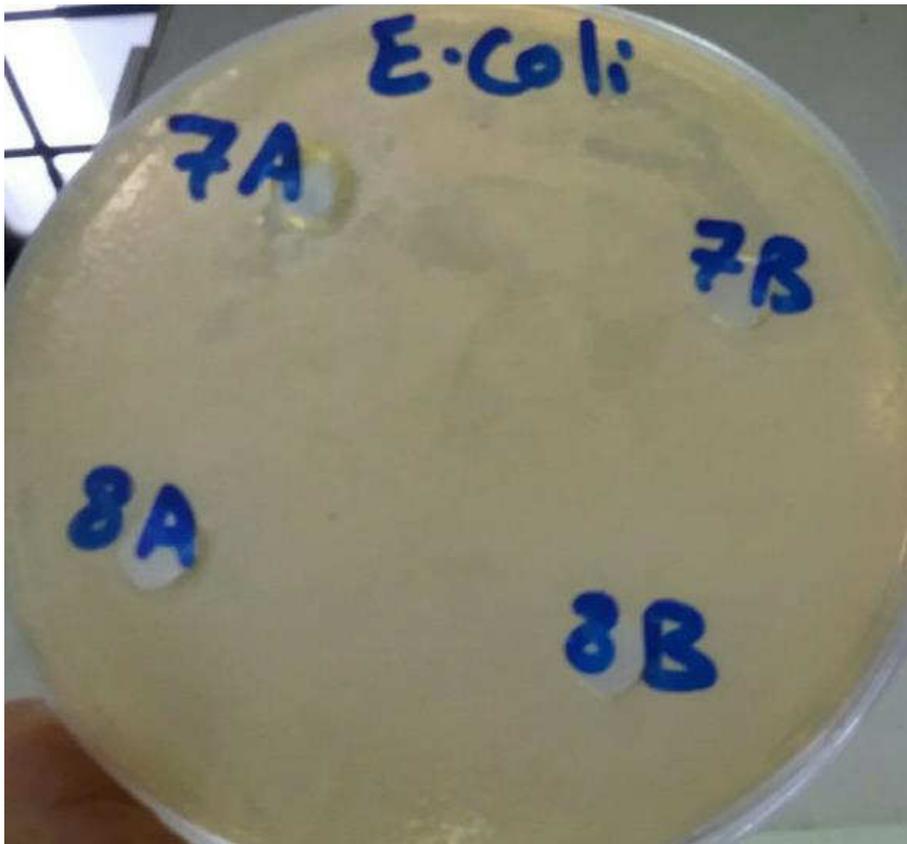
الشكل (3-49) منطقة التثبيط للمعقد  $C_1, C_2$  لبكتريا *E. coli* (-)



الشكل (50-3) منطقة التثبيط للمعقد C<sub>4</sub>,C<sub>3</sub> لبكتريا *E. coli* (-)



الشكل (51-3) منطقة التثبيط للمعقد C<sub>6</sub>,C<sub>5</sub> لبكتريا *E. coli* (-)



الشكل (52-3) منطقة التثبيط للمعدن  $C_8, C_7$  لبكتريا *E. coli* (-)



الشكل (53-3) منطقة التثبيط للمعدن  $C_9$  لبكتريا *E. coli* (-)

## 9.3- الاستنتاجات Conclusions

1- المعقدات التي تم تحضيرها في هذا البحث يكون التناسق فيها من خلال النيتروجين في مجموعة الازوميثين  $C = N >$  ، ومجاميع اخرى حسب طبيعة كل من الفلز والليكاند.

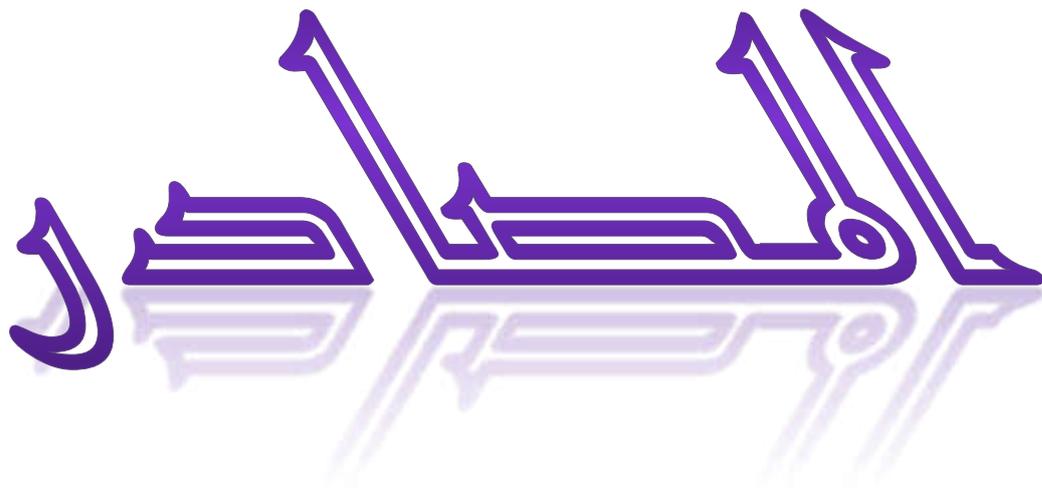
2- جيع الليكاندات و اغلب المعقدات اللتي تم تحضيرها قد تم استخدام مطيافية  $^1\text{HNMR}$  كأحد ادوات التشخيص فيما عدى معقدات النحاس  $\text{Cu}^{+2}$  حيث ذلك يتطلب جهاز ذو كفاءة عالية لتشخيصه من خلال هذه المطيافية وذلك بسبب التداخل بين حزم الامصاص لكل من الفلز والبروتونات في الليكاند.

3- الانتقالات في اغلب المعقدات محصورة بين انتقالات الليكاند وهي  $\pi \rightarrow \pi^*$  او  $n \rightarrow \pi^*$  وانتقالات نقل الشحنة MLCT، اما معقدات النحاس (فبالاضافة الى الانتقالات التي ذكرت) فانها تظهر انتقالات في المنطقة المرئية من الطيف بسبب عدم التشبع في غلاف  $d^9$  وتشبعه في معقدات كل من  $\text{Cd}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$ .

4- أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من الحسابات النظرية والتي تم اجرائها لمعقدات  $\text{Cd}^{+2}, \text{Zn}^{+2}$  تطابقا كبيرا مع النتائج العملية. حيث اثبتت ان المعقدات  $\text{C}_8\text{-C}_1$  تكون هرم رباعي الواجهة T.h وبنسبة (1M:1L) بينما يكون المعقد  $\text{C}_9$  ثماني الواجهة O.h وبنسبة (1M:1L)، وان الليكاند  $\text{L}_1$  يكون ثنائي المخلب بينما يكون  $\text{L}_2$  رباعي المخلب والليكاند  $\text{L}_3$  يكون ثلاثي المخلب.

## 10.3- الدراسات المستقبلية Suggestions for future study

- 1- تحضير مشتقات اليكاندات المحضرة باضافة او حذف بعض المجاميع في الحلقات الاروماتية.
- 2- تحضير معقدات جديدة مع نفس الليكاندات وباستخدام ايونات فلزية مختلفة.
- 3- اختبار الفعالية البايولوجية لنفس المعقدات المحضرة في هذا البحث او المقترح تحضيرها على انواع اخرى من البكتريا والفطريات وبتراكيز مختلفة ومقارنتها مع المضادات الحيوية.
- 4- استخدام تطبيقات الحسابات النظرية بشكل اوسع في دراسة كل الليكاندات والمعقدات.



- 
- 1(a) -Mihail B. (2012), Constitutional Dynamic Chemistry, *Springer-verlag berlin hiedelberg, London*: 294-295.
- 1 (b)- Ahmed M. A., Ibrahim M. A. M. (2015), A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating , *Journal of basic and applied sciences*, 4(2): 119-131.
- 2- Wail A. (2013), Biological activities of schiff bases and their complexes: A review of recent works, *International journal of inorganic chemistry*, 3(3A):73-95.
- 3-Laila M. M. A. (2009), Synthesis, characterization and biological activities of benzene sulfanohydrazones and their metal complexes, MSc these, *University of malaya, Kuala Lumpur*.
- 4- Woollin J. D. (2010), Inorganic experiments, Third edition , *WILEY-VCH, Britain*: 124 -125.
- 5-Renata J. and Bartosz T. (2016), New generation bioinorganic complexes, *Walter de gruyter GmbH, Berlin/Boston*: 108
- 6- Otilia C. and Wolfgang L. (2004), Metal mediated template synthesis of ligands, *World Scientific, London*: 24.
- 7-Kumars D. Durga N. and saxena P. N. (2009), Applications of metal complexes of schiff bases-A review, *J.SCI. Lind Res.*, 68(3):181-187.
- 8-Naeimi H., Safari J., Heidarneshad A,( 2007) ,*Dyes Pigments*, 73,251.
- 9-Lippard S. J., Berg J. M. (1994),*Principles of bioinorganic chemistry, university of science book, California*.
- 10-Selma B. and Joseph D. C. (2015), Synthesis, characterization, thermal and catalytic properties of a novel carbazole derived azo ligand and its
-

---

metal complexes, *Arabian journal of chemistry*, under publication.

11-Oshin S. and Ashwin T. (2015), Schiff base metal complexes of Ni, Pd and Cu, *Journal of chemical and pharmaceutical research*, 7(10): 953-963.

12-Hogan J.P., Banks R. L. (1958), Phillips petroleum, US pat.2,825,721.

13-Ziegler K., Martin K., (1954) US Patent 2,943,125.

14- Gibson, V. C., Spitzmesser S. K. (2003), *Chem. rev.*, 103, 283-316

15-Margaret Y.(2010), Imidazolyl- and pyrazolyl-salicylaldehyde transition metal complexes and their applications in olefin transformation reactions, MSc thesis, *University of Johannesburg, South Africa*.

16-Ahluwalila V.K. (2002), Organic reaction mechanisms, *Parashar publisher CRC press, New Delhi*.

17-Mansoor S. S. and Shafi S. S. (2014), Oxidation of aniline and some para-substituted anilines by benzimidazolium fluorochromate in aqueous acetic acid medium- A kinetic and mechanistic study, *Arabian journal of chemistry*,7(2):171- 176 .

18-Lekha L. (2014), Studies on the synthesis, characterization and antimicrobial applications of rare earth metal Schiff base complexes, PhD thesis, *B.S. Abdurrahman university, India*.

19-Manju S. (2010), Transition metal complexes of quinoxaline and schiff base ligands: synthesis, characterization and catalytic activity study, PhD thesis, *Cochin university of science and technology, India*.

20-Wei Y. (2011), Catalytic asymmetric Henry and Aza-Henry reaction, MSc thesis, *Fourth military medical university, China*.

---

---

21-Nallamulthu A., Umesh B. and Sivan V. (2010), Salicylaldehyde based copper II complex: A potential catalyst for the asymmetric Henry reaction, *ARKIVOC*, 2010(xi): 370-379.

22-Ziyad T. A., Abduaziz M. A., Waleed A. and Abeer A., (2011), Synthesis, characterization, biological activities and photo physical properties of lanthanides complexes with a tetra dentate schiff base ligand, *Spectro. Chem. Acta A.*, 81(1): 570-577.

23-Anitha C., Sumathi S., Tharmaraj P. and Sheela C.D. (2011), Synthesis, characterization, and biological activity of some transition metal complexes derived from novel hydrazone azo schiff base ligand, *International journal of inorganic chemistry*, 2011: 1-8.

24-I. Sakiyan I., Loğoğlu E., Arslan S. and Sari N. (2004), Antimicrobial activities of N-(2-hydroxy-1-naphthalidene)-amino acid (glycine, alanine, phenylalanine, histidine, tryptophane) schiff bases and their manganese(III) complexes, *Biometals*, 17(2): 115-20.

25- Gomathi V. and Selvameena R. (2013), Synthesis, characterization and biological activity of schiff base complexes of sulfa drug with transition metals, *Asian journal of chemistry*, 25(4): 2083-2086

26- Dholakiya P.P. and Patel M.N. (2004), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 43, 533.

27-Nirmal R., Meenakshi K. and Shanmugapandiyar P. (2010), Synthesis and pharmacological evaluation of novel schiff base analogues of 3-(4-amino)phenylimino-5-fluoroindolin-2-one, *J young pharm.* 2 (2): 162-168.

28-Hemant K. and Ram P. C. (2010), Pesticidal studies of an azo based heterocyclic schiff base and its transition metal complexes, *Archives of Applied Science Research*, 2(5): 407-413.

---

- 29- Kumar S. , Matharasi D.P., Godi S. , Sivakumar S. and Narasimhan S. (2010), Synthesis of cytotoxic and antioxidant schiff base analogs of aloin, *J asian nat. prod. res.*, 12(5): 360-70.
- 30- Pontiki E., Litina D.H. and Chaviara A.T. (2008), Evaluation of anti-inflammatory and antioxidant activities of copper (II) schiff base coordination compounds of dine with heterocyclic aldehydes and 2-amino-5-methyl-thiazole, *J.enzym inhibition med.chem.*, 23(6): 1011-1018.
- 31- Wang P.H., Keck J.G., Lien K.J. and Lai M.M.C.(1990), Design, synthesis, testing, and quantitative structure –activity relationship analysis of substituted salicylaldehyde schiff base of 1-amino-3-hydroxyguanidine tosylate as new antiviral agents against coronavirus, *J. med. chem.*, 33(2): 608-622.
- 32-Jone K., Velmrugan, Parameswari, and Chitra (2014), Synthesis, characterization and antimicrobial screening of Cu(II) and VO(IV) complexes of 2,3-diphenylquinoxaline , *International journal of recent scientific research*, 5(1): 289-294.
- 33-Nishinaga A., Yamada T., Fujisawa H. and Ishizaki K. (1988) , *J. Mol. Catal.*, 48: 249 -264.
- 34-Elezabeta H., Barbare S., MagdalenanT. and Dorota M.(2016), Copper (II) complexes of schiff base ligands as promising anticancer agents, *Peer j preprints*, 4(1):1830.
- 35-Malathy M. and Rajavel R. (2015), Copper (II) complexes as invitro anticancer agents against human breast cancer MCF-7 cell line: A review, *European journal of biomedical and pharmaceutical science*, 2(3):177-200.

- 36-Brittany A. M., Alyssa E. P., Christopher M. V., Andreas D., Jeffery C. W., Pier. J. M. and Stephen A.W. (2015), Synthesis , characterization, and anticancer activities of lipophilic pyridine carboxaldimine platinum (II) complexes, *polyhydron*,108: 23-29.
- 37- Bernadette S. C., Brian D., Denise A. E., Kevin K. ,G. Rosair, Venkta R.T. and Maureen W.(2010), Anticancer and antifungal activity of copper (II)complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff base, *Inorganic chemical acta*, 363 (14): 4048-4058.
- 38-Aderoju A. O.( 2012), Synthesis, spectroscopic characterization,in-vitro antibacterial and antiproliferative activities of some metal (II) complexes of 3,4-Dihydronaphthalen-1(2H)-one schiff base, *Excli journal*, 2012 (11): 338-345.
- 39-Mokhles M. A, Ammar A. L., Hanan A. M., Samia A. M. , Mamdouh M. A. and Ahmed. A. R.(2016), Synthesis, anticancer activity and molecular docking study of schiff base complexes containing thiazol moiety, *Journal of basic and applied sciences*, 5(1): 85-96.
- 40- Natarajan R. and Sivasangu S.(2010), Synthesis, characterization, DNA interaction and antimicrobial screening of isatin-based polypyridyl mixed ligand Cu(II) and Zn(II) complexes, *Journal of the serbian chemical society*,75(6):1-26
- 41-Srivastava K. P., Singh S. K. and Mishra B. P.(2015), Green synthetic approach and antimicrobial activity of bidentate schiff base ligands and their Ni(II) complexes under microwave irradiation, *Journal of chemical and pharmaceutical research*, 7(1):197-203.

---

42-Saravana M. V. S., Narayanasamy R. and Balachandran K. (2015), Synthesis of mononuclear Schiff base Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes and their application for DNA cleavage and antibacterial agent, *Chemistry science review and letters*, 4(13): 121 -128.

43- May L. L.(2014), Synthesis, characterization and bioactivities of dithiocarbamate schiff base ligands and their metal complexes, PhD thesis, *University of pierre et Marie curie, Paris*.

44-Leeju P. (2011), DNA interaction and catalytic activity studies of some new transition metal complexes of schiff bases derived from quinoxzline , PhD thesis, *Cochin university of science and technology, India*.

45-Shuyeb A. K., Mohit K. and Sharad S.(2011), Synthesis, spectral characterization, biological screening study and antifungal activity of Oxo vanadium (IV) complexes with Schiff bases derived from aromatic amines, *Oriental journal of chemistry*, 27(3): 1239-1242.

46-Ahmed A. A., Abdulmir H. K. and Abubakr M.(2012), Antifungal and antioxidant activities of pyrrolidone thiosemicabazone complexes, *Bioinorganic chemistry and applications*, 2012: 1- 6.

47-Suchithr R., Sounthari P., Kiruthika A., Chitra S., Parameswari K. and Vigitha J.(2015 ), Ru (III) azo schiff base complexes : synthesis , spectral characterization, antimicrobial and anticancer studies, *International journal of pharmaceutical sciences and research*, 6(3): 1283-1293.

48-Hassan A. M., Nasser A. M., Shuaib M. A. and Elkmash A.N.(2015), Synthesis, structural study, corrosion inhibition studies, and antibacterial activities of bis(di-5-bromosalicyl aldehyde) biphenyl-3,3-dimethoxy-4,4-diamine and transition metal complexes, *Journal of chemical and pharma-*

---

*ceutical research*,7(9):209-223.

49- Crystal. Y. W., Sathiyarayanan V., Sundar M. and Easwaramoorthy D.(2015),  $\beta$ -Tolyl alanine derived schiff base complexes synthesis characterization and antimicrobial assessment, *Journal of pharmaceutical sciences and research*, 7(1): 25-32.

50-Chandra B. V., Quraishi M. A. (2014), Schiff bases of glutamic acid and aldehydes as green corrosion inhibitor for mild steel: Weight loss, electrochemical and surface analysis, *International journal of innovative research in science, Engineering and technology*, 3(7): 14601-14613.

51-Shaju K.S., Tomas K.J., Raphael V. P. and Paul A.(2012), Synergetic effect of KI on Corrosion inhibition of mild steel by polynuclear schiff base in sulphuric acid, *International scholarly research network ISRN corrosion*, 2012:1- 8.

52-Alka P. and Anil K. (2015), A review: An overview on synthesis of some schiff bases and their metal complexes with antimicrobial activity, *Chemical and process engineering research*, 35(2015): 84-86

53- Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B. and Seifzadeh D. (2005), Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid, *Applied surface science*, 239 (2005): 154-164.

54-Suraj B. A., Deshpande M. N. and Kolhatar D. G. (2012), Corrosion a universal environmental problem: A role of schiff base metal complexes as inhibitors, *Journal of chemical and pharmaceutical research*,4(2): 1033-1035.

55- Lijun W., Xiaoyan Y.,Weiyun W., Lei J. and Zhongfang L. (2014), N-benzylidene-4-dodecylaniline: A new schiff base corrosion inhibitor

---

for copper, *Int. j. electrochem. sci.*, 9(2014): 6088-6102.

56-Mohamed M. I. , Abdel Hameed R. S. and Abd-alhakem H. A.(2013), Schiff bases and their metal complexes as corrosion inhibitors for steel alloys in acidic media, *OCAIJ*, 9(12): 493- 499.

57-Mohammed Q. M. (2011), Synthesis and characterization of new schiff bases and evaluation as corrosion inhibitors, *Journal of basrah researches ((sciences))*, 37(4A):116-130.

58- Elajaily M. M., Abdallah F. I., Suleiman M. S. and Akasha R. A. (2015), Preparation, characterization and corrosion inhibition of copper (II) azo schiff base chelate, *J. Adv. chem. sci.*, 1(4): 121 -124.

59- Marei. M. E., Fatma. I. A., Mohammed S. S. and Ramadan A. A. (2013), Synthesis ,characterizations and corrosion inhibition of cobalt(II) azo schiff base chelate, *Journal of chemical and pharmaceutical research*, 5(12): 1144-1151.

60- Omya A. M. A.(2014), Palladium(II) and Zinc(II) complexes of neutral [N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] donor schiff base derived from furfuraldehyde :synthesis, characterization, fluorescence and corrosion inhibitors of ligands, *Spectro chimica Acta Part A:Molecular and biomolecular spectroscopy*, 132(2014) : 52-60.

61-Yiheyis B. Z., Nithyakalyani D. and Anada K. S.(2014), Synthesis, structural characterization, corrosion inhibition and invitro antimicrobial studies of 2-( 5-methoxy-2-hydroxybenzylideneamino) phenol schiff base ligand and its transition metal complexes, *International journal of Chem. tech research*, 6(11): 4569 - 4578.

- 62- Paul J. M. and Arthur E. M.(1967), A proton magnetic resonance study of  $\beta$ -diketnediimine schiff base and some of their diamagnetic metal chelates, *Inorg. chem.*, 6(4): 781-787.
- 63- Saima Q. M., Najma M. , Arfan M. , Rubina S. and Khuhawar M. Y. (2014), Schiff bases as chelating reagents for metal ions analysis, *Current analytical chemistry*, 10(3): 393-417.
- 64 - Montaser E. M. E. (2003), Synthesis of some thiazole schiff bases and their analytical application of determination of some trace metal ions, MSc thesis, *University of Khartoum, Sudan* .
- 65-Nabil R. B.(2008), Schiff bases complexation and solid phase extraction for improved trace element analysis, Dissertation, *University of Duisburg-Essen (standort Duisburg), German*.
- 66-Dasharath P. P., Shailesh P. P. and Pankaj S. P.(2012), Studies of schiff base derived from sulphadiazine and 2-hydroxy,1-naphthaldehyde/benzoil acetone for gravimetric determination of the Cu (II), *International journal of research in pharmaceutical and biomedical sciences*, 3(3):1256-1261.
- 67-Madan R. D. and Prakash S. (2011), Modern inorganic chemistry, Third revised edition, *S.C hand company Ltd*: 1311
- 68- Coplan R. (2001), Concise coordination chemistry, *Vikas Publishing House Pvt Ltd*: 136.
- 69- Stya P.(2000), Advanced inorganic chemistry- Volume2, *S.chad company Ltd*: 50-53.
- 70- Iffat I. (2007), Spectroscopic analysis of metal complexes, First edition, *Lulu com.*: 2.

- 
- 71- Raj G. (2008), Advanced inorganic chemistry vol.1, First edition, *Krishna prakashan media(P) L td*: 550.
- 72- Barrett J. and Malati M.A.(1998), Fundamentals of inorganic chemistry, First edition, *Horwood puplishing Ltd*: 243.
- 73- Geoffery A. Lawrence (2010), Introduction to coordination chemistry, First edition, *Jon wily and Sons Ltd*: 28.
- 74- Sathyanarayana D. N. (2004), Vibrational spectroscopy, First edition, *New age international (p) Ltd*: 408 .
- 75- Muller U.(1992), Inorganic structural chemistry, Second edition, *Jon wily and sons Ltd*: 66.
- 76- Rourke J. P., Overton T. L., Atkins P. W, Weller T. and Armstrong F.A. (2014), Inorganic chemistry, Sixth edition , *C and C Offcet printing co. Ltd*: 226.
- 77- Mackay K. M., Mackay R. A. and Henderson W.(2002), Introduction to modern inorganic chemistry, Six<sup>th</sup> edition, *Nelson thomes Ltd*: 292-293.
- 78- David. B. T.(2006), Remington: The Science and practice of pharmacy, 21<sup>st</sup> Edition, *Lipincott wiliams and wilkins ,USA*: 197-198.
- 79- Burger K.(1973), Organic reagents in metal analysis, First edition, *Pergamon press L td, Budabest*: 19.
- 80- Dwyer F. (1964), Chelating agent and metal chelate , First edition 1964, *Acadimic press inc. (London) Ltd*: 290 .
- 81- Alireza A. and Zahra A. (2013), Synthesis, characterization, and DFT calculation of a Pd(II) schiff base complex , *Turkish journal of chemistry*, 37(2013): 867- 878.

- 82-Alireza A., Majid J. R.(2013), DFT calculations on N,N'-1,2-Cyclohexylene - bis(2Hydroxy acetophenonylideneimine) and its Ni(II) Complex, *Computational research*, 1(2):27-33.
- 83-Taher S. A., Taghreed M. A. J., Hamdan S. A.,Tareq M. A. A., Mansour H. A. and Albara I. A.(2016), Synthesis, characterization and theoretical study of new schiff bases derived from 1,8- diamino naphtha alene and their Ni(II) complexes, *American Chemical Science Journal*, 12(3): 1-9.
- 84- Ashton A. Q. (2012), Ions-advances in research and application, Scholarly editions, <sup>TM</sup>Atlanta, Georgia:17 .
- 85- Zarrouk, Hammouti B., Zarrok H., Bouachrine M., Khaled K. F. and Aldeyab S. S.(2012), Corrosion inhibition of copper in nitric acid solutions using a new triazol derivative, *International journal electrochemical science*,7(2012): 89-105.
- 86- Mahendra Y., Sushil K., Neelma K, Indra B. and Eno E. E.(2015), Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition effect of synthesized benzothiazole derivatives on mild steel in 15% HCl solution, *International journal electrochemical science*,10(2015): 602-624.
- 87- Zarrok H., Zarrouk A., Salghi R., Oudda H., Hammouti B, M. E. Touhami, Bouachrine M. and PucciO.H. (2012), A combined experimental and theoretical study on the corrosion inhibition and adsorption behavior of quinoxaline derivative during carbon steel corrosion in hydrochloric acid, *Portugalia electrochimica acta*, 30(6): 405-417.
- 88- Henry U.N., Collins N. A., Lukman O.O., Abulanle S. A. , David A.I. ,DamianC.O. and Eno E.E.(2016), Synthesis, characterization ,antimicrobial studies and corrosion inhibition potential of 1,8-dimethyl-1,3,6,

---

8,10,13- hexaazacyclotetradecane: experimental and quantum chemical studies, *Materials*, 9(107):1-19.

89- Sourav K. S., Pritam G., Additi R.C., Pranab S., Murmu N. C., Aditya K. L. and Priyabrata B. (2014), Corrosion control of chrome steel ball in nitric acid medium using schiff base ligand and corresponding metal complexes:A combined experimental and theoretical study,*Canada chemical transition*, 2(4): 381-402 .

90-Rafeye R., Anita A.(2015), Synthesis and characterization of new schiff bases of ethylene diamine and benzaldehyde derivatives along with their iron complexes, *Journal on applied chemical research*, 9(2):59-65.

91- Anata P., Mukesh P.G.and K. K. Singh (2011), Synthesis, spectroscopy and biological studies of nickel (II) complexes with tetra dentate schiff bases having N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donor group, *Journal of developmental biology and tissue engineering*, 3(2): 13-19.

92 –Mohammad N. U., Didarul. A. C. and Moniruzzman M.R.(2014), Complexes of schiff bases derived from 2-hydroxyaldehyde and propane - 1,2-diamine: synthesis,characterization and antibacterial screening, *American journal of chemistry and applications*,1(2):12-18.

93-Nadia A.S.(2008), Synthesis and characterization of novelazole heterocycles based on 2,5-Disubstituted thiadiazole, *Turk j chem.*,32(2008) :229- 235.

94- Fadhil L. F.(2015), Metal coordination behavior and biological activities of indole and quinazoline derivatives, PhDThesis, *University Of malaya kuala lumpur*, Malaysia.

- 95- Fadhil L. F., Salah A. J., Wassan B.A., Tahseen R. A. (2016), Synthesis characterization and theoretical study of Zn(II) complex with new schiff base, *Diyala journal for pure science*, under publication.
- 96- Ahmed A. and Reyadh A.I. M. (2014), Synthesis and characterization of new schiff bases and using them as tridentate ligands in metal complexes, *International journal of applied science and technology*, 4(6):108-112.
- 97- Mohamed A., Martina W. and Ulrike L. (2016), Chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of the volatile oil of ganoderma pfeifferi bres, *Journal of medicines* 2016, 3(10):1-8
- 98- Feltham R.D. and Hayter R.G. (1964), *J. Chem. Soc.*:4587-4591.
- 99- Mahsin A., Huda K., Carolin S. (2014), Synthesis, physical characterization and biological evaluation of schiff base M(II) complexes, *Journal of the association of arab Universities for basic and applied sciences*, 15(2014):28-34.
- 100- Hossein E. H., Mohammad R.H., Ali S.B., Samaneh B., Abbas A. E., Malihe J. K. and Ali M. (2008), Synthesis, experimental and theoretical characterization of tetradentate N,N'-dipyridoxyl(1,3-propylene diamine) salen ligand and its Co(III) complex, *Spectrochimica Acta*, 71(2008):1341-1347.
- 101- Subhan M. A., Alam K., Rahaman M. S, Rahman M. A. and Awal M. R. (2014), Synthesis and characterization of metal complex containing curcumin (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>) and study of their anti-microbial activities and DNA binding properties, *Journal of scientific research*, 6(1): 97-109.

102-Akira M., Asuka F., Takayuki E. and Naohiko M. (1996), Infrared spectroscopy of OH stretching vibrations of hydrogen-bonded tropolone  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=1$  and  $2$ ) clusters, *J. chem. phys.*, 105(7): 2618-2627.

103-Gopalakrishnan S. and Joseph J.(2009), Antifungal activities of copper(II) with biosensitive macrocyclic schiff base ligands derived from 4-aminoantipyrine derivatives, *Mycobiology*, 37(2): 141-146.

104-Riyadh M. A., Enaam I. Y., Hasan A. H., and Mohamad J.A. (2013), Metal complexes of macrocyclic schiff base ligand:Preparation, characterization, and biological activity, *Scientific world journal*, 2013:1-7

105- Rahman M. A., Shakya A. K., Wahab S. and Ansari N. H (2014), Synthesis of some new thiadiazole derivatives and their anticonvulsant activity, *Bulgarian chemical communication*, 46(4): 750-756.

106-Bennine B., David S.T., Sivasakthi M., Mary S.A., Mary J. M., Seethalakshmi S D., Abraham C.J.and Antony R.(2014), Synthesis, spectral characterization and antimicrobial studies of schiff base transition metal derived from cuminaldehyde and 4-aminoantipyrine, *Chemical science transaction*, 3(3): 937-944.

107- Sangamesh A.P., Manjunatha M.U.and Prema S. B. (2011) ,Synthesis ,spectral characterization and biological evaluation of Co(II) , Ni(II) ,Cu(II) and Mn(II) metal complexes of novel isatin schiff base ligand, *Der Pharma chemica*, 3(3): 97-108.

108- Shaker M.A. (2012), Synthesis and preliminary antimicrobial activity of new arylideneamino-1,3,4-thiadiazole-(thio/dithio)-acetamido cephalosporanic acids, *Molecules*, 17(2012):1025-1038.

- 109- Muralidharan S., Nagapandiselvi P., Srinivasan T, Vidyalakshmi Y., Velmurugan D. and Gopalakrishnan R. (2013), Single crystal structure and characterization of 2-amino-4-methylpyridinium-4-nitrophenolate-4-nitrophenole, *Asian journal of chemistry*, 25(18):10107-10112.
- 110- Begum K.M.T. and Alhaji N.M.I.(2013), Adsorption efficiency of sawdust in activated and surface-modified forms-A comparative study, *Chem. Sci. trans.*, 2(4):1364-1369.
- 111- Gagendra K., Amit K., Nupur S., Garg Y.P. and Yadav B.P.(2011), Synthesis, spectral characterization and Antimicrobial evaluation of schiff base Cu(II), Ni(II) and Co(II) novel macrocyclic complexes, *E-Journal of chemistry*, 8(4): 1872-1880.
- 112- Anacona J. R., Johan C., and Ovidio A. A.(2013), Synthesis, Spectroscopic, and magnetic Studies of mono and polynuclear schiff base metal complexes containing salicylidene-cefotaxime ligand, *International journal of inorganic chemistry*, (2013): 1-7.
- 113- Haman T., Arezoo G. and Fouad M.(2013), Synthesis and characterization of two new oxo-centered trinuclear complexes of manganese and iron, *International journal of scientific research in knowledge (IJSRK)*, 1(7), 182-188.
- 114- Farazad A., Jila T., Nasim. Z. and Behrooz. S.(2011), Preparation and characterization of novel oxo-centered basic carboxylate bridging trinuclear complexes, *Arch. appl. sci. res.*, 3(4): 480-484.
- 115- Moamen S. R., Ibrahim M. E., Mohammed A. Z., Abdel Majid. A.A. and Mohammed.I.K.(2013), Spectroscopic, structural and electrical conductivity studies of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes derived from

---

4-acetylpyridine with thiosemicarbazide, *International journal of electrochemical science*, 8(7): 9894-9917.

116-Joseph J., Nagashri K. and Ayisha G. B. R. (2013), Synthesis, characterization and antimicrobial activities of copper complexes derived from 4-aminoantipyrine derivatives, *Journal of Saudi Chemical Society*, 17(2013): 285–294.

117-Rani J.S., Meena M., Mahadevan C.K., Arockiaraj M.A., Rajasekar S., Vimalan M. and Kumari K. J. (2013), Investigation on physico-chemical properties of semiorganic nonlinear optical L-lysine sulphate single crystal, *Advances in applied science research*, 2(4): 286-297.

118-Ajaykumar D.K., Sangamesh A.P. and PremaS.B(2009), Electrochemical properties of some transition metal complexes: Synthesis, characterization and invitro antimicrobial studies of Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and Fe(III) complexes, *Int. J. Electro chem. Sci.*, 4(2009): 717-729.

119- Fadhil L. F., Hamid K., Yuma M., Shonobu I., Marilyn M.O. and Hapipah M.A. (2014), Atetradentate  $\beta$ -Diimino ligand containing phenolate substituents: Flexivalent coordination to Mn<sup>III</sup>, Co<sup>III</sup>, Ni<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, *Eur. J. inorg. chem.*, 10(33): 5752-5759.

120- Anitha C., Sheela C. D., Tharmaraj P. and Shanmugakala R. (2013), Studies on synthesis and spectral characterization of some transition metal complexes of azo-azomethine derivative of diaminomaleonitrile, *International journal of inorganic chemistry*, 2013: 1-10.

121-Mehmet T. (2014), Synthesis and characterization of novel polymer metal complexes of Cu(II), Ni(II) and Co(II) derived from poly(4,5-dih-

---

ydroxy-2,7-naphthalene sulfonic acid), *asian journal of chemistry*, 26(7): 2147-2152.

122- Fugu M. B., Ndahi N. P., Paul B. B. and Mustapha A. N.(2013), Synthesis, characterization, and antimicrobial studies of some vanillin schiff base metal (II) complexes, *journal of chemical and pharmaceutical research*, 5(4):22-28.

123-Alya.K.A.(2015), Lanthanide ions complexes of 2-(4-amino antipyrine)-L-tryptophan (AAT): Preparation, identification and antimicrobial assay, *Iraqi jurnal of Science*, 56(4C): 3297-3309.

124-Abdurrahman S.E., Hakan A., BurakC.O. and Erol E.(2011), Structural studies of complex compounds of 6,6 -diacetyl-2,2-bipyridine dioxime with copper(I/II), platinum(II), and palladium(II) metal ions, *Turk j chem*, 35 (2011): 25- 36.

125-Ikechukwu P. E. and Peter A. A. (2015), Synthesis, characterization, antioxidant, and antibacterial studies of some metal(II) complexes of tetradentate schiff base ligand: (4E)-4-[(2-[(E)-[1-(2,4-Dihydroxyphenyl) ethylidene]amino}ethyl)imino]pentan-2-one, *Bioinorganic chemistry and applications*, 2015: 1-9.

126-Noor.K.A.(2016), Synthesis, characterization and study of antibacterial activities of ligands type (OS and NOS ) and their complexes with some divalent metal ions, MSc thesis, *University of Baghdad, Iraq*.

127- Kondaiah1 S., Reddy G. N. R., Kumar B. V., Chowdary P. G. and Reddy B. V.(2015), Synthesis, characterization and biological activity of a novel p-toullichydrazone and resacetophenone schiff base (RAPPTH) ligand and their metal complexes, *Der pharma chemica*, 7(10): 13-22.

- 128- Amr N., Ali H., Yahiya A. and Ahmed E.(2012), Binuclear Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with schiff base 4, 4-(1, 4-phenylene bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-1-ylidene)-1,2-diol. Synthesis, characterization and biological evaluation, *International journal of pharmaceutical sciences and research (IJPSR)*,10(3): 3851-3860.
- 129- Omar B. I., Mahmoud A. M. and Moamen S. R.( 2014), Nano sized schiff base complexes with Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) metals :synthesis, spectroscopic and medicinal studies, *Canadian chemical transactions*, 2(2):08-121.
- 130- Abeer A.A., Shayma A.S., Wagee A. Y., Hapipa M. A. and Mahmood A. A.(2012), Synthesis,magnetic and spectroscopic studies of Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) complexes of a newly schiff base derived from 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde)-3,4,5-trihydroxybenzohydrazid), *Bull.chem.soc. ethiop*, 26(1): 95-101.
- 131- Ndosiri N., Agwara M., Paboudam A., Ndifon P., Yufanyi D. and Amah C.(2013), Synthesis,characterization and antifungal activities of Mn(II), Co(II),Cu(II) and Zn(II) mixed ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 2,2-bipyridine, *Research journal of pharmaceutical, Biological and chemical sciences*, 4(1):386-397.
- 132- Sheida E., Leila A. and Zohreh Z.(2016), Experimental and computational study of the thermodynamic properties of trivalent cobalt schiff base complexes with cyclic amines, *Acta chim. slov.* 63(2): 351-362.
- 133- Asmaa A. I. (2015), charge-transfer complex of schiff-base derived from camphor with picric acid, *International journal of engineering and innovative technology (IJEIT)*, 5(4):12-17.

- 134- Moreno Y., Belmar J., Brovelli F., Buljan A. , Prna O. and L. Moreno (2008), Electrochemical and computational study of copper(II) alkylpyrazol based enamine complex, *J. chil. chem. soc.*, 53(4): 1689-1693.
- 135- Kavitha P. and Karuppasamy P. (2016), Structural characterization of iron (III) salen complexes containing axial ligands- A computational study , *Journal of advanced chemical sciences*, 2(2): 255-258.
- 136- Li S., Xue X., Zha H., Nie X., Wang F., Sun Q., Jia Y., Guo Z. and shevlin S. (2012) High inertness of W@Si<sub>12</sub> cluster toward O<sub>2</sub> molecule, *Physics letters A*, 376: 1454-1459.
- 137- Salah A. J. (2016), Evaluation of ligand competitive ability for binding in mixed ligand complex, *Journal of Al-Nahrain University*, 19(4): 32-40
- 138- Elizabeth A.A., Yoel L., Nicholas J. W. and Paul T. (2011), Antimicrobial susceptibility of bacterial isolates from community acquired infections in sub-saharan africa and asian low and middle income countries, *Tropical medicine and international health*, 16(9): 1167–1179.
- 139- Pawar P., Bikkad. S., Kurhad S. and Kadban S. (2011), Evaluation of antibacterial activity of caffeine, *Pawar pruthvirag*, 2(4): 1354-1357.
- 140- Haque T. M. A. and Begum K. (2016), Synthesis, characterization and antibacterial activity of Zn(II) and Cd(II) schiff base complexes with monovalent bidentate ligand, *Asian journal of biochemical and pharmaceutical research*, 2(6): 63-70.
- 141- Yiheyis. B. Z., Nithyakalyani D., Ananda K. (2014), Synthesis, structural characterization, corrosion inhibition and invitro antimicrobial studies of 2-(5-methoxy-2- hydroxybenzylideneamino) phenol schiff base ligand and its transition metal complexes, *Int.j.chem.tech. res*, 6(11):4569-4578.

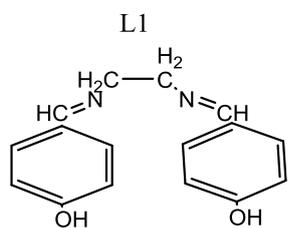
---

142- Ikechukwu P. E. and Peter A. A.(2015), Synthesis, characterization, antioxidant, and antibacterial studies of some metal (II)complexes of tetradentate schiff base ligand:(4E)-4-[(2-{(E)-[1-(2,4-dihydroxyphenyl)ethylidene]amino}ethyl)imino]pentan-2-one, *Bioinorganic chemistry and applications*, 2015:1-9.

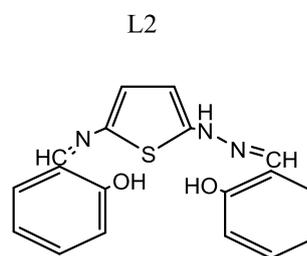
143- Wafaa M. H., Perihan. A. K.(2013), Potentiometric study and biological activity of some metal ion complexes of polyvinyl alcohol (PVA), *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8(2013):1520-1533.

## Abstract

This work describes the synthesis of three new ligands which were:

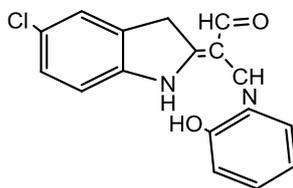


4,4'-((1*E*,1'*E*)-(ethane-1,2-diylbis(azanylylidene))bis(methanylylidene))diphenol



2-((*E*)-2-(5-(((*Z*)-2-hydroxybenzylidene)amino)thiophen-2-yl)hydrazono)methyl)phenol

L3



(*Z*)-2-((*E*)-5-chloroindolin-2-ylidene)-3-((2-hydroxyphenyl)imino)propanal

Compound *W* was prepared from reaction between  $N_2H_4$  hydrazine group and 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, It was used as intermediate compound for synthesis of  $L_2$ .

Synthesis of complexes  $C_1$ – $C_9$  were performed using metal salts  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $ZnCl_2$ ,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ . Each one of the three mentioned ligands was used to prepare complexes with three ions  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  and  $Cu^{+2}$ .

Computational methods in quantum chemistry were used to study several important parameters such as HOMO, LUMO, energy gap and the geometries of the metal ion complexes by using HF–B3LYP/3-21G for  $C_2$ ,  $C_5$  complexes, HF–B3LYP/6-31G for  $C_1$ ,  $C_4$ ,  $C_7$  complexes and DFT –B3LYP/3-21G for  $C_8$  complex.

The program of Chem Bio 3D Ultra 13.0 and Personal computer were used to accomplish the computational study.

All synthesized chemicals in this work (ligands and complexes) have been characterized by atomic absorption , molar conductivity, chlorine analysis, TLC, melting point, UV-Visible, FTIR and <sup>1</sup>H-NMR.

The complexes were screened for their antimicrobial activity against two types of bacteria which are *Escherichia coli* (-), *staphylococcus aureus* (+), using three types of concentration for each complex and DMSO as solvent. These complexes are shown various activities of inhibition for these bacteria .

**Ministry of Higher Education  
& Scientific Research  
Diyala - University  
College of science  
Department of  
chemistry**



**Synthesis, characterization and biological  
evaluation of ( $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ) complexes  
with new ligands by experimental  
and computational methods**

**A thesis**

**Submitted to the council college of Science  
Diyala University in a partial fulfillment of the requirement  
for the degree of Master in chemistry**

**By**

**Tahseen Ridha Ali  
B.Sc. In chemistry-2000  
College of Science University of Baghdad**

**Supervised by**

**Asst.prof.Dr.  
Salah A. Jassim**

**Lec. Dr.  
Wasan B. Ali**

**2016**

**1438**