



وزارة التعليم العالي
والبحوث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم
قسم الكيمياء



دراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية والفعالية البيولوجية
لأيوني الكوبالت والحديد لعدد من معقدات قواعد شيف المشتقة
من أدوية السلفا

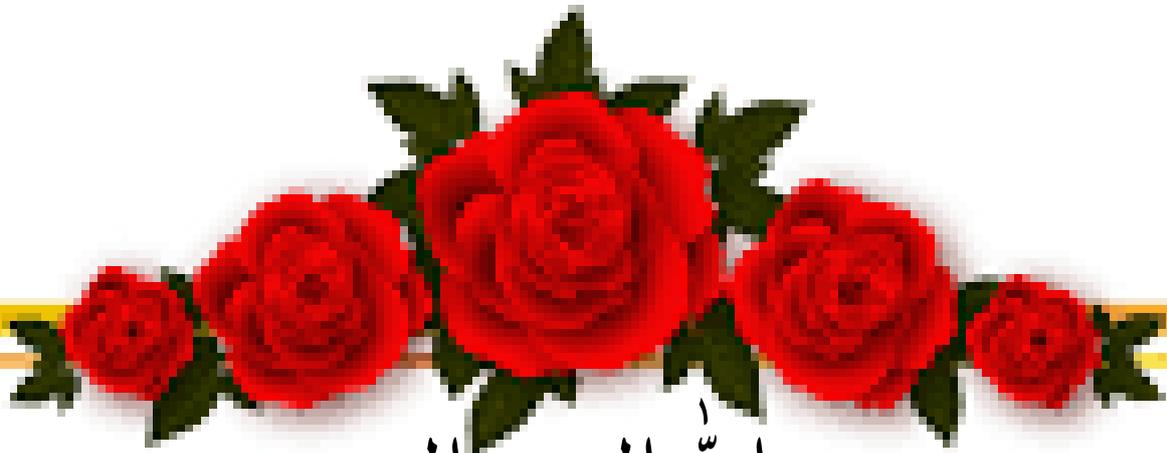
رسالة مقدمة إلى
مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

نور صباح فيصل
بكالوريوس كيمياء - جامعة ديالى ٢٠١١

بإشراف

الأستاذ الدكتور
عامر فاضل داود



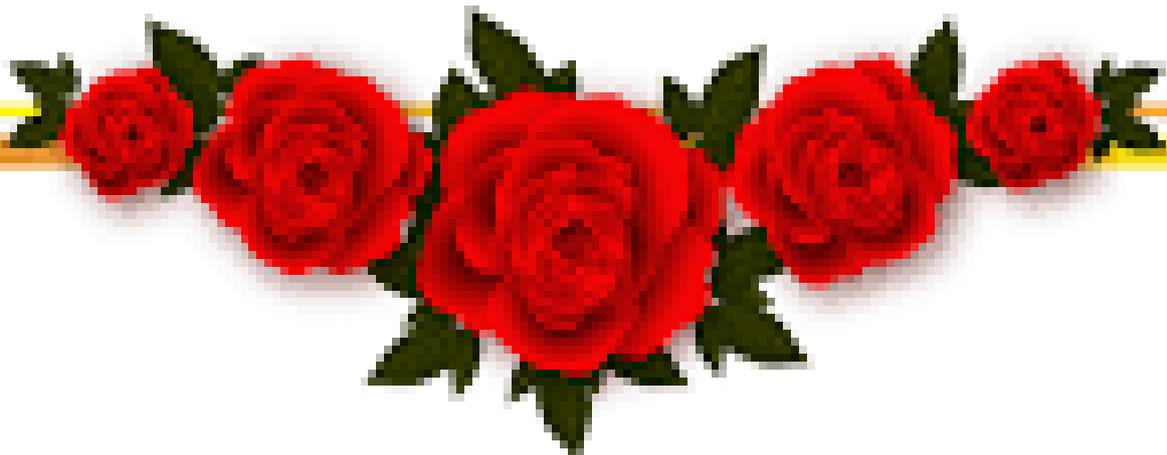
بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وَقُلْ رَبِّ اَدْخِلْنِيْ مَدْخَلَ صِدْقٍ وَّاَخْرِجْنِيْ مَخْرَجِ صِدْقٍ

وَاجْعَلْ لِّيْ مِنْ لَدُنْكَ سُلْطٰنًا نَّصِيْرًا

صدق الله العظيم

{ ٨٠ } الاسراء



الاهداء

إلى من بَلَغَ الرسالةَ وأدى الأمانةَ ونصر الأمانةَ إلى نبي الرحمة ونور العالمين (محمد عليه أفضل الصلاة وأزكى السلام)

إلى من أحملُ اسمه افتخارا

راجية المولى أن يمدَّ في عمره

أبي العزیز

إلى من سهرت الليالي كي ترسم الابتسامة على وجهي

وترى ما كان في الامس حلماً

أمي وخالتي

إلى ریحان قلبي وقرّة عيني

إلى من سهر الليالي معي ويسر لي العسير

زوجي وسندي

إلى زهور عمري

وقناديل حياتي وأفراحها

أولادي

شكر وامتنان

الحمد لله ابدأ الى يوم القيامة ، حمداً لا منتهى لحمده ، ولا حساب لعدده ، ولا مبلغ لغايته ، ولا انقطاع لأمده ، والصلاة والسلام على اشرف المرسلين ، وأفضل الخلق اجمعين سيدنا محمد (ص) وعلى آل بيته الطاهرين وعلى صحبه المنتجبين ومن اتبعه الى يوم الدين .

وأقدم بالشكر والامتنان إلى مشرفي الفاضل الأستاذ الدكتور عامر فاضل داوود ، لقبوله الإشراف على هذه الرسالة ، ولما أبداه من توجيهات ونصائح وإرشادات ومتابعة خلال مدة البحث ، فجزاه الله عني خيراً .

وأقدم بالشكر والامتنان الجزيل إلى عمادة كلية العلوم ورئيس قسم الكيمياء وجميع أساتذة القسم ومنتسبيه على مساندي راجيةً من الله سبحانه وتعالى التوفيق للجميع .

وأقدم بخالص شكري وامتناني إلى زملائي الأفاضل لمساندتهم ومساعدتهم لي اثناء العمل .

وكذلك أقدم بالشكر والامتنان إلى عائلتي الكريمة وإلى كل من ساعدني ومدد لي يد العون في بحثي وبأي وسيلة من الوسائل .

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير (9) من قواعد شيف كليكاندات من اتحاد امينات مجموعة أدوية السلفا (الايزونيازيد ،السلفانيلاميد والسلفاميثوكزازول) مع اللألديهايدات (٢- هيدروكسي بنزليهايد ، الفانيلين ، البارائثائي مثيل أمين بنزليهايد) مع، وتم اختيار المعوضات بالإعتماد على قابلية الدفع الإلكتروني فضلا عن موقعها على الحلقة ، وتم تحضير(18) من المعقدات المشتق منها مع ملح كلوريد الكوبلت (II) سداسي ماء التبلور وملح كلوريد الحديد (II) ثلاثي ماء التبلور ، وقد شخصت المعقدات الصلبة بواسطة (طيف الأشعة تحت الحمراء ودرجات الانصهار والالوان فضلا عن الاطياف الإلكترونية مقارنة بالخصائص الفيزيائية للمواد المكونة لها) .

وتم حساب قيم المتغيرات الترموديناميكية (ΔG ، ΔS ، ΔH) فقد تبين أن تكوينها تلقائي وباعتد للحرارة ومصحوب بزيادة في الأنتروبي ، وأن قيم ثوابت الاستقرار لمعقدات الكوبلت هي اكبر من قيم ثوابت الاستقرار لمعقدات الحديد للقواعد نفسها . وإن محاليل هذه المعقدات غير الكتروليتية (واطئة التوصيل الكهربائي) ، وأن معقدات الكوبلت ذات صفة بارا مغناطيسية وذات برم عالٍ وأن شكلها المقترح هو ثمانيّ السطوح (Octahedral) ، أما معقدات الحديد فأنها ذات صفة دايا مغناطيسية وأن شكلها المقترح هو ثمانيّ السطوح (Octahedral) ايضاً ، كذلك تضمن البحث دراسة التأثير الحيوي لبعض الليكاندات المحضرة مع معقداتها الفلزية في نمو نوعين من البكتريا باستخدام المذيب DMSO وتقنية الانتشار على وسط لأكار كمضادات للبكتريا (*Staphylococcus aureus*) ممثلة عن البكتريا الموجبة لصبغة كرام (Gram positive Bacteria) وبكتريا (*Escherichia coli*) ممثلة عن البكتريا السالبة لصبغة كرام (Gram Negative Bacteria) وقد وجد أن لهذه الليكاندات ومعقداتها الفلزية فعالية حيوية متباينة كمضادات في تثبيط نمو البكتريا .

List of symbol and abbreviations:

قائمة الرموز والمختصرات

الرمز	المعنى
K	ثابت التوازن للمعقد (ثابت الاستقرار)
ϵ	معامل الامتصاص المولاري
λ_{nm}	الطول الموجي (مقاس بالنانومتر)
α	درجة تفكك المعقد
ΔG	التغير بالطاقة الحرة القياسية
ΔS	التغير بالانتروبي القياسي
ΔH	التغير بالانثالبي
O.h	ثمانى السطوح
C	التركيز المولاري
L	التوصيلية الالكتروليتيية (التوصيل النوعي)
μ_{eff}	العزم المغناطيسي
S	عدد كم اليرم الكلي
n	عدد الالكترونات المنفردة للذرة المركزية
L	عدد الزخم الزاوي الاوربتالي الكلي
T	درجة الحرارة المطلقة
χ_A	الحساسية الذرية المصححة من وجود المكونات الدايمغناطيسية
A_m	أعلى امتصاص للمعقد
A_s	اقل امتصاص للمعقد
V_m	حجم الايون الفلز المركزي
V_L	حجم الليكاند
R^2	معامل الارتباط
χ_m	الحساسية المولارية
x_g	الحساسية الغرامية
D	معامل التصحيح المغناطيسي

الليكاند المشتق من ٢- هيدروكسي بنزليهايد مع الايزونيازايد	L ₁
الليكاند المشتق من الفانلين مع الايزونيازايد	L ₂
الليكاند المشتق من البارا ثنائي مثيل امين بنزليهايد مع الايزونيازايد	L ₃
الليكاند المشتق من ٢- هيدروكسي بنزليهايد مع السلفانيلامايد	L ₄
الليكاند المشتق من الفانلين مع السلفانيلامايد	L ₅
الليكاند المشتق من البارا ثنائي مثيل امين بنزليهايد مع السلفانيلامايد	L ₆
الليكاند المشتق من ٢- هيدروكسي بنزليهايد مع السلفاميثوكزازول	L ₇
الليكاند المشتق من الفانلين مع السلفاميثوكزازول	L ₈
الليكاند المشتق من البارا ثنائي مثيل امين بنزليهايد مع السلفاميثوكزازول	L ₉
مغنتون بور	B . M

الصفحة	الموضوع	ت
1-5	الفصل الأول / المقدمة	
1	المقدمة	1
1	قواعد شيف	1.1
2	تحضير المعقدات الدوائية	2.1
2-4	المعقدات الفلزية لقواعد شيف	3.1
5	قواعد شيف المشتقة من أدوية السلفا ومعقداتها الفلزية	4.1
6-8	الدراسات السابقة	5.1
9	الهدف من البحث	6.1
	الفصل الثاني/ الجزء النظري	
10	الكيمياء الفراغية لقواعد شيف	1.2
10-11-12	تحضير قواعد شيف	2.2
13-14	أدوية السلفا	3.2
14-15	أهمية قواعد شيف	4.2
15-16	أهمية ثوابت الاستقرار للمعقد	5.2
17-18	العوامل المؤثرة على استقراره المعقدات المعدنية	6.2
19-20	طرائق حساب نسب مكونات المعقد	7.2
21-22	الخصائص المغناطيسية	8.2
23	الفعالية البيولوجية	9.2
23-24	الفعالية البيولوجية للمعقدات	10.2
25 - 35	الفصل الثالث / الجزء العملي	ت
25	الجزء العملي	3
25	الأجهزة المستعملة	1.3
26	المواد الكيميائية	2.3
27	طرائق التحضير	3.3
27	تحضير الليكندات المشتقة من Isoniazid	1.3.3
28	تحضير الليكندات المشتقة من sulfanilamide	2.3.3
29	تحضير الليكندات المشتقة من sulfamethoxazole	3.3.3
31	تحضير المحاليل القياسية	4.3
31	تحضير المعقدات على هيئة محاليل	5.3

32	حجم الليكاند	6.3
32	استقراره المعقدات مع الزمن	7.3
32	حساب ثوابت الأستقرارية للمعقدات في درجات حرارية مختلفة	8.3
33	تحضير المعقدات الصلبة	9.3
33	تحضير معقدات الكوبلت (II) مع الليكاند ($L_{1,2,3,4,5,6,7,8,9}$)	1.9.3
33	تحضير معقدات الحديد (II) مع الليكاند ($L_{1,2,3,4,5,6,7,8,9}$)	2.9.3
34	اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكندات المحضرة ومعقداتها	10.3
34	الاطياف الالكترونية	11.3
34	قياس التوصيلية الكهربائية	12.3
34	القياسات المغناطيسية	13.3
34	فحص الفعالية البيولوجية	14.3
35	تحضير الوسط الزراعي	1.14.3
35	تحضير المحاليل	2.14.3
35	طريقة المعالجة	3.14.3
36 - 76	الفصل الرابع / النتائج والمناقشة	ت
36	النتائج و المناقشة	4
36	تمهيد	1.4
36-37	الأطياف الإلكترونية لليكندات المحضرة ومعقداتها الفلزية	2.4
39	تعيين نسب مكونات المعقد	3.4
45	حجم الليكاند	4.4
45	تأثير الزمن على استقراره المعقدات	5.4
47-48	حساب ثوابت الأستقرارية وقيم الدوال الترموديناميكية	6.4
54	تأثير درجة الحرارة على المتغيرات الترموديناميكية	7.4
64-65	أطياف الاشعة تحت الحمراء لليكندات المحضرة ومعقداتها الصلبة	8.4
68	قياس التوصيل الكهربائي لليكندات المحضرة ومعقداتها الفلزية	9.4
69	القياسات المغناطيسية	10.4
72	تقيم الفعالية البيولوجية	11.4
78-79	الاستنتاجات والأعمال المستقبلية	
80 - 91	المصادر	
92 - 105	الملحق	
	الخلاصة باللغة الانكليزية	

الصفحة	اسم الموضوع	رقم الجدول
	الفصل الثالث	ت
25	اسماء الأجهزة المستخدمة للقياس	3-1
26	صيغ وصفات الأمينات (الأدوية) المجهزة من قبل الشركة العامة لصناعة الأدوية والمستلزمات الطبية سامراء المستعملة في تحضير الليكنادات	3-2
27	صيغ المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير الليكنادات والمعقدات	3-3
28	أسماء ورموز وبعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف المحضرة من Isoniazid وصيغها التركيبية	3-4
29	أسماء ورموز وبعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف المحضرة من Sulfanilamide وصيغها التركيبية	3-5
30	أسماء ورموز وبعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف المحضرة من Sulfamethoxazole وصيغها التركيبية	3-6
33	الخصائص الفيزيائية ورموز المعقدات ال (9) المحضرة مع ايون الكوبلت	3-7
33	الخصائص الفيزيائية ورموز المعقدات ال (9) المحضرة من ايون الحديد	3-8
	الفصل الرابع	ت
40	قيم الامتصاص والكسر الحجمي لبعض المعقدات لمعرفة نسبة التعقيد بين الفلز والليكاند حسب طريقة جوب	4-1
45	الحجم الامثل لبعض معقدات الكوبلت والحديد في مذيبي الايثانول	4-2
46	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(L_1)_2 (Co^{+2})$ عند $\lambda_{max} = 293$ (بمذيب الايثانول)	4-3
46	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(L_2)_2 (Co^{+2})$ عند $\lambda_{max} = 333.6$ (بمذيب الايثانول)	4-4
46	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(L_3)_2 (Co^{+2})$ عند $\lambda_{max} = 365.6$ (بمذيب الايثانول)	4-5

46	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Co^{+2} (L_4)_2)$ عند $\lambda_{max} =$ بمذيب الايثانول (262.8)	4-6
46	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Co^{+2} (L_5)_2)$ عند $\lambda_{max} =$ بمذيب الايثانول (265.6)	4-7
46	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Fe^{+2} (L_6)_2)$ عند $\lambda_{max} =$ بمذيب الايثانول (266.8)	4-8
47	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Fe^{+2} (L_7)_2)$ عند $\lambda_{max} =$ بمذيب الايثانول (327.6)	4-9
47	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Fe^{+2} (L_8)_2)$ عند (271.2) λ_{max} بمذيب الايثانول	4-10
47	تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Fe^{+2} (L_9)_2)$ عند (278) $\lambda_{max} =$ بمذيب الايثانول	4-11
49	قيم ثوابت الأستقرارية لمعقدات الكوبلت بدرجات حرارية مختلفة	4-12
51	قيم ثوابت الأستقرارية لمعقدات الحديد	4-13
58	قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الكوبلت بدرجات حرارية مختلفة	4-14
61	قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الحديد بدرجات حرارية مختلفة	4-15
65	قيم ترددات الحزم المهمة والأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء لليكندات المشتقة من الايزونيازايد ومعقداتها ب (cm^{-1})	4-16
66	قيم ترددات الحزم المهمة والأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء لليكندات المشتقة من السلفانيلامايد ومعقداتها ب (cm^{-1})	4-17
67	قيم ترددات الحزم المهمة والأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء لليكندات المشتقة من السلفاميثوكرزول ومعقداتها ب (cm^{-1})	4-18

68	قيم التوصيلية الكهربائية لمحاليل الايونات الفلزية المستعملة في مذيب الايثانول	4-19
68	قيم التوصيلية الكهربائية لقواعد شيف المحضرة ومعقداتها في مذيب الايثانول وبتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	4-20
70	بعض قيم العزوم المغناطيسية والحساسية الغرامية والحساسية المولارية والذرية ومعامل التصحيح التي تم الحصول عليها بدرجة حرارة (289k)	4-21
73	مدى تأثير الليكنيدات ومعقداتها المذابة في (Dmso) على نوعين من البكتريا المرضية	4-22

List of Figures:

قائمة الأشكال

الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
	الفصل الاول	ت
19	شكل علاقة النسبة المولية للمعقد مع الامتصاص	2-1
	الفصل الرابع	ت
38	شكل طيف UV لليكاند (L_1) في مذيب الإيثانول بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	4-1
38	شكل طيف UV لمعقد (L_1 - CO) مذاب بالإيثانول بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	4-2
38	طيف UV لمعقد ($L_1 - \text{Fe}$) مذاب بالإيثانول بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	4-3
41	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Co} - L_1$)	4-4
41	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Co} - L_3$)	4-5
42	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Co} - L_5$)	4-6
42	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Co} - L_7$)	4-7
43	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Fe} - L_2$)	4-8
43	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Fe} - L_4$)	4-9
44	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Fe} - L_6$)	4-10
44	شكل طريقة جوب للمعقد ($\text{Fe} - L_8$)	4-11
54	شكل تأثير درجة الحرارة على معقدات الكوبلت	4-12
56	شكل تأثير درجة الحرارة على معقدات الحديد	4-13
70	شكل معقد L_4 -Co	4-14

71	شكل معقد L_6 -Co	4-15
71	شكل معقد L_7 -Fe	4-16
72	شكل معقد L_8 -Fe	4-17
74	شكل الفعالية البيولوجية لليكاند (L_1, L_2, L_3)	4-18
74	شكل الفعالية البيولوجية لليكاند (L_4, L_5)	4-19
75	شكل الفعالية البيولوجية لمعقدات الكوبلت (L_1 -Co, L_2 -Co, L_3 -Co)	4-20
75	شكل الفعالية البيولوجية لمعقدات الكوبلت (L_4 -Co, L_5 -Co)	4-21
76	شكل الفعالية البيولوجية لمعقدات الحديد (L_1 -Fe, L_2 -Fe, L_3 -Fe)	4-22
76	شكل الفعالية البيولوجية لمعقدات الحديد (L_4 -Fe, L_5 -Fe)	4-23
الملحق		
92	شكل طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_1)	1
92	شكل طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_1 -Co)	2
93	شكل طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_1 -Fe)	3
93	شكل طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_2)	4
94	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_2 -Co)	5
94	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_2 -Fe)	6
95	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_3)	7
95	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_3 -Co)	8
96	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_3 -Fe)	9
96	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_4)	10
97	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_4 -Co)	11
97	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_4 -Fe)	12
98	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_5)	13
98	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_5 -Co)	14
99	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_5 -Fe)	15
99	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_6)	16
100	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_6 -Co)	17
100	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_6 -Fe)	18
101	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_7)	19
101	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_7 -Co)	20
102	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_7 -Fe)	21
102	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_8)	22
103	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_8 -Co)	23
103	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_8 -Fe)	24
104	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L_9)	25
104	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_9 -Co)	26
105	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L_9 -Fe)	27

الفصل الاول
المقدمة

CHAPTER ONE
INTRODUCTION

1- المقدمة

Introduction

Schiff Bases :

1.1- قواعد شيف

تحضير قواعد شيف بواسطة التفاعل التكثيفي (Condensation Reaction) بين الأمينات الأولية ومجموعة الكاربونيل في الألددهايد أو الكيتون [1] . وأطلق مصطلح قواعد شيف على المركبات التي تحتوي على المجموعة الفعالة $[>C = N - R_3]$ [2] . وتم تحضير مركبات الأيمين (Imines) لأول مرة من قبل العالم هوغو شيف (Hugo Schiff) عام (1864) [3] . إن الصيغة العامة لقواعد شيف هي $[R_1 R_2 - C = N - R_3]$ ، وإن تسمية هذه القواعد تعتمد على المجموعات $[R_1 , R_2 , R_3]$ إن كانت اليفاتية أو أروماتية [4] ، ويتعلق أيضاً بالألددهايد و الكيتون و الأيمين المشتق منها [5] ، لذا توجد تسميات كثيرة لقواعد شيف ومنها الأنيلات (Anils) وبنزانيلات (Benzanils) والأيمينات (Imines) وكتمينات (Ketimines) عندما تشتق من الكيتون والديمينات (Aldimines) وعندما تشتق من الألددهايد إذ وجد من الأفضل لقواعد شيف أن تحتوي على مجموعة أريل على الكاربون أو النتروجين لزيادة استقرارها وتقليل التحلل المائي أو التبلمر في حين نجد أن قواعد شيف المحضرة من تكاثف الأمينات الأليفاتية غير مستقرة وتتفكك بسرعة إلى مركباتها الأولية [6] ، ومن صفات قواعد شيف أنها تتأثر بالضوء والحرارة [7] ، فضلاً عن ذلك فهي تكون ملونة (صفراء) في أغلب الأحيان ، ويكون لها القدرة على تكوين معقدات ملونة مع أغلب أيونات الفلزات الانتقالية [8] .

كما ان لقواعد شيف القدرة على تكوين أوامر هيدروجينية ضمنية (Intramolecular hydrogen bonding) ، وتتكون تلك الأوامر بين المزدوج الإلكتروني لمجموعة الازوميثين ومجموعة الهيدروكسيل أو المجاميع التي لها القابلية على تكوين الأصرة الهيدروجينية الضمنية بصورة عامة اقوى من الأصرة الهيدروجينية البينية [9] .

إن مركبات قواعد شيف مهمة بسبب تنوع التطبيقات الصناعية ، إذ وجد أنها تمتلك مجموعة واسعة من الأنشطة الدوائية مثل مضاد للفيروسات و مضاد للجراثيم و مضاد للملاريا و مضاد للفطريات و مضاد للالتهابات و مضاد للسل [10] ، كما أنّ لديها فعالية ضد السرطان [11] .

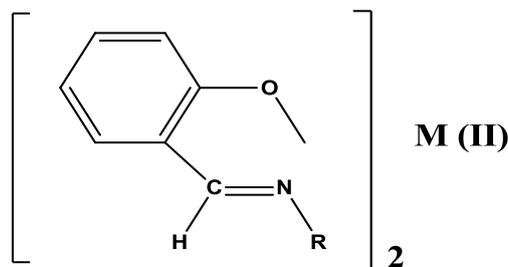
1.2- تحضير المعقدات الدوائية Synthesis Drug Complexes

تمكن Higuchi [12] من تحضير معقدات وذلك بتفاعل مادة الكافئين (Caffeine) مع عدد من الأدوية الحامضية مثل السلفوناميد (Sulfonamid) أو الباربيتورات (Barbiturate)، ويكون سبب التداخل بين مادة الكافئين وهذه الأدوية هو ثنائي الأقطاب أو الأواصر الهيدروجينية بين مجاميع الكربونيل المستقطبة للكافئين وذرة الهيدروجين في الدواء الحامضي، كما أن المعقدات الدوائية المتكونة من الأسترات مثل (Benzocaine) وتحضيرها مع الكافئين فلها تطبيقات صيدلانية واسعة وسبب تكونها هو وجود الأواصر الهيدروجينية بين اوكسجين الأستر والهيدروجين الفعال في الكافئين.

3.1 – المعقدات الفلزية لقواعد شيف Complexes Metal of Schiff Base

عرفت المعقدات الفلزية لقواعد شيف قبل أكثر من 150 سنة. وتنشأ قابلية هذه القواعد على تكوين المعقدات الفلزية عن طبيعة المجاميع الفعالة وهي مجموعة الازوميثين التي يمكن أن تشارك بالمزدوج الإلكتروني في ذرة النيتروجين لتكوين الأصرة التناسقية فضلا عن احتواء قواعد شيف على مجاميع واهبة أخرى كالكبريت [13] أو الأوكسجين [14]، وبذلك يمكن أن تسلك سلوك ليكنندات ثنائية السن (bidentate) أو ثلاثية السن (tridentate) أو رباعية السن (tetradentate) أو متعددة السن (polydentate) متجانسة أو غير متجانسة الذرات الواهبة.

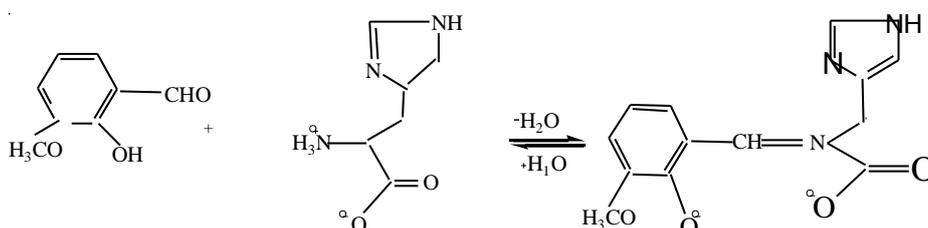
أن معقدات قواعد شيف المشتقة من السلسلدهايد ومشتقاته التي تعرف (Salicylaldimine Complexes) والتي تمتلك الشكل العام أدناه.



الشكل (1) Salicylaldimine Complexes

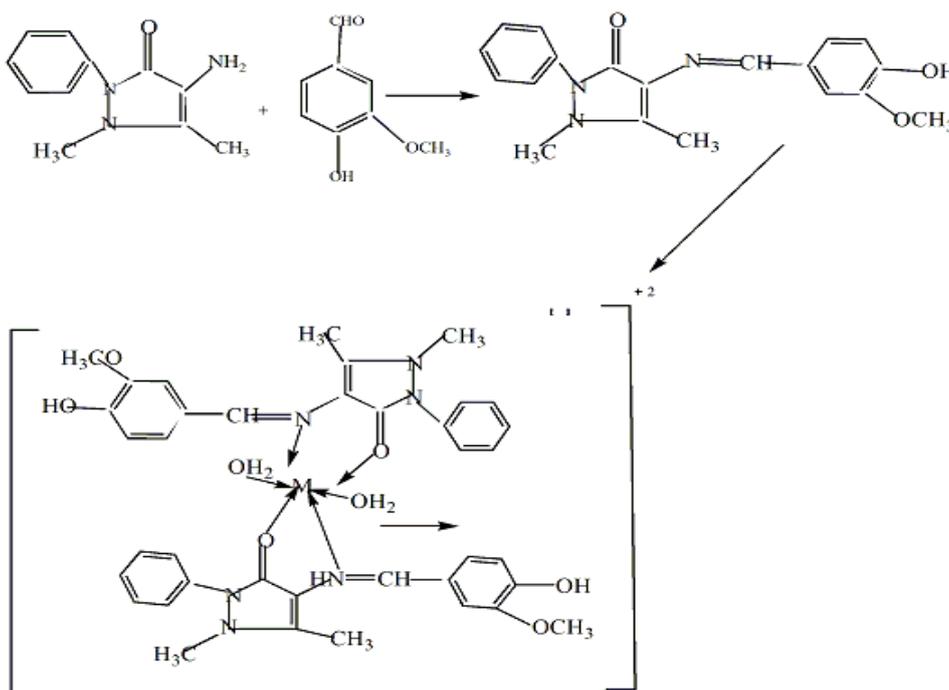
هي أول المعقدات التي حضرت من تفاعل قواعد شيف وأيونات الفلزات باستعمال محاليل كحولية أو محاليل كحولية مائية وبوجود قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم أو ملح خلات الصوديوم إن الطريقة التي اتبعتها شيف في ذلك الوقت هي التصعيد الإرجاعي (Reflux) لمعد الساليسالديهيد مع الفلز ومع زيادة من أمين أولي مناسب في مذيب غير مائي فبهذه الطريقة حضرت كثير من المعقدات وأشار الباحثون [15] إلى أن الشكل الهندسي للمعد يعتمد على عدة عوامل ومنها نوع الفلز ونوع المعوض (R) على ذرة النيتروجين وأيضا على طبيعة المعوضات الموجودة على الحلقة وأزداد الاهتمام بالمعقدات قواعد شيف في السنوات الأخيرة وذلك للاستعمالات المتعددة لهذه المعقدات كما ذكرت اعلاه.

فقد حضر Draskovic وجماعته [16] ليكند لقاعدة شيف مشتقة من O-Vanillin مع L-Histidine بنسبة مولية 1:1 كما مبين في المخطط (1-1) :



مخطط (1-1) تفاعل O-Vanillin مع L-Histidine

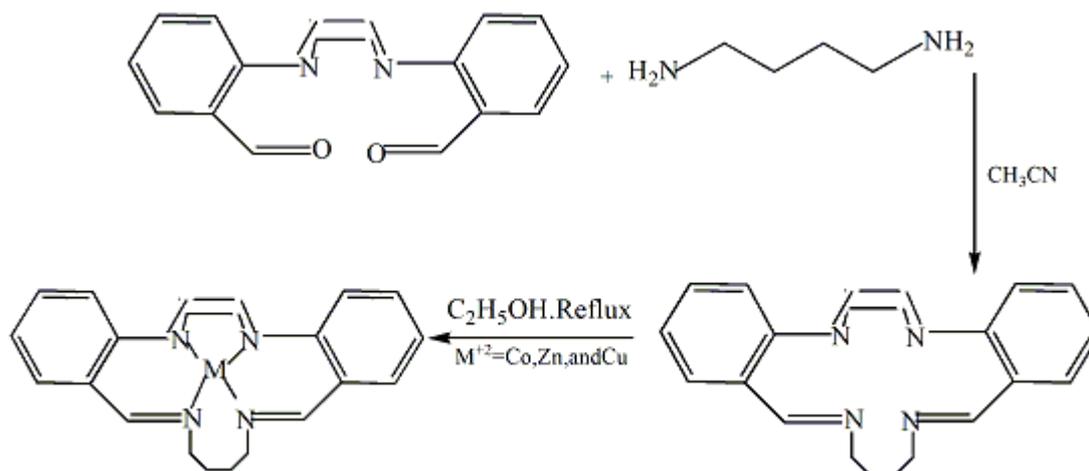
أما Suresh و Prakash [17] فقد حضرا قاعدة شيف ثنائية السن من تكاثف Vanillin مع 4-aminoantipyrine ومعداتها مع ايونات العناصر الفلزية مثل Mg(II) ، Cu(II) ، Ni(II) ، Co(II) ، Zn(II) و Cd(II) ، إذ تميزت هذه المعقدات المحضرة بفعاليتها العالية ضد البكتريا كما في المخطط (1-2) :



مخطط (1-2) Vanillin مع 4-aminoantipyrine

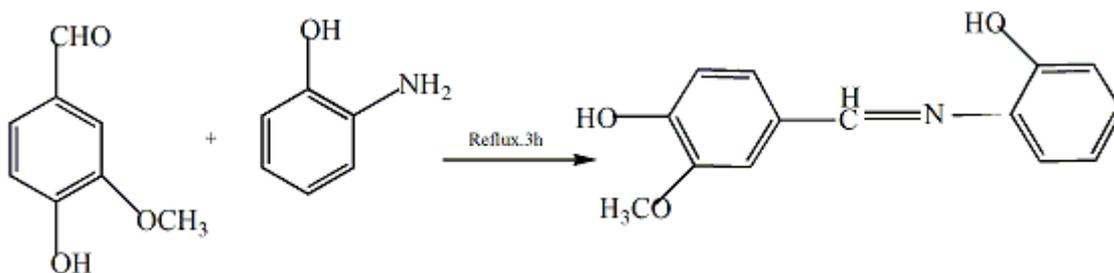
و Singh و Srivastava [18] حضرا قاعدة شيف رباعية السن ومعقداتها مع ايونات Ni(II) ،
Co(II) and Cu(II).

كما حضر keypour وجماعته [19] معقدات قواعد رباعية السن ومعقداتها مع ايونات Co(II) ،
Cu(II) و Zn(II) كما في المخطط (3 - 1):



مخطط (3 - 1)

وقد حضر Fugu وجماعته [20] قاعدة شيف مشتقة من Vanillin مع 2-aminophenol كما مبين
في المخطط (4-1):



مخطط (4 - 1) مع Vanillin و 2-aminophenol

وأيضاً حضر Ebenezer وجماعته [21] قاعدة شيف مشتقة من تكاثف O-Vanillin مع 3-aminopropyltriethoxysilane ومعقداتها مع عدد من ايونات العناصر الفلزية فقد تميزت هذه المعقدات المحضرة بالفعالية البيولوجية العالية تجاه البكتريا والفطريات.

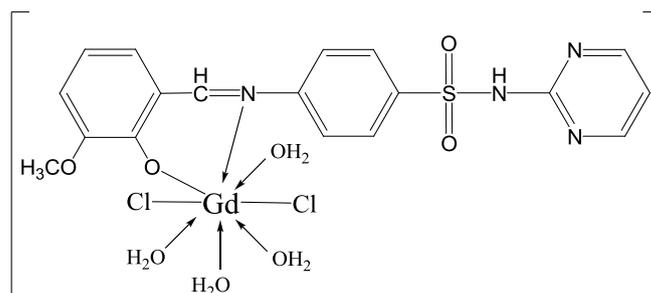
4.1 – قواعد شيف المشتقة من أدوية السلفا ومعقداتها الفلزية

Schiff Bases Derived from Sulpha Durgs and it 's Metallic Complexes:

استعملت أدوية السلفا في عدة مجالات متنوعة طبية وصناعية وذلك لامتلاكها تأثيرات مختلفة ، أدى إلى الإهتمام بها من قبل الباحثين كما إن لقواعد شيف المشتقة من ادوية السلفا القابلية على تكوين معقدات مع ايونات الفلزات ، لذا ستهتم بما أجري من بحوث في السنوات الأخيرة في هذا المجال إذ قام العديد من الباحثين بتحضير مجاميع من قواعد شيف المشتقة من بعض أدوية السلفا ومعقداتها الفلزية.

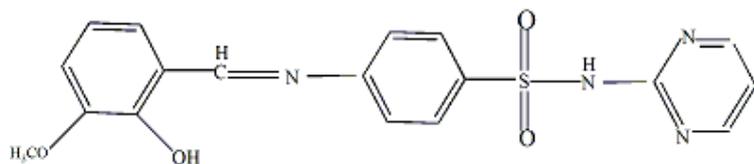
فقد حضرت Singh وجماعته [22] عدداً من قواعد شيف المشتقة من تكاثف Sulphanilamide و Sulphamethoxazol مع Benzaldehyde المعوض .

أما Dubeu وجماعته [23] فقد حضر ليكاند لقاعدة شيف المشتقة من تكاثف Sulphadiazine مع O-Vanillin ثم حضروا معقداتها لعناصر (Gd(III) and ، Y(III) ، La(III) ، Ce(III) ، Nd(III) ، Sm(III) ، وتم دراسة وتشخيص بنيتها باستعمال تقنيات (FAB-MS and XRD · IR · NMR) ، وأن البنية التركيبية للمعقد Gd(III) .



وأيضاً حضر Choudhari وجماعته [24] معقد النحاس من قاعدة شيف المشتقة من تكاثف P-Methoxybenzaldehyde مع Sulfamethoxazole كما درست فعاليتها البيولوجية .

وحضر Ramanathan and Govindaraj [25] قواعد شيف المشتقة من تكاثف أدوية السلفا (2-Sulphanilamidopyridine ، 2-Sulphanilamidopyrimidine) مع الديهايد (2-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde) ، 4,6-Dimethyl-2-Sulphanilamidopyrimidine ، 2-Sulphanilamidothiazole) وكما مبين في البنية التركيبية لآحدى هذه القواعد ادناه:



5.1- الدراسات السابقة

حضّر M.M. Ghoneim وجماعته [26] (2007) قواعد شيف المشتقة من بعض أدوية السلفا ومعقداتها مع أيونات (Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2}) وتمت الدراسة بالطرق الجهدية والفولومترية إذ تم حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة بدرجة حرارة الغرفة .

وقامت Khawleh. A. S. AL- Omary [27] (2009) بتحضير معقدات لعدد من العناصر الانتقالية من قواعد شيف المشتقة من بعض أدوية السلفا (سلفا ميرازين و سلفا ميتازين) مع ٥ - كلورو - ٨ - هيدروكسي كينولين ، تم تشخيص المعقدات المحضرة بواسطة FTIR , NMR , كما تم تعيين ثوابت التفكك والتكوين بالطرائق الطيفية والجهدية إذ أثبتت الدراسة أن ثوابت التكوين للمعقدات تتفق مع القيم المحسوبة للأنظمة المشابهة .

كما حضر R.C. Maurya وجماعته [28] (2011) قواعد شيف مشتقة من بعض أدوية السلفا ومعقداتها إذ شخّصت قواعد شيف المحضرة ومعقداتها بالطرق الطيفية وبينت الدراسة ان نسبة الاتحاد بين فلز : ليكاند هي (2:1) ، إذ بينت أن الليكاند يسلك سلوكا ثنائي السن أحادي القاعدة ويكون الارتباط عن طريق ذرتي (O,N) في بعض المعقدات وبعضها الآخر يكون الارتباط عن طريق ذرتي (N) وذرتي (O) وقد أجريت دراسة نظرية تم من خلالها حساب طول الاواصر والزوايا ووجد أن الشكل المقترح للمعقدات هو ثماني السطوح .

قام M. A. El-Nawaw وجماعته [29] (2011) بتحضير قاعدة شيف

(4 - 4 - methoxybenzylideneamino) – N-(5 – Methylis – oxazol -3- yl)

Benzene sulfonamide ومعقداتها مع ايون Cu(II) وتم تشخيص قاعدة شيف ومعقدتها بالطرائق الطيفية ، وتمت دراسة حركية التفاعل وحساب الدوال الترموديناميكية وكما بينت الدراسة أن طاقة كبس الحرة لها قيم عالية وأيضاً بينت ان قيمة ΔH موجبة وأن التفاعل ماص للحرارة أما قيمة ΔS السالبة فإنها تشير الى أن المعقد المتكون يكون أقل عشوائية من المواد المتفاعلة .

وقد حضر G. Valarmathy و R. Subalakshmi [30] (2013) قواعد شيف مشتقة من تكاثف أحد أدوية السلفا

2-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde مع 4,6- Dimethyl-2-Sulfanilamidopyrimidine ومعقداتها مع أيونات ($Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$) وشخّصت المعقدات بواسطة IR, UV.Vis 1H and ^{13}C NMR, ESR .

وتم قياس التوصيلية الكهربائية لهذه المعقدات ، وبينت الدراسة أن نسبة الاتحاد بين فلز : ليكند هي 2:1 مع جميع المعقدات ، وأن المعقدات المحضرة غير ألكتروليتية وأن الشكل المقترح لها هو ثنائي السطوح ، ولها فعالية بيولوجية ضد البكتريا والفطريات .

كما قام Jabbar. S. Hadia [31] (2014) بتحضير قواعد شيف مشتقة من O- Vanillin مع β - Lactam , Sulfamerazine (Zn(II) , Cu(II)) وشخصت هذه القواعد المحضرة ومعقداتها بالطرائق الطيفية فضلا عن استقرارها الحراري وقياسات التوصيلية وبينت هذه القياسات ان المعقدات غير الكتروليتية، كما بينت نتائج التحليل الحراري ان قواعد شيف يسلك سلوكاً ثنائي السن أحادي القاعدة وتشير الى وجود جزيئات ماء في التناسق ، كما أن للمعقدات المحضرة فعالية بيولوجية ضد البكتريا وقام Badr A. Elsayed وجماعته [32] (2014) بتحضير قاعدة شيف المشتقة من تكاثف Sulphadiazine مع Salicylaldehyde ومعقداتها مع ايونات (Cu(II), Ni(II) , Co(II)) وتم تشخيص المعقدات المحضرة بواسطة الاشعة تحت الحمراء ، طيف الكتلة ، وتم قياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية للمعقدات .

وقد حضر أحمد وجماعته [33] (2014) عدد من قواعد شيف المشتقة من الألديهيدات (Vanillin ، P- Dimethyl amino benzaldehyde) مع أمينات مجموعة أدوية السلفا وحضر منها معقدات فلزية للنحاس والنيكل كما شخصت قواعد شيف ومعقداتها المحضرة بواسطة الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية والاشعة السينية ، كما أوضحت الدراسة استقراريه المعقدات في محلول الإيثانول عن طريق حساب ثابت الاستقرار لها في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية وأظهرت المعقدات استقراريه عالية جداً ، كما أن معقدات النحاس أكثر استقراراً من معقدات النيكل ، وبينت قياسات التوصيلية الكهربائية ان المعقدات المحضرة الكتروليتات ضعيفة جداً .

وقام Omar H. Shehab وجماعته [34] (2014) بتحضير معقدات ليكنونات قواعد شيف المشتقة من الساليسيلدهايد مع ايونات بعض العناصر الانتقالية (Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)) وشخصت هذه المعقدات المحضرة بواسطة طيف IR و UV-Vis وقياس الموصلية المولارية وأيضاً دراسة التأثير البيولوجي للمعقدات المحضرة بنمو نوعين من البكتريا المرضية احدهما موجب بصبغة كرام (Staphylococcus aureus) والأخرى سالبة لصبغة كرام (Escherichia Coli) و وجد أن لها فعالية متفاوتة القوة في تثبيط نمو البكتريا المدروسة .

وقامت ونام وجماعتها [35] (2016) بتحضير عدد من قواعد شيف المشتقة من الألديهيدات (P- Vanillin ، Benzaldehyde Dimethyl amino ، 2-hydroxyl I benzaldehyde) مع أمينات مجموعة أودية السلفا وحضرت منها معقدات فلزية للكاديوم والمنغنيز وتم تشخيص قواعد شيف ومعقداتها المحضرة بواسطة الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية ، كما أوضحت الدراسة استقراره المعقدات في محلول الايثانول عن طريق حساب ثابت الاستقرار لها في مطيافية الأشعة فوق البنفسجية كما أظهرت المعقدات استقراره عالية جداً ، وأثبت ان قيم ثوابت الاستقرار لمعقدات المنغنيز هي اكبر من قيم ثوابت الاستقرار لمعقدات الكاديوم للقواعد نفسها ، كما أظهرت الدراسة ان قياسات التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة الكتروليتات ضعيفة جداً ، وأن الشكل الهندسي المقترح لمعقدات المنغنيز ومعقدات الكاديوم هو ثماني السطوح لكليهما .

كما قام Hossein Pasha Ebrahimi وجماعته [36] (2016) بتحضير قواعد شيف مشتقة من Sulfathiazole و Sulfamethoxazole مع β - Lactam ومعقداتها مع ايونات Cu(II) ، Zn(II) وشخصت بالطرق الطيفية اضافة الى التحاليل الحرارية . وبينت النتائج الطيفية ان الشكل المقترح لمعقد (Cu) هو المربع المستوي اما معقد (Zn) هو رباعي السطوح المشوه ، وبينت نتائج التحليل الحراري أن المعقدات المحضرة لها استقرارية عالية ، وأظهرت المعقدات فعالية بيولوجية عالية ضد البكتريا وخاصة معقد (Zn)

وقام Safaa A. Al-samarrai وجماعته [37] (2016) بتحضير قواعد شيف المشتقة من Benzocaine و Isoniazid (ومعقداتها مع ايونات Hg^{+2} و Cd^{+2} وشخصت هذه القواعد المحضرة ومعقداتها بواسطة الطرق الطيفية (IR , NMR , C.H.N) وبينت الدراسة ان نسبة الاتحاد بين فلز: ليكند هي 1:2 ، وتبين ان الشكل الهندسي المقترح لعقار Benzocaine مع فلزي Hg^{+2} و Cd^{+2} هو رباعي السطوح اما الشكل لعقار Isoniazid مع نفس الفلزين هو سداسي التناسق ، ولها فعالية بيولوجية عالية ضد البكتريا

وقام S. Ramachandran وجماعته [38] (2017) بتحضير قاعدة شيف المشتقة من تكاتف (2-hydroxyl benzaldehyde) مع عقار (Isoniazid)

6.1 – الهدف من البحث : Aim Of Research

إنَّ لأهمية المعقدات الفلزية والدوائية ، وسهولة تحضيرها ودخولها في المجالات الطبية والصيدلانية وأهميتها في الحياة اليومية للإنسان لذلك تضمنت الدراسة ما يأتي :

1- تحضير (9) قواعد شيف المشتقة من (عقاقير طبية من أدوية السلفا كأمينات أولية مع ثلاث من اللألددهايدات الأروماتية (الفانلين . البارا ثنائي امين بنزلديهيد ، أورثو هيدروكسي بنزلديهيد) واثبات الهيئة التركيبية لهذه القواعد من خلال أطياف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية ودرجات الإنصهار .

2- تحضير (18) معقداً فلزياً لهذه القواعد (كليكندات) مع ملحين وهما كلوريد الحديد ثلاثي ماء التبلور وكلوريد الكوبلت سداسي ماء التبلور بهيئة صلبة وإثبات الهيئات التركيبية باستعمال أطياف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية ودرجات الانصهار واستعمال طريقة المتغيرات المستمرة (طريقة جوب) لحساب نسبة التعقيد بين الفلز والليكاند و وجد إن نسبته الاتحاد هي (1 : 2) للمعقدات المحضرة جميعها.

3- دراسة زمن الاستقرار لهذه المعقدات ، لغرض دراسة ثابت الأستقرارية للمعقدات في محاليلها عند درجات حرارية مختلفة ، ومن ثمَّ حساب الدوال الترموديناميكية لهذه المعقدات إذ اوضحت الدراسة أن المعقدات المحضرة لها استقرارية عالية في المحلول ولمدة زمنية تتراوح بين (5 – 60min) تسمح بإجراء الدراسات اللاحقة لهذه المعقدات .

4 – تم حساب قيم ثوابت الإستقرار للمعقدات المتكونة من معادلات معروفة وثابتة إذ تبين أن قيم ثوابت الاستقرار تعتمد على درجات الحرارة ضمن المدى (288.15 , 293.15 , 298.15 , 303.15 , 308 K) فكلما ارتفعت درجات الحرارة انخفض ثابت الاستقرار نتيجة لزيادة درجة التفكك وايضا على نوع المعوض الموجود على قاعدة شيف.

5- دراسة التوصيلية الكهربائية لليكاندات ومعقداتها وكذلك دراسة الخواص المغناطيسية للمعقدات .

6- دراسة الفعالية البيولوجية لبعض الليكاندات والمعقدات الفلزية المحضرة قيد الدراسة اتجاه بعض أنواع منتخبة من البكتريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام .

الفصل الثاني
الجزء النظري

CHAPTER TWO
THEORETICAL PART

1.2- الكيمياء الفراغية لقواعد شيف Stereochemistry of Schiff Bases

إن امتلاك قواعد شيف للأصرة المزدوجة ($C=N$) تؤدي إلى إمكانية وجودها بهيئتين هندسيتين (Two Geometric Isomers) وهما هيئة الـ Anti و Syn كما يأتي :



$R'=R''$ aryl or alkyl .

فإن الهيئات في الشكل أعلاه تكون خاصة بالمركبات التي تحتوي على الأواصر المزدوجة على أن تكون R',R'' متشابهتين ، أما في حالة اختلاف المجاميع المعوضة على ذرة الأصرة المزدوجة ، فقد استعمل للإشارة إلى الأيزومرين Syn و Anti الرمزان Z و E على الترتيب وكما يأتي :



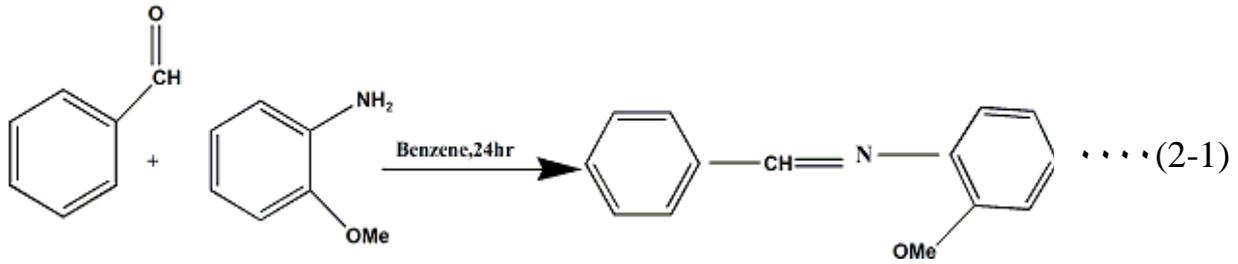
كما لا يمكن فصل هاتين الهيئتين لقواعد شيف بسبب الاختلاف الكبير في السالبية الكهربائية بين ذرتي الكربون والنتروجين فيعمل على تقليل خاصية الأصرة المزدوجة بين الذرتين بواسطة الأستقطاب ، كما أكدت إحدى الدراسات أن استعمال كواشف الإزاحة اللانثانية (L. S. R.) Lanthanicle Schiff Reagent (على مركبات Benzanils أظهرت إمكانية تحويل الأيزومر المستقر (Anti) إلى الأيزومر الأقل استقراره (Syn) [39] .

2.2 – تحضير قواعد شيف (Preparation of Schiff Bases)

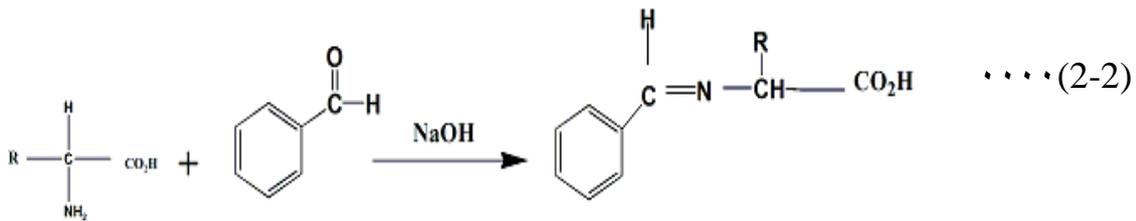
هناك طرائق متعددة لتحضير قواعد شيف بالاعتماد على تفاعلات معروفة وكما يأتي :-

1.2.2 – الطريقة القياسية : (Standard method)

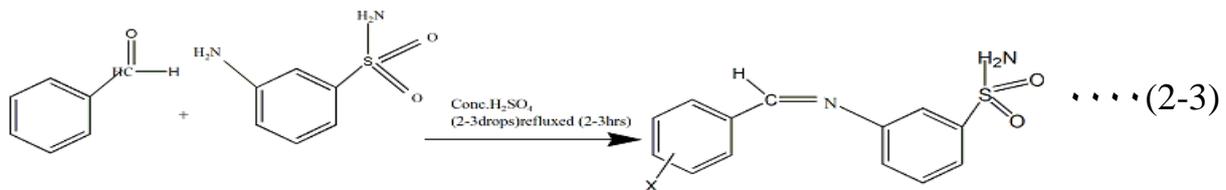
تحضر قواعد شيف عن طريق التقطير الإرجاعي (Reflux) [40] وذلك بتفاعل كميات مولية متكافئة من الالديهيد أو الكيتون والأمين الأروماتي الأولي في أقل كمية من مذيب مناسب (الإيثانول المطلق الساخن ، السايكلوهكسان أو البنزين الجاف) ولمدة من الزمن تعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة كما في المعادلة (1 - 2):



ويمكن استعمال الطريقة القياسية لتحضير قواعد شيف المشتقة من الأحماض الأمينية (amino acid) [41-44] وذلك بتفاعل كميات مولية متكافئة من الالديهيد أو الكيتون والحوامض الأمينية وبإضافة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) كعامل محفز كما في المعادلة (2-2) :

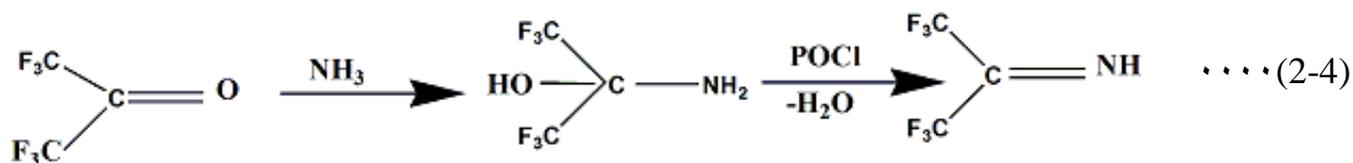


وأیضا استعملت طريقة التقطير الإرجاعي (التصعيد) لتحضير قواعد شيف من السلفوناميد [45,46] (sulfonamides) ومعوضات البنزالدیهيد بإضافة عامل مساعد حامضي مثل حامض الكبريتيك (H₂SO₄) كما في المعادلة (2 - 3) :

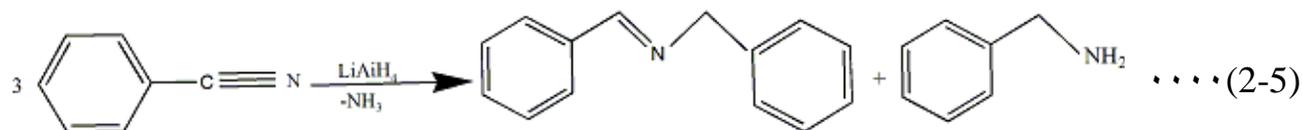


2.2.2 – نزع جزيئة ماء من المركب الوسطي الهيمي امينال (Water Abstraction from Hemiaminals)

تُحضّر قواعد شيف من سحب جزيئة ماء [47] من الهيمي أمنال وهو مركب وسطي ينتج من مهاجمة الأمونيا أو الأمين كما في المعادلة (2-4) :

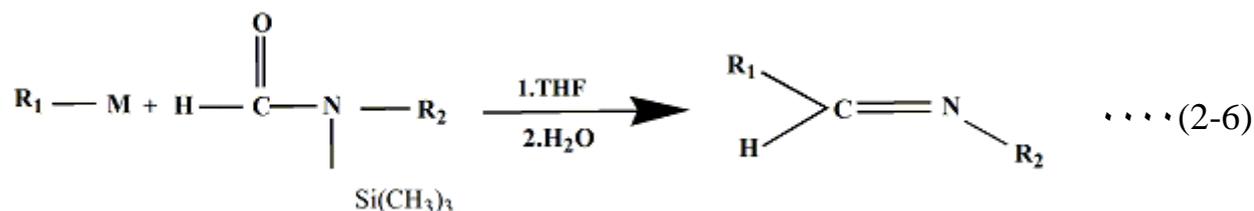


3.2.2 – الاختزال النيتريلات بهيدريد الليثيوم الألمنيوم [48] كما في المعادلة (2-5) .



4.2.2 - إضافة كاشف كرينارد (Addition of Grignard Reagent)

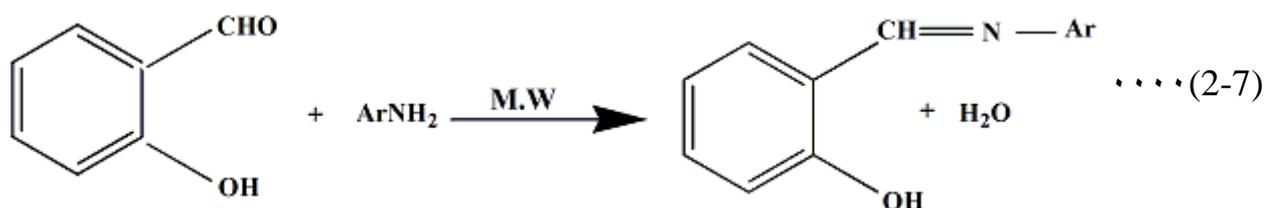
تم تحضير قواعد شيف من اضافة كاشف كرينيارد [49] كما في المعادلة (6 - 2) :



Using Microwave Technique

5.2.2 – استعمال تقنية المايكرويف

تم تحضير قواعد شيف حديثا باستعمال تقنية المايكرويف [50] وهي طريقة سهلة واقتصادية وتحتاج الى زمن قصير وذلك من التفاعل بين الساليسيلدهايد (salicylaldehyde) وسلسلة متنوعة من الأمينات الأروماتية (aryl amines) وتعطي ناتجا كميّاً عالياً من دون استعمال مذيب كما في المعادلة (2 - 7) :



Sulfa drugs

3.2 – أدوية السلفا :

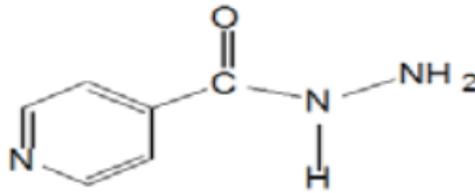
مركبات عضوية تخليقية مشتقة من السلفانيلاميد [51]، أول من حضرها جلمو في عام (1908)، وفي عام (1932) كشف غرهارت دوماك في أثناء اختباره للأصباغ – أن البرنتوزيل يبيد البكتيريا وفي عام (1934) بدأ استعمال البرونتوزيل للعلاج ، ثم أجريت تجارب أثبتت أن تأثير البرونتوزيل راجع إلى وجود السلفانيلاميد فيه وفي عام (1936) أيد لونج وبلس، ومارشال، وآخرون القيمة العلاجية للسلفانيلاميد، وتستعمل عقاقير السلفا في علاج مجموعة من الامراض المتسببة عن البكتيريا من المركبات المتعددة المستعملة في الطب غير السلفانيلاميد. وتستعمل ادوية السلفا للقضاء على لمكورات السببية التي تسبب الخراج ، التسمم الدموي ، المكورات الرئوية و كذلك علاج التهاب المجاري البولية الناشئة عن أنواع متعددة من البكتريا .

Isoniazid :

1. 3.2 – الايزونيازايد

الايزونيازايد [54,53,52] هو هيدرازين مشتق من حامض نيكوتينيك وهو مركب عضوي (C₆H₇N₃O)، وزنه الجزيئي

(137.1 g/mol) ودرجة انصهاره (170-174 C) عبارة عن بلورات بيضاء ومسحوق ابيض سريع الذوبان في الماء وله القابلية على الذوبان في الكحول والكلوروفورم والايثر وله عدة تسميات علمية منها (INH , INAH , isonicotinic acid hydrazide , 4-pyridinecarboxylic acid hydrazide و isonicotinylhydrazide,tubazid وهو عقار يسعمل كمضاد حيوي للبكتريا المسببة لمرض السل والصيغة التركيبية له:

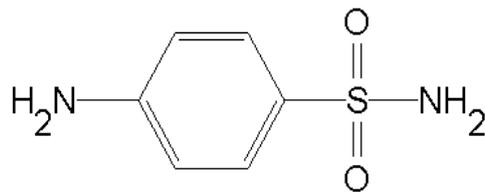


Isoniazid

Sulfanilamide :

2. 3.2 – السلفانيلاميد

السلفانيلاميد [55] مركب كبريت عضوي مشابه من الناحية الهيكلية لحمض (p-aminobenzoic (PABA)) مع خاصية مضادة للجراثيم، وهو يكون كيميائياً على شكل مركب عضوي يتألف من جزيء أنيلين مشتق في الموقع بارا بمجموعة سلفوناميد الصيغة الكيميائية له (C₆H₈N₂O₂S) و وزنه الجزيئي (172.20 g/mol) ودرجة انصهاره (165 C) وهو يستخدم على نطاق واسع كأدوية لمرض السل والملاريا والتشنجات وأن نواتج تكاثف ادوية السلفا مع الألديهيد أو الكيتون يكون لديها فعالية بيولوجية كما أن قواعد شيف المشتقة من السلفانيلاميد لديها القابلية على تكوين معقدات مع الأيونات وتزيد فعاليتها البيولوجية وأن الصيغة الكيميائية له :

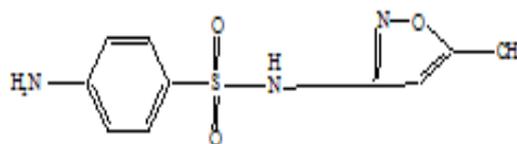


Sulfanilamide

Sulfamethoxazole :

3.3. 2 – السلفاميثاكرزول

مضاد حيوي [56] يتم استخدامه للعدوى البكتيرية مثل التهابات المسالك البولية والتهاب الشعب الهوائية والتهاب البروستات وهو فعال ضد البكتيريا سالبة وإيجابية الجرام وأن الصيغة الكيميائية له ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$) و وزنه الجزيئي (253.28 g/mol) ودرجة انصهاره (169 C) والصيغة الكيميائية له :



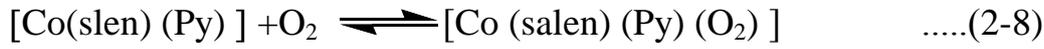
Sulfamethoxazole

The Importance of Schiff bases

4.2 – أهمية قواعد شيف

تعد معقدات قواعد شيف ذات أهمية كبيرة للفلزات الانتقالية نتيجة للتطبيقات الكثيرة في مختلف المجالات ابتداءً من المجال الطبي والصيدلاني مروراً بالتطبيقات الصناعية والتخليق العضوي والتحفيز والفعالية البيولوجية ، ففي المجال البيولوجي استخدمت كمنشطات ضد مختلف أنواع البكتيريا وكمثبطات لنمو الفطريات [57] ، وفي المجال الطبي والدوائي فقد اثبتت هذه المعقدات فعاليتها في هذا المجال إذ استخدمت كمضادات للالتهابات [58] ، ومضادات للتشنج ومخفضات لضغط الدم [59] وكذلك استخدمت بعض معقدات قواعد شيف الحاوية على الكوبلت بوصفها عوامل جديدة ضد مرض السرطان [60] .

إضافة لما ذكر فإن معقد الكوبلت [61] الحاوي على قاعدة شيف (Salen) المشتقة من السالسالديهايد و الاثلين ثنائي الأمين تتفاعل بسرعة في حالة اضافة قاعدة مثل البريديين بوجود الأوكسجين ويعد هذا التفاعل عكسيا ويكون مشابهاً الى كيمياء الهيموغلوبين (Hb) والمايكلوبين (Mb) كما موضح في المعادلة (2-8) الأتية :



لذا يستخدم هذا النوع من التفاعلات في دراسة الهيموغلوبين والمايكلوبين خارج جسم الكائن الحي . كما وجد أن المركب المعروف رودبسين (Rhodopsin) الذي يتألف من جزيئة متشابكة هي الديهايد فيتامين (A) يرتبط من خلال أصرة الأزوميثاين بجزيئة بروتين كبيرة الأوبسين (Opsin) [62] . أما قواعد شيف المشتقة من مركبات السلفوناميد (Sulfonamide) فقد اثبتت فعالية كبيرة ضد النشاط البكتيري كبتريا الكلبسيلاً الرئوية والمكورات العنقودية والجراثيم وبذلك عدت مضادات حيوية قياسية [63] ، ونظراً للفعالية الفسيولوجية والحيوية لقواعد شيف ومعقداتها التي تعزى الى تكوين معقدات مستقرة في الخلية فقد استعملت كمبيدات للحشرات والأدغال والقوارض ولتنظيم عمليات النمو [64] ، أما في المجال الصناعي فقد استخدمت هذه المركبات بوصفها مواد مانعة للتآكل ومحفزات [65] وفي تحضير البوليمرات [66] وفي صناعة أصباغ الحبر والطباعة [67] .

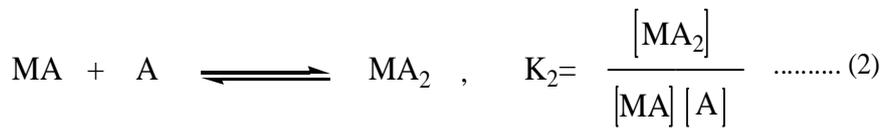
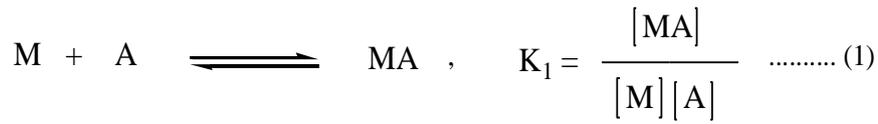
5.2 – أهمية ثوابت الأستقرارية للمعقد

The importance Stability Constants of Complex :

إن الأستقرار في المعقدات يعرف بأنه كمية الترابط التي تحدث في المحاليل التي يكون لها أكثر من صنف واحد في حالة توازن ويزداد الترابط بين هذه الاصناف كلما ازدادت ثوابت الأستقرارية للمعقد الناتج . وكما ازداد اهتمام الباحثين بدراسة ثوابت الأستقرارية للمعقدات واصبح هذا الموضوع يشغل في مجال البحث العلمي حيزاً كبيراً لما لهذه المعقدات من دور حيوي وفعال في العديد من المجالات العلمية ولا سيما في مجال العلوم الطبية والبيولوجية وخاصة في تكوين معقدات الفلزات وذلك باستعمال الأدوية كليكاندات وكمما تعد قيمة ثوابت الأستقرارية لمعقدات الفلزات مع الادوية مهمة في تحديد الجرعة الملائمة للدواء وكذلك دراسة طبيعة تأثيراتها عند تعاملها مع مركبات اخرى كما تعد من مكونات الدم فضلاً عن أنها تعد مقياساً لشدة الأصرة المسؤولة لارتباط الفلز مع الليكاند [68] .

إن معقدات الأدوية يمكن أن تمتلك أحيانا فعالية أو تأثيراً أكبر من المركب الأم (الدواء نفسه) [32]، لذا فإن دراسة توازن المعقدات الناتجة من تفاعل الأيون الفلزي مع الدواء مهما ومفيدا في تفسير ميكانيكية فعل الأدوية [68].

ومع التطور العلمي والتكنولوجي وتوفر الأجهزة المختبرية توسع هذا النوع من البحث العلمي ليشمل دراسات أكثر تفصيلا لهذا النوع من المعقدات مثل حركية الاستقرار الديناميكي الحراري وميكانيكية تفاعل هذا النوع من المعقدات ، إذ أن معرفة ثوابت الأستقرارية لنظام معين يورد معلومات مهمة عن تكوين اي نوع من المعقدات لذلك النظام وقوة المعقد تحدد الظروف الملائمة لتكوينه من خلال حساب تركيز التوازن أو قياس فعالية صنف معين إذ يساعد في تفسير صحيح لخصائص النظرية الحركية كما يستعمل في تعيين طاقة جيبس الحرة (ΔG) ، وهذه الأخيرة تشير لاتجاه سير التفاعل وعن طريقها يتم حساب قيم كل من (ΔH و ΔS) [69]. كما يمكن الحصول على قيم ثوابت الاستقرار للمعقد الناتج بواسطة التعامل مع النتائج التي يتم الحصول عليها كيميا وبالطريقة الموضحة في أدناه إذ يتم بداية التعبير عن خطوات الاتزان المتتابعة بين ايون الفلز (M) والليكاند وكما يأتي [70].



ويمكن التعبير عن التفاعل الكلي من حاصل ضرب المعادلة (2-1) و (2-2) وكالاتي :

$$\beta = K_1 K_2 = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

2.6- العوامل المؤثرة على استقراره المعقدات المعدنية

Factors Effecting on the Stability Of Metal Complexes :

1.6.2- المذيبات Solvents :

إن المذيبات تمتلك تأثيراً كبيراً على تكوين المعقدات المعدنية وتحدد قيمة التأثير عادة بقيمة ثابت العزل الكهربائي للمذيب ، ويجب تحديد المذيب المناسب الذي تذوب فيه المواد المتفاعلة فيما إذا كان المذيب مائياً أم عضوياً [69] .

2.6.2- درجة الحرارة Temperature :

إن لدرجة الحرارة تأثيراً على عملية تكوين المعقدات إذ يمكن أن تحدث عملية التداخل بين الفلز والليكاند في المعقدات عند درجات حرارية مختلفة معتمدة على نوع التفاعل فيما إذا كان ماصاً أم باعثاً للحرارة [69] ، ويمكن توضيح تأثير درجة الحرارة على ثابت الأستقرارية من خلال العلاقة الكمية التي تربط ثابت الأستقرارية ودرجة الحرارة المطلقة بثبوت الضغط ، وضعت هذه العلاقة لأول مرة من العالم فانت هوف (Vant Hoff) كما موضحة في المعادلة (2-4) .
كما يمكن حساب ثابت الأستقرار بالاعتماد على درجة حرارية واحدة بينما يتم حساب المحتوى الحراري (ΔH) من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة على قيمة (K) وذلك بتطبيق معادلة فانت هوف (Vant Hoff) برسم العلاقة الخطية بين ($\ln K$) ومقلوب درجة الحرارة ($1/T$) لنحصل على الميل المساوي الى ($-\Delta H/R$) الذي منه يمكن حساب قيمة التغيير في الاينثالبي [71] .

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{Constant} \dots\dots\dots(2 - 4)$$

إذ إن :

K . يمثل ثابت استقرار تكوين المعقد الفلزي .

ΔH . يمثل انثالبي تفاعل تكوين المعقد الفلزي .

R . يمثل ثابت الغازات العام ($8.314 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$) .

T . يمثل درجة الحرارة المطلقة .

كما اثبتت دراسات سابقة [72] أن زيادة ثابت الاستقرار مع انخفاض درجة الحرارة هو دليل على الأستقرارية العالية للمعقدات كما إن التغير في ثابت الاستقرار يؤدي الى التغير في قيمة الطاقة الحرة (ΔG) حيث ترتبط الطاقة الحرة مع ثابت الاستقرار كما موضح في المعادلة (2-5) .

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \dots \dots \dots (2 - 5)$$

حيث إن :

ΔG . يمثل طاقة جيبس الحرة .

أما الأنتروبي (ΔS) تتغير قيمتها مع زيادة درجة الحرارة وقيمتها مهمة في سير التفاعل ويمكن حسابها من المعادلة التالية (2-6) .

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H - \Delta G^\circ}{T} \dots \dots \dots (2 - 6)$$

Nature of Ligand :

3.6.2- طبيعة الليكاند

بعد الليكاند الجزء المسؤول عن منح الزوج الإلكتروني للفلز إذ إن لطبيعة الليكاند تأثيراً كبيراً على استقرارية المعقدات المتكونة وهناك عدة عوامل يتبين من خلالها تأثير الليكاند مثل الذرة المانحة للإلكترونات، و التأثير الكليتي وحجم الحلقة وغيرها من العوامل .

كما إن لطبيعة الذرات المانحة ونوع المعوضات الموجودة على تركيب الليكاند تأثيراً واضحاً في تحديد مقدار التداخل بين الفلز والليكاند .

وإن الذرات المانحة الأكثر شيوعاً هي (S,N,O) ومن خلالها يتم الاتحاد مع الأيونات الفلزية في عملية تكوين المعقدات إذ إن الذرات الصغيرة المانحة تميل الى تشكيل معقدات مع (الكاتيونات) الأكبر استقرارية وكذلك تؤثر المجاميع المعوضة على إستقرارية المعقدات المعدنية وذلك من خلال تأثيرها على قاعدية الذرة المانحة أو من تأثيرها على الحلقة الكليتيه إذ أنها تزيد حالة الرنين الموجودة في الحلقة الكليتيه [73] .

Steric Effect :

4.6.2- تأثير الإعاقة الفراغية

يتبين تأثير الإعاقة الفراغية عند وجود أكثر من ليكاند مشارك في عملية التناسق ، إذ إن لهذه الليكاندات في الفراغ حيزاً كبيراً يؤدي الى تغيير في التآصر والزوايا الموجودة الهيئة التركيبية للمعقد المتكون مما يؤدي الى تقليل في الأستقرارية [73] .

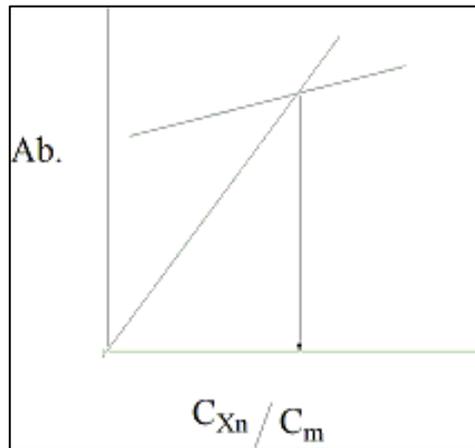
7.2- طرائق حساب نسب مكونات المعقد

Methods Used for the Determination Stoichiometry of Complex :

يعد تقدير نسب مكونات المعقد (Stoichiometric Ratio) ضرورياً لتعيين ثوابت الاستقرارية للمعقدات المتكونة، وأكثر الطرق الشائعة لهذا الغرض هي كما يلي [74] :

1.7.2. طريقة النسبة المولية Mole _Ratio Method :

في هذه الطريقة تحضر سلسلة من المحاليل ذات تركيز مولي ثابت بالنسبة للأيون الفلزي (C_m) وتراكيز متزايدة بالنسبة للليكاند (Ligand) ($C_{X1}, C_{X2}, C_{X3}, C_{X4}, \dots, C_{Xn}$) وبعدها يتم قياس الامتصاص (A) للمحاليل في الطول الموجي الذي عنده يحصل أعلى امتصاص للإشعاع من المعقد الناتج، ولا يحدث امتصاص لليكاند لوحده أو للأيون الفلزي لوحده، ويرسم النسبة المولية لليكاند الى تراكيز الفلز (C_{Xn}/C_m) ضد الامتصاص شرط أن يكون ثابت التكوين للمعقد محتمل الحصول، ويتم الحصول على خطين مستقيمين ساهما بميلين مختلفين تمثل النسبة المولية لتكوين المعقد هي نقطة التقاطع بينهما، كما موضح في شكل (1-2) العلاقة بين النسبة المولية للمعقد مع الامتصاص .



شكل (1-2) علاقة النسبة المولية للمعقد مع الامتصاص

2.7.2 . طريقة التغييرات المستمرة (طريقة جوب)

Method of Contineous Variation or Job' s Method :

في هذه الطريقة [75] حضرت محاليل متعددة لها الحجم النهائي نفسه وذلك بمزج حجوم مختلفة من الايون المركزي مع محلول الليكاند على أن تكون التراكيز المولية لمحلول الايون ومحلول الليكاند متساوية .

وتم قياس الامتصاص لكل من المحاليل المحضرة في الطول الموجي الملائم ويرسم الامتصاص المصحح مع الكسر الحجمي (Voulume Fraction) والمساوي الى الكسر المولي (Mole Fraction) في هذه الحالة للأيون المركزي او الليكاند أي $V_m / (V_m + V_L)$ حيث ان V_m يمثل حجم محلول الايون الموجب و V_L يمثل حجم محلول الليكاند .

كما هناك طرائق اخرى [75] لتعيين نسب مكونات المعقد وهي .

طريقة الجهد التأكسدي وطريقة الذوبانية وطريقة نسبة الانحدار وطريقة التسحيح بالدالة الحامضية وطريقة التبادل الايوني وطريقة التوزيع والطريقة الكهروكيميائية .

2 . 8- الخصائص المغناطيسية : Magnetic Properties :

استعملت القياسات المغناطيسية بكثرة [76]، إذ تمتلك جميع الأنظمة الذرية والجزيئية والجدور الحرة والأيونية التي تحتوي على إلكترون واحد أو أكثر بصورة غير مزدوجة عزمًا مغناطيسيًا دائمًا ينتج من العزوم

الزاوية البرمية والأوربتالية للإلكترونات غير المزدوجة ، وجميع المواد التي تمتلك عزومًا مغناطيسية دائمية تظهر خاصية البارامغناطيسية الاعتيادية .

وعند وضع المادة البارامغناطيسية تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي فإن المغناط الدائمة الذرية أو الجزيئية المنفردة تترتب باتجاه المجال المغناطيسي الخارجي نفسه وهكذا تتجذب إليه لينتج حساسية مغناطيسية لا تعتمد على قدرة المجال المغناطيسي الخارجي المستعمل ، كما تعتمد البارامغناطيسية الاعتيادية للأيون المعقد على ثلاث عوامل على الأقل وهي كالتالي :

1- عدد الإلكترونات غير المزدوجة .

2- حالة الاستقرار الطيفية .

3- قوة تماثل المجال الالكتروستاتيكي الناتج من الليكنادات الموجودة في الكرة التناسقية .

و وجد إن الجانب الأكثر اهمية في هذا المجال هو الذي يتعلق بالتأثيرات الناتجة عن الاغلفة الخارجية الممتلئة جزئيا بالإلكترونات .

إنّ القياسات المغناطيسية تعطي معلومات عن المركب من ناحية الترتيب الالكتروني والحالة التأكسدية لذرات الفلزات الانتقالية ، لذا فإن تعيين عدد الالكترونات المنفردة لأيون الفلز يدل على ان حالة البرم للمعقد المدروس عال او واطئ . وتحدث الخواص المغناطيسية للمعقدات نتيجة للحركة الاوربتالية والبرمية ويعرف العزم المغناطيسي النظري لأيونات فلزات السلسلة الانتقالية الاولى بالعلاقة التالية .

$$\mu = \sqrt{4S(S + 1) + L(L + 1)} \text{ B.M.} \quad \dots\dots\dots(2-7)$$

اذ أنّ :

μ . يمثل العزم المغناطيسي .

S . يمثل عدد كم البرم الكلي .

L . يمثل عدد كم الزخم الزاوي الاوربتالي الكلي .

أن قيمة العزم المغناطيسي تكون مقتصرة على الحركة البرمية عندما لا تكون هناك مساهمة اوربتالية فقط . (L= 0)

لذا العلاقة السابقة تختصر الى صيغة برم فقط (Spin – only formula) .

$$\mu_{s.o} = \sqrt{4S(S + 1)} \quad \text{B.M.} \quad \dots\dots\dots(2-8)$$

$$S = n/2$$

إذ أن :

n . يمثل عدد الالكترونات المنفردة للذرة المركزية .

$$\mu_{s.o} = \sqrt{n(n + 2)} \quad \text{B.M} \quad \dots\dots\dots(2-9)$$

إن قيمة العزم المغناطيسي الفعال تم حسابه من العلاقة التالية .

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_A \cdot T} \quad \text{B.M} \quad \dots\dots\dots(2-10)$$

إذ أن :

T . تمثل درجة الحرارة المطلقة) .

χ_A . تمثل الحساسية الذرية المصححة من وجود المكونات الدايمغناطيسية .

إن عزم البرم يتفق فقط مع العزوم الناتجة بالطرق العلمية التجريبية لأيونات عديدة من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى في كل من مجالي الليكندات القوية والضعيفة ، وكما يجب ملاحظة أن القيم العلمية لبعض الايونات تمثل المعدل الملاحظ لعدة معقدات لأيون الفلز المعين ويشمل بعض المعقدات التي تمتلك كيمياء فراغية مختلفة وهذا صحيح بالنسبة لأيون الحديد الثلاثي الموجب وأيونات الكوبلت والنحاس والنيكل والمنغنيز في حالة الأكسدة الموجبة [77].

9.2 - الفعالية البيولوجية (Biological Activity) :

أظهرت الدراسات [78,79] أن أغلب الأحياء المجهرية (Micro Organism) تسبب أنواعاً مختلفة من الأمراض كما وجد أنها تتأثر بشكل فعال بالمركبات العضوية واللاعضوية وقد توجهت أغلب الدراسات الحديثة في الآونة الأخيرة إلى دراسة الفعالية التنشيطية للمركبات على هذه الأحياء المجهرية ولاكتشاف العوامل الكيميائية والعلاجية دوراً فعالاً للتخلص من هذه الأمراض والسيطرة عليها .

فقد استعمل في هذه الدراسة نوعان من البكتريا المسببتان أمراضاً متعددة للإنسان بعضها موجبة لصبغة كرام (Gram Positive) وهي (S. epidermids) والأخرى سالبة لصبغة كرام (Gram Negative) وهي (E. Coli).

1.9.2- البكتريا : (Bacteria)

هي عبارة عن كائنات مجهرية دقيقة أحادية الخلية تمتلك نواة مغلقة الغشاء أو عضيات مغلقة ، مثل البلاستيدات الخضراء (الميتوكوندريا)، ولها القدرة على العيش في مختلف البيئات . وتوجد عادة في التربة والماء وايضاً على الكائنات الحية المتمثلة بالإنسان والحيوانات والنباتات ، تعد من مسببات العدوى المرضية عند الإنسان [80]. إن جميع أنواع البكتريا تكون لديها جدران خلايا غير متطابقة لذا فإن تكوين جدار الخلية هو أحد أهم العوامل في التحليل والتمييز بين أنواع البكتريا، إذ يوجد نوعان من البكتريا وهما البكتريا الموجبة لصبغة كرام (Gram Positive) وتتألف من طبقة سميكة من (Peptidoglycan) وتكون متصلة بواسطة جسور الأحماض الأمينية . ووجد أن جدار الخلية الإيجابية لصبغة كرام تتألف بشكل 90% من (Peptidoglycan) أما جدار الخلية السالبة لصبغة (Gram Negative) فتكون من 10-20% فقط من (Peptidoglycan) لذا فهي أرق بكثير ، وبالإضافة إلى ذلك فإن جدار الخلية يحتوي على الغشاء الخارجي الإضافي الذي يتألف من الدهون الفوسفاتية ، والدهون المتعددة السكريات [81].

10.2- الفعالية البيولوجية للمعقدات: Biological Activity the Complexes

يوجد العديد من الليكاندات الحيوية نوع (Bioligands) في الخلايا الحية مثل القواعد الحاوية للنتروجين مثل (البريدين، البيرين، البيرميدين والبايرون) والأمينات مثل (الهستامين) والكربوهيدرات مثل (البنروز، الكلووز) وبعض الفيتامينات مثل (فيتامين A) .

وأيضاً يوجد العديد من الفلزات الانتقالية وغير الانتقالية التي تتجاوز العشرين عنصراً في جسم الكائن الحي وتسمى (Biometals) مثل (الخاصين، النحاس، الكوبلت، النيكل، الفناديوم والخ) وهي مهمة في العمليات الحيوية [82] (Biological Process) وأن لهذه الفلزات فعالية بيولوجية تعتمد على المعقدات التي تتكون بينها وبين (Biologands) مثل الهيموغلوبين فهو معقد فلزي يتكون بين بروتين الهيم وأيون الحديد (II) وهو مهم في عملية التنفس .

إذ تبين أن ميكانيكية عمل الأدوية عند حقنها في الجسم مثل (الأنسولين ، مضادات الأورام (Anticancer) ، ومضادات البكتريا (Antibacterial) ستكون فعاليتها أكبر عند ارتباطها مع الفلزات الطبيعية داخل الجسم، إذ فسر ذلك أن بناء غشاء الخلايا الحية هو خليط من البروتينات والليبيدات ويسمى (Lipoprotein) وأن اختراق الدواء لهذا الغشاء للوصول إلى الخلية المصابة يتطلب تركيبة من الدواء بمواصفات خاصة لكي يستطيع اختراق الغشاء والوصول إلى الهدف المصاب فعندما يكون الدواء معقداً فلزياً يؤدي إلى زيادة احتمالية الاختراق ، وإن مقياس الفعالية والجودة للدواء من نوع معين تعتمد على قابلية اختراق غشاء الخلية ويسمى (Lipophilicity) وعلى قابلية الارتباط بالهدف المصاب من خلال قوة الأصرة الهيدروجينية بينهما والتأثيرات الإلكترونية .

وإن القابلية على اختراق الغشاء تم تفسيرها وفق نظرية (Tweedy's Chelation Theory) [83] وتبين أن الذوبانية تعتمد على مبدأ أن المواد تذوب في مذيبات مشابهة لبعضها (Like Dissolve Like) فعندما يكون هناك غشاء غير قطبي (دهني) فإنه يحتاج إلى مركب غير قطبي أيضاً لكي ينفذ منه وعندما يكون الليكاند قطبياً والأيون الفلزي أيضاً قطبياً سواء بشحنته السالبة أو مزدوجاته الإلكترونية غير المساهمة فإن حدوث (Chelation) بينهما يقلل من القطبية للحد الذي يسمح للمعقد باختراق الغشاء الدهني للخلية المصابة [84,85] ، وعلى الرغم من أن بعض الليكاندات لها فعالية بيولوجية إلا أن وجودها ضمن المعقد الفلزي يؤدي إلى تقليل قطبيتها إلى الحد الذي تكون فعاليتها أكبر بكثير من الليكاندات الحرة وقد أكد الباحث Osunlaja A [86,87] وآخرون ، فعالية المعقدات (Co(II), Ni(II) and Cu(II)) مع ليكاندات مختلطة مثل (DMG) و ليكاندات أخرى .

فقد قام الباحث Jadhav S [88] . ومجموعته بدراسة الفعالية البيولوجية لمعقدات المنغنيز الثنائي مع مزيج من ليكاندات (Salicylaldoxime & Benzoin ,DMG) وقد أجريت هذه الفعالية على أنواع من البكتريا (*Escherichia coli and B. subtilis*) وقد أظهرت فعالية عالية لهذا المعقد .

وأما الباحث Srivastava [89] . فقد تطرق إلى أن جميع معقدات النيكل أكثر فعالية من ليكاندات الحرة نوع Schiff base بسبب الكليتيّة chelation .

بينما بين Ikotun [90] أن جميع المعقدات المذكورة أكثر فعالية من الليكاندات الحرة بسبب أن (Chelation) يؤدي إلى تقليل الأيون الفلزي كما أن غشاء الخلية يسمح بمرور المواد الذائبة في الدهون ومن ثم سيسمح بمرور المعقدات إلى داخل الخلية، ومثال مهم على هذا النوع هو (Cisplatin) وهو يعد دواءً مهماً في علاج الأورام السرطانية وهو يتكون من أيون البلاتين (II) كأيون مركزي ونوعين من الليكاندات وهي (Amine diammine dichloroplatinum(II) , Cis_ Chlorine) [91] .

الفصل الثالث
الجزء العملي

Chapter THREE
Experimental Part

3 – الجزء العملي

Experimental Part :

تضمن الجزء العملي خمسة أقسام ، القسم الاول تحضير (9) قواعد شيف ، والقسم الثاني تحضير (18) معقد فلزي لهذه القواعد مع ايوني الكوبلت و الحديد، أما الثالث فقد تضمن طريقة عملية لإيجاد ثوابت الاستقرار للمعقدات المتكونة بالقسم الثاني ودراسة ثبوتية هذه المعقدات وتأثير تغيير درجة الحرارة عليها لغرض استخراج المتغيرات الترموديناميكية لها ، وأما القسم الرابع فيتعلق بدراسة التوصيل الكهربائي والصفة المغناطيسية لهذه المعقدات ، والقسم الأخير هو دراسة الفعالية البيولوجية لبعض المعقدات المحضرة ضد نوعان من البكتريا

1.3- الأجهزة المستعملة

Equipment's Used :

جدول (3-1) يوضح الاجهزة المستعملة في القياسات الطيفية والفيزيائية والبيولوجية لليكنادات المحضرة ومعقداتها .

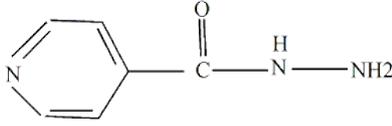
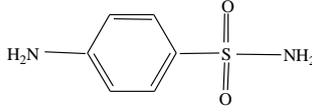
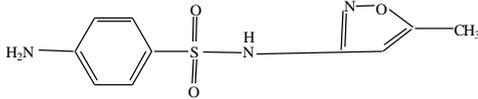
الجامعة /الكلية	النوع	الجهاز
جامعة ديالى /كلية العلوم	(UV-Visible, V650/JAPAN) (200-800nm)	1-مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية
جامعة ديالى /كلية العلوم	(Perkin Elmer Speactrum-65/Germany)	2-مطياف الاشعة تحت الحمراء
جامعة ديالى /كلية العلوم	(Melting Point, STUART/ UK)	3- قياس درجة الانصهار
جامعة ديالى /كلية العلوم	Conductivity Meter, (INOLAB/Germany)	4- قياس التوصيلية الكهربائية
جامعة النهرين /كلية العلوم	Magnetic Susceptibility) Balance Model-M.S.B AUTO)	5-قياس الحساسية المغناطيسية
جامعة ديالى /كلية العلوم	(Oven, Binder)	6-فرن تجفيف
جامعة ديالى /كلية العلوم	ACSI20-4/KERN) (Balance,	7-ميزان حساس ذو اربع مراتب عشرية
جامعة ديالى /كلية العلوم	(Hot Plate With Magnetic Stirrer, MS-H280-PRO/ISOLAB)	8-مسخن مع محرك مغناطيس
جامعة ديالى /كلية العلوم	(Autoclave, Amauobt)	9- جهاز تعقيم
جامعة ديالى /كلية العلوم	INCUBATOR) (Incubator,	10- حاضنة

Chemicals Material :

2.3 – المواد الكيميائية

استُعملت المواد الكيميائية والأمينات (الأدوية) في هذا البحث وحسب درجة نقاوتها كما مبين في الجداول (3-2) ، (3-3) :

جدول (3-2): صيغ وصفات الأمينات (الأدوية) المجهزة من قبل الشركة العامة لصناعة الأدوية والمستلزمات الطبية سامراء المستعملة في تحضير الليكنادات :

ت	اسم المادة	الصيغة والاسم العلمي	النقاوة %	درجة الانصهار °C	الوزن الجزيئي g. mol ⁻¹
1	isoniazid	 <p>Isonicotinohydrazid</p>	99.9	171_174	137.139
2	Sulphanilamide	 <p>4- amino benzene sulfonamide</p>	99.6	163_165	172.20
3	Sulfamethoxazole		99.5	100.69	253.279

جدول (3-3) : صيغ المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير الليكاندات والمعقدات .

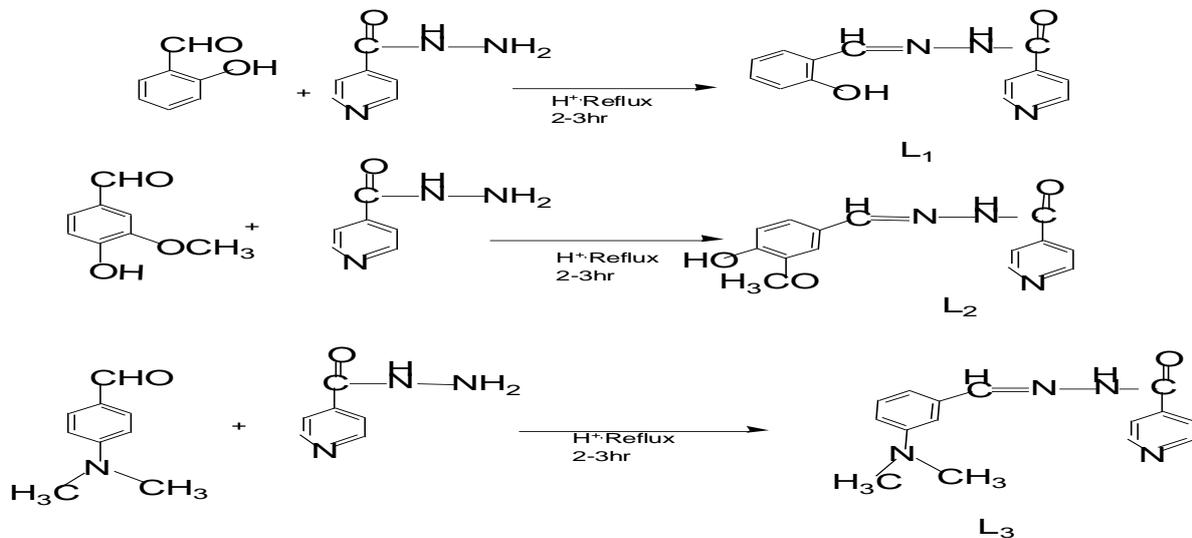
ت	اسم المادة	الصيغة	النقاوة	الوزن الجزيئي g.mol ⁻¹	الشركة المجهزة
1	Cobalt chloride hexa hydrate	CoCl ₂ .6H ₂ O	97%	237.93	INDIA
2	Iron chlorade Tri hydrate	FeCl ₂ .3H ₂ O	99%	126.8	INDIA
3	2-hydroxy benzaldehyde	C ₇ H ₆ O ₂	99.5		Redial Germany
4	Vanillin 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde	CH ₃ O.C ₆ H ₃ (OH).CH O	99%	152.15	INDIA
5	P-Dimethylaminobenzaldehyde	(CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ .CHO	98%	49.19	INDIA
6	Acetic acid glacial	CH ₃ COOH	99.5%	60.05	INDIA
7	Absolute ethanol	C ₂ H ₅ OH	99.9%	46	Fluka
8	n-Hexane	C ₆ H ₈ O ₃	99%	86	Fluka
9	Dimethyl sulfoxide (DMSO)	(CH ₃) ₂ SO	99%	78.13	CDH

Preparation Methods :

3.3- طرائق التحضير

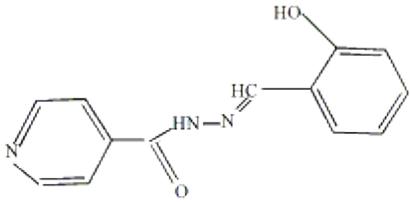
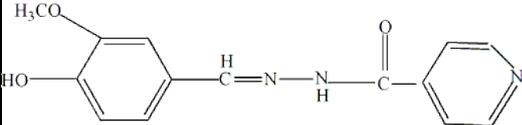
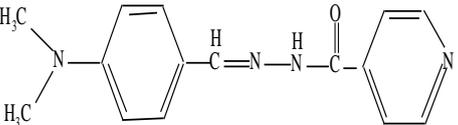
1.3.3- تحضير الليكاندات المشتقة من : (Isoniazid)

حضر الليكاند المشتق من 2-hydroxy benzaldehyde مع Isoniazid [38] بنسبة مولية (1:1) وذلك بإذابة (1.37غم ، 0.01 مول) من Isoniazid في 20 ml من الإيثانول المطلق ومزج مع (1.22 غم ، 0.01 مول) من 2-hydroxy benzaldehyde المذاب في 15ml من الإيثانول المطلق والمضاف له (2-3) قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد. سخن المزيج بعملية التصعيد الارجاعي لمدة (2-3) ساعات، ثم يرد المحلول حتى ظهور الراسب وتم ترشيحه وتجفيفه وتمت إعادة بلورته باستعمال مذيب الهكسان الاعتيادي الساخن . وجفف الراسب وتم تشخيصه باستخدام تقنية UV-Vis و IR وقيست له درجة الانصهار ، وبالطريقة نفسها تم تحضير الليكاندات (L₂ , L₃) المشتقة من Isoniazid [33] مع (Vanillin and P-Dimethylaminobenzaldehyde)، الجدول (3-4) يوضح الأسماء والرموز والصفات الفيزيائية لقواعد شيف الثلاث المحضرة من Isoniazid وصيغها التركيبية.



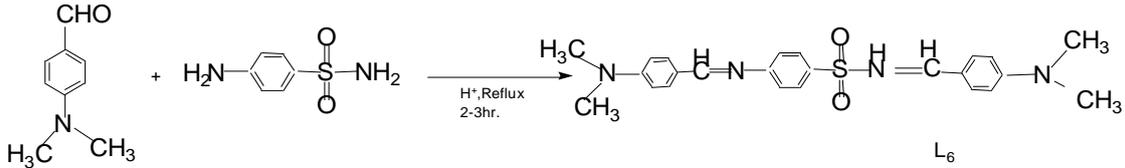
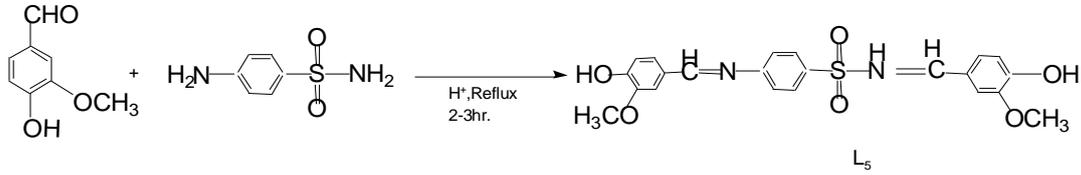
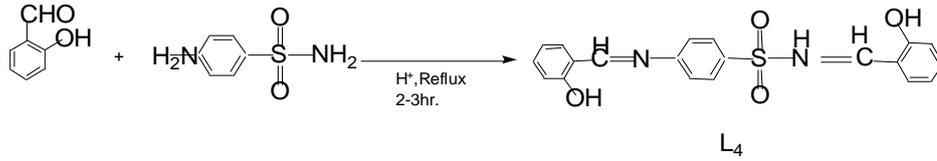
مخطط (1-3) الطريقة العامة لتحضير الليكاندات (L₁,L₂,L₃).

جدول (3-4) : أسماء ورموز وبعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف المحضرة من Isoniazid وصيغها التركيبية .

الرمز	الصيغة التركيبية	درجة الانصهار °C	الوزن الجزيئي g.mol ⁻¹	اللون	$\lambda_{(nm)}$ $\epsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1})$
L ₁	 <p>(E)-N-(2-hydroxybenzylidene)isonicotinohydrazide</p>	257	241.24	أبيض	293 $\epsilon(1.739)$
L ₂	 <p>N'-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)isonicotinohydrazide</p>	234-235	271	اصفر فاتح	333.6 $\epsilon(1.068)$
L ₃	 <p>N-(4-(dimethylamino)benzylidene)isonicotinohydrazide</p>	210- 211	268.13	اصفر	363.4 $\epsilon(1.871)$

2.3.3- تحضير الليكنات المشتقة من : (Sulfanilamide)

تم تحضير الليكنات المشتقة من 2-hydroxy benzaldehyde مع Sulfanilamide بنسبة مولية (2:1) وذلك بإذابة (1.72 غم ، 0.01 مول) من Sulfanilamide في 20ml من الايثانول المطلق ومزج مع (2.44غم ، 0.02 مول) من 2- hydroxy benzaldehyde في 15 ml من الايثانول المطلق والمضاف له (2-3) قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد ، سخن المزيج بعملية التصعيد الإرجاعي لمدة (2-3) ساعات ، ثم برد المحلول حتى ظهور الراسب وتم ترشيحه وتجفيفه وتمت إعادة بلورته باستعمال مذيب الهكسان الاعتيادي الساخن . وجفف الراسب وتم تشخيصه باستخدام تقنية UV-Vis و IR وقيست له درجة الانصهار ، وبالطريقة نفسها تم تحضير الليكنات (L₅,L₆) المشتقة من Sulfanilamide [35] مع (P-Dimethylaminobenzaldehyde , Vanillin) ، الجدول (3 - 5) يوضح الأسماء والرموز والصفات الفيزيائية لقواعد شيف الثلاث المحضرة من Sulfanilamide وصيغها التركيبية .



مخطط (2-3) الطريقة العامة لتحضير الليكاندات (L_4, L_5, L_6).

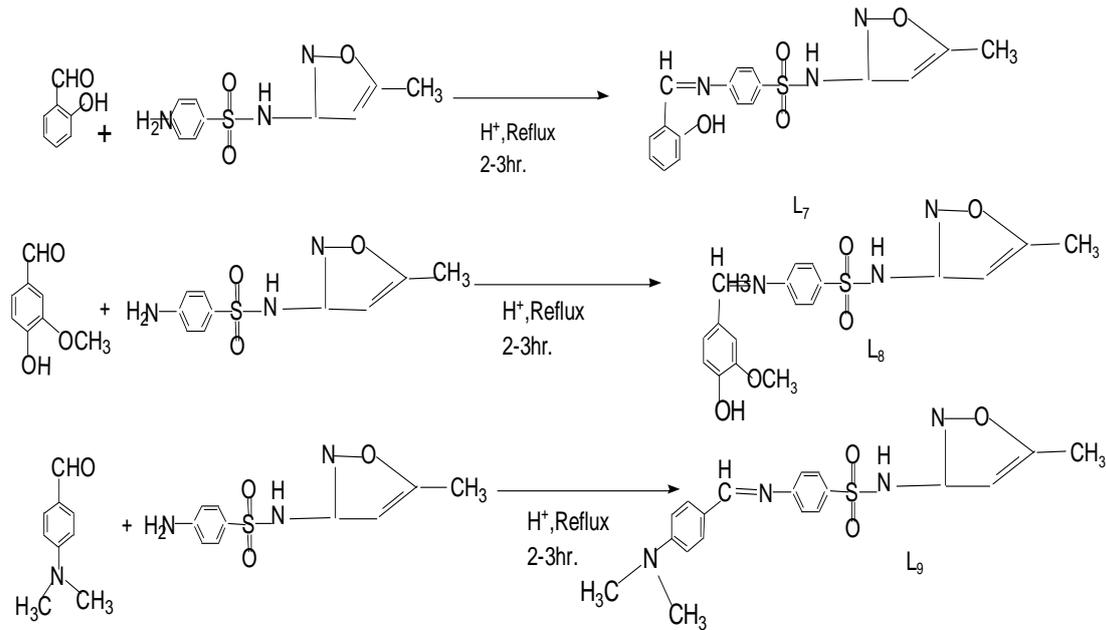
جدول (3-5): أسماء ورموز وبعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف المحضرة من Sulfanilamide وصيغها التركيبية .

الرمز	الصيغة التركيبية	درجة الانصهار °C	اللون	الوزن الجزيئي $g \cdot mol^{-1}$	$\lambda_{(nm)}$ $\epsilon(L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$
L_4	 N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylidene amino) benzenesulfonamide	220-222	اصفر	290	291.2, 363.6 $\epsilon(1.698) \cdot (0.244)$
L_5	 N-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)-4-((4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino)benzenesulfonamide	201-221	برتقالي	412	294.2, 343.2 $\epsilon(1.775) (1.005)$
L_6	 N-(4(dimethylamino)benzylidene)4((4(dimethylamino)benzylidene)amino)benzenesulfonamid	224-228	بني محمر	412.08	291.2, 363.6 $\epsilon(1.698) \cdot (1.103)$

3.3.3- تحضير الليكاندات المشتقة من : (Sulfamethoxazole)

تم تحضير الليكاند المشتق من 2-hydroxy benzaldehyde مع Sulfamethoxazole بنسبة مولية (1:1) وذلك بإذابة (2.53 غم ، 0.01 مول) من Sulfamethoxazole في 20ml من الايثانول المطلق ومزج مع (1.22 غم ، 0.01 مول) من 2- hydroxy benzaldehyde في 15 ml من الايثانول المطلق والمضاف له (2-3) قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد ، سخن المزيج بعملية التصعيد

الإرجاعي لمدة (2-3) ساعات، ثم برد المحلول حتى ظهور الراسب وتم ترشيحه وتجفيفه وتمت إعادة بلورته باستعمال مذيب الهكسان الاعتيادي الساخن . وجفف الراسب وتم تشخيصه باستخدام تقنية UV-Vis و IR وقيست له درجة الانصهار ، و بالطريقة نفسها تم تحضير الليكنات (L₇ , L₉) المشتقة من [35] Sulfamethoxazole مع (P-Dimethylaminobenzaldehyde , Vanillin)، الجدول (3-6) يوضح أسماء ورموز والصفات الفيزيائية لقواعد شيف الثلاث المحضرة من Sulfamethoxazole وصيغها التركيبية .



مخطط (3-3) الطريقة العامة لتحضير الليكنات (L₇, L₈, L₉).

جدول (3-6) أسماء ورموز وبعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف المحضرة من Sulfamethoxazole وصيغها التركيبية .

الرمز	الصيغة التركيبية	درجة الانصهار °C	الوزن الجزيئي g.mol ⁻¹	اللون	$\lambda_{(nm)}$ $\epsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1})$
L ₇	 4-(2-hydroxybenzylidene)amino-N-(5-methylisoxazol-3-yl)benzenesulfonamide	241	357	برتقالي	294,342 $\epsilon(1.776)(0.970)$
L ₈	 4-(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene)amino-N-(5-methylisoxazol-3-yl)benzenesulfonamide	181-184	388.2	برتقالي فاتح	293,368.4 $\epsilon(1.775)(0.620)$
L ₉	 (E)-4-(4-(dimethylamino)benzylidene)amino-N-(5-methylisoxazol-3-yl)benzenesulfonamide	170-175	384	اصفر غامق	293.6-368.4 $\epsilon(1.775)(0.620)$

Preparation of standard solutions :

4.3- تحضير المحاليل القياسية

1.4.3- تحضير المحلول القياسي لأيون الكوبلت (II) بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ حضر المحلول بإذابة (0.237 gm) من كلوريد الكوبلت سداسي ماء التبلور في كمية قليلة من الكحول الأيثلي في قنينة حجمية سعة (100 ml) ثم اكمل من المذيب نفسه الى العلامة ، ومن هذا المحلول تم تحضير باقي المحاليل القياسية المطلوبة .

2.4.3 – تحضير المحلول القياسي لأيون الحديد (II) بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$ حضر المحلول بإذابة (0.126 gm) من كلوريد الحديد ثلاثي ماء التبلور في كمية قليلة من الكحول الأيثلي في قنينة حجمية سعة (100 ml) ثم اكمل من المذيب نفسه الى العلامة ، ومن هذا المحلول تم تحضير باقي المحاليل القياسية المطلوبة .

3.4.3- تحضير المحاليل القياسية لقواعد شيف بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3})$

حضر المحلول القياسي لليكاند المشتق من 2-hydroxy Benz aldehyde مع Isoniazid بإذابة (0.241gm) في كمية قليلة من الكحول الأيثلي في قنينة حجمية سعة (100ml) ثم أكمل الحجم إلى العلامة من المذيب نفسه وحفظ في مكان مظلم ، ومنه حُضرت باقي المحاليل القياسية المطلوبة ، وبالطريقة نفسها تم تحضير المحاليل القياسية لباقي الليكاندات .

5.3- تحضير المعقدات على هيئة محاليل

Preparation complexes in the form of solutions

يتم إيجاد نسبة الايون الفلزي المركزي الى الليكاند للمعقد المتكون في المحلول من خلال طريقة التغييرات المستمرة (طريقة جوب) كما مبين في ادناه:-

إذ اخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (5ml) ووضع في كل منها حجوم تراوحت بين (– 0.5 4.5ml) من الليكاند بتركيز $(1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3})$ ثم أضيفت إليها حجوم تراوحت بين (0.5 – 4.5) من محلول الأيون الفلزي وبنفس تركيز الليكاند إلى أن يصبح حجم المحلول الكلي (5ml) ، وسجلت الامتصاصية لجميع المحاليل مقابل الكحول الأيثلي كمحلول مرجع عند أعظم قيمة للطول الموجي للمعقد (λ_{max}) ، أعيدت التجربة أعلاه لجميع الليكاندات مع الايونين المستخدمين .

6.3 – حجم الليكاند

Volume of Ligand :

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (5 ml) ووضع في كلٍّ منها (1 ml) من الأيون الفلزي بتركيز $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ثم أضيفت إليها حجوم مختلفة تراوحت بين (0.5 – 4 ml) من الليكاند وبنفس التركيز وأكمل الحجم الى (5 ml) بإضافة مذيب الإيثانول المطلق .
وقيست الامتصاصية لجميع المحاليل مقابل محلول الإيثانول المطلق كمحلول مرجع عند أعظم قيمة للطول الموجي للمعقد (λ_{max}) . وتم تحديد الحجم الأمثل لليكاند الذي يقابل أعلى قيمة للامتصاصية . وأعيدت التجربة أعلاه مع جميع محاليل الليكاندات ولكلا الفلزين .

7.3 – استقراريه المعقدات مع الزمن: (Stability of Complexes with Time)

أخذت مجموعة من القناني الحجمية سعة (5 ml) ووضع في كلٍّ منها (1 ml) من الأيون الفلزي بتركيز $1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ ثم أضيف إليها الحجم الأمثل لكلِّ معقد من الليكاند وأكمل الحجم إلى (5 ml) بمذيب الكحول الأثيلي ، وقيست الامتصاصية لجميع المحاليل عند أعظم قيمة للطول الموجي (λ_{max}) للمعقد مقابل محلول الإيثانول المطلق كمحلول مرجع وعند فترات زمنية تراوحت من (5 min _ 60 min) ، ثم أعيدت التجربة أعلاه مع جميع الليكاندات ولكلا الأيونين المستخدمين [33] .

8.3 – حساب ثوابت الأستقرارية للمعقدات في درجات حرارية مختلفة

Calculating of The Stability Constants the complexes at Different (temperatures):

تم حساب ثابت الإستقرارية بدرجات حرارية مختلفة إذ وضع الحجم المطلوب من الليكاند بتركيز $5 \times 10^{-4} \text{ mol . dm}^{-3}$ في قنينة حجمية سعة (5 ml) وقنينة أخرى تحتوي على ملح الفلز (الكوبلت) بالتركيز نفسه ، وأيضا وضع الحجم المطلوب من الليكاند بتركيز $5 \times 10^{-4} \text{ mol. Dm}^{-3}$ في قنينة حجمية سعة (5 ml) وقنينة أخرى تحتوي على ملح الفلز (الحديد) بالتركيز المستعمل نفسه . تترك المحاليل في حمام مائي لمدة (30 min) حتى تصل إلى الدرجة الحرارية المطلوبة (يتم التأكد من درجة الحرارة باستخدام محرار زئبقي) وعند وصول المحلولين إلى الدرجة الحرارية نفسها يتم الخلط بنسبة (1- 2) (فلز – ليكاند) [92] ، ويكمل الحجم الى (5ml) باستخدام الكحول الأثيلي (الذي يكون بالدرجة الحرارية نفسها ايضا) ثم تقاس الامتصاصية عند زمن استقرار المعقد عند أعظم قيمة للطول الموجي (λ_{max}) للمعقد مقابل الكحول الأثيلي كمحلول مرجع .

9.3 – تحضير المعقدات الصلبة : Preparation of Solid Complexes :

1.9.3 – تحضير معقد الكوبلت مع الليكاندات (L_{1,2,3,4,5,6,7,8,9})

حُضِرَ المعقد بنسبة مولية (2:1) (فلز : ليكند) وذلك من إضافة (0.241 gm) من (L₁) المذاب في (15 ml) من الكحول الأثيلي المطلق الى (0.237 gm) من كلوريد الكوبلت المائي (CoCl₂.6H₂O) المذاب في المذيب نفسه ، وسخن المزيج بعملية التصعيد الإرجاعي (Reflux) في حمام مائي لمدة ساعة وترك المزيج جانباً ليبرد ، إذ لوحظ ظهور الراسب الذي رشح وجفف وأعيدت بلورته بالهكسان الاعتيادي الساخن للحصول على المعقد بشكله النقي ، ثم جفف وقيست له درجة الانصهار وأخذ طيف (UV-Vis ,IR) وبالطريقة نفسها تم تحضير باقي معقدات الكوبلت من الليكاندات المحضرة [33] ، ويوضح الجدول (3-7) الرموز وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة مع أيون الكوبلت .
جدول (3-7): الخصائص الفيزيائية ورموز المعقدات ال (9) المحضرة مع أيون الكوبلت .

المعقد	λ_{max} (nm)	درجة الانصهار °C	اللون
Co – L ₁	295	234-236	بني محمر
Co – L ₂	337.2	251-253	اصفر
Co – L ₃	364.8	245-246	جوزي
Co – L ₄	341	83 – 90	اصفر غامق
Co – L ₅	292.8	167 - 170	اصفر
Co – L ₆	303	213 - 215	اصفر
Co – L ₇	327.6	183 - 185	برتقالي
Co – L ₈	341.8	120- 123	بني نحاسي
Co – L ₉	291.6	160 - 162	اصفر غامق

3 . 9 . 2 – تحضير معقد الحديد مع الليكاند (L_{1,2,3,4,5,6,7,8,9})

حُضِرَ المعقد بنسبة مولية (2:1) (فلز : ليكند) وذلك من إضافة (0.241 gm) من (L₁) المذاب في (15 ml) من الكحول الأثيلي المطلق الى (0.126 gm) من كلوريد الحديد المائي (FeCl₂ .3H₂O) المذاب في المذيب نفسه ، وسخن المزيج بعملية التصعيد الإرجاعي (Reflux) في حمام مائي لمدة ساعة وترك المزيج جانباً ليبرد إذ لوحظ ظهور الراسب الذي رشح وجفف وأعيدت بلورته بالهكسان الاعتيادي الساخن للحصول على المعقد بشكله النقي ، ثم جفف وقيست له درجة الانصهار وأخذ طيف (UV-Vis و IR) وبالطريقة نفسها تم تحضير باقي معقدات الحديد من الليكاندات المحضرة [33] ، ويوضح الجدول (3-8) الرموز وبعض الخصائص الفيزيائية للمعقدات المحضرة مع أيون الحديد .

جدول (3 – 8) : الخصائص الفيزيائية ورموز المعقدات ال (9) المحضرة من أيون الحديد .

المعقد	λ_{max} (nm)	درجة الانصهار °C	اللون
Fe – L ₁	307	221 - 223	اسود
Fe – L ₂	333.6	230 – 232	اصفر غامق
Fe – L ₃	360.8	174 – 175	جوزي
Fe – L ₄	341	190 - 192	برتقالي
Fe – L ₅	280	160 - 163	جوزي
Fe – L ₆	312	150 - 153	بني محمر
Fe – L ₇	273	133 - 135	جوزي
Fe – L ₈	270	170 - 172	جوزي
Fe – L ₉	309.2	100 - 103	جوزي

10.3 – أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكندات المحضرة ومعقداتها (Infrared Spectral For Ligands and Its Complexes):

تم تسجيل أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكندات المحضرة ومعقداتها الصلبة باستخدام جهاز الأشعة تحت الحمراء (IR) بواسطة قرص ملح بروميد البوتاسيوم عالي النقاوة كحامل نموذجي وتم قياس الأطيف في المنطقة المحصورة بين (4000 – 400 cm^{-1}) .

11.3 – الأطيف الإلكتروني Electronic Spectra :

حضرت المحاليل من الليكندات ومعقداتها المحضرة بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{mol.dm}^{-3}$) بإذابة أوزان معينة منها في مذيب الإيثانول وتم قياس طيف الأشعة فوق البنفسجية لها مقابل الإيثانول كمحلول مرجع وباستعمال خلايا من الكوارتز بمسار طولي مقداره (1cm) .

12.3 – قياس التوصيلية الكهربائية Conductivity Measurement:

حضرت سلسلة من محاليل المعقدات لغرض قياس التوصيلية لمزيج من محاليل كل من الليكندات ومحاليل الأيونات الفلزية وباستخدام الإيثانول كمذيب وقيست التوصيلية لليكندات ومحاليل الأيونات الفلزية بعد إجراء عملية تصحيح لتوصيلية المذيب كل على حدة قبل قياس توصيلية المعقدات المحضر ، إذ حضرت كل من الليكندات والأيونات الفلزية بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{mol.dm}^{-3}$) .

13.3 - القياسات المغناطيسية Magnetic Measurements:

سجلت القياسات المغناطيسية للمعقدات في الحالة الصلبة عند درجة حرارة (298 K) وباستخدام طريقة فراداي (Faraday Method) وتم حساب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستعمال ثوابت باسكال الخاصة بالذرات المكونة للمعقدات المحضرة .

14.3 - فحص الفعالية البيولوجية (Biological Activity Assay):

أجريت دراسة الفعالية البيولوجية لبعض لليكندات المحضرة ومعقداتها الفلزية الصلبة قيد الدراسة ، إذ تضمنت الدراسة استخدام نوعين من البكتريا المعزولة والمشخصة مختبريا باستخدام الاختبارات الكيموحياتية والمجهرية وهذه البكتريا المعزولة هي من المسببات المرضية لكثير من الامراض وقد تضمنت نوعين من البكتريا الاولى موجبة لصبغة كرام (+) (Staphylococcus aureus) والآخرى سالبة لصبغة كرام(-) (Escherichia Coli) المسببات لكثير من الامراض الشائعة .

Preparation of Culture Media :

1.14.3- تحضير الوسط الزراعي

حضر الوسط الزراعي (Agar) بإذابة (38gm) من الوسط الزراعي في (1000 ml) من الماء المقطر المسخن ومزجت جيدا ليذيب الوسط الزراعي بصورة تامة ، بعد ذلك تم وضع الوسط الزراعي في جهاز Autoclave بدرجة حرارة (121 °C) لمدة (15) دقيقة ، ثم صب الوسط في أطباق زجاجية معقمة (Petri Dish) بسبك (15 -20 ml) للطبق وتم تركها لحين إتمام التصلب وبعدها وضعت في الحاضنة لمدة (24 ساعة) وبدرجة حرارة (37°C) .

Preparation of Solutions :

2.14.3- تحضير المحاليل

حضرت المحاليل ل(5) ليكندات ومعقداتها الفلزية قيد الدراسة بإذابة (0.02gm) لكل من الليكندات ومعقداتها في (1ml) من DMSO وبعدها تم إجراء إختبار الفعالية البيولوجية لها .

Processing Method :

3.14.3- طريقة المعالجة

تم نشر البكتريا في الأطباق باستخدام (Loopful) ، وتم عمل ثلاث حفر بقطر (6 ملم) في الأطباق المحضرة بواسطة الثاقب الفليني (Cork-Borer) المعقم بالكحول مع ترك مسافة مناسبة بين الحفر لتلافي التداخل فيما بينها ، أضيفت المحاليل المحضرة الى الحفر بمقدار (0.1ml) باستخدام المايكروبايبيت ووضعت في الحاضنة لمدة (24 ساعة) في درجة حرارة (37°C) ، وبعدها قيس مقدار التنشيط لليكندات ومعقداتها باستخدام المسطرة الملمترية.

الفصل الرابع
النتائج والمناقشة

*CHAPTER FOUR
RESULTS & DISCUS*

4- النتائج و المناقشة

(Results and Discussion):

(Preface) :

1.4- تمهيد

ركزت هذه الدراسة على تحضير القواعد الدوائية ومعقداتها الفلزية الناتجة من تفاعل حوامض لويس (CoCl_2) و (FeCl_2) مع بعض قواعد شيف ، لأهميتها ولأسيما في المجال الطبي ، إذ تم تحضير هذه القواعد من تفاعل بعض مركبات أدوية السلفا التي تحتوي على مجموعة الامين الاولي (NH_2) مع الديهايبيدات (Vanillin ، 2-hydroxy benzaldehyde ، P-Dimethyl amino benzaldehyde) وكما مبين في المخططات (2 - 3) و (3 - 3) .

تضمنت دراسة نسب مكونات المعقدات وثوابت الأستقرارية باستخدام المطيافية لها ودراسة الفعالية البيولوجية لبعض قواعد شيف والمعقدات الناتجة منها .

وقد لوحظ إن اضافة حوامض لويس الى قواعد شيف يؤدي إلى ظهور حزمة جديدة ذات طول موجي أعلى في طيف (UV-Vis) بالنسبة الى موقع امتصاص الحزمة لليكاند وهذا دلالة على تكوين المعقد [93] .

2.4- الأطياف الألكترونية لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية

(Electronic Spectrum For Ligands and Its Matels Complexes):

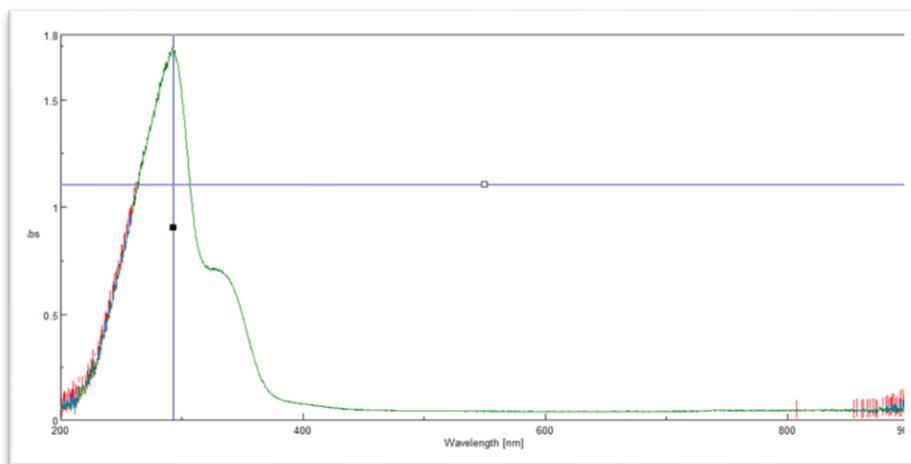
تعد دراسة الأطياف الألكترونية خطوة أولية من أهم الدراسات الطيفية لدراستنا كمرحلة اولى ودراسة حزم الإمتصاص لقواعد شيف المحضرة (الادوية) ومحاليل الأيونات وحساب ثوابت الأستقرارية عند أعظم طول موجي (λ_{max}) لكل معقد وعليه فقد قيست الاطياف الألكترونية لكافة المركبات المحضرة ، وتم تشخيص نوع الانتقال و الاستدلال على تكوين المعقدات وذلك من خلال تغير قيمة (λ_{max}) وتغير الألوان من بعد مزج الأيون مع الليكاندات المحضرة إذ أعطى المعقد الناتج طولاً موجياً جديداً يختلف عن الطول الموجي للقاعدة ومحلول الايون الفلزي .

دُرست الأطياف الألكترونية بواسطة الأشعة فوق البنفسجية بوجود الكحول الأثيلي كمذيب ومرجع لقواعد شيف ($L_1 - L_9$) ومعقداتها بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ، إذ لوحظ ظهور حزم امتصاص للطيف عند مدى من الطول الموجي (263.2 – 295 nm) تمثل حزم انتقال ($\pi - \pi^*$) وتعود لحلقة ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$) الواهبة للشحنة لمجموعة الازوميثين المستقبلية ، وكذلك ظهور حزمة عند مدى من الطول الموجي (303 – 365 nm) تمثل حزم انتقال ($n - \pi^*$) وتعود لحلقة ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) الممتدة على طول الجزيئة وهذه النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع ما ورد في الادبيات [94] .

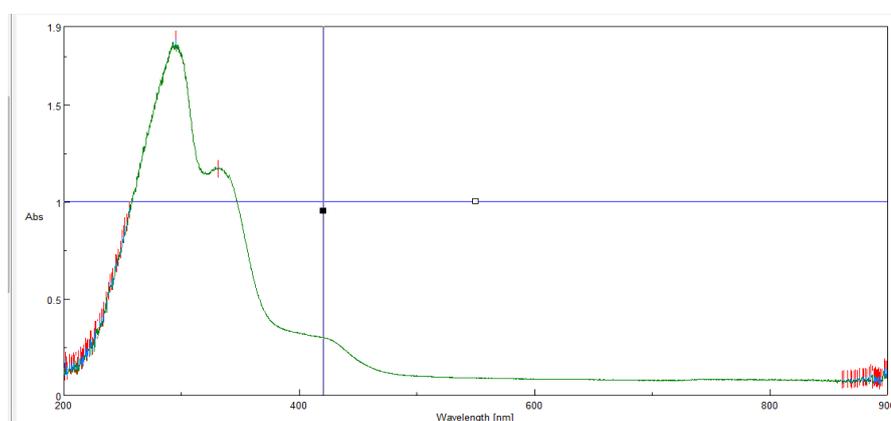
لوحظ أن الأطوال الموجية لقواعد شيف يختلف موقعها وذلك لإختلاف المجاميع المعوضة ، إذ أن المجاميع الحاملة للإلكترونات مثل النتروجين في مجموعة الامينو والاكسجين في مجموعة الهيدروكسيل والميثوكسي تؤدي إلى طول موجي أطول (ازاحة حمراء) وذلك لأنها تسبب في استطالة النظام بالتعاقب (حصول ظاهرة الرنين)[75] وهذا ما لوحظ في قواعد شيف (L_5 , L_6 , L_8 , L_9) المشتقة من مركبات (السلفانيلاميد والسلفاميثوكزازول) ، أما القواعد (L_4 , L_7) المشتقة من نفس المركبات السابقة فأن تأثير القرب لمجموعة الهيدروكسيل في موقع أورثو أدى إلى التقليل من شدة الانتقال مما أدى إلى ظهورها بأطوال موجية أقل من باقي القواعد [95] ، أما الأطوال الموجية لقواعد شيف المشتقة من مركب الايزونيازايد (L_1 , L_2 , L_3) فقد لاحظت إنزياحاً أعلى في الأطوال الموجية (ازاحة حمراء)، وذلك بسبب احتواء هذا المركب على مجموعة امايد الساحبة للإلكترون فيؤدي الى ضعف قوة الاصرة ($C = N$) .

أما الأطياف الألكترونية للمعقدات فقد أظهرت حزماً جديدة تختلف عن أطياف الليكاندات والفلزات مما يؤكد تناسق الفلز مع الليكاند وتكوين المعقد وهذه الحزم تعود الى نقل الشحنة بين الفلز و الليكاند .
ففي معقدات الكوبلت ظهرت حزم للإمتصاص تقع ضمن المدى (291.6 - 364.8 nm) وتمثل هذه الامتصاصات نقل الشحنة وفي حالات قد تعزى إلى حزم الليكاند ، إذ أن انتقالات الليكاند قد تزاوج إلى أطوال موجية أوطأ أو أعلى من أطياف المعقدات [96] إذ لوحظ إزاحة الطول الموجي للمعقدات إلى الأقصر (ازاحة زرقاء) .

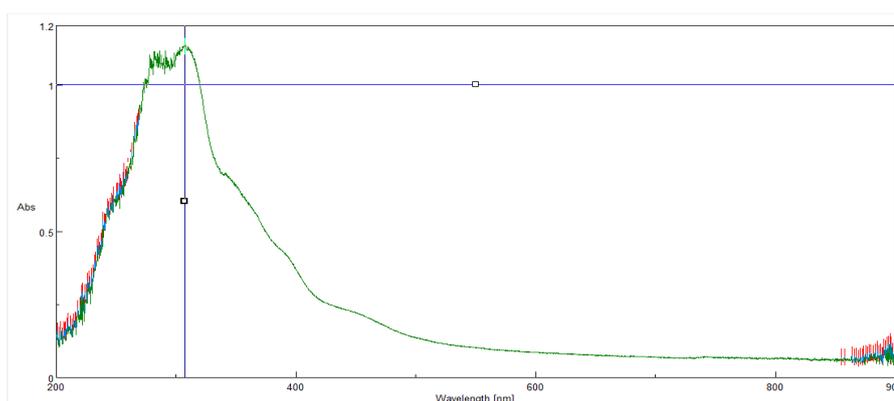
أما الاطياف الالكترونية لمعقدات الحديد اظهرت حزم امتصاص ضمن المدى (307 - 360.8 nm) وهذه تعود الى نقل الشحنة بين الفلز و الليكاند [97]، إذ لوحظ إزاحة الأطوال الموجية للمعقدات إلى الأقصر (ازاحة زرقاء) ، توضح الاشكال (1 - 4) - (3 - 4) الأطياف الالكترونية لليكاند (L_1) والمعقد ($L_1 - Co$) والمعقد ($L_1 - Fe$) على التوالي .



شكل (1 - 4) طيف UV لليكاند (L_1) في مذيب الإيثانول بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).



شكل (2 - 4) طيف UV لمعقد ($L_1 - \text{CO}$) مذاب بالإيثانول بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot (\text{dm}^{-3})$).



شكل (3 - 4) طيف UV لمعقد ($L_1 - \text{Fe}$) مذاب بالإيثانول بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

نلاحظ من الأشكال (1 - 4) - (3 - 4) الآتي:

- 1- عدم حدوث تداخل بين قيم (λ_{max}) لكل من محاليل قواعد شيف والمعدّات المحضرة منها .
 - 2 - ظهور حزم جديدة للمعدّات المحضرة تختلف في أطوالها الموجية عن تلك التي ظهرت للقواعد والفلزات كل على حدة .
 - 3 - يظهر للمعدّات ألوان جديدة تختلف عن ألوان الليكاند والمحلول الفلزي وهذا يدل على تكوين المعدّات بين الليكاندات والايونات الفلزية وهذا دليل على حدوث التفاعل وإكمال الدراسة.
- 3.4 - تعيين نسب مكونات المعقد

(Estimation of Stoichiometry of Complexes):

إن إحدى طرائق التحليل التي تستعمل لإعطاء معلومات عن نسب مكونات المعقد بشكل صحيح هي الطريقة الطيفية الفولومترية [97]، وهناك عدة طرائق أخرى ذكرت بالفقرة (7.2) وقد اعتمدت الطريقة الفولومترية في هذه الدراسة لكون عملية تعيين نسب مكونات المعقد محددة بالحالة السائلة وذلك لأغراض الحسابات المعتمدة على تكوين النسبة بين الفلز والليكاند من ناحية الاستقرار الزمني والحركي والثرموديناميكي وغيرها وهذه الطريقة تكون على هيئة ثلاث طرائق وهي طريقة النسبة المولية وطريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) وطريقة نسبة الميل وان الطريقة الأولى هي الأكثر استعمالاً بالإضافة إلى الطريقة الثانية (طريقة التغيرات المستمرة) ويمكن تطبيقها على الأنظمة المختلفة، ولذا تم استخدام طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) في تعيين نسب المعدّات وتقدير ثوابت استقرارها [98].

ففي هذه الطريقة تم تحضير محاليل متعددة لها نفس الحجم النهائي وذلك بمزج حجوم مختلفة من الايون الفلزي المركزي مع محلول الليكاند على أن يكون تركيز محلول الايون ومحلول الليكاند متساوية ($1 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$).

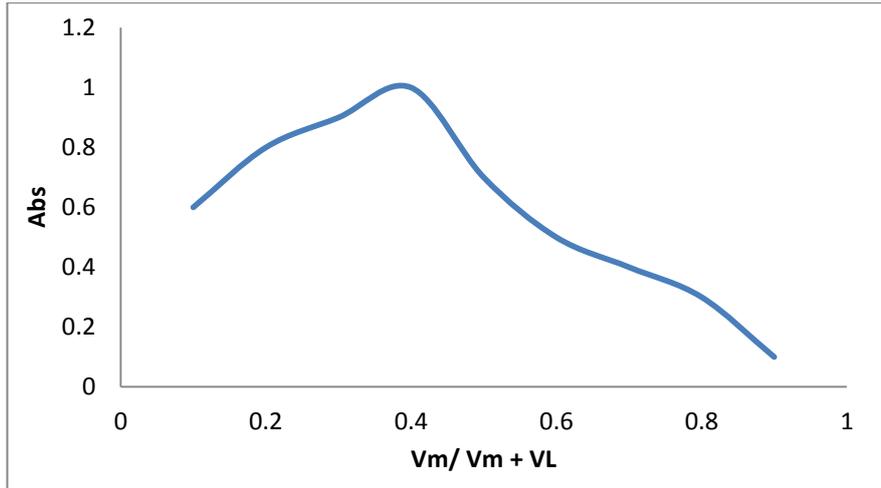
وبعدها قيست الامتصاصية لكل من المحاليل المحضرة في الطول الموجي (λ_{max}) الملائم ويتم رسم الامتصاص المصحح مع الكسر المولي (Mole Fraction) المساوي للكسر المولي (Mole Fraction) في هذه الحالة للأيون المركزي او الليكاند اي ($V_m/(V_m + V_L)$) حيث أن V_m : يمثل حجم محلول الايون الفلزي المركزي .
 V_L : يمثل حجم محلول الليكاند .

ولمعرفة نسبة الاتحاد بين (فلز : ليكاند) لمعدّات الكوبلت والحديد مع الليكاندات المحضرة وباعتماد على قيم الامتصاص عند أعظم طول موجي (λ_{max}) الخاص بكل معقد إذ بينت النتائج أن معدّات الكوبلت مع جميع الليكاندات المحضرة كانت بنسبة (1 : 2) وكذلك معدّات الحديد كانت بنسبة (1 : 2) كما يوضح الجدول (1 - 4) قيم الامتصاص والكسر الحجمي للمعدّات ($Co - L_1$ ، $Co - L_3$ ، $Co - L_5$ ، $Co - L_7$) ، $Co - L_2$ ، $Co - L_4$ ، $Co - L_6$ ، $Co - L_8$) وذلك لمعرفة نسبة التعقيد بين الفلز والليكاند بحسب

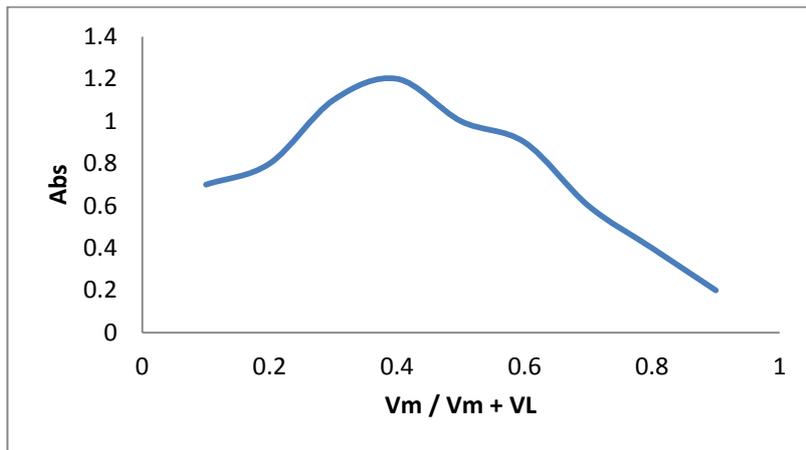
طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) ، كما توضح الاشكال من (4 - 4) الى (4 - 9) طريقة جوب لبعض المعقدات .

جدول (1 - 4) قيم الامتصاص والكسر الحجمي لبعض المعقدات لمعرفة نسبة التعقيد بين الفلز والليكاند حسب طريقة جوب .

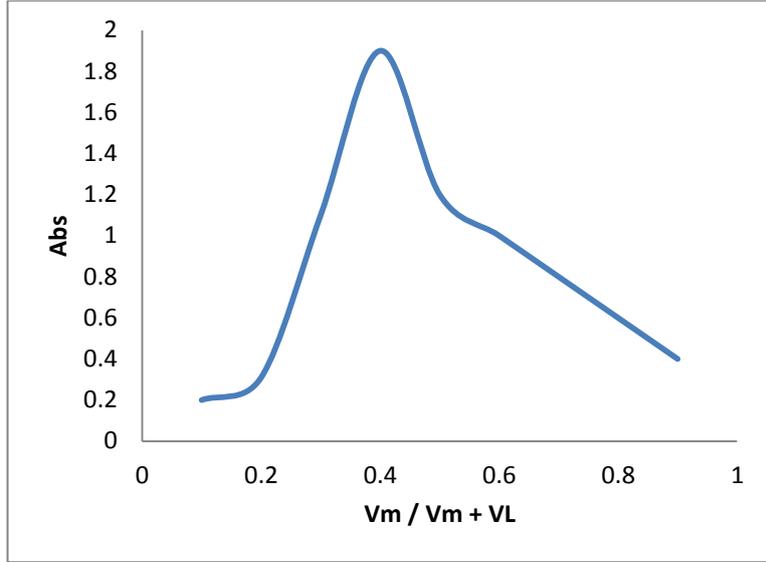
Co - L ₁		Co - L ₃		Co - L ₅		Co - L ₇	
Abs.	V _m /(V _m + V _L)	Abs.	V _m /(V _m + V _L)	Abs.	V _m /(V _m + V _L)	Abs.	V _m /(V _m + V _L)
0.6	0.1	0.7	0.1	0.2	0.1	1	0.1
0.8	0.2	0.8	0.2	0.3	0.2	1.2	0.2
0.9	0.3	1.1	0.3	1.1	0.3	1.4	0.3
1	0.4	1.2	0.4	1.9	0.4	1.9	0.4
0.7	0.5	1	0.5	1.2	0.5	1.7	0.5
0.5	0.6	0.9	0.6	1	0.6	1.6	0.6
0.4	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	1.3	0.7
0.3	0.8	0.4	0.8	0.6	0.8	1	0.8
0.1	0.9	0.2	0.9	0.4	0.9	0.7	0.9
Fe - L ₂		Fe - L ₄		Fe - L ₆		Fe - L ₈	
Abs.	V _m /(V _m + V _L)	Abs.	V _m /(V _m + V _L)	Abs.	V _m /(V _m + V _L)	Abs.	V _m /(V _m + V _L)
1.1	0.1	0.6	0.1	1	0.1	2	0.1
1.4	0.2	0.8	0.2	1.3	0.2	2.3	0.2
1.8	0.3	1	0.3	1.7	0.3	2.5	0.3
1.6	0.4	0.9	0.4	2.5	0.4	2.7	0.4
1.2	0.5	0.7	0.5	2.4	0.5	3	0.5
1.1	0.6	0.4	0.6	2.2	0.6	1.8	0.6
0.8	0.7	0.2	0.7	1.8	0.7	1.5	0.7
0.5	0.8	0.2	0.8	1.4	0.8	1	0.8
0.3	0.9	0.1	0.9	0.7	0.9	0.1	0.9



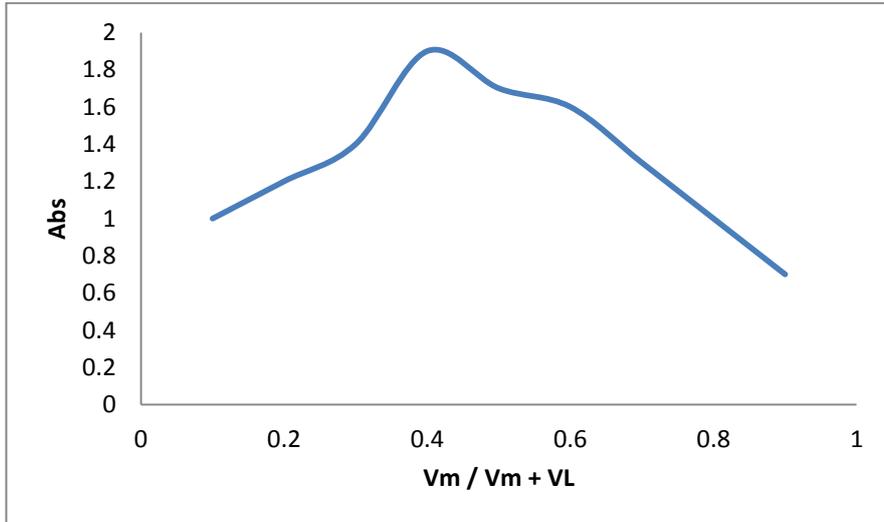
شكل (4 - 4) طريقة جوب للمعقد (Co - L₁).



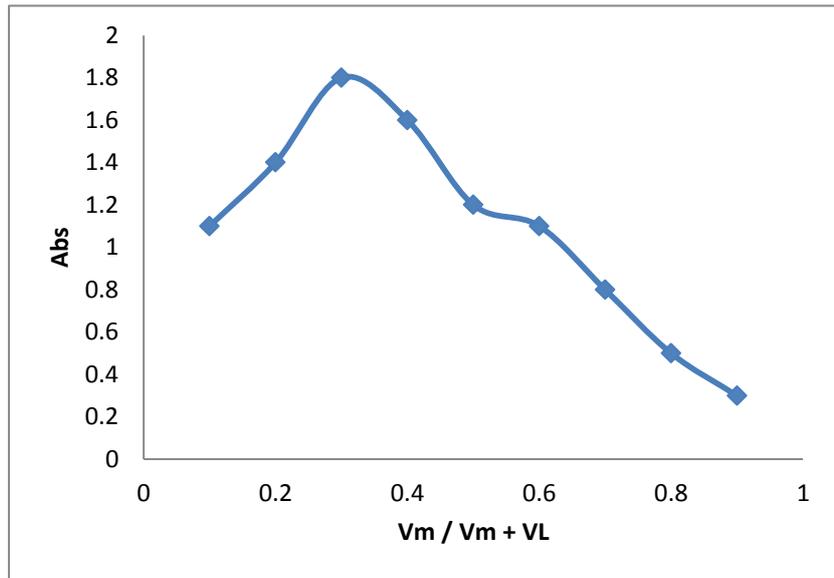
شكل (4 - 5) طريقة جوب للمعقد (Co - L₃).



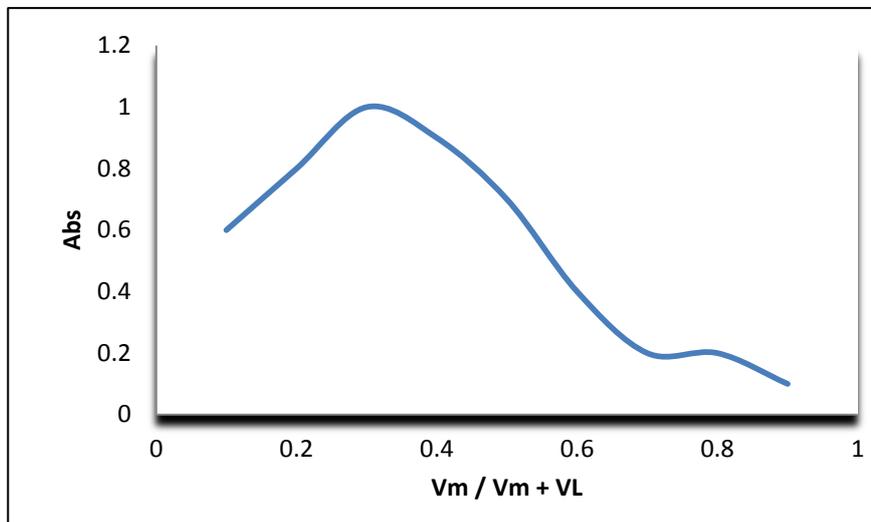
شكل (4 - 6) طريقة جوب للمعقد (Co - L₅).



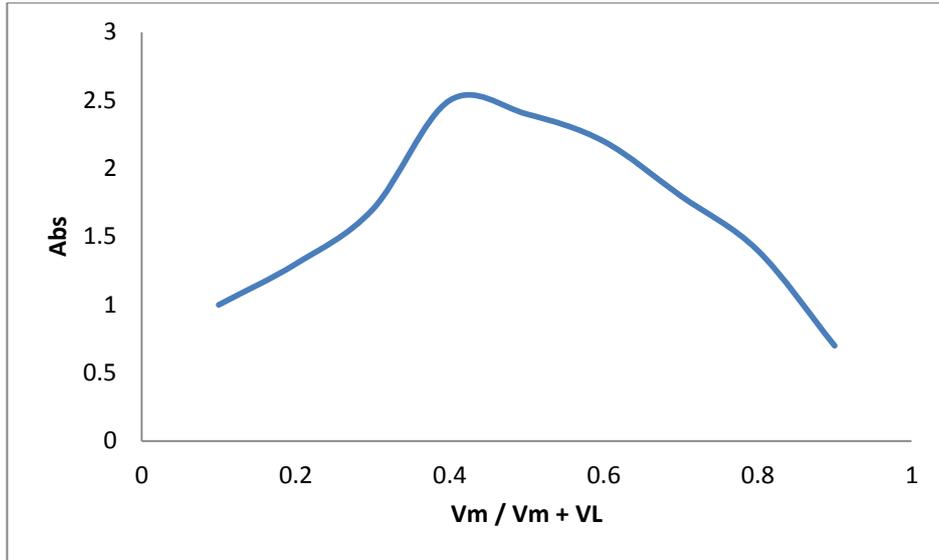
شكل (4 - 7) طريقة جوب للمعقد (Co - L₇).



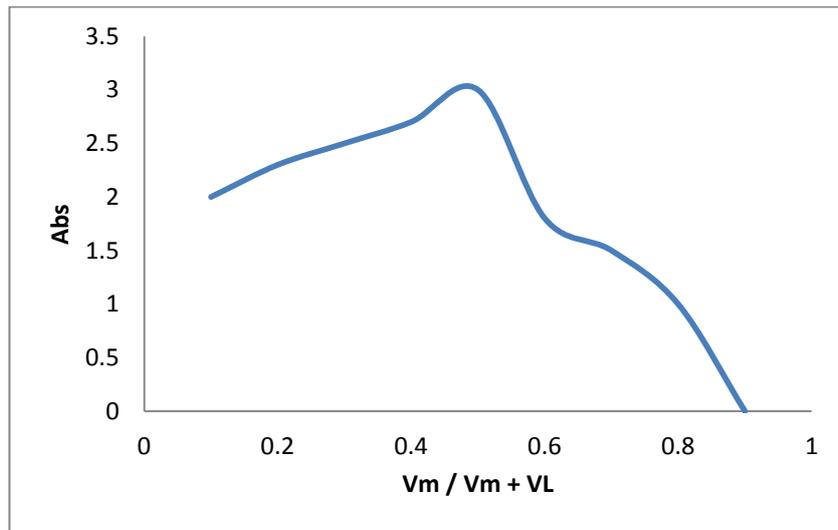
شكل (4 - 8) طريقة جوب للمعقد (Fe - L₂).



شكل (4 - 9) طريقة جوب للمعقد (Fe - L₄).



شكل (4 - 10) طريقة جوب للمعقد (Fe - L₆).



شكل (4 - 11) طريقة جوب للمعقد (Fe - L₈).

Volume of Ligand :

4.4 – حجم الليكاند

دُرس تأثير حجم الليكاند في تكوين المعقدات إذ يثبت المطياف على قيمة (λ_{max}) للمعقد إذ تم مزج كميات مختلفة من الحجم لاختيار أفضل حجم لليكاند الذي يتكون منه المعقد بدرجة حرارة (298.15 K) ، ونسبة هذه الحجم هي التي تعطي أعلى امتصاص للمعقد ، كما مبين في الجدول (2 – 4) .
جدول (2 – 4) الحجم الامثل لبعض معقدات الكوبلت والحديد في مذيبي الايثانول .

المعقد	حجم الليكاند (ml)	λ_{max}
Co – L ₁	3	0.3606
Fe – L ₁	2.5	1.5028
Co – L ₂	2.5	2.2114
Fe – L ₂	3	1.8413
Co – L ₃	3.5	2.4500
Fe – L ₃	2	1.8123

5.4 – تأثير الزمن على استقراريه المعقدات

(The Effect of Time on the Stability of Complexes):

بعد أن تم تحديد نسبة تكوين المعقدات نتيجة إتحاد الليكاند مع الفلز (2:1) ، (إذ تتكون هذه المعقدات انياً ويستدل على ذلك من ظهور اللون الذي يبقى مستقراً لمدة زمنية معينة داخل المحلول وبعدها يبدأ بالاضمحلال) ، لذا كان من الضروري دراسة المدة الزمنية لثبوتية هذه المعقدات في المحاليل بدرجة حرارة (298.15 K) وذلك لمعرفة مدى إمكانية إستعمالها في دراسات لاحقة بعد أن تم التأكد من تكوينها . درست الفترة الزمنية وذلك بأخذ النسب المحددة من محلول الفلز والليكاند (1 : 2) ثم يتم متابعة تكوين المعقد وفترة استقراره ثم انحلاله عند قيم (λ_{max}) لكل معقد ، وكما تبين الجداول من (3 – 4) الى (11 – 4) تأثير عامل الزمن على استقراريه بعض المعقدات المحضرة .

جدول (3-4) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Co^{+2} (L_1)_2)$ عند $\lambda_{max} = (293nm)$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	Abs.

جدول (4-4) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Co^{+2} (L_2)_2)$ عند $\lambda_{max} = (333.6nm)$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
0.94	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	Abs.

جدول (4-5) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Co^{+2} (L_3)_2)$ عند $\lambda_{max} = (365.6nm)$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	Abs.

جدول (4-6) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Co^{+2} (L_4)_2)$ عند $\lambda_{max} = (262.8nm)$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
1.66	1.62	1.79	1.75	1.78	1.72	1.84	1.77	1.74	1.70	1.68	1.67	Abs.

جدول (4-7) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Co^{+2} (L_5)_2)$ عند $\lambda_{max} = (265.6nm)$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
1.66	1.46	1.64	1.63	1.60	1.63	1.54	1.57	1.58	1.52	1.57	1.59	Abs.

جدول (4-8) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(Fe^{+2} (L_6)_2)$ عند $\lambda_{max} = (266.8nm)$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
1.64	1.68	1.60	1.57	1.55	1.65	1.58	1.58	1.55	1.54	1.51	1.45	Abs.

جدول (4-9) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(L_7)_2(Fe^{+2})$ عند $\lambda_{max} = 327.6nm$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
1.66	1.63	1.63	1.60	1.56	1.51	1.56	1.57	1.56	1.59	1.57	1.59	Abs.

جدول (4-10) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(L_8)_2(Fe^{+2})$ عند $\lambda_{max} = 271.2nm$ بمذيب الايثانول عند تركيز $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
1.66	1.48	1.62	1.55	1.60	1.58	1.54	1.66	1.57	1.56	1.50	1.49	Abs.

جدول (4 - 11) تأثير الزمن على استقرار المعقد $(L_9)_2(Fe^{+2})$ عند $\lambda_{max} = 278nm$ بمذيب الايثانول $(1 \times 10^{-4} mol.dm^{-3})$.

60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	Time (min)
1.63	1.62	1.60	1.66	1.47	1.48	1.59	1.59	1.55	1.53	1.51	1.51	Abs.

نلاحظ من الجداول أعلاه أنّ المعقدات مستقرة والتفاعل يحدث مباشرةً ويكتمل من البداية تقريباً ويستقر لمدة زمنية ضمن المدى (5 - 60 min) وهذه الازمان تكون كافية لإجراء التجارب اللاحقة ، ولم تؤخذ قيم الامتصاص كافة بالمرتبة الثالثة بعد الفارزة لاعتقادنا بأنها تقع ضمن الاخطاء التجريبية ولا يمكن الاعتماد عليها .

6.4 - حساب ثوابت الأستقرارية وقيم الدوال الترموديناميكية

(Calculation of Stability Constants and the Values of Thermodynamic Functions):

اعتماداً على طريقة جوب والتي فيها تم تعيين نسبة الاتحاد بين الليكاند (قاعدة شيف) مع الفلز بنسبة (1 : 2) وكما موضح في المعادلة الاتية [99] .



إذ أن :

n . تمثل عدد المولات .
C . تمثل التركيز الكلي للمعد الذي يكافئ تركيز ملح الفلز المستعمل .

α . تمثل درجة تفكك المعد وتحسب من المعادلة الآتية .

$$\alpha = \frac{Am - As}{Am} \dots \dots \dots (4 - 2)$$

As . تمثل أقل امتصاصية للمعد .
Am . تمثل أعلى امتصاصية للمعد .

ويمكن كتابة ثابت الاستقرار بالشكل الآتي :

$$K = \frac{c(1 - \alpha)}{(\alpha c) \cdot (\alpha c)^n} \dots \dots \dots (4 - 3)$$

عندما n = 2 فإن قيمة K هي :

$$K = \frac{1 - \alpha}{4\alpha^3 c^3} \dots \dots \dots (4 - 4)$$

توضح الجداول (4 - 12) ، (4 - 13) قيم ثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة بدرجات حرارية مختلفة .

جدول (12-4) قيم ثوابت الأستقرارية لمعدّات الكوبلت بدرجات حرارية مختلفة .

المعدّد	T , K	A _S	A _m	α	K	Ln K
Co-L ₁	288	0.224	1.376	0.83	1.86×10 ¹⁰	23.64
	293	0.230	1.589	0.85	1.52×10 ¹⁰	23.44
	298	0.089	1.410	0.93	5.44×10 ⁹	22.41
	303	0.066	1.680	0.96	2.82×10 ⁹	21.76
	308	0.038	1.610	0.97	2.05×10 ⁹	21.44
Co- L ₂	288	0.120	0.370	0.67	6.85×10 ¹⁰	24.95
	293	0.097	0.340	0.71	5.06×10 ¹⁰	24.64
	298	0.089	0.325	0.72	4.68×10 ¹⁰	24.56
	303	0.078	0.315	0.75	3.70×10 ¹⁰	24.33
	308	0.071	0.304	0.76	3.41×10 ¹⁰	24.25
Co- L ₃	288	0.205	0.329	0.37	7.78×10 ¹¹	27.37
	293	0.284	0.491	0.42	4.89×10 ¹⁰	26.91
	298	0.230	0.476	0.51	2.60×10 ¹¹	26.28
	303	0.538	1.148	0.53	1.97×10 ¹¹	26.00
	308	0.051	1.198	0.56	1.95×10 ¹¹	25.99
Co- L ₄	288	0.280	1.150	0.75	3.70×10 ¹⁰	24.33
	293	0.211	1.304	0.83	1.85×10 ¹⁰	23.64
	298	0.140	1.155	0.87	1.23×10 ¹⁰	23.23
	303	0.072	1.515	0.95	3.64×10 ⁹	22.01
	308	0.044	1.689	0.97	2.18×10 ⁹	21.50
Co- L ₅	288	0.560	1.518	0.63	9.25×10 ¹⁰	25.25
	293	0.358	1.181	0.69	5.89×10 ¹⁰	24.79
	298	0.288	0.790	0.71	5.72×10 ¹⁰	24.76
	303	0.250	1.030	0.75	3.70×10 ¹⁰	24.33
	308	0.180	0.870	0.79	2.66×10 ¹⁰	24.00
Co- L ₆	288	0.089	0.144	0.38	7.06×10 ¹¹	27.28
	293	0.332	0.572	0.41	5.35×10 ¹¹	27.00
	298	0.059	0.113	0.47	3.19×10 ¹¹	26.48
	303	0.674	1.373	0.51	2.30×10 ¹¹	26.16
	308	0.490	1.083	0.54	1.82×10 ¹¹	25.92

تابع جدول (12 - 4) قيم ثوابت الأستقرارية لمعدّات الكوبلت .

المعدّد	T , K	A _S	A _m	α	K	Ln K
Co- L ₇	288	0.240	1.177	0.79	2.66×10 ¹⁰	24.00
	293	0.138	1.220	0.88	1.10×10 ¹⁰	23.12
	298	0.088	1.490	0.94	4.51×10 ⁹	22.22
	303	0.044	1.510	0.97	2.05×10 ⁹	21.44
	308	0.023	1.595	0.98	1.32×10 ⁹	21.00
Co- L ₈	288	0.450	0.730	0.38	7.06×10 ¹¹	27.28
	293	0.352	0.620	0.43	4.48×10 ¹¹	26.82
	298	0.452	0.955	0.52	2.14×10 ¹¹	26.08
	303	0.495	1.110	0.55	1.69×10 ¹¹	25.48
	308	0.564	1.313	0.57	1.45×10 ¹¹	25.69
Co- L ₉	288	0.227	0.697	0.67	6.85×10 ¹⁰	24.95
	293	0.285	0.997	0.71	5.06×10 ¹⁰	24.64
	298	0.452	0.958	0.74	4.01×10 ¹⁰	24.41
	303	0.192	0.820	0.76	3.41×10 ¹⁰	24.25
	308	0.195	0.930	0.79	2.66×10 ¹⁰	24.00

جدول (13 - 4) قيم ثوابت الأستقرارية لمعدقات الحديد .

المعقد	T , K	A _S	A _m	α	K	Ln K
Fe- L ₁	288	0.110	0.997	0.88	1.10×10 ⁹	20.81
	293	0.074	1.053	0.92	6.42×10 ⁷	17.97
	298	0.058	1.134	0.94	4.51×10 ⁷	17.62
	303	0.036	1.193	0.96	2.82×10 ⁷	17.15
	308	0.022	1.249	0.98	1.32×10 ⁷	16.39
Fe- L ₂	288	0.547	1.375	0.60	1.15×10 ⁹	20.86
	293	0.449	1.400	0.69	5.89×10 ⁸	20.19
	298	0.388	1.439	0.73	4.33×10 ⁸	19.88
	303	0.341	1.491	0.77	3.14×10 ⁸	19.56
	308	0.277	1.550	0.82	2.04×10 ⁸	19.13
Fe- L ₃	288	0.538	1.075	0.49	2.70×10 ⁹	21.71
	293	0.512	1.115	0.54	1.82×10 ⁹	21.32
	298	0.559	1.275	0.56	1.56×10 ⁹	21.16
	303	0.536	1.305	0.58	1.49×10 ⁹	21.12
	308	0.512	1.349	0.62	9.96×10 ⁸	20.71
Fe- L ₄	288	0.133	1.211	0.88	1.10×10 ⁹	20.81
	293	0.112	1.223	0.90	8.57×10 ⁷	18.26
	298	0.064	1.273	0.94	4.51×10 ⁷	17.62
	303	0.039	1.300	0.97	2.05×10 ⁷	16.83
	308	0.028	1.329	0.97	2.05×10 ⁷	16.83
Fe- L ₅	288	0.471	1.148	0.58	1.34×10 ⁹	21.01
	293	0.413	1.214	0.65	7.96×10 ⁷	18.19
	298	0.458	1.288	0.64	8.58×10 ⁷	18.26
	303	0.352	1.352	0.73	4.33×10 ⁷	17.58
	308	0.285	1.366	0.79	2.66×10 ⁷	17.09
Fe- L ₆	288	0.763	1.527	0.50	2.5×10 ⁹	21.63
	293	0.721	1.538	0.53	1.97×10 ⁹	21.40
	298	0.677	1.507	0.55	1.69×10 ⁹	21.24
	303	0.624	1.495	0.58	1.34×10 ⁹	21.01
	308	0.572	1.470	0.61	1.07×10 ⁹	20.79

تابع جدول (13 - 4) قيم ثوابت الأستقرارية لمعقدات الحديد .

المعقد	T , K	A _S	A _m	α	K	Ln K
Fe-L ₇	288	0.060	0.593	0.89	9.75×10 ⁸	18.39
	293	0.054	0.675	0.92	6.42×10 ⁷	17.97
	298	0.043	0.715	0.93	5.44×10 ⁷	17.81
	303	0.031	0.759	0.95	3.64×10 ⁷	17.41
	308	0.022	0.794	0.97	2.05×10 ⁷	16.83
Fe-L ₈	288	0.280	0.900	0.68	6.36×10 ⁸	20.27
	293	0.229	0.914	0.47	4.01×10 ⁸	19.80
	298	0.186	0.940	0.80	2.44×10 ⁸	19.31
	303	0.162	0.954	0.83	1.85×10 ⁸	19.03
	308	0.329	0.864	0.61	1.07×10 ⁸	18.48
Fe-L ₉	288	0.285	0.594	0.52	2.13×10 ⁹	21.47
	293	0.287	0.639	0.55	1.69×10 ⁹	21.24
	298	0.305	0.711	0.57	1.45×10 ⁹	21.09
	303	0.325	0.790	0.58	1.34×10 ⁹	21.01
	308	0.324	0.830	0.60	1.15×10 ⁹	20.86

نلاحظ أن للمعقدات المحضرة إستقراريه عالية وأن تفسير هذه الأستقرارية هو أنّ المجاميع الدافعة تزيد من الأستقرارية وذلك عن طريق نشر الشحنة ، إذ ان مجموعتي (OH) و (N (CH₃)₂) تحتوي على مزدوجات الكترونية غير مشتركة ، إذ تشترك مع حلقة البنزليدين بظاهرة الرزونانس بحيث لا تقتصر هذه الظاهرة بين مجموعتي (N (CH₃)₂) ، (OH) وحلقة البنزليدين فقط بل يمتد إلى مجموعة الايزوميثين لذا يحدث تبادل للمزدوجات الالكترونية والأواصر المزدوجة بين الحلقتين (الأنيلين والبنزليدين) وبين مجموعتي (OH) ، (N(CH₃)₂) [100]

وكمـا نلاحظ أن المعقدات المحضرة من الليكندات المشتقة من (P-Dimethylaminobenzaldehyde) تكون أكثر إستقراراً من الليكندات المشتقة من (Vanillin) وهو بدوره أكثر إستقراراً من الليكندات المشتقة من (2 - hydroxy benzaldehyde) وأن سبب الأستقرارية العالية هو أن المجموعة الدافعة تزيد من الأستقرارية عن طريق نقل الشحنة ، أما المعقدات المحضرة من الليكندات المشتقة من (2 - hydroxy benzaldehyde) فإن لها استقرارية قليلة بسبب الإعاقة الفراغية في الموقع أورثو .

وأن جميع النتائج التي تم الحصول عليها اثبتت أن الأستقرارية تزداد بحسب التسلسل الآتي :

$$(L_1 < L_2 < L_3) \quad , \quad (L_4 < L_5 < L_6) \quad , \quad (L_7 < L_8 < L_9)$$

إن قابلية الدفع الإلكتروني لمجموعة (OH) أقل بكثير من قابلية الدفع الإلكتروني لمجموعة (N (CH₃)₂) لذا نلاحظ أن المعقدات المحضرة من الليكندات المشتقة من (Vanillin) تكون أقل إستقرارية من المعقدات المحضرة من الليكندات المشتقة من (P – Dimethylaminobenzaldehyde) مع الفلزات نفسها ، ويعود السبب الى سالييه الاوكسجين العالية العائد إلى مجموعة الهيدروكسيل التي تعمل على جذب الإلكترونات اليها [101].

وأيضاً تختلف الأستقرارية للمجموعة نفسها باختلاف الموقع ، إذ أظهرت المعقدات المحضرة من الليكندات المشتقة من (Vanillin) إستقرارية أعلى من المعقدات المحضرة من الليكندات المشتقة من (2 – hydroxy benzaldehyde) وذلك بسبب الاعاقة الفراغية في الموقع أورثو مقارنة بالموقع بارا .

وأظهرت النتائج الى أن الأستقرارية تأخذ التسلسل الآتي :

$$(L_1 , L_2 , L_3) \leq (L_4 , L_5 , L_6) < (L_7 , L_8 , L_9)$$

ويعود هذا إلى تأثير الجزء الأميني في المعقدات إذ ان المعقدات المحضرة من الليكندات المشتقة من السلفانيلاميد (L₆ ، L₅ ، L₄) إذ تكون ذات قيم إستقرارية عالية بسبب مجموعتي الازوميثين مما يؤدي إلى زيادة نشر الشحنة وبالتالي تزداد الأستقرارية اما الليكندات المشتقة من الايزونيازيد (L₃ ، L₂ ، L₁) والسلفاميثوكزازول (L₉ ، L₈ ، L₇) فتكون قيم الأستقرارية متقاربة نوعاً ما بسبب التركيب الجزيئي لهذه المركبات .

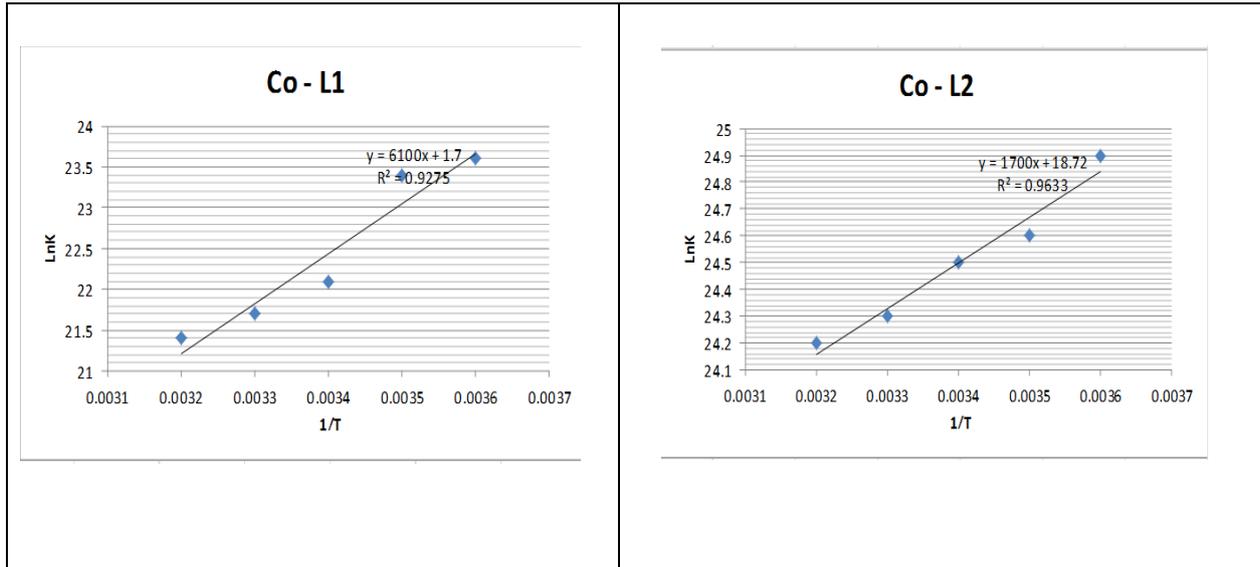
في الجداول المذكورة سابقاً فقد تبين أن قيم الأستقرارية (K) لمعقدات الكوبلت أكثر إستقراراً من قيم إستقرارية معقدات الحديد مع جميع الليكندات قيد الدراسة ، والسبب يعود الى ان استقرارية المعقدات للأيونات ثنائية الشحنة تزداد بسبب زيادة الجهد الأيوني (نسبة الشحنة / نصف القطر) [33,70] للفلز ، حيث ان نصف القطر لأيون الكوبلت (Co⁺²) يكون اقل من نصف القطر لأيون الحديد (Fe⁺²) لذا تكون كثافة الشحنة عليه عالية ومن ثم تكون نسبة الشحنة الى نصف القطر كبيرة و تكون الأستقرارية اعلى .

7.4 – تأثير درجة الحرارة على المتغيرات الترموديناميكية

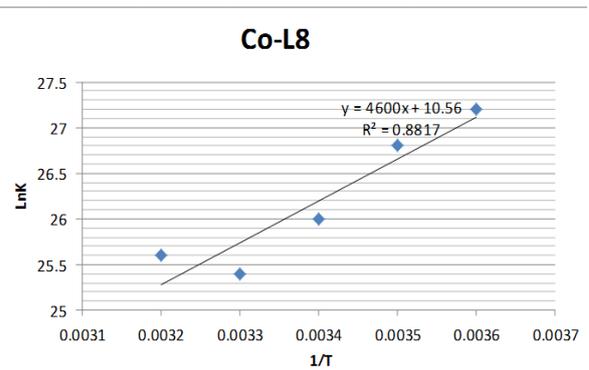
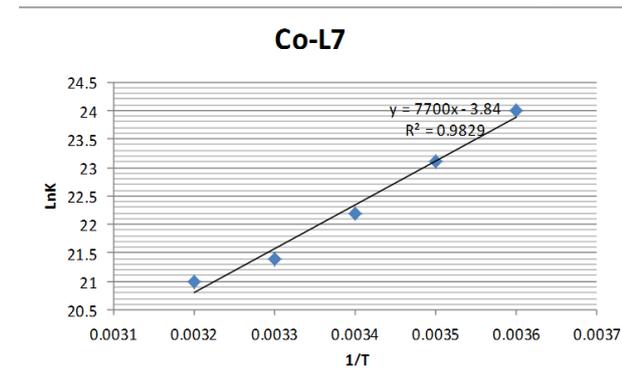
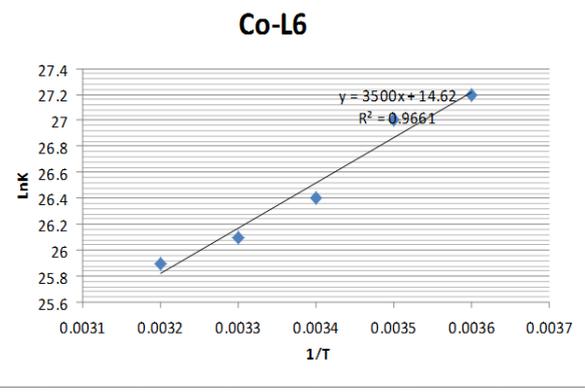
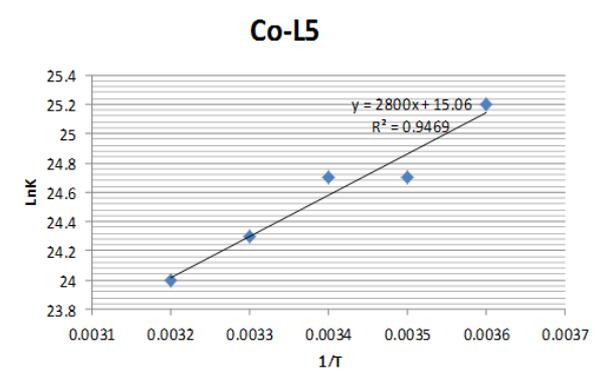
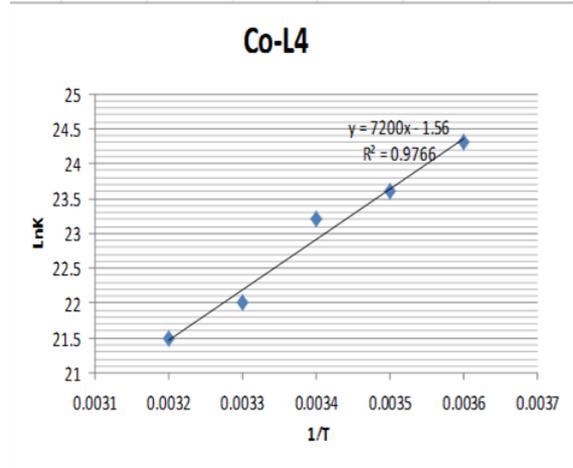
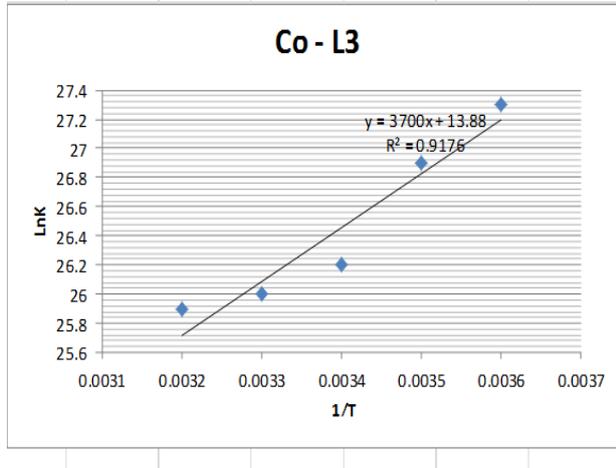
(The Effect Of Temperature on the Thermodynamic Functions)

إن لتغير درجة الحرارة تأثيرات عديدة على التفاعلات الكيميائية وبالأخص على تكوين المعقدات وثوابت استقرارها ، وبناءً على ما تقدم ومن حساب ثوابت الأستقرارية للمعقدات المتكونة وبتغير درجة الحرارة تم حساب المتغيرات الترموديناميكية (ΔG ، ΔS ، ΔH) إذ تم حساب المتغير الترموديناميكي (ΔH) من معادلة فانن هوف التكاملية والممثلة بالمعادلة رقم (4_ 2) التي ورد ذكرها بالفقرة (2-6-2) وطبقاً لهذه المعادلة سنحصل على خط مستقيم بميل يساوي ($-\Delta H / R$) عند رسم العلاقة بين ($\ln K$) و ($1 / T$) وقد استعمل برنامج Microsoft Excel 2010 للرسم واستخراج قيمة الميل ، في حين تم حساب طاقة جيبس الحرة (ΔG) والتغير في الأنتروبي (ΔS) من المعادلة رقم (5_ 2) و (6_ 2) على التوالي والمبينة في الفقرة (2 – 6 – 2) .

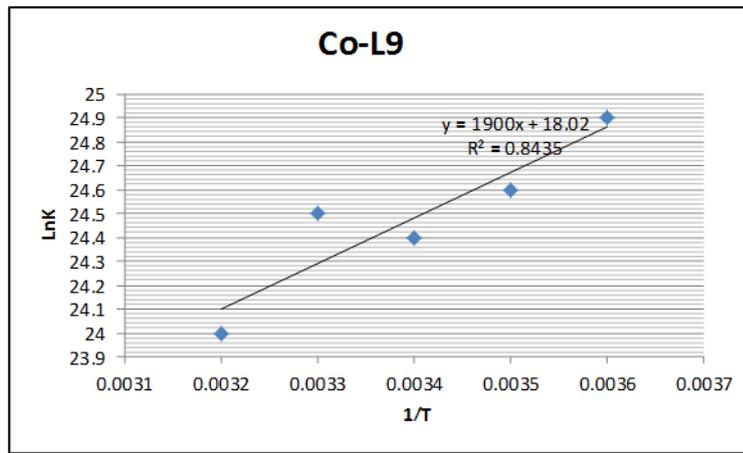
توضح الجداول (14 – 4) و (15 – 4) قيم الدوال الترموديناميكية للمعقدات المحضرة بدرجات حرارية مختلفة .



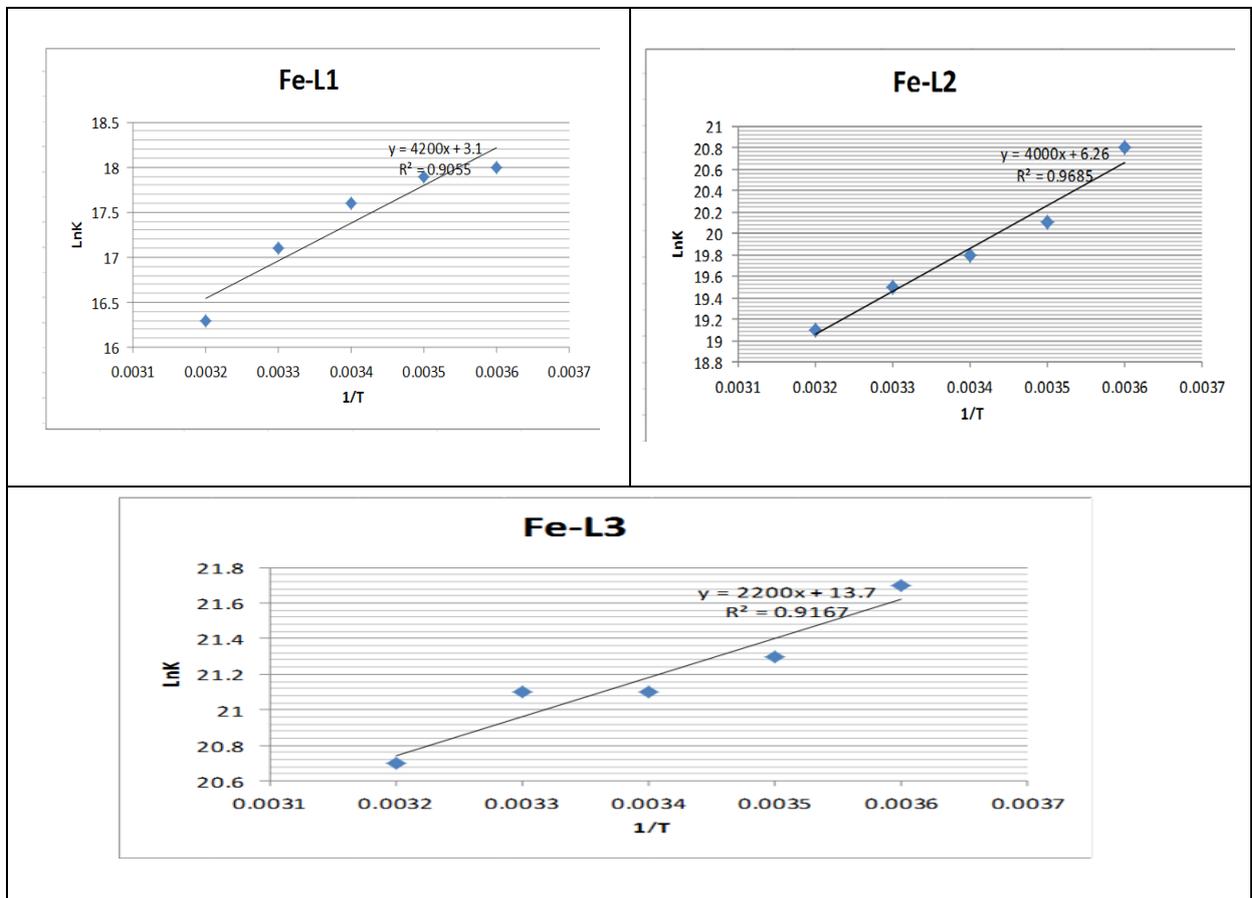
شكل (12 - 4) تأثير درجة الحرارة على معقدات الكوبلت .



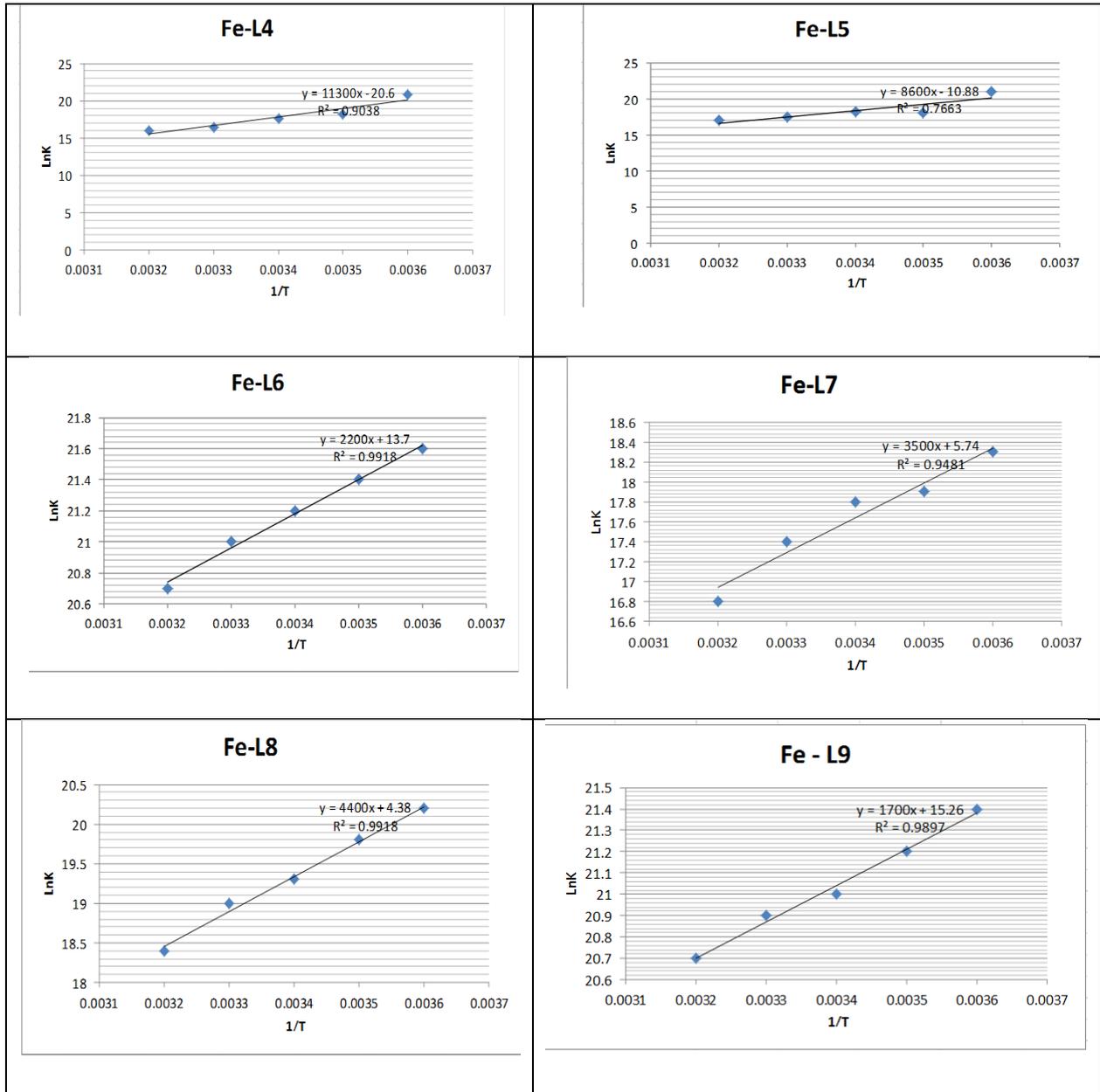
تابع شكل (12 - 4) تأثير درجة الحرارة على معقدات الكوبلت.



تابع الشكل (4-12) تأثير درجة الحرارة على معقدات الكوبلت .



شكل (4 - 13) تأثير درجة الحرارة على معقدات الحديد .



تابع شكل (13 - 4) تأثير درجة الحرارة على معقدات الحديد .

جدول (4 - 14) قيم الدوال الترموديناميكية لمعقدات الكوبلت بدرجات حرارية مختلفة .

المعقد	T , K	K	Ln K	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Co - L ₁	288	1.86×10 ¹⁰	23.64	-56.60	-50.71	20.45
	293	1.52×10 ¹⁰	23.44	-57.09		21.77
	298	5.44×10 ⁹	22.41	-55.50		16.07
	303	2.82 ×10 ⁹	21.76	-54.81		13.53
	308	2.05× 10 ⁹	21.44	-54.88		13.53
Co - L ₂	288	6.85×10 ¹⁰	24.95	-59.73	-14.13	158.3
	293	5.06 ×10 ¹⁰	24.64	-60.02		156.6
	298	4.68×10 ¹⁰	24.56	-60.83		156.7
	303	3.70×10 ¹⁰	24.33	-61.28		155.6
	308	3.41×10 ¹⁰	24.25	-62.08		155.6
Co - L ₃	288	7.78×10 ¹¹	27.37	-65.52	-30.76	120.6
	293	4.89×10 ¹⁰	26.91	-65.55		118.7
	298	2.60×10 ¹¹	26.28	-65.09		115.2
	303	1.97×10 ¹¹	26.00	-65.49		114.6
	308	1.95×10 ¹¹	25.99	-66.53		116.1

تابع جدول (14 - 4) قيم الدوال الترموديناميكية لمعدّات الكوبلت بدرجات حرارية مختلفة.

المعدّد	T , K	K	Ln K	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Co - L ₄	288	3.70×10 ¹⁰	24.33	-58.24	-59.86	-5.62
	293	1.85×10 ¹⁰	23.64	-57.58		-7.78
	298	1.23×10 ¹⁰	23.23	-57.54		-7.785
	303	3.64×10 ⁹	22.01	-55.44		-14.58
	308	2.18×10 ⁹	21.50	-55.04		-15.64
Co - L ₅	288	9.25×10 ¹⁰	25.25	-60.44	-23.27	129.0
	293	5.89×10 ¹⁰	24.79	-60.38		126.6
	298	5.72×10 ¹⁰	24.76	-61.33		127.7
	303	3.70×10 ¹⁰	24.33	-61.28		125.4
	308	2.66×10 ¹⁰	24.00	-61.44		123.9
Co - L ₆	288	7.06×10 ¹¹	27.28	-65.30	-29.09	125.7
	293	5.35×10 ¹¹	27.00	-65.77		125.1
	298	3.19×10 ¹¹	26.48	-65.59		122.4
	303	2.30×10 ¹¹	26.16	-65.89		121.4
	308	1.82×10 ¹¹	25.92	-66.35		120.9

تابع جدول (14 - 4) قيم الدوال الترموديناميكية لمعدّات الكوبلت بدرجات حرارية مختلفة.

المعدّ	T , K	K	Ln K	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Co - L ₇	288	2.66×10 ¹⁰	24.00	-57.45	-64.01	-22.77
	293	1.10×10 ¹⁰	23.12	-56.32		-26.24
	298	4.51×10 ⁹	22.22	-55.03		-30.13
	303	2.05×10 ⁹	21.44	-54.00		-33.03
	308	1.32×10 ⁹	21.00	-53.76		-33.27
Co - L ₈	288	7.06×10 ¹¹	27.28	-65.30	-38.24	93.95
	293	4.48×10 ¹¹	26.82	-65.33		92.24
	298	2.14×10 ¹¹	26.08	-64.60		88.45
	303	1.69×10 ¹¹	25.48	-64.18		85.61
	308	1.45×10 ¹¹	25.69	-65.76		89.35
Co - L ₉	288	6.85×10 ¹⁰	24.95	-59.73	-15.79	152.5
	293	5.06×10 ¹⁰	24.64	-60.02		150.9
	298	4.01×10 ¹⁰	24.41	-60.46		149.8
	303	3.41×10 ¹⁰	24.25	-61.08		149.4
	308	2.66×10 ¹⁰	24.00	-61.44		148.2

جدول (15 - 4) قيم الدوال الترموديناميكية لمعدنات الحديد بدرجات حرارية مختلفة .

المعدن	T , K	K	Ln K	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
L ₁	288	1.10×10 ⁹	20.81	-49.82	-34.91	51.77
	293	6.42×10 ⁷	17.97	-43.77		30.23
	298	4.51×10 ⁷	17.62	-43.65		29.32
	303	2.82×10 ⁷	17.15	-43.20		27.35
	308	1.32×10 ⁷	16.39	-41.97		22.92
Fe- L ₂	288	1.15×10 ⁹	20.86	-49.94	-33.25	57.95
	293	5.89×10 ⁸	20.19	-49.18		54.36
	298	4.33×10 ⁸	19.88	-49.25		53.69
	303	3.14×10 ⁸	19.56	-49.27		52.87
	308	2.04×10 ⁸	19.13	-48.98		51.07
Fe- L ₃	288	2.70×10 ⁹	21.71	-51.98	-18.29	116.6
	293	1.82×10 ⁹	21.32	-52.88		118.0
	298	1.56×10 ⁹	21.16	-52.42		114.5
	303	1.49×10 ⁹	21.12	-53.20		115.2
	308	9.96×10 ⁸	20.71	-53.03		112.7

تابع جدول (15 - 4) قيم الدوال الترموديناميكية لمعدقات الحديد بدرجات حرارية مختلفة.

المعد	T , K	K	Ln K	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Fe-L ₄	288	1.10×10 ⁹	20.81	-49.82	-93.94	-153.1
	293	8.57×10 ⁷	18.26	-44.48		-168.8
	298	4.51×10 ⁷	17.62	-43.65		-168.7
	303	2.05×10 ⁷	16.83	-42.39		-170.1
	308	2.05×10 ⁷	16.83	-42.39		-167.3
Fe-L ₅	288	1.34×10 ⁹	21.01	-50.30	-71.50	-73.61
	293	7.96×10 ⁷	18.19	-44.31		-92.79
	298	8.58×10 ⁷	18.26	-45.24		-88.12
	303	4.33×10 ⁷	17.58	-44.28		-89.83
	308	2.66×10 ⁷	17.09	-43.76		-90.06
Fe-L ₆	288	2.5×10 ⁹	21.63	-51.79	-18.29	116.3
	293	1.97×10 ⁹	21.40	-52.13		115.4
	298	1.69×10 ⁹	21.24	-52.62		115.2
	303	1.34×10 ⁹	21.01	-52.92		114.2
	308	1.07×10 ⁹	20.79	-53.23		113.4

تابع جدول (15 - 4) قيم الدوال الترموديناميكية لمعدقات الحديد بدرجات حرارية مختلفة.

المعد	T , K	K	Ln K	ΔG KJ.mol ⁻¹	ΔH KJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Fe-L ₇	288	9.75×10 ⁸	18.39	-44.03	-29.09	51.87
	293	6.42×10 ⁷	17.97	-43.77		50.10
	298	5.44×10 ⁷	17.81	-44.12		50.43
	303	3.64×10 ⁷	17.41	-43.85		48.71
	308	2.05×10 ⁷	16.83	-43.09		45.45
Fe-L ₈	288	6.36×10 ⁸	20.27	-48.53	-36.58	41.49
	293	4.01×10 ⁸	19.80	-48.32		40.06
	298	2.44×10 ⁸	19.31	-47.84		37.78
	303	1.85×10 ⁸	19.03	-47.93		37.45
	308	1.07×10 ⁸	18.48	-47.32		34.87
Fe-L ₉	288	2.14×10 ⁹	21.48	-51.43	-14.13	129.5
	293	1.69×10 ⁹	21.24	-51.74		128.3
	298	1.45×10 ⁹	21.09	-52.25		127.9
	303	1.25×10 ⁹	20.94	-52.75		127.4
	308	1.07×10 ⁹	20.79	-53.23		126.9

تشير نتائج قيم الدوال الترموديناميكية (ΔS ، ΔG ، ΔH) التي تم الحصول عليها لمعقدات الكوبلت والحديد مع الليكندات المحضرة في الجداول (4 - 14) و (4 - 15) الى ما يأتي :

1 - إن تطبيق معادلة فانن هوف أعطى علاقات خطية جيدة كما لاحظناها في الأشكال (4 - 12) و (4 - 13) لمعقدات الكوبلت والحديد على التوالي .

2 - تشير قيم الاينثالبي في الجداول الى أن التداخل بين الليكندات المحضرة وفلزات الكوبلت والحديد هو تفاعل باعث للحرارة (ΔH) سالبة وتشير قيمها العالية إلى حدوث تفاعل كيميائي يدعم تكوين المعقدات .

3 - تشير قيم (ΔG) السالبة إلى أن المعقدات الناتجة من تفاعل الليكندات المحضرة مع الفلزات قيد الدراسة يمكن أن يحدث بصورة تلقائية وهذا يدعم هذه الدراسة لأن الفلزات المختارة (Fe و Co) يمكن أن توجد في النظام البيولوجي لجسم الإنسان [102] .

4 - إن قيم (ΔS°) الموجبة تشير الى زيادة الأنتروبي (والتي كانت مصاحبة للمعقدات الأقل استقراراً) ، وأن النقصان في الأنتروبي لأي تفاعل هو نتيجة نقصان عدد الجزيئات المتأصرة ، لذلك فإن زيادة الأنتروبي لهذه المعقدات يمكن أن تفسر من خلال تحرر جزيئة ماء أو زيادة عدد البروتونات المتحررة [103] .

8.4 - أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكندات المحضرة ومعقداتها الصلبة (Infrared Spectra For Ligands and Its Solid Complexes)

تم تحديد وتشخيص حزم الامتصاص في حالة الليكندات وملاحظة التغيرات الحاصلة في الشكل والشدة والموقع عند تأصر الليكندات مع الأيونات الفلزية لتكوين المعقدات .

إذ تمثل الجداول (4 - 16) الى (4 - 18) مواقع امتصاص ليكندات قواعد شيف المحضرة ومعقداتها إذ تمتلك هذه القواعد حزم امتصاص مميزة في طيف الأشعة تحت الحمراء ضمن المدى الطيفي (- 1601 cm^{-1}) التي تعود إلى التردد الأمتطاطي للأصرة (C=N) [104] وتمتلك حزماً عند المدى (3091 - 3468 cm^{-1}) التي تعود الى التردد الأمتطاطي (OH) [105] .

وايضاً تمتلك هذه القواعد حزم قوية عند المدى (1434 - 1487 cm^{-1}) تعود الى التردد الأمتطاطي (C = C) [106] للحلقة الأروماتية .

وتمتلك بعض هذه القواعد حزماً ضمن المدى (1574 - 1598 cm^{-1}) التابعة للأصرة (C = N) [107] الحلقية وكما تمتلك بعض هذه القواعد حزماً ضمن المدى (2989 - 3300 cm^{-1}) التابع الى اصرة (N—H) [104] وقد ظهرت حزمة (SO₂) المتماثلة (vsym) ضمن المدى (1115 - 1184 cm^{-1}) واما حزم (SO₂) غير المتماثلة (vassym) ظهرت ضمن المدى (1266 - 1368 cm^{-1}) [108] .

اما في طيف المعقدات فقد لوحظ حصول تغييراً في مواقع بعض حزم الامتصاص ويعزى ذلك الى حصول التناسق بين الذرات المانحة لليكنندات مع الفلز ، إذ ظهرت حزمة امتصاص (C= N) ضمن المدى (1592 – 1622 Cm^{-1}) [109] . وأيضاً ظهور حزمة جديدة ضمن المدى (457 – 622 cm^{-1}) التابعة الى الأصرة (M — N) [96] . وسبب ظهور حزم الامتصاص لهذه الاواصر في المنطقة المذكورة يعود الى الكتلة الثقيلة نسبياً للذرة الفلزية ، واما حزمة امتصاص (C == N) الحلقية فقد ظهرت ضمن المدى (1571 – 1598 cm^{-1}) مما يؤكد في اشتراكها بعملية التناسق [107] ، وقد لوحظ كذلك أن حزمة (SO₂) قد تغيرت في الشكل والتردد مما يدل على اشتراك المجموعة بالتناسق مع الفلز [108] ، إذ إن حزم التآرجح للمعقدات المائية حددت من قبل الباحثين في دراسات سابقة [96] حيث تقع ضمن المدى (650 – 880 cm^{-1}) للأملاح اللاعضوية للماء المتناسق ، كما لوحظ في معقدات قيد الدراسة إذ أظهرت حزمة امتصاص تقع ضمن المدى (535 – 832 cm^{-1}) التابعة الى اصرة (M – OH₂) وهذا يؤكد اشتراك جزيئات الماء في التناسق ، كما توضح الاشكال في الملحق طيف الأشعة تحت الحمراء لبعض الليكنندات ومعقداتها .

جدول (4 – 16) قيم ترددات الحزم المهمة والأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء لليكنندات المشتقة من الايزونيوازيد ومعقداتها بـ (cm^{-1}) .

الرمز	OH	H-C=N	N-H Sulpha	C-H Alph.	SO ₂ Sym. Assym.	M-O	M-N	Other
L ₁	1613.1	3179.3	2837.8	1157 1355	C=O 1682
Co -L ₁	3429.6	1601	3201.4	2841.1	1156.6 1351	751	481.6	C=O 1682
Fe -L ₁	1598	3219.4	1149 1342	742	C=O 1637
L ₂	3418.9	1601.2	3227.2	2849.8	1115 1361	C=O 1658
Co -L ₂	3357.5	1595	3249.4	2841.1	1135 1390	535.1	457	C=O 1664
Fe -L ₂	3369.5	1592	3249.4	2841.1	1138 1390	811	622	C=O 1664
L ₃	1607.1	3191.2	2915.7	1184 1367	C=O 1664
Co -L ₃	3369.5	1610	3225.4	2901	1186 1369	742	520.1	C=O 1661
Fe -L ₃	3375.5	1598	3207.4	2817	1180 1369	742	C=O 1667

جدول (17 - 4) قيم ترددات الحزم المهمة والأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء لليكنادات المشتقة من السلفانيلاميد ومعقداتها بـ (cm^{-1}) .

الرمز	C=N	OH	C= C	C-H Alph.	C=C-H Aro.	SO ₂ Sym. Assym.	M-O	M-N
L ₄	1604.1	3323	1487.3	2921.7	1148.8 1328.6
Co - L ₄	1601	3345.5	1438.8	2919.2	3267.4	1153.6 1321.7	550
Fe - L ₄	1616	3327.5	1441.8	3045.3	3231	1159.6 1336.7	547
L ₅	1619.1	3341	1454.4	2927.6	3059	1166.3 1313.6
Co - L ₅	1619	3345.5	1453.8	1150.8 1312.7	541
Fe - L ₅	1616	3345.5	1453.8	1165.6 1312.7	541
L ₆	1601.4	1434	3246	1153 1305
Co - L ₆	1598	1435.8	3339	1153.6 1321.7	544
Fe - L ₆	1598	3339	1153.6 1315.7	541

جدول (18 – 4) قيم ترددات الحزم المهمة والأساسية في طيف الأشعة تحت الحمراء للبيكندات المشتقة من السلفاميثوكزازول ومعداتها بـ (cm^{-1}) .

الرمز	C=N	OH	C=C	C-H Alph.	C=C-H Aro.	N-H	SO ₂ Sym. Assy m.	M-O	M-N	C=N ring
L ₇	1616.3	3091. 5	1475.9	2846.4	2900.2	2989. 9	1165 1281.6	1574 .5
Co-L ₇	1619	3381. 5	1474	2997	3141	3297	1165.6 1369	754	568	1574
Fe-L ₇	1616	3381. 5	1474.8	2985.2	3141.3	3141. 3	1156 1376	751	565	1571
L ₈	1622.3	3468	1472.9	3145.3	3300	1144.1 1266	1598 .4
Co-L ₈	1622	3477	1471.8	2895	3147	3387	1156.6 1246.7	787	547	1598
Fe-L ₈	1613	3387	1471	2979	3141.3	3093	1162.6 1246.7	787.3	565	1595
L ₉	1622	1472.9	3145.3	3300	1156 1368	1595 .4
Co-L ₉	1619	3387	1468	2985	3147	3303	1156.6 1366	832	1595
Fe-L ₉	1616	3393	1447	1165.6 1327	778	1595

9.4 – قياس التوصيل الكهربائي لليكندات المحضرة ومعقداتها (Electric Conductivity Measurement Of Prepared Ligand And It's Complexes):

تم قياس التوصيل الكهربائي لمحاليل الليكندات ومعقداتها المحضرة في مذيب الايثانول المطلق وذلك لغرض التعرف على الصيغة التي توجد فيها الأيونات المكونة للمركب المعقد وبصورة خاصة الأيونات اللاعضوية السالبة ، إذ تدل قياسات على تناسق هذه الأيونات أي وجودها داخل الكرة التناسقية او عدم تناسقها أي وجودها خارج الكرة التناسقية . وتستخدم المذبيبات العضوية عادةً بوصفها وسطا لقياس التوصيل الكهربائي للمعقدات إذ يكون هذا النوع من المذبيبات خاملا اتجاه المعقدات ولها ثابت عزل كهربائي عالٍ ولزوجة قليلة [110] وتم التعرف على نوع الالكتروليت من قيم التوصيل الكهربائي من خلال مقارنتها مع قيم نموذجية [111] .

توضح الجداول (4 – 19) و (4 – 20) قيم التوصيلية الكهربائية لمحاليل الفلزات المستعملة و الليكندات المحضرة ومعقداتها على التوالي بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$) وبدرجة حرارة (298.15 K).
الجدول (4 – 19) قيم التوصيلية الكهربائية لمحاليل الأيونات الفلزية المستعملة في مذيب الايثانول .

الصيغة الكيميائية لملاح الفلز	C (mol . L ⁻¹)	L ($\mu\text{s} . \text{cm}^{-1}$)
CoCl ₂ . 6H ₂ O	1×10^{-3}	25.5
FeCl ₂ . 3H ₂ O	1×10^{-3}	12

جدول (4 – 20) قيم التوصيلية الكهربائية لقواعد شيف المحضرة ومعقداتها في مذيب الايثانول وبتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ mol . dm}^{-3}$) .

الرمز	L $\mu\text{s} . \text{cm}^{-1}$	Co – L $\mu\text{s} . \text{cm}^{-1}$	الصيغة المقترحة	Fe – L $\mu\text{s} . \text{cm}^{-1}$	الصيغة المقترحة
L ₁	58	13.2	{ Co(L ₁) ₂ (Cl) ₂ }	17.0	{ Fe(L ₁) ₂ (Cl) ₂ }
L ₂	59	23.1	{ Co(L ₂) ₂ (Cl) ₂ }	16.2	{ Fe(L ₂) ₂ (Cl) ₂ }
L ₃	60.2	19.2	{ Co(L ₃) ₂ (Cl) ₂ }	31.5	{ Fe(L ₃) ₂ (Cl) ₂ }
L ₄	63.4	11.8	{ Co(L ₄) ₂ (Cl) ₂ }	32.5	{ Fe(L ₄) ₂ (Cl) ₂ }
L ₅	60.5	14.0	{ Co(L ₅) ₂ (Cl) ₂ }	32.6	{ Fe(L ₅) ₂ (Cl) ₂ }
L ₆	1.7	17.6	{ Co(L ₆) ₂ (Cl) ₂ }	30.8	{ Fe(L ₆) ₂ (Cl) ₂ }
L ₇	62.2	11.0	{ Co(L ₇) ₂ (Cl) ₂ }	33.4	{ Fe(L ₇) ₂ (Cl) ₂ }
L ₈	62.5	14.1	{ Co(L ₈) ₂ (Cl) ₂ }	32.2	{ Fe(L ₈) ₂ (Cl) ₂ }
L ₉	70.1	15.0	{ Co(L ₉) ₂ (Cl) ₂ }	25.7	{ Fe(L ₉) ₂ (Cl) ₂ }

نلاحظ من الجدول (20 – 4) أن التوصيلية الكهربائية للمعقدات قليلة جداً وهذا يعني أن محاليل هذه المعقدات غير الكتروليتية و تكون متعادلة أي لا وجود لأيونات موجبة أو سالبة خارج الكرة التناسقية.

10.4 – القياسات المغناطيسية : Magnetic Measurements :

إن قيم الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة حسب في درجة حرارة (298.15 K) ويوضح الجدول (21 – 4) بعض القيم العملية التي تم الحصول عليها ، إذ جرى تصحيح للدايامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والايونات اللاعضوية وايونات الفلزات بأستعمال ثوابت باسكال .

إذ تم حساب العزم المغناطيسي الفعال من العلاقة (10 – 2) والتي تم ذكرها في الفقرة (2 – 8) وتم حساب (χ_A) من العلاقة التالية :-

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_A \cdot T} \quad \text{B.M.} \quad \dots\dots\dots (2 - 10)$$

$$\chi_A = \chi_m + D \quad \dots\dots\dots (4 - 5)$$

$$\chi_m = \chi_g \times M \cdot Wt \quad \dots\dots\dots (4 - 6)$$

و حسب معامل التصحيح من العلاقة الأتية :

$$D = \left(\frac{\text{g. atom}^{-1}}{\text{g}} \right) \times \text{مجموع عدد الايونات او الذرات للعنصر} \times \text{قيمة ثابت باسكال التابعة له} [112] .$$

إذ أن :

μ_{eff} : العزم المغناطيسي المؤثر .

χ_A : الحساسية الذرية المصححة من وجود المكونات الدايمغناطيسية .

T : درجة الحرارة المطلقة .

χ_m : الحساسية المولارية .

D : معامل التصحيح .

χ_g : الحساسية الغرامية .

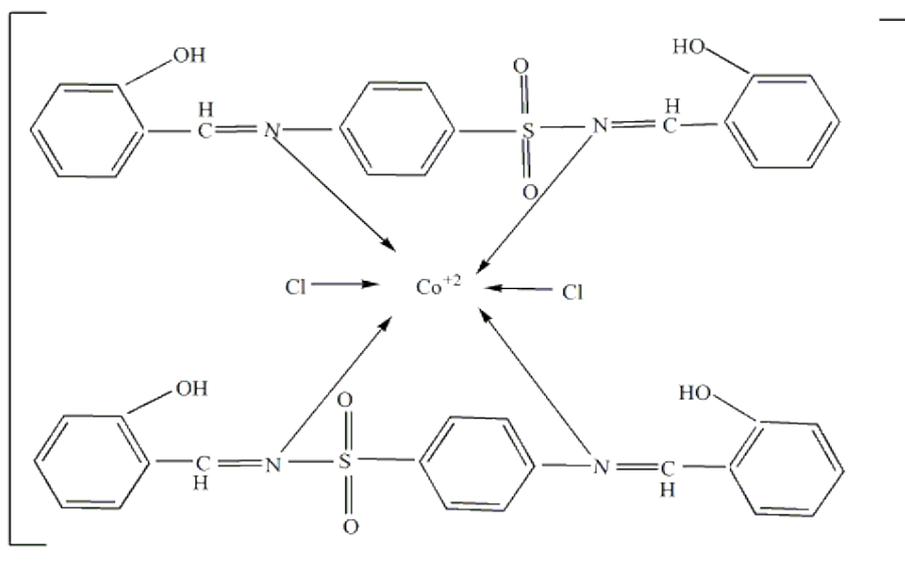
M . Wt : الوزن الجزيئي .

إن قيم العزم المغناطيس الفعال (μ_{eff}) العملية المتوقعة لمعقدات الكوبلت الثنائي ذات البرم العالي تقع ضمن المدى (4.1 – 5.2 B.M) [77,113] وهذا ما لوحظ في المعقدات قيد الدراسة إذ أعطت قيماً تقع ضمن المدى (2.95 – 5.4 B.M) ، ولها صفات بارامغناطيسية بسبب عدم ازدواج الإلكترونات المنفردة وأن الشكل الهندسي المقترح هو ثماني السطوح (Octahedral) .

أما معقدات Fe(II) فإن لها صفات دايمغناطيسية بسبب امتلاء الاوربتال الخارجي لها بالإلكترونات ، وأن الشكل الهندسي المقترح هو ثماني السطوح (Octahedral)

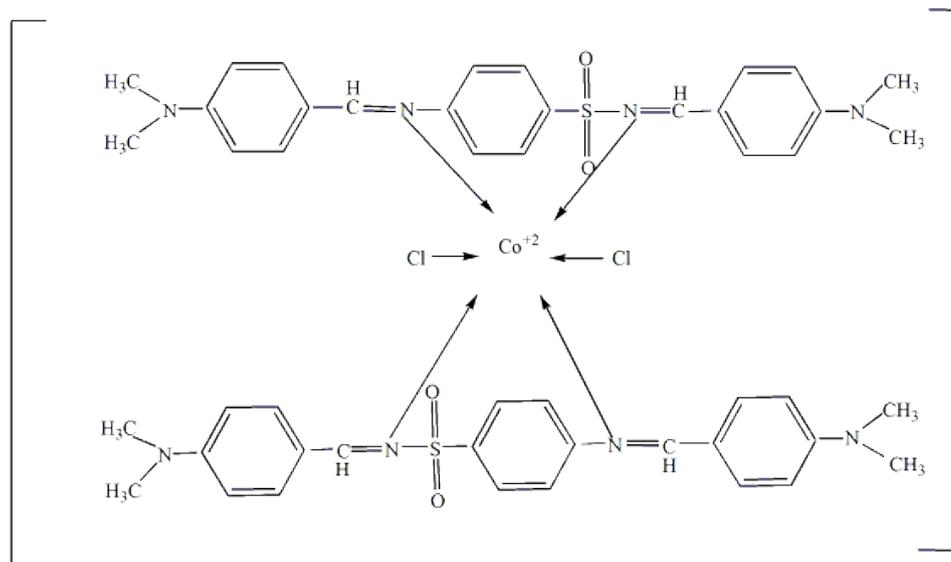
جدول (21- 4) بعض قيم العزوم المغناطيسية والحساسية الغرامية والحساسية المولارية والذرية ومعامل التصحيح التي تم الحصول عليها بدرجة حرارة (289.15k).

المعقد	الحساسية الغرامية $\chi_g \times 10^{-6}$ C . g . s . u .	معامل التصحيح $D \times 10^{-6}$ C . g . s . u .	الحساسية المولارية $\chi_m \times 10^{-6}$ C . g . s . u .	الحساسية الذرية $\chi_A \times 10^{-6}$ C . g . s . u .	μ_{eff}
L ₄ - Co	9.44	-474.72	6032.16	6506.88	3.93
L ₅ - Co	8.41	-508.31	8440.24	8948.55	4.61
L ₆ - Co	3.16	-501.5	3169.48	3670.98	2.95
L ₇ - Co	4.56	-431.7	3524.88	3956.58	3.07
L ₈ - Co	7.74	-413.5	4600.98	6814.48	4.02



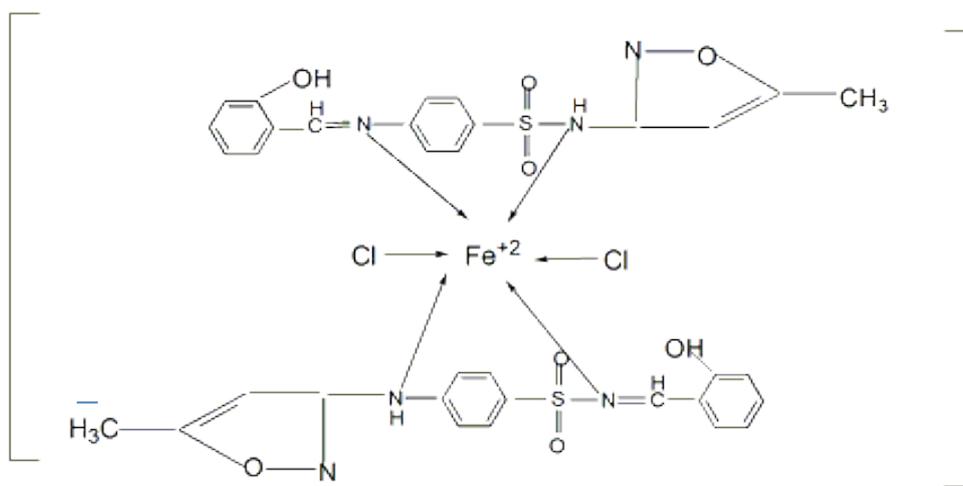
Bis((dichloride-N-(2-hydroxybenzylidene)-4-(2-hydroxybenzylideneamino)benzenesulfonamide) cobalt(II)

شكل (14 - 4) معقد Co - L₄.



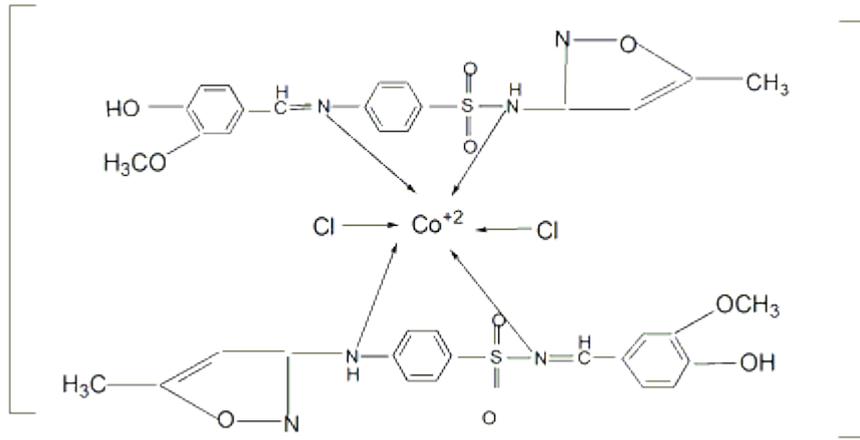
Bis(dichloride-N-(4-(dimethylamino)benzylidene)-4-(4-dimethylamino)benzylideneamino)benzenesulfonamide)cobalt(II)

شكل (4 - 15) معقد $Co - L_6$.



Dichloridobis(4-(2-hydroxybenzylideneamino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl)benzenesulfonamide)Iron(II)

شكل (4 - 16) معقد $Fe - L_7$.



Dichloridobis(4-(4-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-N-(isoxazol-3-yl)benzenesulfonamide)Iron(II)

شكل (4 - 17) معقد Fe - L₈.

11.4 - تقييم الفعالية البيولوجية

Evaluation Biological Activity

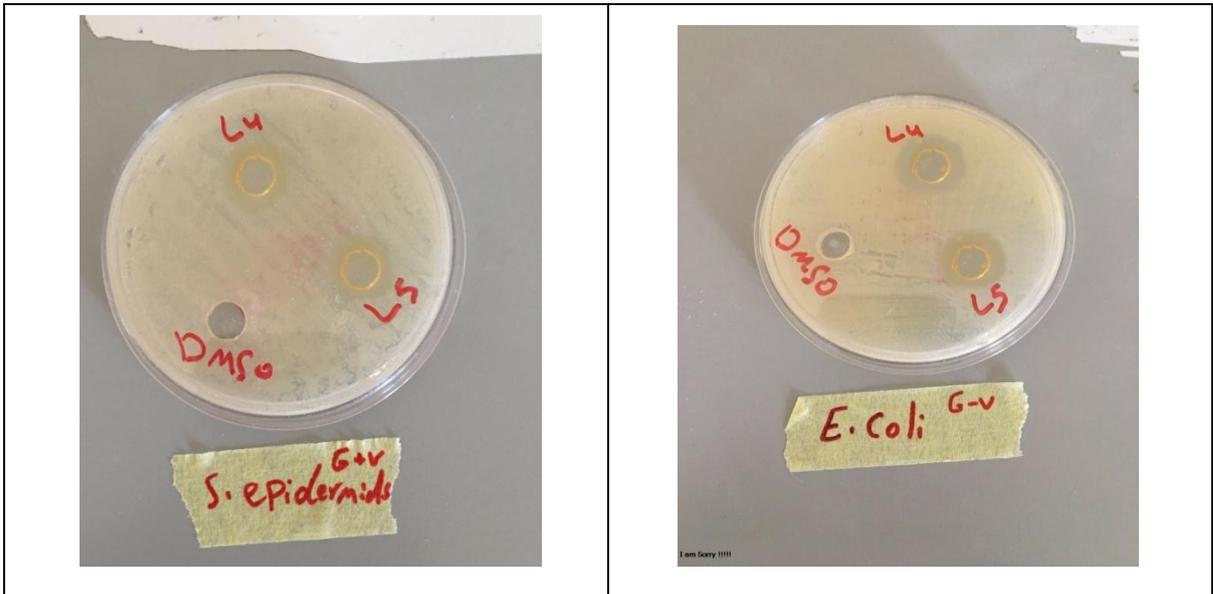
دُرست الفعالية البيولوجية لبعض الليكنيدات المحضرة ومعقداتها إذ تم استخدامها كمضادات بكتيرية (In Vitro Antibacterial Activity) ضد نوعين من البكتريا المرضية هي الموجبة لصبغة كرام (+) *Staphylococcus aureus* (+) وسالبة لصبغة كرام (-) *Escherichia Coli* (+) وهي صبغة تعامل بها البكتريا فالتى تستجيب لهذه الصبغة تأخذ الصبغة ولا تطرحها خارج جدار الخلية فهي تكون موجبة وأما التي لا تستجيب للصبغة إذ تأخذ الصبغة وتطرحها خارج جدار الخلية فهي تكون سالبة تجاه هذه الصبغة و سبب هذا الاختلاف بين البكتريا يعود الى طبيعة جدارها الخارجي [114] فقد تم تحضير تركيز معين لكل من الليكنيدات المحضرة ومعقداتها من إذابة (0.02 gm) في (1 ml) من مذيب ال (DMSO) و الوسط المستخدم في هذه الدراسة هو (Mueller Hinton Agar) وتم تحضيرها بوزن كمية محددة منها ويضاف إليها ماء مقطر ويوضع في بيكر ويعقم بواسطة الأوتوكليف بدرجة حرارة (121° C) ولمدة (15) دقيقة ويتم بعدها إخراجها من الأوتوكليف وتترك جانبا لكي تبرد وتصبح بدرجة حرارة (25 ° C) وبعدها تصب في الاطباق ثم تترك لتتصلب وبعدها يتم وضعها في الحاضنة لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة (37° C) ثم نقوم بعمل عالق بكتيري بواسطة النورمل سلاين ومستعمرة بكتيرية او أكثر وشرط أن تكون نقية عند تلقح الاطباق بالبكتريا بواسطة (Swab) بواسطة التخطيط وبعدها نعمل ثقوب ب (Agar) بواسطة الناقب الفلبيني ويتم وضع محاليل الليكنيدات المحضرة ومعقداتها في الثقوب وبعدها يتم وضع الاطباق في الحاضنة لمدة (24) ساعة وبدرجة حرارة (37° C) ثم يتم قراءة النتائج بقياس القطر وظهرت النتائج في الجدول (22 - 4) ومن خلالها لوحظ ما يأتي :-

جدول (22 - 4) مدى تأثير الليكندات ومعقداتها المذابة في (DmsO) على نوعين من البكتريا المرضية .

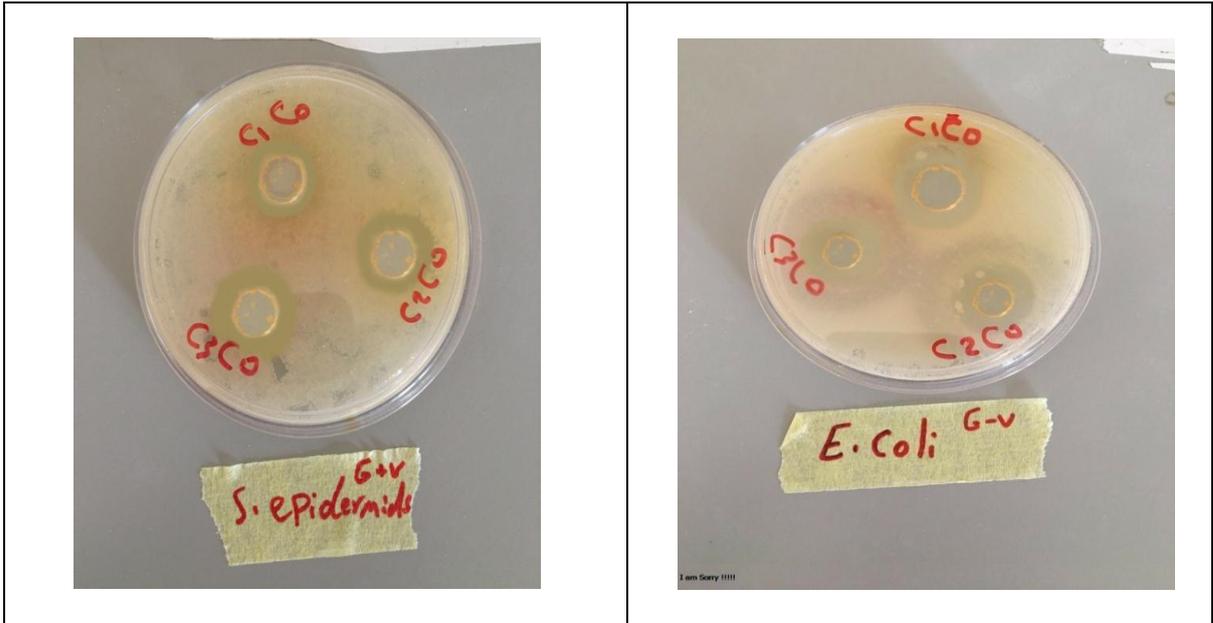
الليكندات ومعقداتها	مضادات الفعالية البكتيرية	
	E . coli	Staphylococcus
L ₁	4	6
L ₁ - co	13	14
L ₁ - fe	9	13
L ₂	5	7
L ₂ - co	12	14
L ₂ - fe	10	14
L ₃	7	9
L ₃ - co	12	16
L ₃ - fe	10	14
L ₄	7	6
L ₄ - co	10	12
L ₄ - fe	12	15
L ₅	7	7
L ₅ - co	12	10
L ₅ - fe	13	14
DmsO	0	0



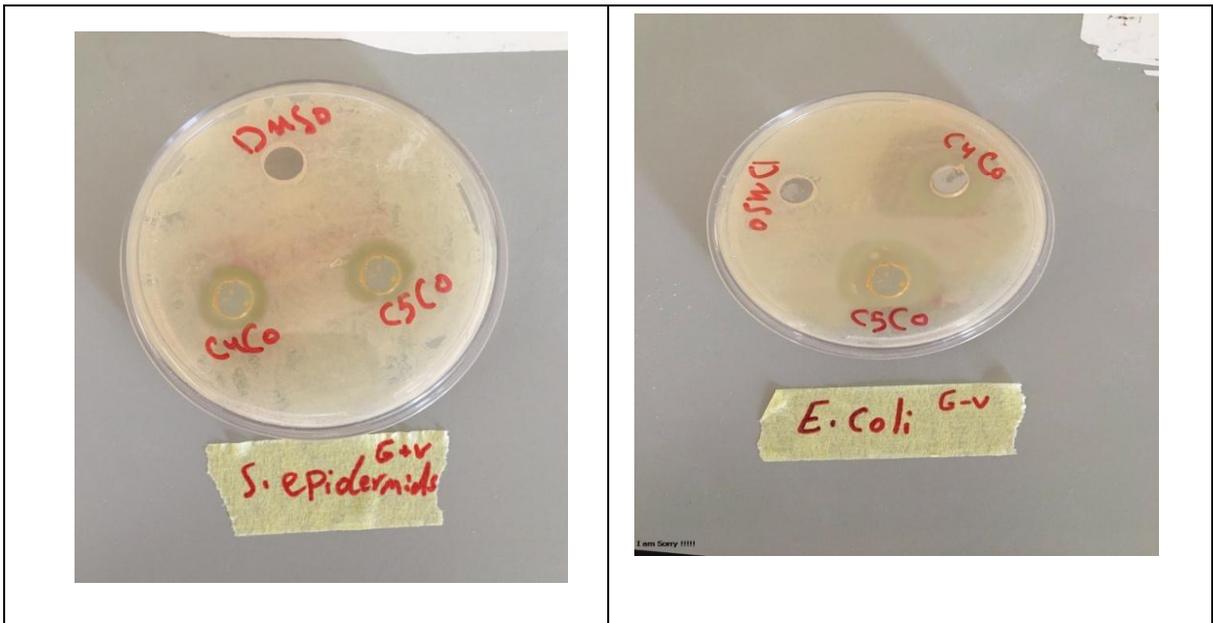
شكل (4-18) الفعالية البيولوجية لليكاند (L₁, L₂, L₃) .



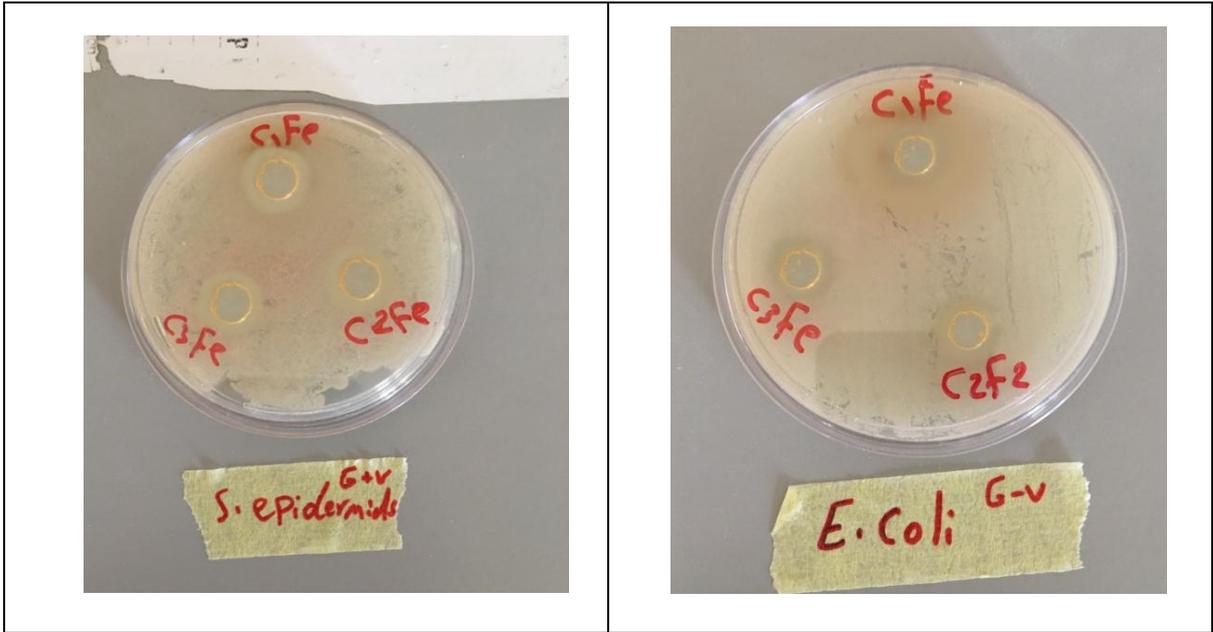
شكل (4-19) الفعالية البيولوجية لليكاند (L₅, L₄) .



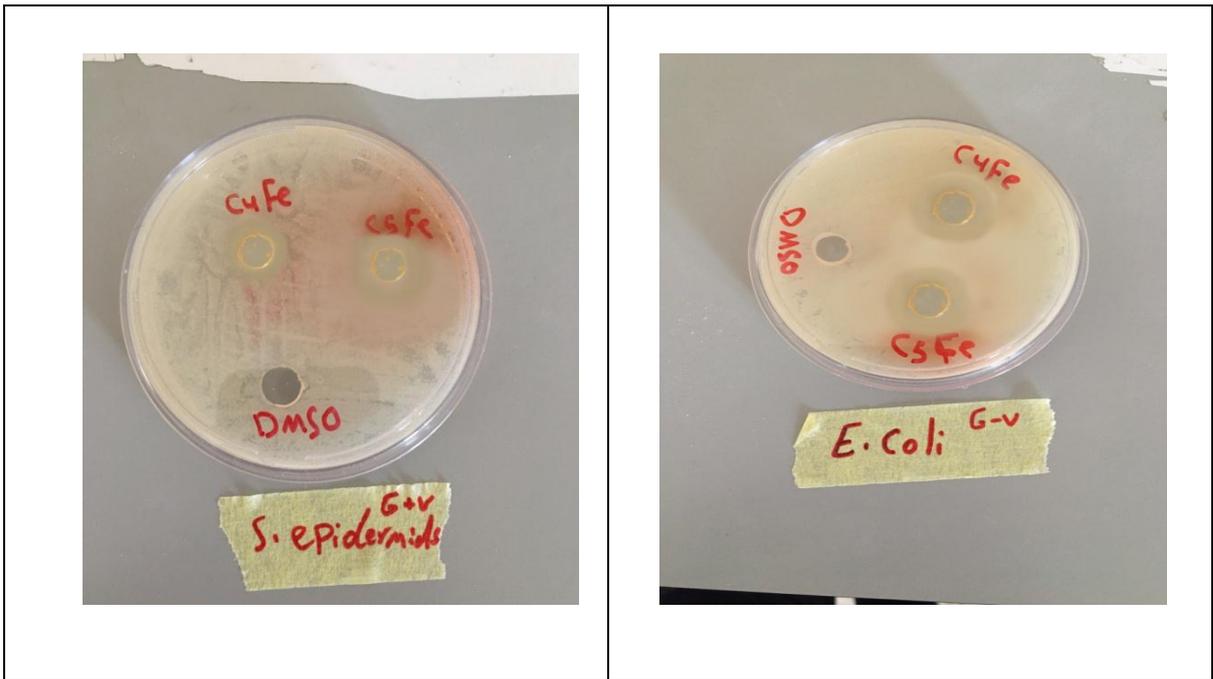
شكل (4-20) الفعالية البيولوجية لمعدّات الكوبلت (L₁-Co, L₂-Co, L₃-Co).



شكل (4-21) الفعالية البيولوجية لمعدّات الكوبلت (L₄-Co, L₅-Co).



شكل (4-22) الفعالية البيولوجية لمعقدات الحديد (L₁-Fe, L₂-Fe, L₃-Fe).



شكل (4-23) الفعالية البيولوجية لمعقدات الحديد (L₄-Fe, L₅-Fe).

إذ أن :

L : ترمز الى الليكندات

C_{1,2,3,4,5} co : ترمز إلى معقدات الكوبلت

C_{1,2,3,4,5} fe : ترمز الى معقدات الحديد

نلاحظ أن المعقدات الفلزية هي أكثر نشاطا ضد البكتيريا الموجبة لصبغة الكرام المكورات العنقودية الذهبية .
في *Staphylococcus aureus* حين أن البكتيريا السالبة لصبغة الكرام هي أكثر مقاومة وهذا قد يكون راجعا إلى وجود غشاء مزدوج محيط بكل خلية بكتيرية. على الرغم من أن جميع البكتيريا لديها غشاء الخلية الداخلية، والبكتيريا سالبة الكرام لها غشاء خارجي فريد من نوعه. هذا الغشاء الخارجي يستثني بعض الأدوية والمضادات الحيوية من اختراق الخلية [115].

* - الإستنتاجات

من خلال دراستنا خرجنا بالاستنتاجات التالية :

1- أثبتت الأطياف الالكترونية لهذه المعقدات وبطريقة (Job) بأن لها الصيغة التركيبية (2 : 1) (ليكاند : فلز) ، وهذا ما ينسجم مع دراسات [33,35].

2 – تتكون هذه المعقدات انياً والمدة الزمنية لثبوت هذه المعقدات المتكونة عموماً مستقرة ولمدة زمنية تتراوح بين (5 – 60 min) كافية لدراسة الخصائص الفيزيائية .

3 – جميع النتائج التي تم التوصل إليها أثبتت أنّ ثوابت استقرارية المعقدات المحضرة لكلا الايونين الكوبلت والحديد تزداد بحسب التسلسل الآتي :

$$(L_1 < L_2 < L_3) \quad ، \quad (L_4 < L_5 < L_6) \quad ، \quad (L_7 < L_8 < L_9)$$

4 – درس تأثير درجات الحرارة المحصورة بين (288.15 – 308.15 K) على قيم ثوابت إستقرار المعقدات وأظهرت علاقة خطية طردية بين (lnK) مقابل (1 / T) وهذه الدراسة سهلت استخراج المتغيرات الترموديناميكية للتفاعل بين الايون الفلزي وقاعدة شيف (الليكاند) و أوضحت أنّ :

A - جميع التفاعلات للمعقدات تلقائية أي إنّ قيم (ΔG) تكون ذات إشارة سالبة [33,35] .

B - جميع التفاعلات باعثة للحرارة أي إنّ (ΔH) ذات إشارة سالبة .

C - قيم التغير بالعضوائية (ΔS) موجبة باستثناء بعض المعقدات إذ كانت ذات قيم سالبة .

5 - محاليل هذه المعقدات الكتروليتية ضعيفة (واطئة التوصيل الكهربائي) .

6 – أثبتت القياسات المغناطيسية أن معقدات الكوبلت (II) جميعها ذات برم عالٍ أي أنها ذات صفة بارامغناطيسية وأن شكلها الهندسي المقترح هو (Octahedral) ، أما معقدات الحديد (II) فإن لها صفة دايا مغناطيسية وإن شكلها الهندسي المقترح هو (Octahedral) .

7- أثبتت دراسة الفعالية البيولوجية ان المعقدات الفلزية هي أكثر نشاطا ضد البكتيريا الموجبة لصبغة الكرام المكورات العنقودية الذهبية وأن البكتيريا السالبة لصبغة الكرام هي أكثر مقاومة بسبب وجود غشاء مزدوج محيط بكل خلية بكتيرية .

* - الأعمال المستقبلية

- 1- دراسة نظرية باستخدام ميكانيك الكم لاثبات مواقع الترابط التناسقي بين الفلز والليكاند .
- 2- استخدام هذه المعقدات في المجالات التطبيقية (الصناعية) كمبيدات او اصباغ .
- 3- دراسة استقراره المعقدات في اوساط متغيرة القطبية ودوال حامضية مختلفة .
- 4- تحضير معقدات بصورة مباشرة بين العقاقير الطبية وايونات بعض الفلزات الاخرى .

المصادر

REFERENCES

- [1] AL-Amiery AA, Al-Majedy KY, Ibrahim HH, et al, (2012). Antioxidant, antimicrobial, and theoretical studies of the thiosemicarbazone derivative Schiff base 2-(2-imino-1-methylimidazolidin-4-ylidene)hydrazinecarbothioamide (IMHC). *Org Med Chem Lett*,;2.
- [2] A. S. P. Azzouz, A. A. A. Rahman and A. G. (2003). "The UV and IR spectra of Some Schiff bases derived from salicylaldehyde and O-methoxybenzaldehyde. Study the influence of concentration of Schiff base on tautomerism reaction process" *Taki, Edu. Sci.*, 15,1.
- [3] Atlcins R. C. and Cary F. A., (1990) "Organic Chemistry", Mc Graw Hill, Inc., York, 219
- [4] Harries, H. J.; Parry, G. and Burgess, (1978) J. Bis (3-substituted-pentane-2, 4-dione) ethylenediimine ligands. *Inorg. Nucl. Chem.*;40(11):1941.
- [5] Gillard, R. D. and Mcclevery, (1987) J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry*. 1st ed., Pergamon Press, Oxford, England,; vol. 2: 715-735.
- [6] Wilkinson G., Gillard R. D. and Cleverty J. A., (1987). "Comprehensive Coordination Chemistry", pergamon press oxford 2st Ed. Vol 1 and 2.
- [7] S.Tiong, Ha. L. Kong, y. Foowin, G. Y. Yeap and P. L. Boey, (2010). "New Schiff Base with pyridine Cor: Spectral, thermal and Optical Characterization," *Amer Journal of Applied Sciences*, 7(5), pp 6_660.
- [8] F.D. Al_Tayy, (1998). "preparation, Characterization of some Schiff Base Metal Complexes and their Radioyctical studies", ph.D. Thesis, Mosul Unv.
- [9] Dudek, G. O. and Holm, (1962) R. H. Nuclear magnetic resonance studies of ketonenol equilibria. III. α,β -unsaturated- β -ketoamines. *J. Am. Chem. Soc.*; 84(14):26
- [10] Kumar S, Niranjana MS, Chaluvvaraju KS, et al, (2010). "Synthesis and antimicrobial study of some Schiff bases of sulfonamides". *JCPR*, 01:39-42.

- [11] P. Sergej, M. D. Osinsky, I. Levitin, L. Bubnovskaya, A. Sigan, I. Ganusevich, V. Michailenko and T. Kovelskaya, (2003). "Inorganic cobalt (III) complexes with Schiff Bases as a new anticancer agents with radio/thermosensitizing activities", 6th Internet World Congress for Biomedical Sciences, pp. 1-15.
- [12] T. Hiquchi and J. I. Lach, (1954). *Journal of American Pharmacy Association Sciences* Ed. 43, pp:349_527.
- [13] Al-Obaidi O. H. S. and Mohammed A. S., (2010). "Synthesis and Characterization Complexes of Ni(II), Co(II) and Mn(II) with Schiff Base Derivatives from (2-hydroxy-benzylidene) and Urea or Thiourea", *National Journal of Chemistry*, 40, pp.712-719.
- [14] Shaabani B., Khandar A.A., Dusek M., Pojarova M. and Mahmoudi F., (2013). "Synthesis, crystal structure, antimicrobial activity and electrochemistry study of chromium(III) and copper(II) complexes based on semicarbazone Schiff base and azide ligands", *Inorganica Chimica Acta*, 394, pp.563-568.
- [15] Davagi S. and Degani Y., (1970). "The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond", Ed. S. Patai John Wiley and Sons, Interscience, New York.
- [16] Draskovic B. M., Bogdanovic G. A., Neelakant M. A., Chamayou A. C., Thalamuthu S., Avadhut Y. S., auf der Gunne J. S., Banerjee S. and Janiak C., (2010). *Crystal Growth and Design*, 10(4), PP.1665-1676.
- [17] Suresh M. S., and Prakash V., (2010). "Preparation and characterization of Cr(III), Mn(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) chelates of Schiff's base derived from vanillin and 4-amino antipyrine", *Int. J. Phys. Sci.*, 5(14), PP. 2203-2211.
- [18] Singh N. P. and Srivastava A. N., (2012). "Physico-chemical and biological studies of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of an N4 coordinating ligand derived from the Schiff base of diacetyl with ethylenediamine and benzoic acid", *J. Serb. Chem. Soc.*, 77(5), pp. 627-637.

- [19] Keypour H., Rahpeyma N., Rezaeivala M., Arzhangi P., Bayat M., Valencia L., Elerman Y. and Buyukgungor O., (2013). "Synthesis and structural characterization of a new Schiff base macrocyclic ligand containing a piperazine head unit and its metal complexes, Crystal structure of the Co(II) complex", *Polyhedron*, 51, pp. 117-122.
- [20] 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", *J. Chem. Pharm. Res.*, 5(4), pp. 22-28.
- [21] Ebenezer R., Sheela C. D., Tharmaraj P. and Kodimunthiri D., (2013). "Synthesis, Spectral Characterization and Biological Activity of Vanillin Substituted Silane Schiff Base", *Int. J. of Emerging Trends in Pharmaceutical Sciences*, 1(2).
- [22] Singh U. K., Pandeya S. N., Sethia S. K., Pandey M., Singh A., Garg A. and Kumar P., (2010). "Synthesis and Biological Evaluation of Some Sulfonamide Schiff 's Bases", *Int. J. Pharma Sci. and Drug Res.*, 2(3), pp. 216-218.
- [23] Dubey R. K., Mariya A. and Mishra S. K., (2011). "Synthesis and Spectral (IR, NMR, FAB-MS and XRD) Characterization of Lanthanide Complexes Containing Bidentate Schiff Base From Sulphadiazine and O-vanillin", *International Journal of Basic and Applied Chemical Sciences.*, 1(1), pp.70-78.
- [24] Choudhari M. S., Farooqi M. and Naikwade S. D., (2012). "Synthesis, characterization, spectral studies, and antimicrobial activities of a new sulfamethoxazole Schiff base and its metal complexes", *J. Chem. Pharm. Res.*, 4(44), pp. 4852-4858.
- [25] Govindaraj V. and Ramanathan S., (2013). "Synthesis, Characterisation and Antimicrobail Activity Of Some Novel Schiff Bases Derived From Sulpha Drugs", *Int. J. of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences.*, 5(2).

- [26] M. M. Ghoneim, E. M. Mabrouk, A. M. Hassanein, M. A. El-Attar, E. A. Hesham, (2007). "Voltammetric and potentiometric studies of some sulpha drug-Schiff base compounds and their metal complexes", Central European Journal of Chemistry, Vol.5, pp:1678_4618.
- [27] Khawleh A. S. Al-Omary, (2009). "Voltametric , Potentiometric and Analytically Studies of some Electrically and Biologically Active Heterocyclic Compounds in Aqueous Solutions", M.Sc. Thesis.
- [28] R.C. Maurya, J. Chourasia, D. Rajak, B.A. Malik, J.M. Mir, N. Jain,S. Batalia, (2011) . "Oxovanadium (IV) complexes of bioinorganic and medicinal relevance: Synthesis, characterization and 3D molecular modeling of some oxovanadium (IV) complexes involving O, N-donor environment of salicylaldehyde-based sulfa drug Schiff bases", Arabian Journal of Chem.
- [29] M. A. El-Nawawy, R. S. Farag, I. A. Sabbah, and A. M. Abu-Yamin, (2011). " Synthesis, Spectroscopic, Thermal Studies and Biological activity of a new Sulfamethoxazole Schiff base and its copper Complexes", International Journal of pharmaceutical Sciences Research , Vol. 2(12),pp:3143-3148.
- [30] G. Valarmathy, R. Subbalakshmi, (2013) . "Synthesis, spectral characterization and Biological studies of novel Schiff base complexes derived from 4,6-Dimethyl-2-sulfanilamidopyrimidine and 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde", International Journal Pharmacy Bio, Sciences ,P:287-295.
- [31] Jabbar S Hadi , Abdulelah A Almayah, and Ali G Swadi, (2014). "Synthesis, Spectroscopic Characterization, Thermal Stability and antimicrobial activity of Schiff base, β - lactam and Zn(II) , Cu(II) complexes derived from Sulfamerazine", Journal Research Pharmacy Bio.Chem. Sciences , 5(4),pp:233-246.
- [32] Badr A. Elsayed, A. A. Elhenawy, Sultanah A. S. A, (2014). "Synthesis, characterization, antimicrobial and cytotoxic studies on some novel transition metal complexes of Schiff base ligand derived from Sulfadiazine with molecular orbital calculations", International Journal of Chem. And Materials Research ,2(1),pp:1-16.

- [33] أحمد حاتم، (٢٠١٤). " الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعدد من المعقدات المشتقة من بعض قواعد شيف مع كل من ايونات النحاس والنيكل"، رسالة ماجستير، جامعة تكريت .
- [34] Omar H. Shehab, Ayaa S. Amer,(2014)."Synthesis and characterization of complexes of Co(II),Ni(II),Cu(II) and Zn(II) with mannich base ligands derived from piperazine and its biological activity.J.Anbar for pure.Sci,Vol.4(8),pp:90-84.
- [35] [وئام أحمد، (٢٠١٦). " الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعدد من معقدات قواعد شيف المشتقة من أدوية السلفا مع أيوني الكاديوم والمنغنيز"، رسالة ماجستير، جامعة تكريت .
- [36] Hossein Pasha Ebrahimi, Jabbar S. Hadi, Abdulehah A. Almayah, Zeinab Bolandnazar, Ali G. Swadi, Amirpasha Ebrahimi, (2016) . " Metal- based biologically active azoles and B- lactams derived from sulfa drugs ", Elsevier Journal .
- [37] Safaa A.Al-Samarrai, Malath Kh. Rasheed., &Bakr.I.Jasem, (2016)." Synthesis and Characterization of New Complexes of Schiff Bases Derived From two Drugs "Benzocaine and Isoniazid" With Metal Ions Hg^{+2} , Cd^{+2} , and Evaluation their Biological Activity". Diyala.J. For Pure.Sci,Vol.12(4),pp:37-50.
- [38]Ramachandran, S., Bharathi, B., Lavanya, R., Nandhini, R., Sivaranjani, R., &Sundhararajan, R. (2017). "Synthesis, Characterisation, antimicrobial evaluation of 2-hydroxy phenyl thiazolidine-4-one derivative". Int. J. Pharm. Pharm. Sci, 6, 278-283.
- [39] L.M.N.Saleem, (1982) "Trans_Cis Isomerization of Schiff Base (N_Benzylideneaniline) on Addition of Lanthanide Shift Reagenat", Org. Resonanc, 19,P.176.
- [40] Wiley A.J. and Sons,(2007) "Comprehensive organic reaction in aqueous media ", 2nd Ed. MC Gill university, Montreal, Canada .
- [41] Sari N. and Arslan A.,(2003) "Antibacterial Activites of some new AminoAcid Schiff Base", G.U. Journal of Sciences, 16(2) .

- [42] Singh R., Joshi S. and Agrawal A.K.,(2010) "Synthesis and Structural studies of complexes of N-Salicylidine amino Acids (Glycine, L- Leucine with salicyldehyde) derived Schiff base with some bivalent transition metal ions", International Journal Chem. Tech Research, 2(1), pp: 728-732 .
- [43] Azzouz A.S.P. and Ali R.T.,(2010) " Synthesis of Schiff bases derived from Benzaldehyde and Salicylaldehyde with some Amino Acids by new develop method", National Journal Chem., 37, PP:158-168 .
- [44] Z.S Al-Garawi ., Hameed I. and A.H Al-Daraji .,(2012) "Synthesis and Characterization of new Amino Acid-Schiff bases and studies their effects on the Activity of ACP, PAP and Enzymes", E- Journal Chem., 9(2), pp:962-969 .
- [45] Iqbal N., Iqbal J. and Imran M., (2009) "Synthesis Charactrizon and Antibactrial studies of some metal complexes of stuff Derives from Benzaldehyde and sulfonamide", Journal Sciences Research, Vol. XXXIX,1, pp: 15-19 .
- [46] Khalil R.A., Jalil A.H. and Abd-Alrazzak A. Y., (2009) "Application of a Schiff base Derived from sulfanilamide as an Acid-Base Indicator", Journal Iranian Chem. Soc., 6(2), pp: 345-352 .
- [47] Middleton W.J. and Carlson H.D.,(1988) "Hexafluoro acetone imine", Org. Synthesis, 6. 664.0 .
- [48] P.Laue and M.Thomas, (2005)."Named Organic Reaction",2nd ed ., chichester, John Wiley and Sons.
- [49] Feringa B.L. and Jansen J.F., (1987). "A New Synthesis of Imines Via Grignard-and Cuorate Additions to N-Trimethylsilyl formamides",J.Org Synthesis, 64,pp:184-186.
- [50] Kulshrestha A. and Baluja S., (2010). "Microwave promoted systhesis of some Schiff-base", Scholar Research Library, 2(3), pp. 221-224.
- [51] Livermore, D.M. Antibiotics resistance in staphylococci. Int. J. Antimicrobiol. Agents 2000, 16, 3-10.

- [52] Anderson P. [2002]: Hand Book of Clinical Drug Data.10th Edition. Mc-Graw HillCompany, NewYork, p.83
- [53] British Pharmacopeia on Cd-Rom. [2000]: 3rd Edition. System simulation Ltd., The Stationary Office,London .
- (54) Negwer M & Scharnow H G. [2001]: Organic- Chemical Drugs and Their Synonyms.8th Edition.Wiley-VCH, p 557-558.
- [55]Anil Varshney and J.p. Tandon . Proc. Indian Acad(1986) ,Sci (chem..sci). , 97 (2), 141-146.
- [56] Kaka AS, Rueda AM, Shelburne SA et al. Bactericidal activity of orally available agents against methicillin-resistant Staphylococcus aureus.J Antimicrob Chemother 2006; 58: 680–3
- [57] A . R . Sarkar. S. Mandal, (2008). Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry (Synth React Inorg Met Org Chem) ,(50) ,1477 .
- [58] D. Prakas, C. Kumar, A. Gupta, S. Prakash and K. Singh, 2008. "J. Indian Chme. Soc.",(85),252-256.
- [59] S. Sengupta, O. Pandey, A. Srivastava, M. Mishra and C. Tripathi, (2008). "Synthesis and Characterization Number of new Dinuclear Complexes of Mn(II),Co(II),Ni(II), Cu(II)Derived from reaction of (6-bromo-2- aminothazole with 1-chloro-2-(2- Chloroethoxy)Ethan" J.Indian Chme. Soc.", (85), 247-251.
- [60] A. Bdulrauf. (2005). Thesis . Synthesis and biological studies of some Schiff base compound and There transtion metal complex, zakariya university.
- [61] D. F. Shriver, P. W. Atkins and G. H. Langford, (1990). "Inorganic Chemistry", Oxford university press, P. 612.
- [62] R. K. Murray, D. K. Granner, P. A. Mayes and V. W. Rodwell, (2003). "Harper ' s Illustrated Biochemistry" ,26th ed. Lange Medical Book/ Mc Graw-Hill,USA,P. 484. Grag A. and Kumar.
- [63] Singh U.K., Pandeya S.N., Sethia S.K., Pandey M.P,(2010)."Synthesis and Biological Evaluation of some sulfonamide Schiff bases ", International J . pharm. Sci and Drug Research, 2(3),pp. 216-218.
- [64] Goel S. and lat K., (1980). "Studies on metal complexe of Schiff bases derived form sulphdiazine and Asian", J. chem., 2,. 271

- [65] J. Liu, B. Wu, B. Zhang and Y. Liu,(2006). " Synthesis and Characterization of Metal Complexes of Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Cd(II) with Tetradentate Schiff Bases" Turk J.Chem.,(30),41.
- [66] J.P. Claveri and R. Soula , (2003). " Catalytic polymerizations in aqueous medium" Prog Polym .Sci. (28), 619.
- [67] A. Gamma and L.Z. Fiores, (2002). "Tetrahedrao.asymmetr",(13),149.
- [68] Magare B. K. and Ubale M. B., (2011). "Solution Behavior of Copper Complexes with Antibacterial Drugs and Amino Acids", Der Chemica Sinica, 2(2), pp. 158-164.
- [69] Zaida A. A., Farooqui M., and Janrao D. M., (2012). "Study of Stability Constants of Biological Active Molecular (drug) Using Potentiometric titration Technique", Journal Chem. Biol. And Phys. Sciences, 2(1),PP:67_81.
- [70] Martin A.,(1993). "Physical Pharmacy ", 4th ed., Lea and Febiger, London,PP. 262-263 .
- [71] Atkins, P. W., (2001)."Physical Chemistry ", 6th Ed, Oxford University press.
- [72] Saeed , A.A., Watton , M.H., and Sultan , A.W., (1983). "The Effect of Temperature and Kinetic of hydrolysis of some β -diketone Schiff base".,Thermochimica Acta, Vol.67.
- [73] [مصطفى احسان عبد الغني والمختار سعد عز الدين، (١٩٨٨). "الكيمياء اللاعضوية والتناسقية"، المكتبة الوطنية دار الكتب والوثائق، جامعة الموصل .
- [74] عبد المحسن عبد الحميد الحيدري ، (١٩٩٢). "التحليل الكيميائي الآلي"، المكتبة الوطنية دار الكتب والوثائق ، جامعة بغداد.
- [75] R. T.H. Al-Hyali., (2004)."Study of Stability Constants of Some Azo Complexes Prepared From β -Naphthol and Calculation of Thermodynamic Functions".".M.Sc. Thesis, Mosul Uiv .
- [76] R. L. Carlin and A. J. V. Duynveldt , (1977). "Magnetic properties of transition metal compounds ", New York.
- [77] عصام جرجيس سلومي ، (١٩٨٠) . " الكيمياء التناسقية"، طبع بمطابع مؤسسة دار الكتب للطباعة والنشر ، جامعة الموصل

- [78] K. Hariprasath, and I. S. Babu;(2013). Inter. J. of pharm. Res. and Life Sci., 1(1),34.
- [79] M. K. Agarwal, M. Kaushik, and A. Singhal;(2013). J. of Pure and Applied Sci. & Tec.3(1),39.
- [80] Manning S. D.,(2010)."Escherichia Coli Infections",2 nd ed., InfoBase Publishing,New York,p.16.
- [81] Vijayaraghavan K., Yeung-Sang Y., (2008). Biotechnol. Bacterial biosorbents and biosorption. Adv., 26, 266-291.
- [82] Soetan K., Olaiya C. and Oyewole O.(2010), The Importance of Mineral Elements for Humans, Domestic Animals and Plants: A review, Afri. J. of Food Sci., 4(5):200-222.
- [83] Tweedy, B.G. (1964) Plant Extracts with Metal Ions as Potential Antimicrobial Agents. Phytopatology, 55, 910-918.
- [84] Haas K. and Fraz K.(2009), Application of Metal Coordination Chemistry To Explore and Manipulate Cell Biology, Chem. Rev., 109:4921-4960.
- [85] Al-Amiery A., Kadhum A. and Mohamad A.(2012), Antifungal and Antioxidant Activities of Pyrrolidone Thiosemicarbazone Complexes, Bio ion. Chem. And Appl., 1:1-6 .
- [86] Subramanian S., Ramaswamy N. and Kartha B. (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, Chem. Sci. Rev. Lett, 4(13): 121-128.
- [87] Osunlaja A., Ndahi N., Ameh A. and Adetoro A. (2011), Synthesis Physico-Chemical and Antimicrobial Properties of Co(II), Ni(II), Cu(II), Res. J. of APP. Sci., Eng. And Tech. 3(11): 1233-1238 .
- [88] Jadhav S., Kolheand N., Thare E. (2013), Synthesis and Characterization of Mixed Lignd Complexes Of Salicyladoxime, Dimethylglyoxime and Benzoin With Mn(II) and Their Biological Activity, Int. J. Pharm. Bio. Sci., 4(3):45-54 .

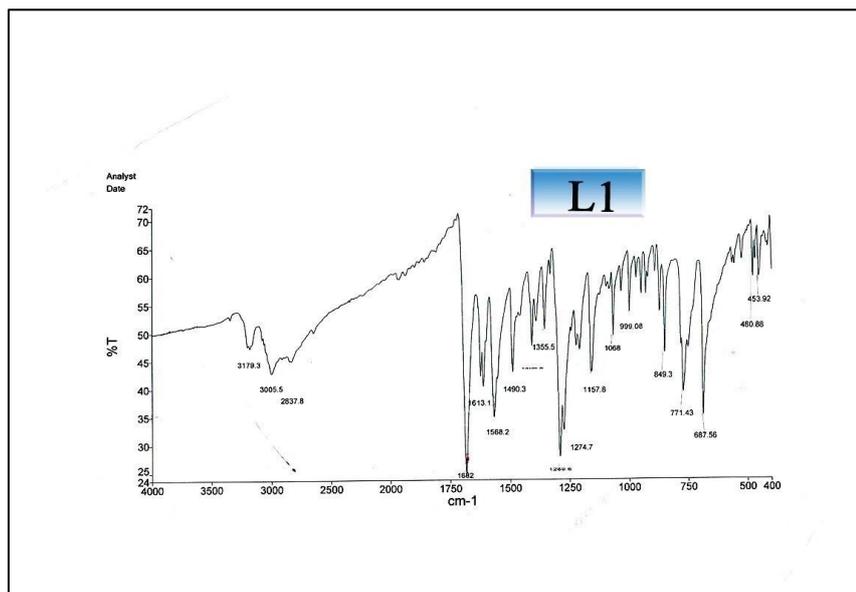
- [89] Srivastava K., Sing S. and Mishra B. (2015), Green Synthetic Approach and Antimicrobial Activity of Bidentate Schiff base Ligands and Their Ni(II) Complexes Under Microwave Irradiation, *J. of Chem. And Pharm. Res.*, 7(1):197-203 .
- [90] Ikotun A., Ojo Y., Obafemi C., and Egharevba G. (2010), "Synthesis and Antibacterial Activity of Metal Complexes of Barbituric Acid", *Afr. J. of Pure and App Chem.*, 5(5):97-103 .
- [91] Rafique S., Idrees M., Nasim A., Akbar H., and Athar A. (2010), "Transition Metal Complexes as Potential Therapeutic Agents", *Bio. and Mol. Bio. Rev.*, 5(2):38-45 .
- [92] A.K.A-Al.Taie , D.M.Yako , Ghassan .S.Dawood,(2013) "Study the Stability of Some Schiff bases from 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde with Some Ions" , *Journal AL- Nahreen* 1,16(2),pp:1_15
- [93] Azzouz A.S.,(1975) "Conformational changes in Schiff's bases and estimation of their stability constants", M.Sc. Thesis, Mosul University .
- [94] K. Hofmann ,(1953) " Imidazole and its Derivatives, " , Inter Science , NewYork .
- [95] R.M. Silverstein, F. X. Webster,(1988) "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 6th Ed., John Wiley and Sons, New York .
- [96] R. T. Rasheed , (2012) " Synthesis of new metal complexes derived from 5-nitroso 8-hydroxy quinoline and Salicylidene P-imino acetophenone with Fe(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) ion " *Al-Nahrain Journal for pure sciences* Vol.15(4)pp.68-73.
- [97] A.S.P.Azzouz and S.S.Othman, (2006) "Effect of Hydrogen Bonding on the UV-absorption spectra of 2-Substituted Benzaldoxime", *Journal Edu. Science*, 45, P.3.
- [98] A.N.O.Agha, (2002) "Determination of Stability Constant and the study of the Factors Affecting on Their Values of Azo Dye Formation Between Phenolic Oximes and the Diazotized Sulfanilic Acid Salt", M.Sc.Thesis, Mosul Uni .
- [99] Kuman K., Chang C.A. and Tweedle, (1995) "The Investigation of Complex Stability of Complexes Using Bjerrum Method", *Inorg. Chem.*, 32, 587.

- [100] Morrison R.T. and boyed R.N.(1973) "Organic Chemistry" 3rd ed., Bosten, .
- [101] Basdo F. and Johnson R. ,(1964) "Coordination chemistry" Menlo Park California Amesterdam .
- [102] F. S.Rehmani , Q. Kausar and S. Clinic, Z. M. C., (1999) "Thermodynamic Study of Trace Metal ComplexesWith Hydroamate Drug of Iron Overload", Pakistan J. of Bio. Scie., 2(4) ,pp. 1514-1517 .
- [103] L.J.Singh, A.M.Singh , (2011) "Spectrophotometric Study on Stability Constants of copper (II) Complex with 1-amidino-O-methylurea", Journal Chem. Pharmacy Research, 3(6), PP:1022_1027 .
- [104] Tella A. C. and Obaleye J. A., (2010) "Metal complexes as antibacterial agents: Synthesis, characterization and antibacterial activity of some 3d metal complexes of sulphadimidine", Orbital Elec. Journal Chem., Campo Grande, 2(1), pp. 11-26 .
- [105] S.W. Qurban, (2011) "Synthesis and Characterization of some transition metal Complexes of Schiff base derived from isonicotinic hydrazide and O-Vanillin", Diyala Journal for pure Science, Vol. 7 No. 2,pp:94_104 .
- [106] سندس ظافر قدوري، (2014) "دراسة طيفية ونظرية لعدد من معقدات انتقال الشحنة المشتقة من قواعد شف ودراسة خصائصها الفيزيائية" رسالة ماجستير، جامعة تكريت .
- [107] Durak D., Delikanl A., Demetgu C., Kani I. and Serin S.,(2013) "Crystal structure of an unsymmetrical Schiff base, immobilization of its cobalt and manganese complexes on a silica support, and catalytic studies", Transition Met Chem., 38, pp: 199–206 .
- [108] Patel D. P, Prajapati S. P and Patel P. S., (2012) "Gravimetric determination of the Cu (II) with Schiff bases derived from sulfa drugs and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde/benzoylacetone", Research Journal Pharmacy Bio. Chem . Science,3(1), p. 2 .
- [109] Khalaji A. D., Grivani G., Seyyedi M., Fejfarova K. and Dusek M.,(2013) "Zinc(II) and mercury(II) complexes [Zn((2,6-Cl-ba)2en)I2] and [Hg((2,6-Cl-ba)2en)Br2] with the bidentate Schiff base ligand (2,6 Cl-ba)2en: Synthesis, characterization and crystal structures", Polyhedron, 49, pp. 19–23 .

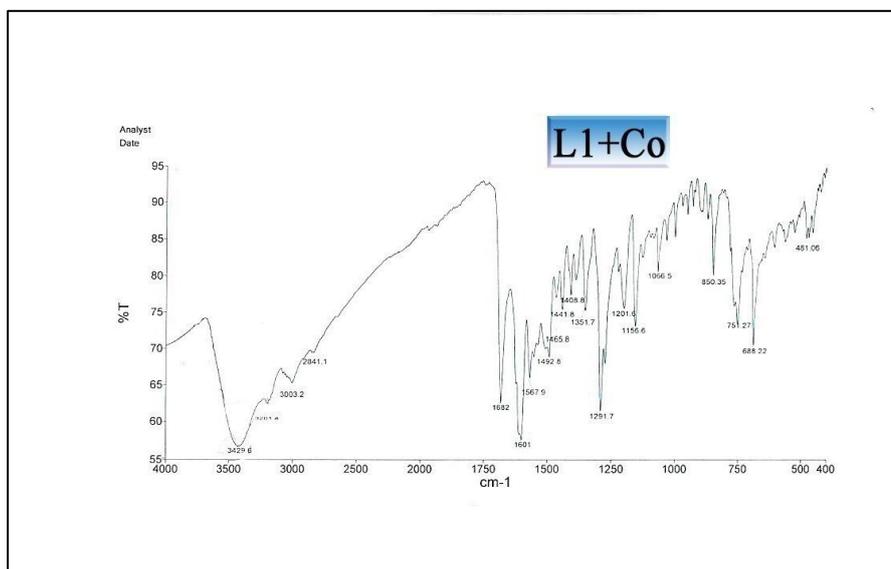
- [110] Sallomi I.J. and Shaheen A.J.,(1995) "Complexes of zirconium (IV) with some benzoin derivatives", Mu'tah, Jordan, Vol. 10, 93 .
- [111] Kettle S.A.,(1975) "Coordination Compounds", Thomas Nelson and Sons, London, 186 .
- [112] A. F. S. Al-Omari,(2004) " Synthesis and Characterization of Multinuclear Complexes of some transition metal with Selenium Dithio Carbamate Through Oxidative Addition Reaction of Thiuram Disulfide ", M.Sc.Thesis, Mosul Uiv .
- [113] E. Stubhisek-Llisac, A. Brnada and A.D. Mance ;(2000)" *J.Corr.Sci.* ;" (42), 243-247 .
- [114]S.A. Sadeek, A.W.H. EL-Shwiniy,W.A. Zordok, A.M. EL-Didamony,(2011)." Spectroscopic studies, thermal analyses and biological evaluation of new V(IV), Zr(IV) and U(VI) moxifloxacin complexes ,(2007) " *Spectrochim. Acta Part A* (78) 854.
- [115] M. Imran, J. Iqbal, S. Iqbal, N. Ijaz,(2007). " Synthesis, characterization and comparative study the antibacterial activities of some imine-amoxicillin derivatives .*Turk. J. Biol.* (31) 67.

الملحق

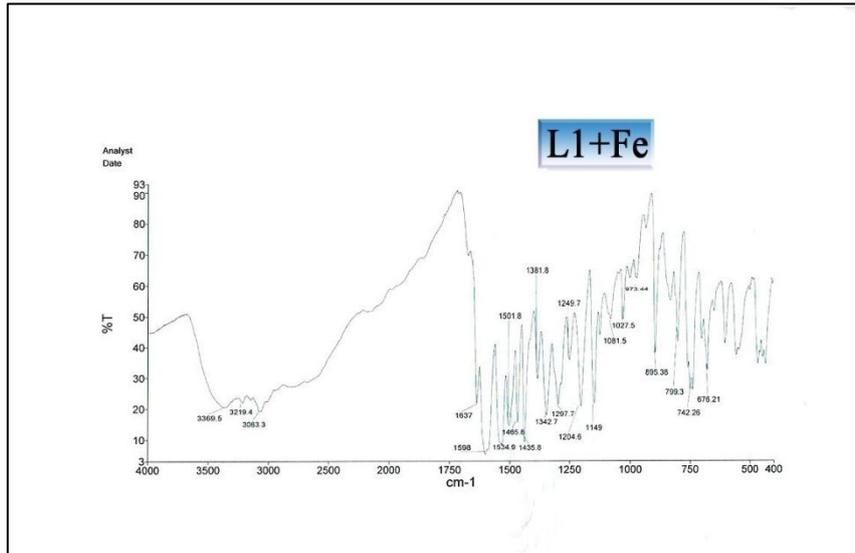
APPENDIX



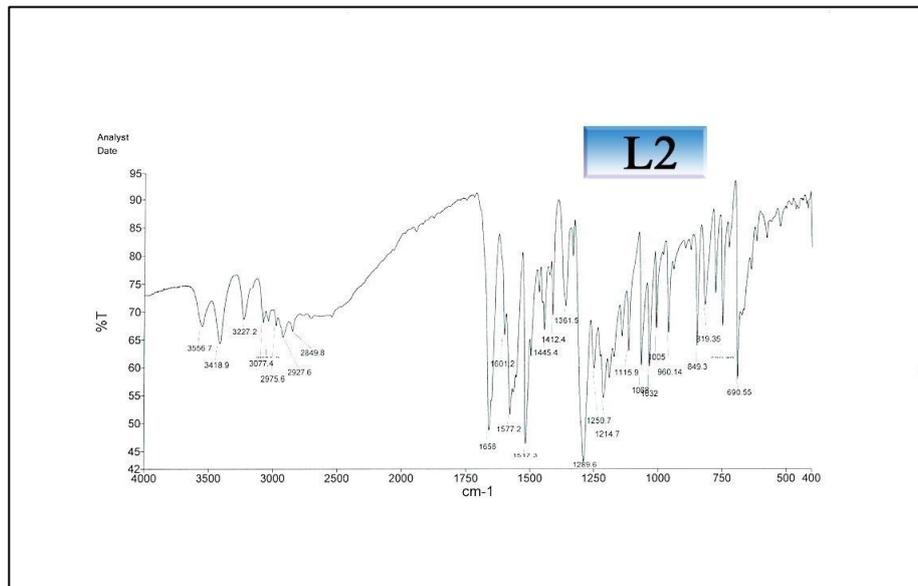
شكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء للبيكاند (L₁).



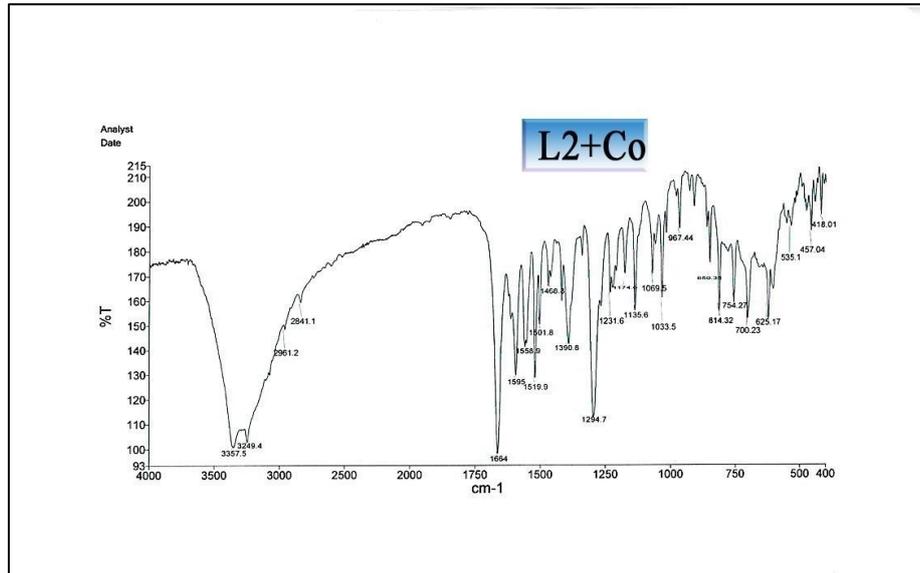
شكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₁- Co).



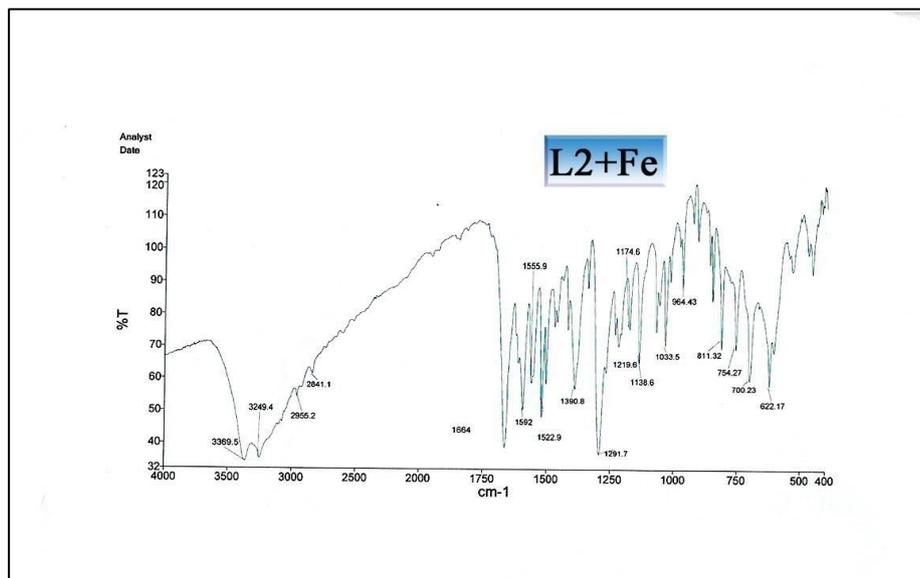
شكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₁- Fe) .



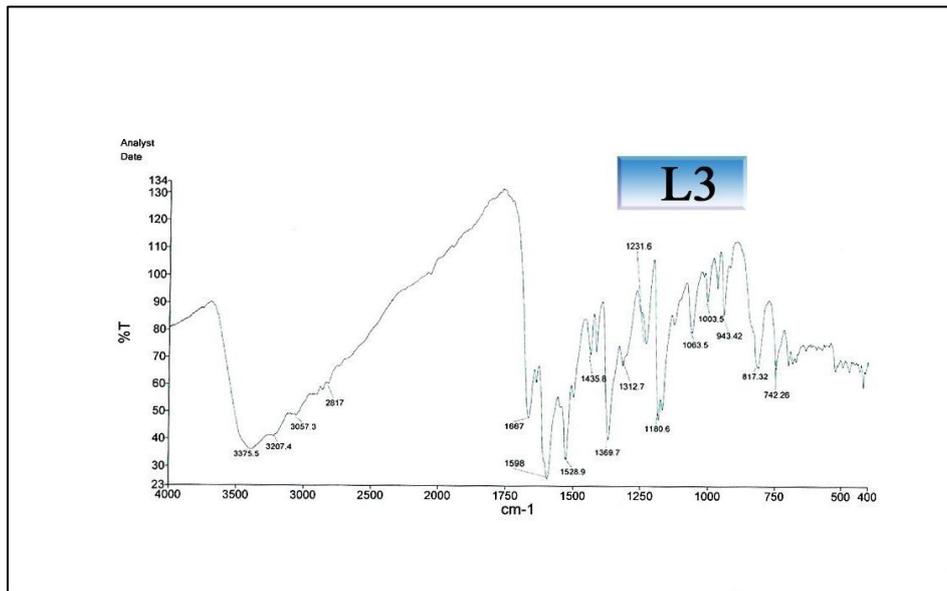
شكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند (L₂) .



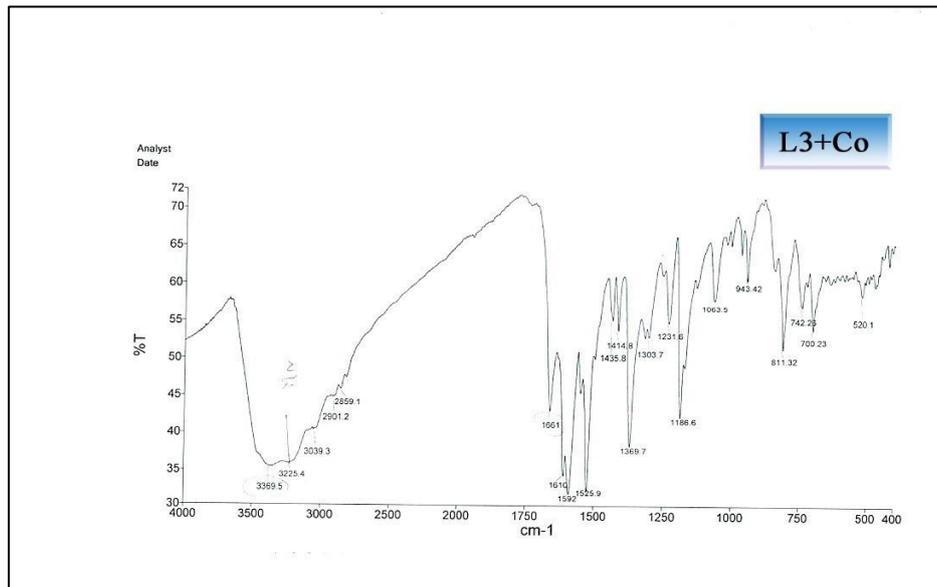
شكل (5) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₂ - Co) .



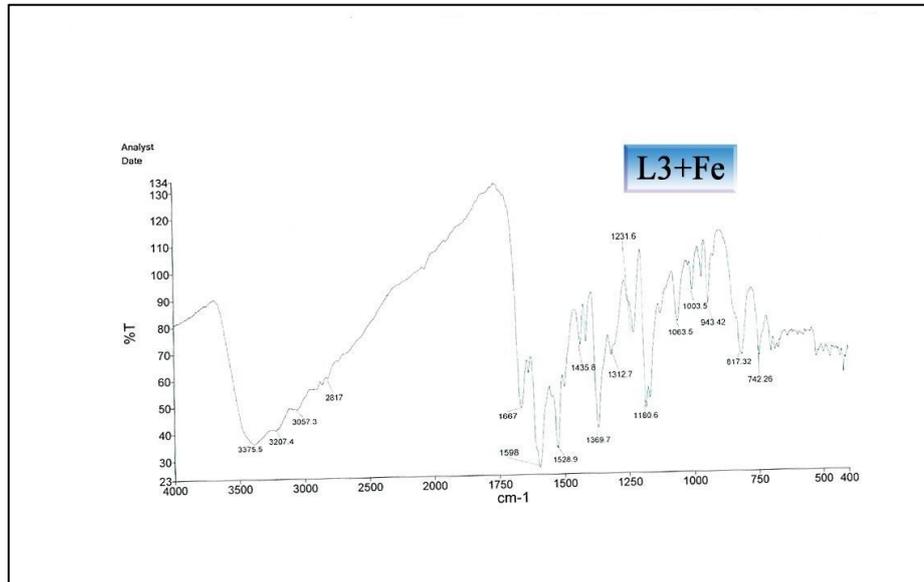
شكل (6) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₂ - Fe) .



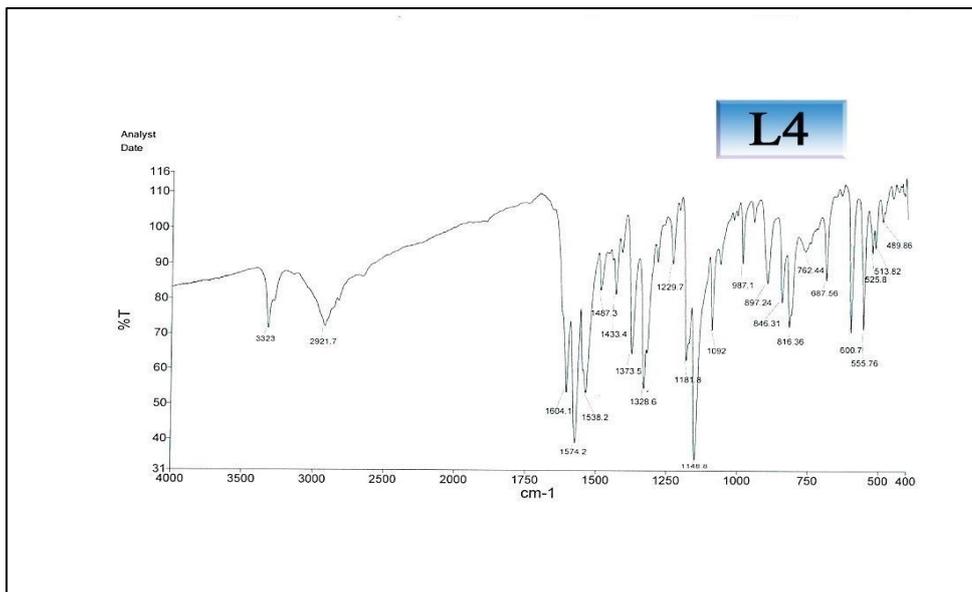
شكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₃) .



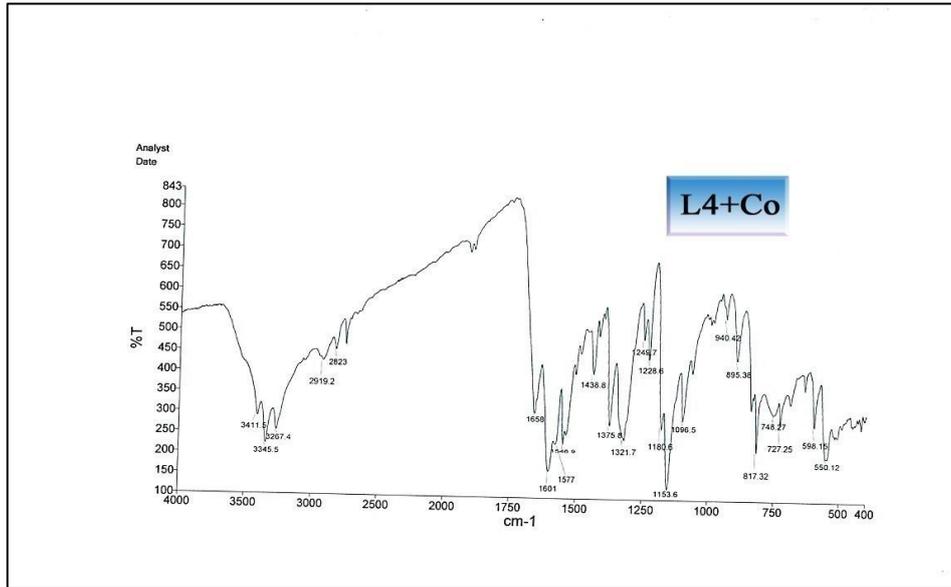
شكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₃ - Co) .



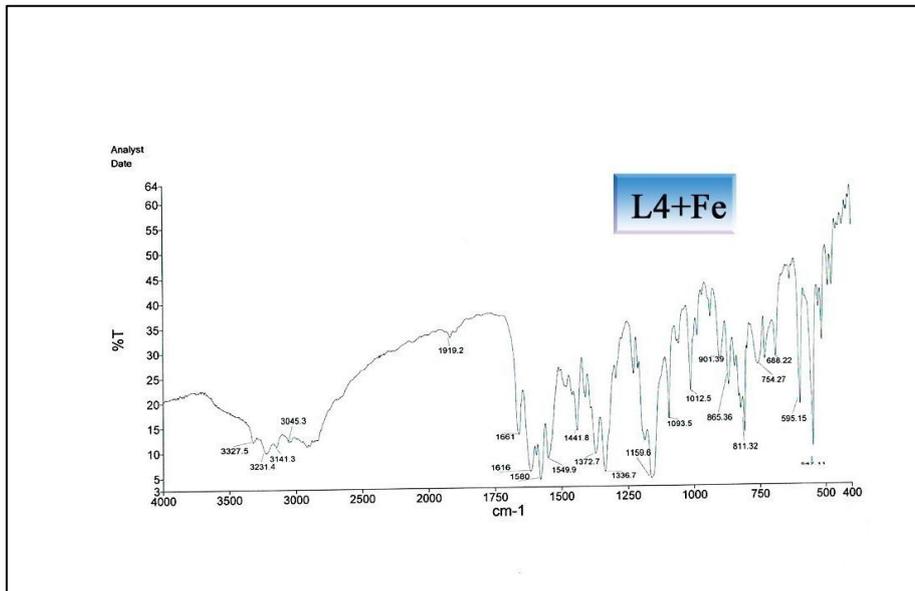
شكل (9) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₃ - Fe) .



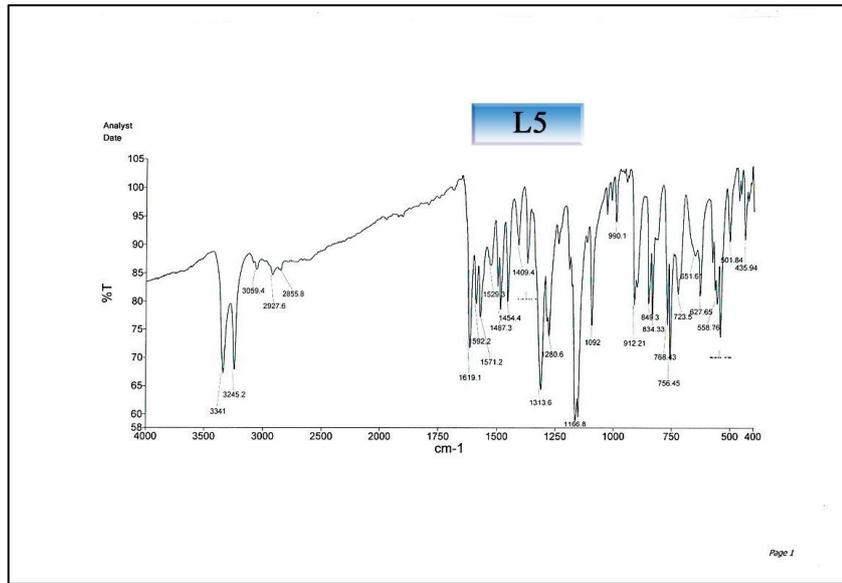
شكل (10) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₄) .



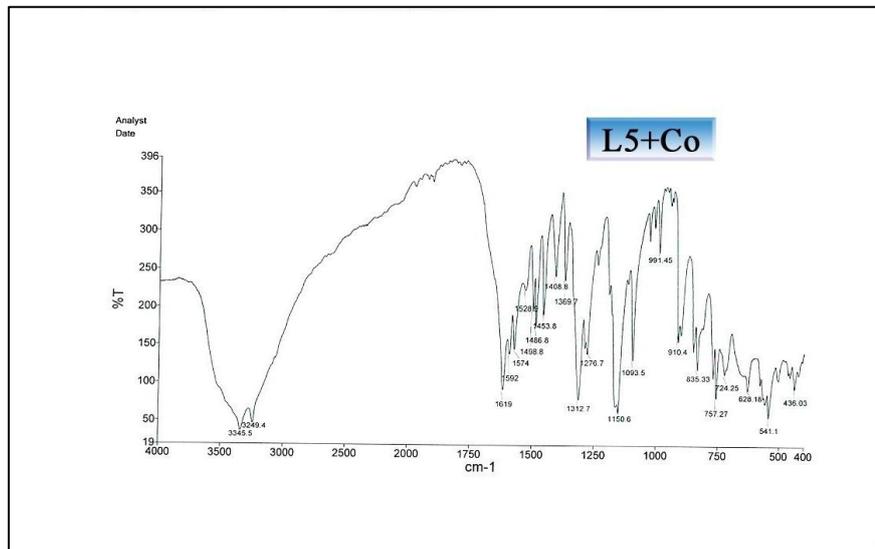
شكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₄ - Co).



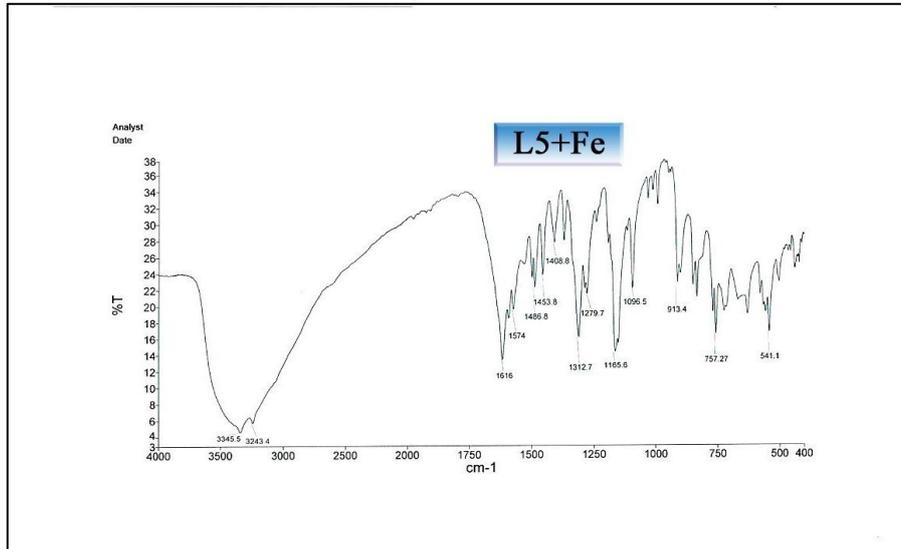
شكل (12) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₄ - Fe).



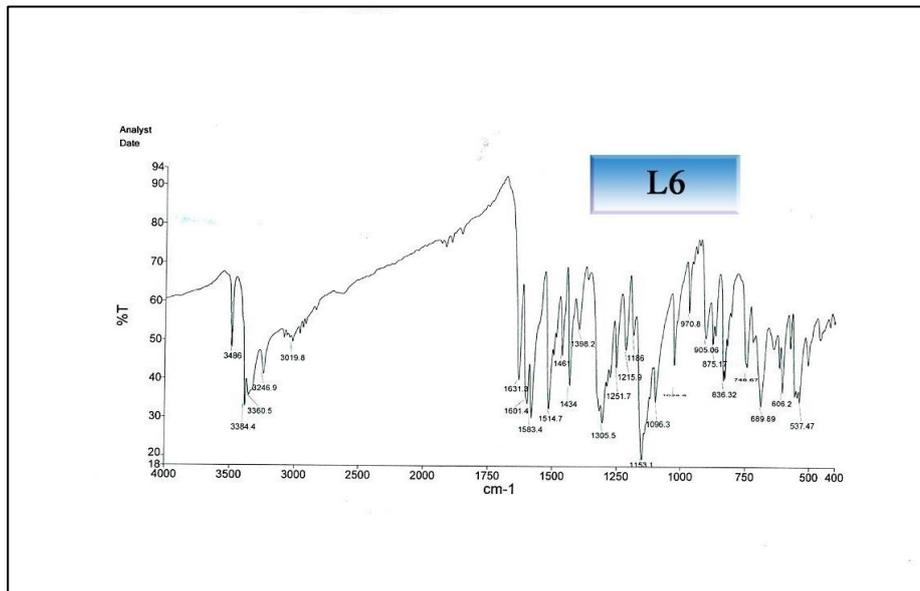
شكل (13) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₅).



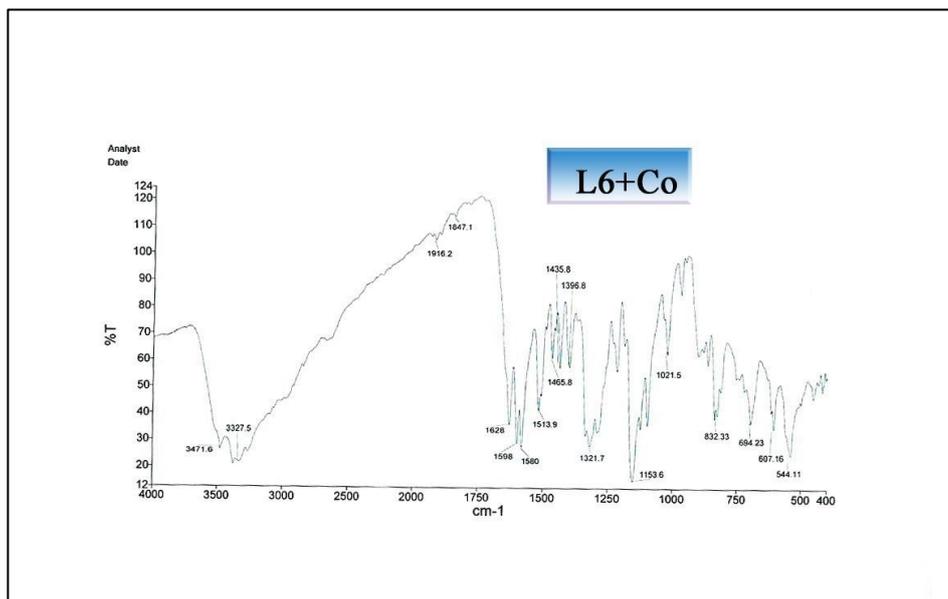
شكل (14) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₅ - Co).



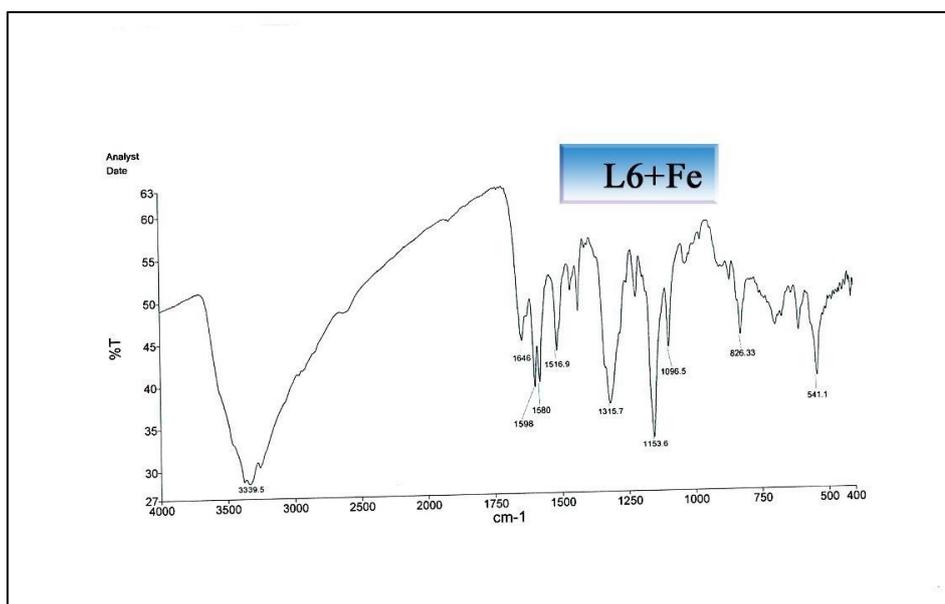
شكل (15) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₅ - Fe).



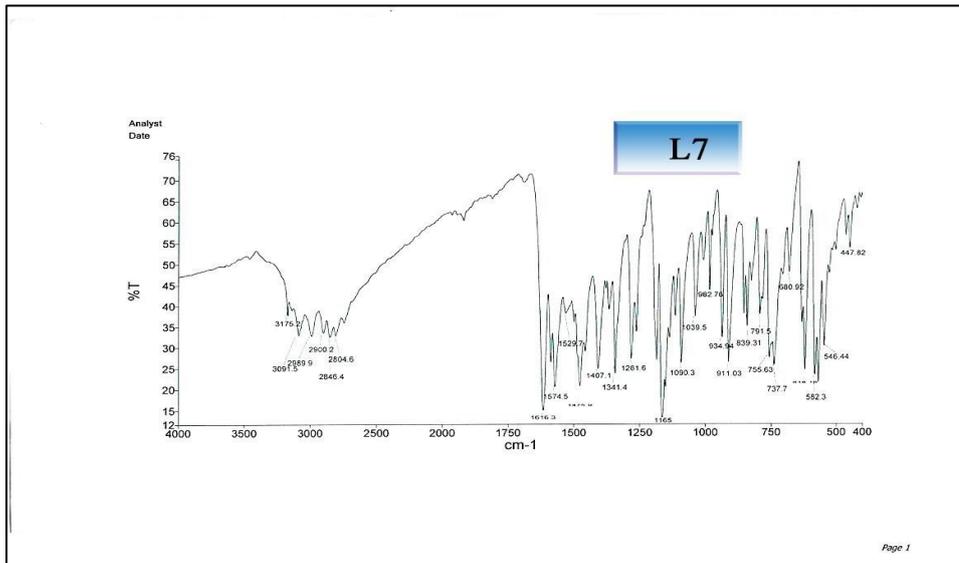
شكل (16) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₆).



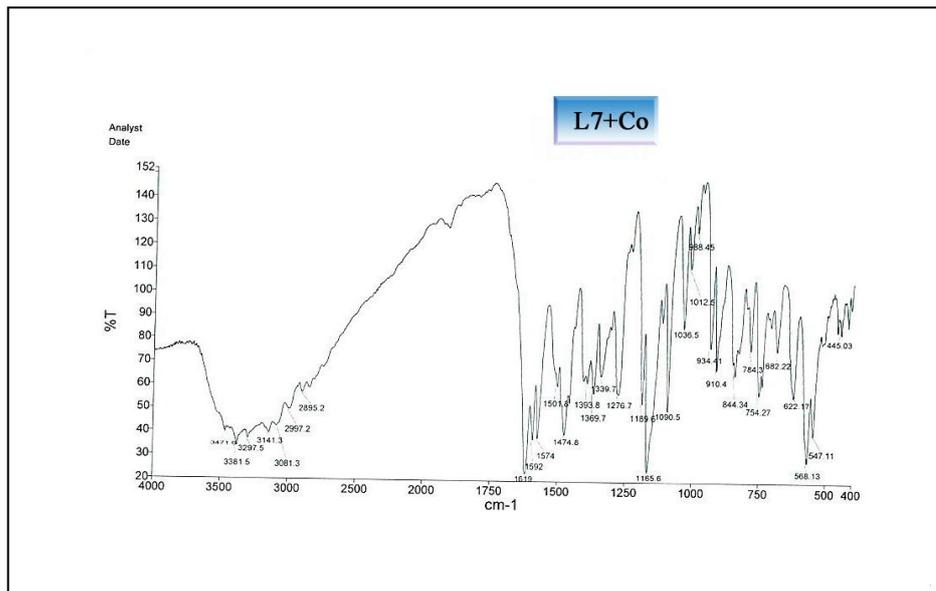
شكل (17) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₆ - Co).



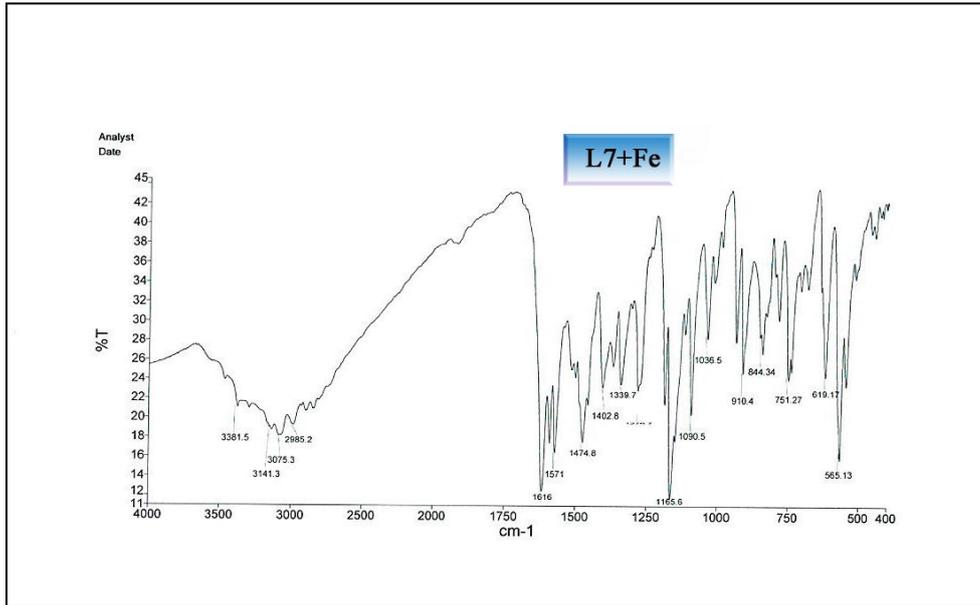
شكل (18) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₆ - Fe).



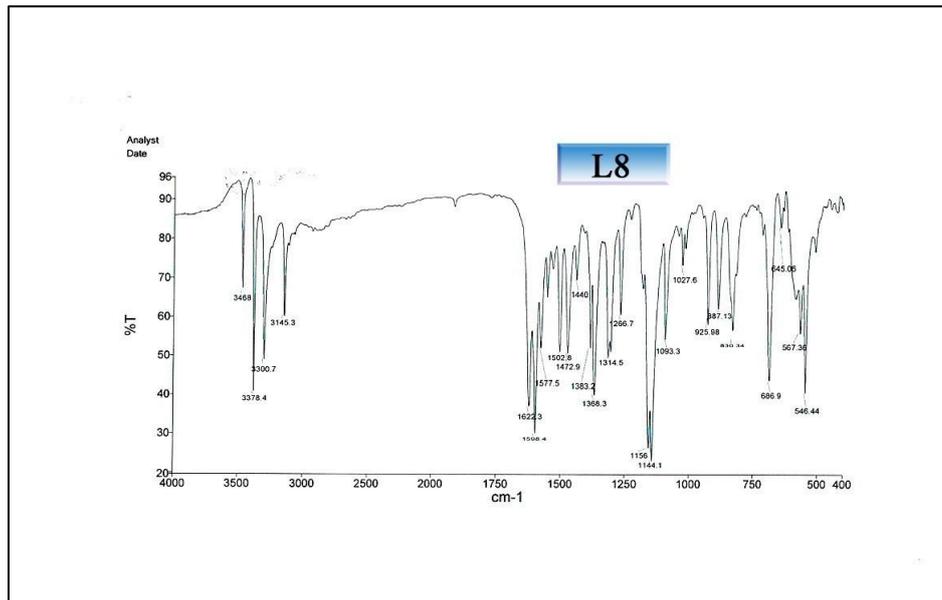
شكل (19) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₇).



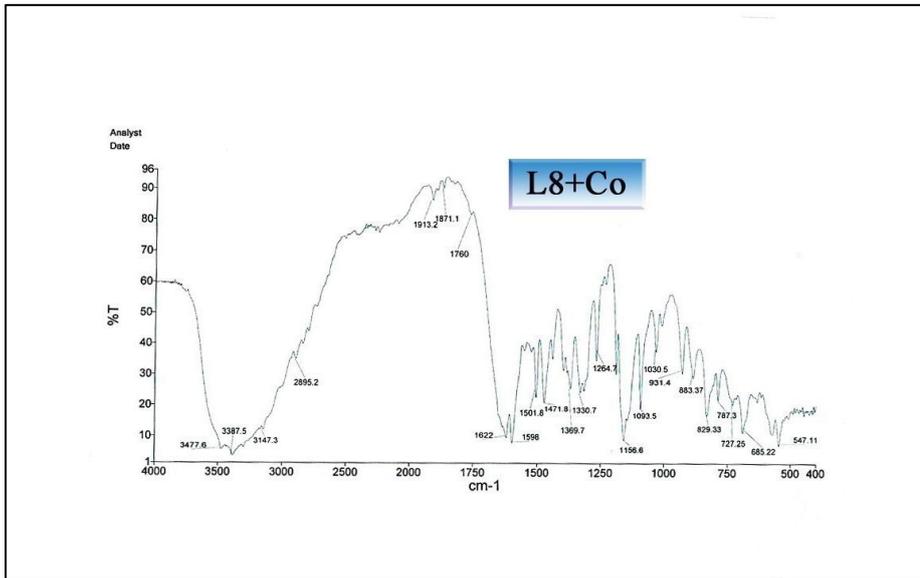
شكل (20) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₇ - Co).



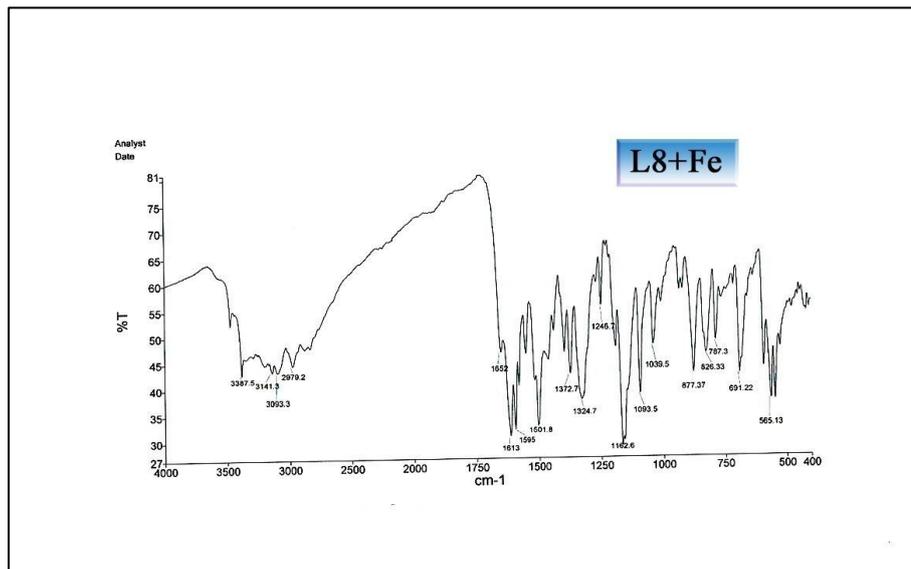
شكل (21) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₇ - Fe).



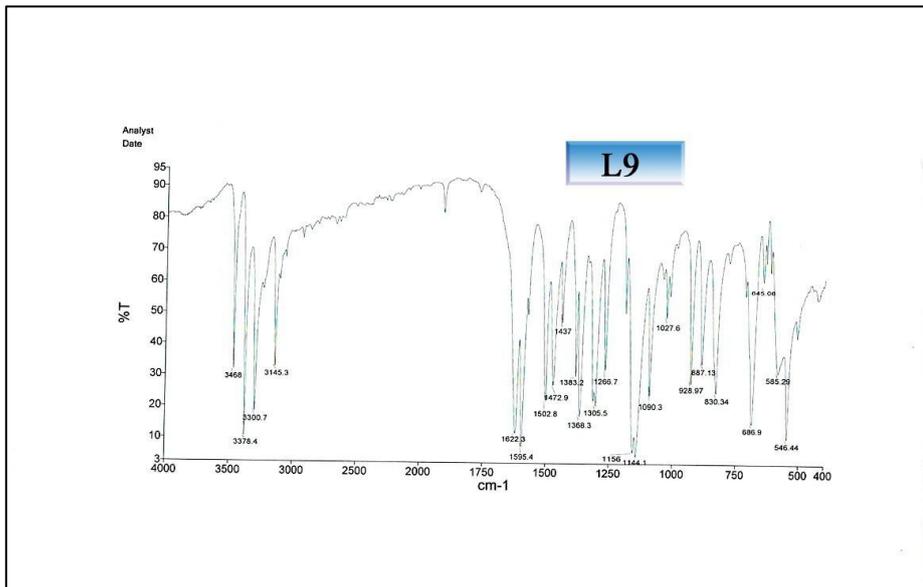
شكل (22) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₈).



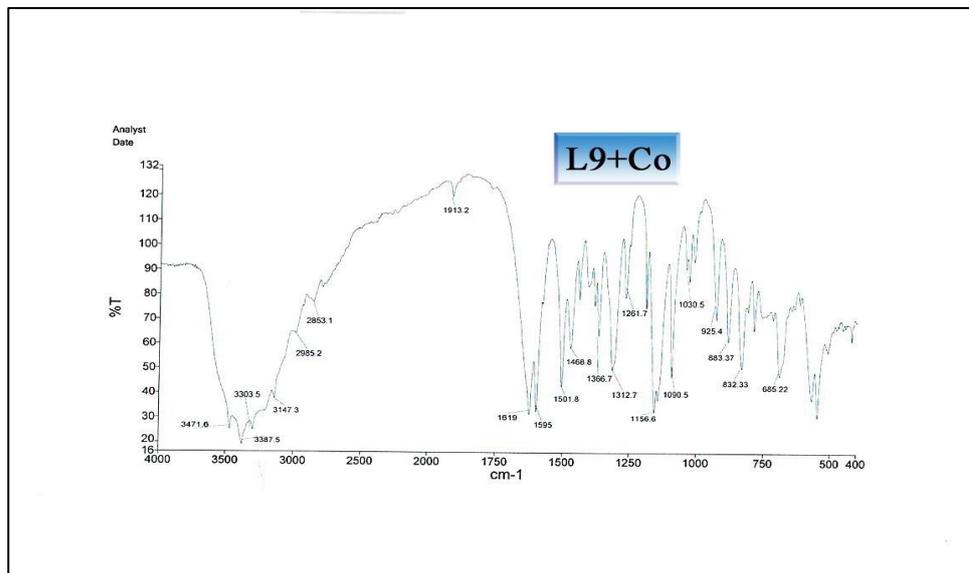
شكل (23) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₈ - Co) .



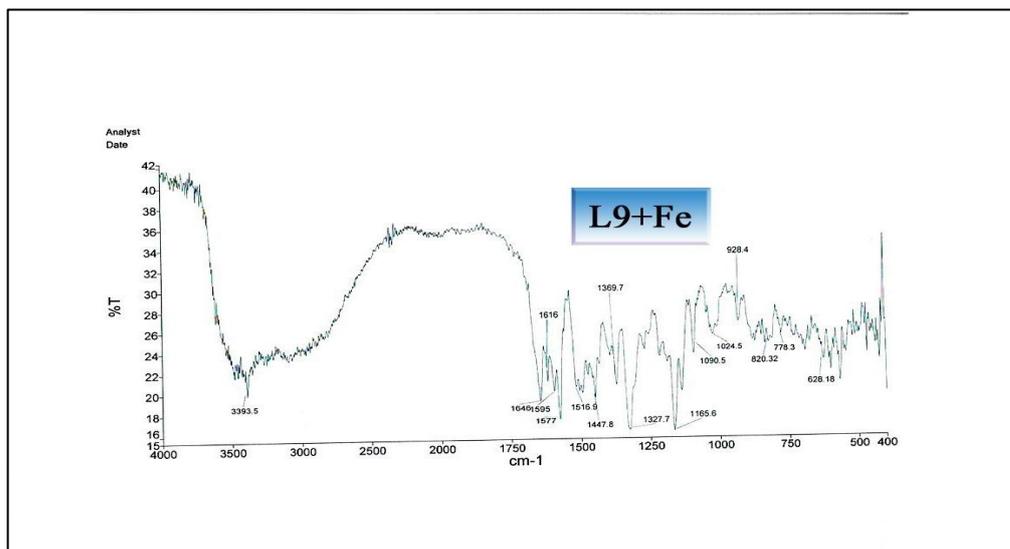
شكل (24) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₈ - Fe) .



شكل (25) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (L₉).



شكل (26) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعدن (L₉ - Co).



شكل (27) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (L₉ - Fe).

SUMMARY

The study included the preparation of (9) ligands of the coupling derived Schiff bases of (Orth-hydroxy benzaldehyde , Vanillin and Para- Dimethyl amino benzaldehyde) with amines group sulfa drugs , has been selected compensators based on the viability of push or pull on as well as its location on the loop , and preparation (18) of complexes with salt cobalt chloride hexa hydrate and salt iron chloride tri hydrate , diagnosed solid complexes by infrared spectrum , degrees of point , colors in addition to the electronic spectrum comprisation physical characteristics of their constituent materials .

thermodynamic parameter (ΔH , ΔS , ΔG) were calculated . It is clear that formation spontaneous , exothermic with increasing in entropy . the stability constants of cobalt (II) complexes is greater or more than those of iron (II) ONE , Also the solutions of these complexes are in general non electrolytic (Low conductivity) and cobalt complexes show paramagnetic behavior , high spin , Octahedral geometry where as the Iron one are diamagnetic and Octahedral shape as well . Also contains study Bio – effect the some ligands synthesis and their metal complexes in tow types growth from bacteria used solution Dmso And purification of diffusion on the center of the agar as an anti-bacterial (Staphylococcus aureus) (Escherichia coli) (Representative of the Gram positive bacteria and bacteria Representative of the Gram positive bacteria It has been found that these ligands and their metal complexes have varying biological efficacy as antagonists in inhibiting bacterial growth .



**Ministry of Higher Education
And Scientific Research
University of Diyala
College of Science
Department of Chemistry**



**Study of Chemical and Physical Properties and
biological activity for two ions cobalt and iron
for Number of Complexes Schiff bases Derived
from Sulfa Durge**

**ATHESIS Submitted To
The College of Education for Pure Sciences University of
Diyala As a partial Fulfillment of Requirements for the
Degree Master of Science In Chemistry**

**By
Noor sabah Faisal
B.Sc. in Chemistry
University of Diyala 2011**

Supervision by

Prof. Dr. Amir Fadhil Dawood

2020A.D

1442A.H

