وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية التربية للعلوم الصرفة
قسم الكيمياء

تحضير و تشخيص معقدات فلزية مع ليكاندات قواعد شيف جديدة متعددة السن ودراسة تطبيقاتها البايولوجية .

رسالة
مقدمة الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قِبل

هند عدنان صالح

بكالوريوس علوم كيمياء/ جامعة ديالى 2013

إشراف

أ.م.د عبد السلام عبد الكريم عبد الرحمن

أ.د محمد جابر ابراهيم

1442هـ

2021م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَٰنِ الرَّحِيمِ

وَيَسْأَلُونَكَ عَنِ الرُّوحِ ۖ قُلِ الرُّوحُ مِنْ أَمْرِ رَبِّي وَمَا أُوتِيتُم مِّنَ الْعِلْمِ إِلَّا قَلِيلًا (85)

صدق الله العظيم

(سورة الاسراء/ الآية (85)

شهادة الإشراف

نشهد أن اعداد رسالة الماجستير الموسومة ب(تحضير وتشخيص معقدات فلزية مع ليكاندات قواعد شيف جديدة متعددة السن ودراسة تطبيقاتها البايولوجية) التي قدمتها الطالبة : (هند عدنان صالح) قد جرى إشرافنا في قسم الكيمياء في الكلية التربية للعلوم الصرفة. جامعة ديالى. هو جزء متطلبات نيل شهادة (الماجستير في علوم الكيمياء). بناءاً على ذلك نجد هذه البحث صالحاً للمناقشة.

التوقيع :

الاسم : د. عبد السلام عبد الكريم عبد الرحمن

العنوان : جامعة ديالى / كلية التربية للعلوم الصرفة

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

التاريخ : / / 2021

التوقيع :

الاسم : د. محمد جابر ابراهيم

العنوان : جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / 2021

إقرار رئيس قسم الكيمياء

بناءاً على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

رئيس قسم الكيمياء

د .مصطفى كطان شنيشل

العنوان :جامعة ديالى/كلية التربية للعلوم الصرفة

المرتبة العلمية :أستاذ مساعد

اقرار المقوم العلمي

أشهد أني قد قومت هذه الرسالة الموسومة ب(تحضير وتشخيص معقدات فلزية مع ليكاندات قواعد شيف جديدة متعددة السن ودراسة تطبيقاتها البايولوجية) التي قدمتها الطالبة (هند عدنان صالح) تقويماً علمياً، بوصفها جزءاً من متطلبات نيل شهادة (الماجستير في علوم الكيمياء)، وبناءاً على ذلك أرشح هذه الر سالة للمناقشة وأجدها صالحة لذلك.

التوقيع:

اسم الخبير العلمي: د. انعام اسماعيل يوسف

المرتبة العلمية : أستاذ

المكان العمل :جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

التاريخ : / / 2021

اقرار المقوم اللغوي

أشهد أني قومت هذه الرسالة الموسومة(تحضير وتشخيص معقدات فلزية مع ليكاندات قواعد شيف جديدة متعددة السن ودراسة تطبيقاتها البايولوجية) والتي قدمتها الطالبة (هند عدنان صالح) تقويماً لغوياً وقد صحح ما ورد فيها من الأخطاء اللغوية والتعبيرية وبذلك اصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة اللغة العربية وصحة التعبير.



التوقيع:

اسم الخبير اللغوي: د. قاسم محمد اسود

مكان العمل : جامعة ديالى / كلية التربية الاساسية

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / /2021

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن أعضاء لجنة المناقشة اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ " **تحضير وتشخيص معقدات فلزية مع ليكاندات قواعد شيف جديدة متعددة السن ودراسة تطبيقاتها البايولوجية" وناقشنا الطالبة " هند عدنان صالح"** في محتوياتها وهي جديرة بالقبول للحصول على شهادة الماجستير في علوم الكيمياء تخصص كيمياء اللاعضوية .

عضواً

التوقيع:

الاسم: د. اريج على جار الله

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى/ كلية العلوم

التاريخ: 6 /4 / 2021

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم : د.ساجد محمود لطيف

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان : جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

التاريخ: 6/ 4/ 2021

عضواً

التوقيع :

الاسم: د. نصري جاسم حسين

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان :جامعة ديالى/ كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 6/ 4/ 2021

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

الاسم: د.عبد السلام عبد الكريم عبد الرحمن

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: 6/ 4/ 2021

عضواً ومشرفاً

التوقيع:

الاسم: د. محمد جابر ابراهيم

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان : جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

التاريخ: 6/ 4/ 2021

مصادقة كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى

التوقيع :

الاسم: د. غالب ادريس عطية

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد دكتور

العنوان: جامعة ديالى / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ: / / 2021

الإهداء

إلى من علمني العطاء بدون انتظار .. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار.... والدي العزيز

إلى ملاكي في الحياة .. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني .. إلى بسمة الحياة وسر الوجود .... والدتي الحبيبة

الى من طالت بهم أشواق الانتظار الى روافد الوفاء وينبوع الحنان الصافي الى رموز الصدق والمحبة.... أخي

إلى من بها أكبر وعليها أعتمد .. إلى شمعة متقدة تنير ظلمة حياتي ..إلى من بوجودها أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها.... أختي

الى من ادين لهم بالفضل على كل نجاح وتقدم علمي ....أساتذتي الافاضل

إلى صديقتي العزيزة وتوأم روحي التي هي معي دائما .... دكتورة مروة مهدي

الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين محمد (ﷺ) الصادق الأمين وعلى اله وصحبه أجمعين.

مع انتهائي من وضع اللمسات الأخيرة لهذه الرسالة لا يسعني الا أتقدم بخالص شكري وتقديري وامتناني إلى أساتذتي الأفاضل (أ.م.د عبد السلام عبد الكريم عبد الرحمن وأ.د محمد جابر ابراهيم) لتفضلها بالإشراف على هذه الرسالة، لما كرساه من وقت طويل ومتابعة وافية وروح أمينة ومخلصة والصبر الذي تمتعا به وتشجيعهما لي داعية الله لهما ولعائلتيهما بالصحة والعمر المديد.

كما أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة متمثلةً بالسيد العميد الأستاذ المساعد الدكتور غالب إدريس عطية والاستاذ المساعد الدكتور علي جعفر وأتقدم بالشكر الجزيل إلى رئيس قسم الكيمياء الأستاذ المساعد الدكتور مصطفى كطان شنيشل الذي كان لنا خير عون خلال مسيرتي الدراسية والى جميع ملاك قسم الكيمياء من تدريسين وموظفين اخص بالذكر أستاذ خالد طعمة. وشكري وتقديري أستاذ نهاد كاظم حسن لم يدخر جهدا لمتابعتي .

من الوفاء أن أقدم شكري وامتناني إلى زملائي من طلبة الدراسات العليا ولاسيما الأخوات (هدى وندى) وزميلي (عبد المهيمن) وكل من آزرني في عملي، أدعو الله بإخلاص أن يمن عليهم بالصحة والعافية والعمر المديد .

وأخيرا شكراً و تقديراً و احتراماً لعائلتي التي كانت سببا في وصولي لهذه المرحلة و أخص منهم والدي الغالي ووالدتي الحنونة التي دعائها لي لا ينقطع و أخي و أختي الذين هم سندي في كل شيء، كما أقدم كلمة شكر ومحبة وامتنان الى من أزري ، وكل من ساندني في عملي واعطاني القدرة والإصرار في تحقيق هدفي حتى لو بكلمة تشجيع واحدة، وجميع من ذكرتهم ومن غفل البال عنهم فعذرا لهم، أنتم جميعا سندي وذخري حماكم الله ورزقكم من الطيبات في الدنيا والاخرة وادعوه ان يوفقني لأرد ولو جزءاً من فضلكم علي.

والحمد لله رب العالمين وأفضل الصلاة وأتم التسليم على محمد وآله الطيبين

هند عدنان صالح

الخلاصة

تضمن هذا البحث تحضير وتشخيص نوعين من الليكاندات ومعقداتها الفلزية. النوع الاول تتألف من ثلاثة ليكندات قواعد مانخ والتي حضرت بوساطة تفاعل الألديهايدات والأمينات مع الكيتونات باستعمال الكحول الاثيلي المطلق كوسط للتفاعل و كلوريد الكالسيوم و HCl، كمحفزات .

حضر الليكند الاول (L1)

2-((S)-((4-methoxyphenyl)amino)(phenyl)methyl)cyclohexan-1-one من تفاعل لكل من ال (Cyclohaxone) و(Benzaldehyde) و(4-Methoxyanline).

حضر الليكند (L2)

(R)-1-(4-aminophenyl)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-((4-nitrophenyl) amino) propan-1-one

من تفاعل كل من (4-aminoacetophenone) و (4-(Dimethylamino) benzaldehyde) و(4-Nitroaniline).

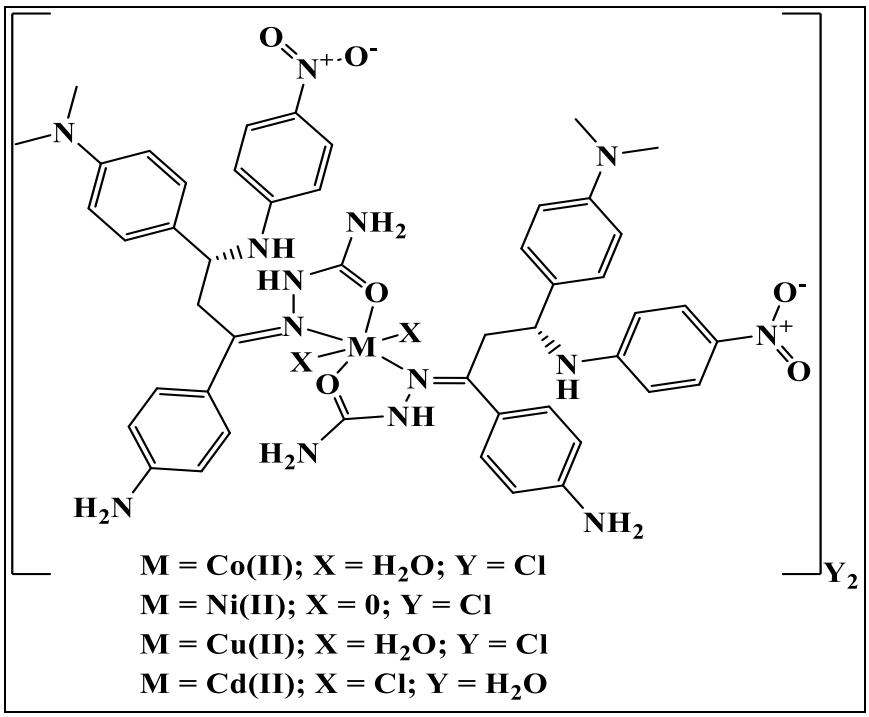
وحضر الليكاند (L3) 2-(R)((-phenyl(phenylamino)methyl)cyclohexan-1-one من تفاعل لكل من ال (Cyclohaxone) و(Benzaldehyde) و(Anline)، بالنسب 1:1:1.
استعملت الليكاندات (L2) و (L3) كليكاندات اوليه لتحضير الليكاندات (L4) و (L5) (قواعد شيف) على التوالي وإذ حضر الليكاند (L4) من تفاعل الليكاند (L2) مع ال(Semicarbazide) بينما حضر الليكاند (L5) من تفاعل الليكاند(L3) مع ((Thiosemicarbazide) بنسب موليه 1:1

L4: (R,Z)-2-(1-(4-aminophenyl)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-((4-nitro phenyl) amino)propylidene)hydrazine-1-carboxamide.

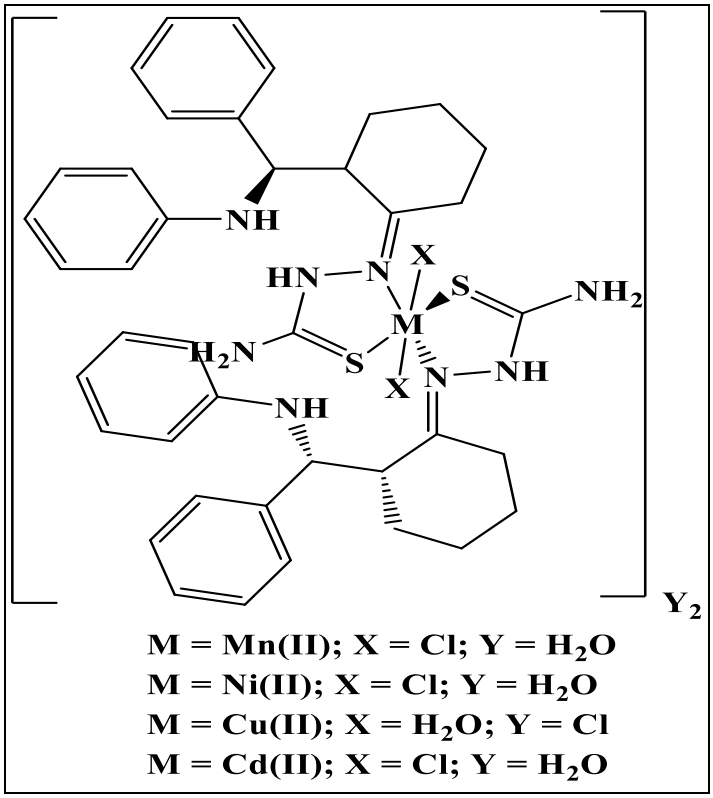
L5**:** (E)-2-(2-((R)-phenyl(phenylamino)methyl)cyclohexylidene)hydrazine-1-carboxamide

أستعملت كل من الليكاندات (L5) و(L4) لتحضير سلسلة من المعقدات مع أيون فلزي: Co(II),Ni(II),Cu(II),Mn(II), Cd(II)، بنسبة2:1 (فلز: ليكاند) باستعمال الايثانول المطلق EtOH مذيباً. الصيغة المقترحة لمعقدات الليكاند (L4) هي $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$ $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2].Cl_2$, $2H_2O$, $[Cd(L_4)_2Cl_2]$ و $[Ni(L_4)_2]Cl_2$.

اما الصيغة المقترحة لمعقدات الليكاند (L5) هي $[Mn(L_5)_2Cl_2]$ $2H_2O$,$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$, $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$,. شخصت الليكاندات والمعقدات باستخدام التحليل الدقيق للعناصر ، والامتصاص الذري ، والحساسية المغناطيسية، والتوصيلية المولارية ، وأطياف الأشعة تحت الحمراء والمرئيه- فوق البنفسجية والرنين النووي المغناطيسي للبروتون والكاربون 13 واطياف الكتله .بناء عل ذلك ، اقتراح الشكال الهندسي ثمانية السطوح المشوه لجميع المعقدات بأستثناء المعقد $[Ni(L_4)_2]$ Cl_2.حيث اقترح الشكل المربع المستوي له كما في المخطط (1),(2).



مخطط (1): التركيب الكيميائي المتوقع للمعقدات ثنائية التكافؤ ل: الكوبلت و النيكل و النحاس و الكادميوم مع الليكاند L4.



مخطط (2):التركيب الكيميائي المتوقع للمعقدات ثنائية التكافؤ ل: النيكل و المنغنيز النحاس و الكادميوم مع الليكاند L5.

قائمة المحتويات

التسلسل	العنوان	الصفحة
	الخلاصة	I-III
	قائمة المحتويات	IV-VIII
	قائمة الجداول	X-XI
	قائمة الاشكال	XI-XIII
	قائمة المخططات	XIV-XV
	قائمة الرموز والمختصرات	XVI-XVIII

الفصل الاول / المقدمة		
1	المقدمة	1
1-1	قواعد شيف	1
2-1	الكيمياء قاعدة شيف	2
3-1	تفاعل مانخ	3
4-1	ميكانيكية تفاعل مانخ	5
5-1	فوائد مجموعة الكاربونيل في تفاعل مانخ	6
6-1	انواع تفاعل قواعد مانخ	7
7-1	تطبيقات تفاعل مانخ	9
8-1	الدراسات السابقة	10
9-1	الهدف من البحث	19

الفصل الثاني / الجزء العملي		
-2	الجزء العملي	20
1-2	المواد الكيميائية المستخدمة	20
2-2	الاجهزة و التقنيات المستخدمة	21
3-2	تحضير الليكاندات	23
1-3-2	تحضير قواعد مانخ	23
1-1-3-2	تحضير الليكاند L1	23
2-1-3-2	تحضير الليكاند L2	23
3-1-3-2	تحضير الليكاند L3	24
2-3-2	تحضير قواعد شيف	24
1-2-3-2	تحضير الليكاند L4	24
2-2-3-2	تحضير الليكاند L5	25
4-2	تحضير المعقدات	27
1-4-2	تحضير معقدات الليكاند L4	27
1-1-4-2	تحضير المعقد الكوبلت $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	27
2-1-4-2	تحضير المعقدات $[Ni(L_4)_2]Cl_2$, $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$, $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	27
2-4-2	تحضير معقدات الليكاند L5	28
1-2-4-2	تحضير المعقد $[Ni(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	28
2-2-4-2-	تحضير المعقدات $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$, $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ 2H2O , $[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$,	29
5-2	دراسة الفعالية البيولوجية	30
1-5-2	تحضير الوسط الزراعي	30

2-5-2	تحضير المحاليل	30
3-5-2	طريقة المعالجة	30

الفصل الثالث /النتائج والمناقشة		
3	النتائج والمناقشة	31
1-3	ميكانيكية تحضير ليكندات قواعد مانخ (L3, L2, L1)	31
2-3	تحضير الليكاندات	32
1-2-3	تحضير الليكاند L1	32
2-2-3	تحضير الليكاند L2	32
3-2-3	تحضير الليكاند L3	33
4-2-3	تحضير الليكاند L4	33
5-2-3	تحضير الليكاند L5	34
3-3	تشخيص الليكاندات	34
4-3	FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء الليكاندات	36
1-4-3	FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L1	36
2-4-3	FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L2	36
3-4-3	FT-IRطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L3	37
4-4-3	FT-IRطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L4	37
5-4-3	FT-IRطيف الأشعة تحت الحمراء الليكاند L5	37
5-3	طيف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية الليكاندات	41
6-3	اطياف الرنين المغناطيسي النووي (NMR) لليكاندات	45
1-6-3	أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H- NMR) لليكاندات 5,4,2,1	45

1-1-6-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H لليكاند L1	45
2-1-6-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H لليكاند L2	46
3-1-6-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H لليكاند L4	47
4-1-6-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H لليكاند L5	48
2-6-3	أطياف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون (13C- NMR) لليكاندات 1,4,5	54
1-2-6-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} لليكاند L1	54
2-2-6-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} لليكاند L4	55
3-2-6-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي C^{13} لليكاند L5	56
7-3	طيف الكتلة لليكاند L1	60
8-3	تحضير وتشخيص المعقدات الفلزية	62
1-8-3	تحضير وتشخيص المعقدات L4.	62
2-8-3	تحضير وتشخيص المعقدات L5	63
9-3	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات L4	64
1-9-3	طيف FT-IR للمعقد $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	64
2-9-3	طيف FT-IR للمعقد $[Ni(L_4)_2]Cl_2$	64
3-9-3	طيف FT-IR للمعقد $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]\ Cl_2$	65
4-9-3	طيف FT-IR للمعقد $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	65
10-3	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات L5	68
1-10-3	طيف FT-IR للمعقد $[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	68
2-10-3	طيف FT-IR للمعقد $[Mn(L_5)_2Cl_2]\ 2H_2O$	69
3-10-3	طيف FT-IR للمعقد $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	69
4-10-3	طيف FT-IR للمعقد $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	70
11-3	توصيلية المولارية للمعقدات	73

12-3	التحليل الكمي الدقيق للعناصر	75
13-3	قياسات الحساسية المغناطيسية	76
1-13-3	الحساسيات المغناطيسية للمعقدات	78
1-1-13-3	الحساسية المغناطيسية لمعقد الكوبلت $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	78
14-3	أطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقدات	80
1-14-3	أطياف U.v-Vis للمعقدات L4	81
2-14-3	أطياف U.v-vis للمعقدات L5	83
	الفصل الرابع / الفعالية البيولوجية	
4	الفعالية البيولوجية	87
1-4	النشاط الميكروبيولوجي	87
1-1-4	النشاط المضاد للبكتريا	87
1-1-1-4	النشاط المضاد للبكتريا ل L4 وL5 ومعقداتهما	87
2-1-4	نشاط مضاد للفطريات	92
1-2-1-4	نشاط مضاد للفطريات ال L4 و L5 والمعقدات	92
2-4	الاستنتاجات	97
3-4	الدراسات المستقبلية	99
	المصادر	
	الخلاصة	

قائمة الجداول

رقم الجدول	اسم الجدول	الصفحة
1-2	المواد الكيميائية المستخدمة وحالة المادة والشركة المجهزة فضلا عن درجة النقاوة.	20
2-2	يبين التركيب الكيميائي لليكاندات ورموزها وتسميتها.	25
3-2	بعض الخواص الفيزيائية لليكاندات المحضرة .	27
4-2	الخواص الفيزيائية للمعقدات وكميات املاح الفلزات المتفاعلة.	28
5-2	الخواص الفيزيائية للمعقدات وكميات املاح الفلزات المتفاعلة.	29
1-3	تحليل الدقيق والخصائص الفيزيائية لليكاندات	35
2-3	ذوبان لليكاندات في مذيبات مختلفة.	35
3-3	اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة (سم$^{-1}$) FT-IR	38
4-3	يوضح الطيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكندات.	42
5-3	قيم أطياف ال H^1-NMR لليكاندات المحضرة والمقاسة في DMSO-d_6 والانزياح الكيميائي في (δ)ppm.	49
6-3	قيم الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C- NMR لليكاندات المحضرة والمقاسة في DMSO-d_6 والانزياح الكيميائي (δ)ppm.	57
7-3	ذوبان المعقدات في مذيبات مختلفة.	62
8-3	ذوبان المعقدات في مذيبات مختلفة.	63
9-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لمعقدات لليكاند L4.	66
10-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لمعقدات لليكاند L5.	70
11-3	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز 1*10^{-3}مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة.	73
12-3	قيم التوصيلية الكهربائية Molary($S.cm^{-1}.mole^{-1}$) Λ_M للمعقدات المحضرة.	74
13-3	نتائج التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.S) لليكاندات ومعقداتها الفلزيه, و نسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة.	75
14-3	ثوابت باسكال قيم الكاتيونات.	78

15-3	نتائج القياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات.	79
16-3	الانتقالات الالكترونية والأشكل الهندسي للمعقدات L4	81
17-3	الانتقالات الالكترونية والأشكل الهندسي للمعقدات L5	84
1-4	قيم الفعالية البيولوجية لبعض المركبات المحضرة ضد العزلات من البكتريا المرضية	88
2-4	قيم الفعالية البيولوجية لبعض المركبات المحضرة ضد الفطريات	93

قائمة الاشكال

التسلسل	الشكل	الصفحة
1-1	قواعد شيف	2
2-1	التركيب البلوري لمعقد الزنك (1) $[Zn(L1)Cl_2].H_2O$	12
3-1	الشكل البلوري للمعقدات 1و2, على أساس حسابات DFT	12
1-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L1.	39
2-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L2	39
3-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L3	40
4-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L4	40
5-3	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L5	41
6-3	طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند L1 في مذيبDMSO	42
7-3	طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند L2 في مذيبDMSO	43
8-3	طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند L3 في مذيبDMSO	43
9-3	طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند L4 في مذيبDMSO	44
10-3	طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند L5 في مذيبDMSO	44
11-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L1 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$.	52
12-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L2 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$.	52

13-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L4 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$.	53
14-3	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L5 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$.	53
15-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون 13 لليكاند L1 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$	58
16-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون 13 لليكاند L4 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$	59
17-3	طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون 13 لليكاند L5 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$	59
18-3	طيف الكتلة لليكند L1.	60
19-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الكوبلت $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	66
20-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النيكل $[Ni(L_4)_2]Cl_2$	67
21-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النحاس $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$.	67
22-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الكادميوم $[Cd(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	68
23-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النيكل $[Ni(L_5)_2Cl_2])2H_2O$	71
24-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المنغنيز $[Mn\ (L_5)_2Cl_2]2H_2O$	71
25-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النحاس $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	72
26-3	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الكادميوم $[Cd\ (L_5)_2Cl_2]2H_2O$	72
27-3	طيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية لمعقد الكوبلت (II) $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	81
28-3	طيف الأشعة المرئية –فوق البنفسجية لمعقد النيكل (II) $[Ni(L_4)_2]Cl_2$	82
29-3	طيف الأشعة المرئية-فوق البنفسجية لمعقد النحاس (II) $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	82
30-3	طيف الأشعة المرئية- البنفسجية للمعقد الكادميوم (II) $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	83
31-3	طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقد النيكل (II) $[Ni(L_5)_2Cl_2\ ].2H_2O$	84
32-3	طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقد المنغنيز(II)	85

	$[Mn(L_5)_2Cl_2].2H_2O$	
85	طيف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية للمعقد النحاس (II) $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	33-3
86	طيف الأشعة المرئية- البنفسجية للمعقد الكادميوم (II) $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	34-3
90	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Staphylococus aureus*	1-4
90	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Escherichia coli*	2-4
91	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Staphylococus aureus*	3-4
91	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Escherichia coli*	4-4
95	الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر *Candida albicans*	5-4
9 5	الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر*Candida parapsilosis*	6-4
96	الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر *Candida albicans*	7- 4
96	الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر*Candida parapsilosis*	8- 4

قائمة المخططات

رقم المخطط	اسم المخطط	الصفحة
1-1	تركيب الازوميثين Azomethine	2
2-1	تكوين قواعد شيف	3
3-1	تكوين قواعد مانخ	3
4-1	ميكانيكة تكوين قواعد مانخ في الوسط الحامضي.	5
5-1	ميكانيكة تكوين قواعد مانخ في الوسط القاعدي	5
6-1	تحضير الليكاند[(1-2-(4-((4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)methyl)piperazin-1-yl)-N-(5-amino-1,3,4--yl)thiazol-2-thiadiazol-2-yl)-2-oxoacetamide	10
7-1	تحضير قواعد مانخ.	10
8-1	تحضير الليكاند و معقداته	11
9-1	تحضير قواعد مانخ مشتقة من Thiosemicarbazine.	13
10-1	تحضير الليكاند (S)-1,3-diphenyl-3-(phenyl amino)propan-1-one	13
11-1	تحضير الليكاندات	14
12-1	تحضير بعض معقدات قواعد مانخ.	15
13-1	تحضير الليكاند 2-((4-methoxyphenyl)(pyrrolidine-1-yl)methyl)cyclohexenane-1-one (MMP)	15
14-1	تحضير معقدات الليكاند2-((4-methoxyphenyl)pyrrolidine-1-yl)cyclohexenone-1-one (MMP)	16
15-1	تراكيب قواعد مانخ المحفزه ب Hf(OTf)4 والمشتقة من الألدهيد / الأنيلين / أريل كيتون بنسبة (1: 1: 2).	16
16-1	تركيب قواعد مانخ المحفزه ب Hf(OTf)4 المشتقة من ا الألدهيد / الأنيلين / الالكيل كيتون بنسبة (1: 1: 2).	17
17-1	تحضير ليكاند قاعدة شيف من تفاعل (Trimethoprim) مع (Cyclohexanone)	18
18-1	تحضير المعقدات.	18

1-3	الميكانيكية المقترحة لتحضير قواعد مانخ	31
2-3	طريقة تحضير الليكاند L1	32
3-3	طريقة تحضير الليكاند L2	32
4-3	طريقة تحضير الليكاند L3	33
5-3	طريقة تحضير الليكاند L4	33
6-3	طريقة تحضير الليكاند	34
7-3	التركيب الكيميائي لليكاند L1	46
8-3	التركيب الكيميائي لليكاند L2	47
9-3	التركيب الكيميائي لليكاند L4	48
10-3	التركيب الكيميائي لليكاند L5	49
11-3	التركيب الكيميائي لليكاند L1	54
12-3	التركيب الكيميائي لليكاند L4	55
13-3	التركيب الكيميائي لليكاند L5	56
14-3	نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاندL1	61
15-3	التركيب الكيميائي المتوقع للمعقدات ثنائية التكافؤ ل: الكوبلت و النيكل و النحاس و الكادميوم.	62
16-3	التركيب الكيميائي المتوقع للمعقدات ثنائية التكافؤ ل: النيكل و المنغنيز النحاس و الكادميوم.	63
1-4	الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات من البكتيريا بتركيز (50mg/ml)	89
2-4	الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات من البكتيريا بتركيز (100mg/ml)	89
3-4	الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات الفطريات من بتركيز (50mg/ml)	94
4-4	الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات من الفطريات بتركيز (100mg/ml)	94

قائمة الرموز المختصرات

المختصر	الاسم باللغة العربية	الاسم باللغة الانكليزية
L:M	نسبة اليكاند : الفلز	Ratio Metal : Ligand
C.T	طيف نقل الشحنة	Charge transfer
M.P °C	درجة الانصهار	Melting point
A	الامتصاصية.	Absorbance
DMSO	ثنائي مثيل سلفوكسايد	Dimethyl sulfoxide
UV-Visb	طيف الأشعة فوق البنفسجية -المرئية	Ultraviolet–visible spectroscopy
^{1}H-NMR	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
^{13}C-NMR	طيف كاربون الرنين النووي المغناطيسي	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
FT-IR	طيف الأشعة تحت الحمراء	Infrared spectroscopy
B.M	بور مغناطون	Bohr magnetons
T	درجة الحرارة المطلقة = 298كلفن	Absolute temperature
M	التوصيلية المولارية للمحاليل	The molar conductivity solutions
µeff	العزم المغناطيسي المؤثر	Magnetic moment
XA	الحساسية الذرية	Atomic sensitivity
Xg	الحساسية الغرامية	Gravimetric sensitivity
D	معامل التصحيح	Correction factor
M-N	ارتباط فلز – نيتروجين	Association metal – nitrogen
M-O	ارتباط فلز -أوكسجين	Association metal – oxygen
%	النسبة المئوية	Percentage

°C	درجة	Degree
C.H.N.S	التحليل الكمي الدقيق للعناصر	Elemental micro analyses
XRD	حيود الأشعة السينية	X-ray Diffraction
DFT	النظرية الوظيفية للكثافة	Density functional theor
ppm	جزء من مليون	Part per million
δ	الازاحة الكيميائية	Chemical shift
M.Wt	الوزن الجزيئي	Molecular Weight
TMS	رباعي مثيل السيلان	Tetra methyl Saline
nm	نانومتر	Nanometer
MHz	مايكروهرتز	Mega hertz
J	ثابت الأزدواج	Coupling constant
λ	طول الموجي	Wave length
ε_{max}	الامتصاصية المولية	Molar absorptivity
Abs	امتصاص	Asorbance
r.f	تكثيف	Reflux
s	مفردة	Singlet
d	ثنائية	Doublet
t	ثلاثية	Triplet
q	رباعية	Quartet
m	متعددة	Multiplet
EtOH	الايثانول مطلق	Ethanol absolute
Ket	الكيتون	Ketone
sv	حزمة امتصاص قوية جداً	very strong absorption peaks

s	حزمة امتصاص قوية	Strong absorption peaks
m	حزمة امتصاص متوسطة	Medium absorption peaks
w	حزمة امتصاص ضعيفة	Weak absorption peaks
st	الإمتطاطي	Stretch
al	الاليفاتي	Aliphatic
ar	أروماتي	Aromatic
$Hf(OTF)_4$	الهافنيوم ثلاثي الطبقات	Hafnium triflate
amu	وحدة الكتلة الذرية	Atomic mass Unit
RT	درجة الحرارة الغرفة	Room Temperature



الفصل الاول

المقدمة

Introduction

1- المقدمة Introduction

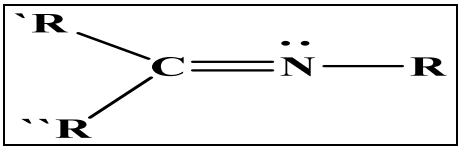
(1-1): قواعد شيف Schiff bases

تلعب قواعد شف دورا كبيرا ومهما في مجال الكيمياء وخاصة الكيمياء التناسقية، إذ تتميز بقابليتها على التفاعل مع العناصر الانتقالية والممثلة وتكوينها مركبات مستقرة [1]. يعد العالم الألماني الفائز بجائزة نوبل في الكيمياء هوغو شف *(Hugo Schiff)* أول من حضر هذه المركبات التي سميت بقواعد شف [2]. إذ تنتج قواعد شف عن طريق تفاعل التكثيف للأمينات الاولية مع مركبات الكاربونيل النشطة (الالديهايد او الكيتون) لتكون مجموعة **-RC=N-** *(Azomethine)*. قواعد شف هي واحدة من المركبات العضوية المستعملة على نطاق واسع ولها مجموعة واسعة من التطبيقات في العديد من المجالات بما في ذلك الكيمياء اللاعضوية والبيولوجية والتحليلية [3]. وهناك عدة عوامل تؤثر في تحضير قواعد شيف مثل الدالة الحامضية والتأثيرات الالكترونية والفراغية للمركب المحتوي على الكاربونيل والامين [4] . ان لقواعد شيف ومعقداتها اهمية، إذ لفتت انظار الباحثين والعلماء لوجودها طبيعيا في الكثير من المسارات الايضية وعمليات تكوين السموم في الفطريات؛ لذلك سجلوا كثير من الاستخدامات الدوائية لها بوصفها مضادات للبكتريا والفطريات، فضلا عن ذلك إنَّ بعض من قواعد شيف لها اهمية بيولوجية حيث تلعب دوراً أساسياً في الفعالية الحيوية، كما في تفاعلات النقل الإنزيمي لمجموعة الايمين (Enzymatic Transmutation Reaction) من حامض اميني في تكوين ارتباط أيميني مع الديهايد او الكيتون، ولها ايضا فعالية ضد مرض السرطان [5]. إذ يجري استعمال ليكندات الازوميثين ومعقداتها بشكل واسع كمحفزات في مختلف من الانظمة البيولوجية والأصباغ والبوليمرات [6] وكمثبطات فعالة للتآكل [7] و في المجالات الصيدلانية كمضادات الالتهاب وكمثبطات مثل مضاد الالتهاب [8-12]، ومسكنات [13-15]، ومضادات للميكروبات [16,17]، ومضادات للاختلاج [18]، ومضادات السل [19]، ومضادات الأكسدة [20]، وطاردة للديدان [21]. واستعمالها في تحديد النسل، وكمنظمات للأوكسجين [22] وخافضات للحرارة [23]. لقد نالت قواعد شيف المشتقة من مركبات ال (*Semicarbazide*) اهتماما كبيرا في مجال الكيمياء والبيولوجيا بسبب فعاليتها المضادة للبكتريا والفطريات والفيروسات علاوة على استخداماتها كمضادة للملاريا [24]. أما قواعد شف المشتقة من ال (*Thiosemicarbazone*) موضع العديد من الابحاث بسبب تنوع الارتباطات، ودورها في التطبيقات البيولوجية المهمة [25]. والميزة المهمة بشكل خاص هو تقليل التأثير السام للخلايا، من خلال تكوين المعقدات مع عدد من ايونات الفلزات الانتقالية [26]. إذ تعود أهمية الدور البيولوجي لمجموعة الثايوأمايد (-N-C=S) الى احتواء المجموعة على ذرة الكبريت اللينة *(Soft)* بجانب ذرة النتروجين الصلدة *(Hard)*، التي تجعل المركبات المحتوية علية ليكاندات فعالة على مدى واسع مع مختلف الايونات

الفلزية، فضلا عن ذلك فإن لذرة الكبريت خواص مميزة تجعلها تدخل في العديد من المراكز الفعالة كما في الانزيمات إذ تتآصر مع عدد من ايونات الفلزات الانتقالية [27].

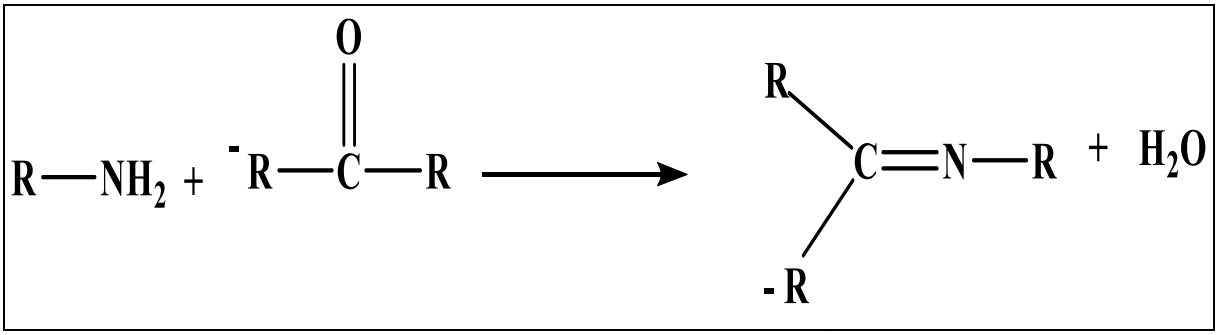
(2-1): كيمياء قواعد شيف Chemistry of Schiff bases

تعد قواعد شيف المعروفة ايضا *(Azomethine أو Imine)* مشتقات للكيتونات او الالديهايدات المقابلة إذ يجري حذف مجموعة (C=O) بمجموعة *(Azomethine او Imine)* , الشكل (1-1) [31-28]. أن قواعد شيف هي نوع من المركبات الكيميائية المحتوية على رابطة مزدوجة من الكاربون والنتروجين كمجموعة وظيفيه، إذ ترتبط ذرة النتروجين بمجموعة أريل او مجموعة الكيل(R).



الشكل(1-1): قواعد شيف

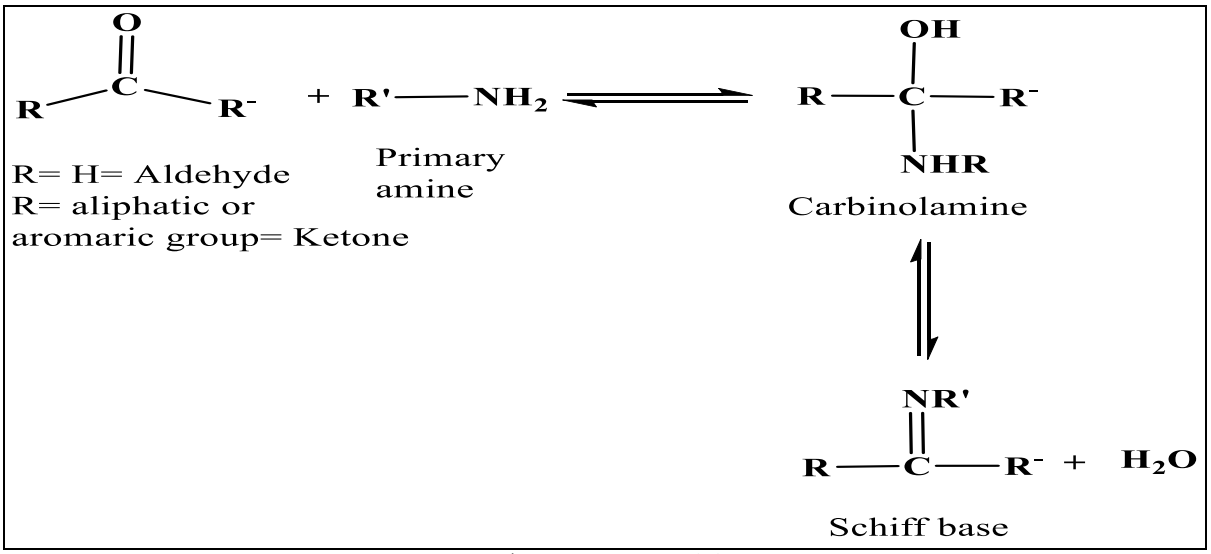
إذ يشير R الى مجموعة فينيل او مجموعة ألكيل مما يجعل ايمين *(Imine)* قاعدة شيف اكثر استقرارا . أن هذا النوع من الليكاندات تستطيع ان ترتبط بالأملاح الفلزية من خلال ذرة نتروجين مجموعة الايمين ومجموعات أخرى [32]. تحتوي قواعد شيف عادة على ذرات مانحة مثل (NO) أو(N_2O_2) و يمكن استبدال ذرات الاوكسجين بالكبريت اوالسيلينيوم [33]. و عادة ما تتكون من تكثيف الالديهايد أو الكيتون مع أمين اولي، إذ يشير R` الى مجموعة H او مجموعة ألكيل , ويشير R`` الى مجموعة فينل أو فينل بديل ,مخطط (1-1).



مخطط (1-1): تركيب الازوميثين Azomethine

إذ إنَّ R، مجموعة ألكيل أو أريل. قواعد شيف التي تحتوي على مجموعات الأريل هي أكثر استقرارا الى حد كبير من قواعد شيف المحتوية على مجموعات الألكيل غير المستقرة نسبيا، وتُعدُ قواعد شيف

المشتقة من الالديهايدات الاليفاتية غير مستقرة أذ يمكن بلمرتها بسهولة [34-35]. أما الالديهايدات العطرية ذات اقتران فعال وأكثر استقرارا [36]. يمكن ان تتحلل مركبات قواعد شيف الى الالديهايدات أو الكيتونات أو الآمينات المقابلة وهو تفاعل عكسي يجري بوجود عامل محفز الحامضي او وجود قاعدة مائية او بالتسخين, المخطط (1-2).

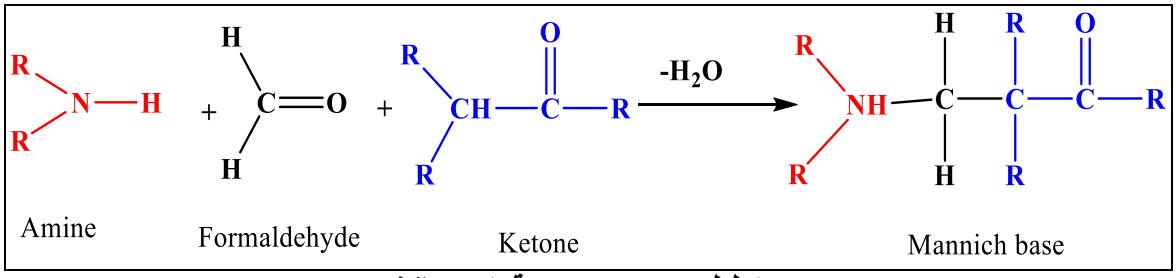


مخطط(1-2): تكوين قواعد شيف

(3-1): تفاعل مانخ (بيتا –امينوكاربونيل)

Mannich Reaction–(β-amino carbony)

تفاعل مانخ هو تفاعل يتألف من تكاثف ثلاثة مكونات رئيسة وهي الكيتون المحتوي على هيدروجين فعال والالديهايد والامين [37].



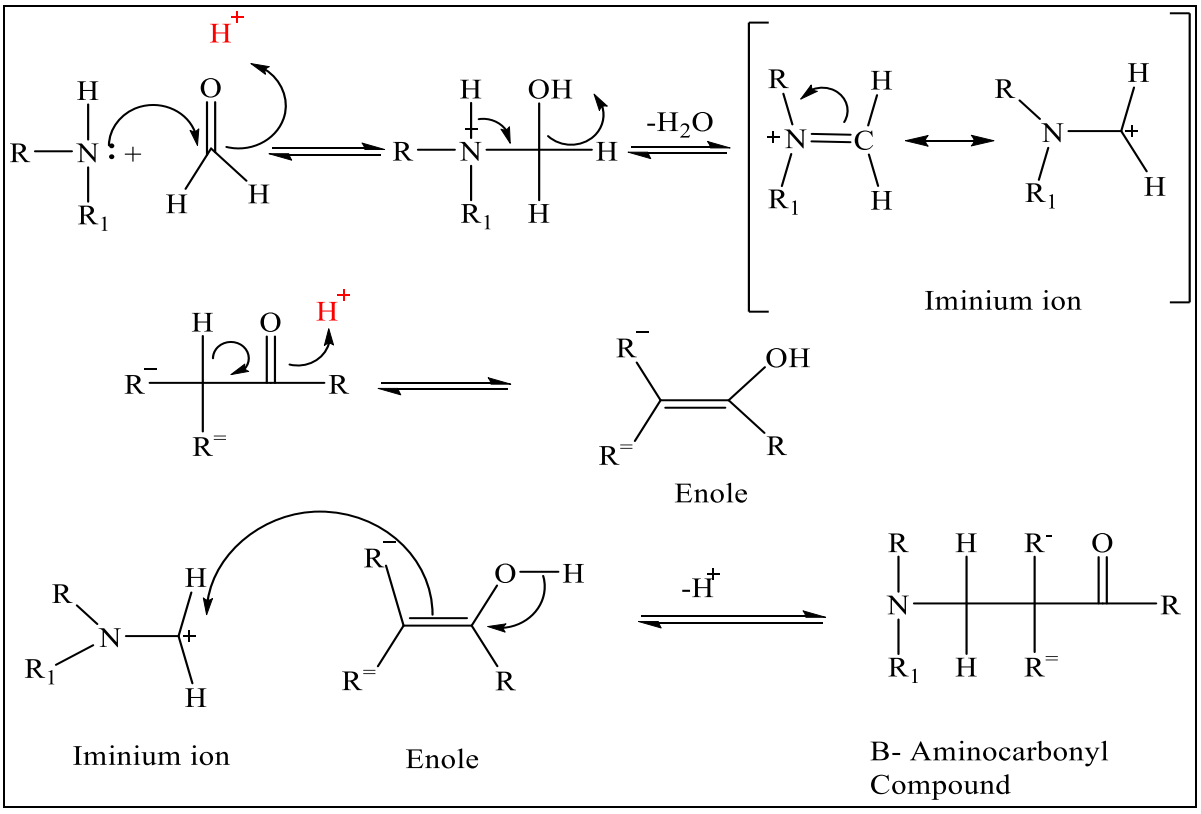
مخطط (1-3): تكوين قواعد مانخ

يعد العالم Caril Mannich هو اول من حضرقواعد مانخ لذلك ارتبطت تسمية هذه القواعد بأسمة منذ ذلك الحين اصبحت هذه القواعد من الموضوعات القيمة التي تستحق الدراسة والبحث [38]. لقد درس كل من العالمين (Hellmann and Optiz Reichert) قواعد مانخ وتطبيقاتها في المجالات

المختلفة ومن خلال هذه الدراسة توصلا إلى العديد من الطرائق الكيميائية لتحضير هذه المركبات [39]. يعتبر تفاعل مانخ هو أحد التفاعلات الأكثر أهمية والذي يؤدي الى تكوين روابط C-C في الجزيئات العضوية [40]. ان الميزة الاساسية لتفاعل مانخ هو استبدال لذرة الهيدروجين الحامضية بمجموعة أمينو-ميثيل او اية مجاميع معوضه لمجموعة المثيل لتكوين وانتاج المركبات وسطية ذات اهمية كبيرة في الصناعات والمستحضرات الدوائية [41]. وتعود أهمية تفاعل مانخ لوجود ذرة النيتروجين التي تظهر فعالية بيولوجية [42،41]. وان وجود ذرة النيتروجين المرتبطة بجانب ذرة اخرى أضاف العديد من الصفات ذات الأهمية البيولوجية والدوائية للمادة الاساس [44،43]. يحاول الكيميائيون بناء بروتوكولات صديقة للبيئة عبر استعمال محفز غير سام مثل كلوريد الكالسيوم [45]. غير مكلف ومحفز متاح بسهولة [46]. وتفاعل مانخ هو تفاعل متعدد المكونات الكيميائية إذ يتم الجمع بين ثلاثة أو أكثر من المواد الكيميائية بوعاء واحد لتكوين جزيئات جديدة إن تفاعل مانخ يجري بصورة تقليدية إذ يجرى في وسط كحولي وقطرات من حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك المركز كعوامل محفزة [47]. قواعد مانخ هي مركبات كيميائية صيدلانية مهمة جداً نظراً قدرتها العلاجية واحتوائها على مجاميع فعالة [50-48], فضلا عن ذلك الانظمة الحلقية غير المتجانسة ذات شأن كبيرة في مجال الكيمياء الطبية كونها مسؤولة عن مجموعة متنوعة من الانشطة البيولوجية مثل مضاد للجراثيم [51], مضاد للسرطان [52], مسكن ومضاد للالتهابات [53], مضاد للملاريا[54] , مضاد للفيروسات[53]. قد جذبت دراسة تفاعلات المانخ عدد كبير من الباحثين لأنها تلعب دوراً مهماً بسبب تطبيقاتها متعددة الوظائف [55]. وكان هدف الباحثين الى دراسة خواص هذه المعقدات كمواد مضادة للبكتريا والفطريات واعطت هذه المعقدات قدرة عالية على تثبيط البكتريا والفطريات وجرت موازنة النتائج مع مركبات دوائية مضادة للبكتريا شائعة الاستعمال[44].

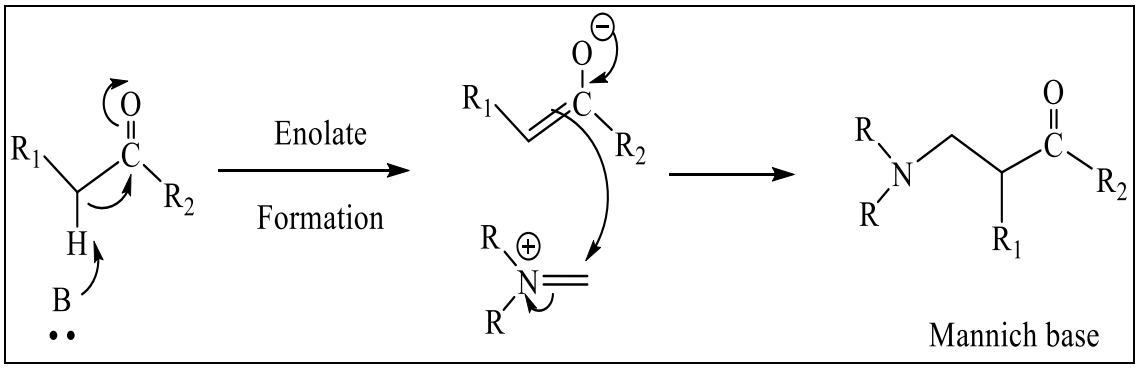
(4-1): ميكانيكية تفاعل مانخ Mechanism of Mannich Reaction

تفاعل مانخ يمكن ان يستمر في الظروف القاعدية والحامضية ، ولكن الاكثر شيوعا في الظروف الحامضية[56] . إذ تؤدي الإضافة نيوكليوفيلية للأمين الى الألديهايد الى تكوين ايون الامينيوم وحذف جزيئة الماء[58,57]، والناتج هو β-aminocarbonyl أو احد مشتقات Methylamino وتدعى قواعد مانخ (Mannich bases) [59-57]. مخطط (4-1).



مخطط (4-1): ميكانيكة تكوين قواعد مانخ في الوسط الحامضي.

ويمكن أن يحدث تفاعل مانخ في الوسط القاعدي. مخطط (5-1). [59-57].



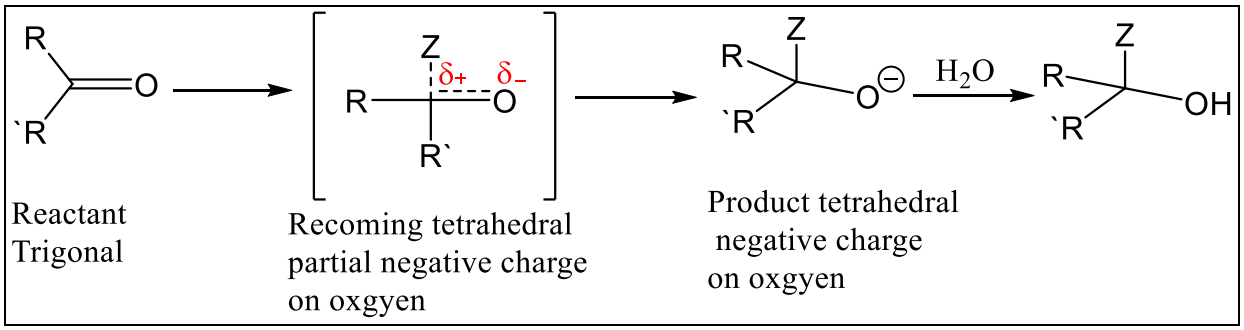
مخطط (5-1): ميكانيكة تكوين قواعد مانخ في الوسط القاعدي.

(1- 5): فوائد مجموعة الكاربونيل في تفاعل مانخ

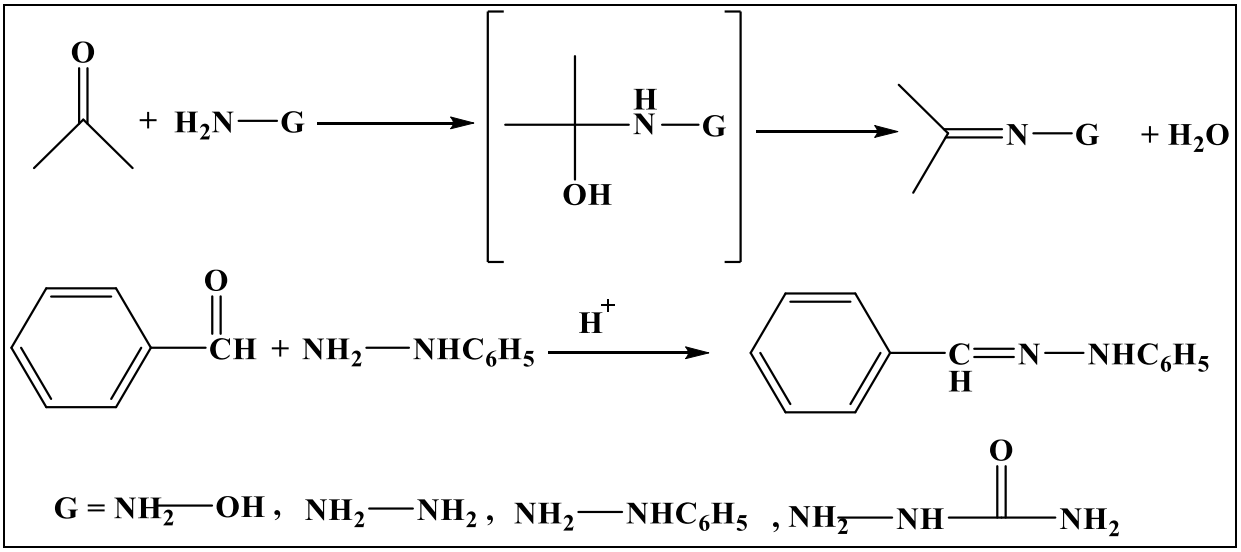
إذ يكون لمجموعة الكربونيل (C = O) في الألديهايدات والكيتونات تأثيران: -

1- يوفر للمركب موقع الإضافة النيوكليوفيلية.

2- زيادة حامضية ذرات الهيدروجين المرتبطة بموقع ألفا لذرة الكاربون (α–C). ان كلا التأثيرين متوفقان تماماً مع تراكيب مجموعة الكاربونيل، وفي الواقع يرجع هذا إلى السالبية الكهربائية العالية لذرة الأوكسجين التي تسحب بقوة نحو ذرة الأوكسجين والكترونات π التي تسبب نقصاً في الإلكترون على ذرة الكاربون، في حين تصبح ذرة الأوكسجين غنية بالإلكترونيات، لأنها اصبحت طليقة (حرة) في هذا الجزء من الجزيئة، وغير معاقة نسبياً مما يسهل من وصول الكواشف إليها وتصبح فعالة ، وعرضة للهجوم بواسطة الكواشف المختلفة، ذرة كاربون في مجموعة الكاربونيل يصبح عرضة للهجوم من قبل الكواشف النيوكليوفيلية الغنية بالإلكترونيات لتكوين آصرة [60]. ويمكن توضيح ذلك كما في المعادلة الاتية.



إضافة مشتقات الامونيا إلى مركبات الكاربونيل تكون كالآتي :

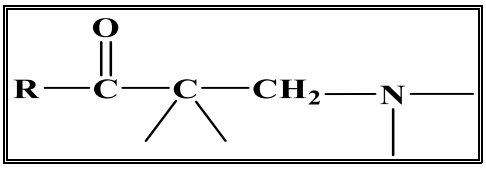


(1- 6): انواع تفاعلات قواعد مانخ Types of Mannich Base Reactions

تنتمي مركبات الهيدروجين النشطة المستخدمة في تفاعلات مانخ الى فئات مختلفة. تعتمد تركيبات وأنواع قواعد مانخ على طبيعة مركب الهيدروجين النشط (الركيزة) [61].

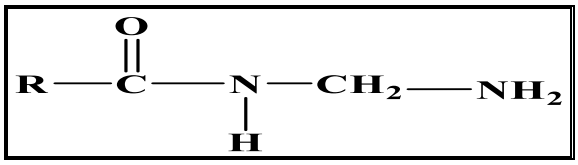
(1-6-1): تفاعل قاعدة مانخ-C C- Mannich base reaction

عندما تكون ذرة الهيدروجين النشطة للركيزة موجودة في ذرة الكاربون ، يعرف التفاعل الناتج باسم تفاعل بقاعدة مانخ-C



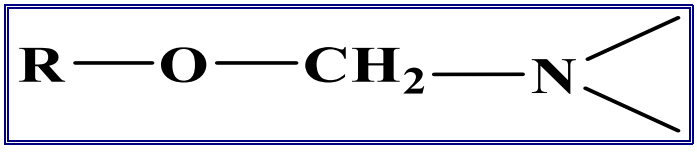
(2-6-1) : تفاعل قاعدة مانخ-N N- Mannich base reaction

عندما تكون ذرة الهيدروجين النشطة موجودة في ذرة النيتروجين في الركيزة ، يعرف التفاعل الناتج باسم بقاعدة مانخ-N



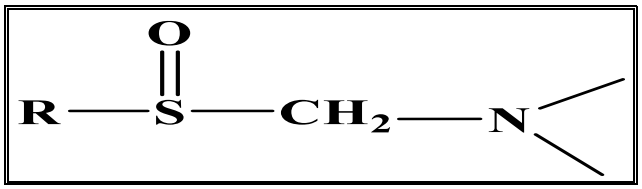
(3-6-1): تفاعل قاعدة مانخ -O O-Mannich base reaction

عندما تكون ذرة الهيدروجين النشطة موجودة في ذرة الأوكسجين في الركيزة ،يعرف التفاعل الناتج باسم بقاعدة مانخ-O.



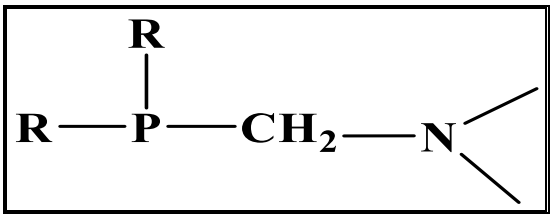
(4-6-1): تفاعل قاعدة مانخ -S S-Mannich base reaction

عندما تكون ذرة الهيدروجين النشطة موجودة في ذرة الكبريت في الركيزة، فأن الناتج يعرف بتفاعل قاعدة مانخ- S.



(5-6-1): تفاعل قاعدة مانخ –P P-Mannich base reaction

عندما تكون ذرة الهيدروجين النشطة للمادة الاساس موجودة في ذرة الفسفور في الركيزة، فأن الناتج يعرف بتفاعل قاعدة مانخ- P .



(1- 7): تطبيقات تفاعل مانخ Applications of Mannich Bases

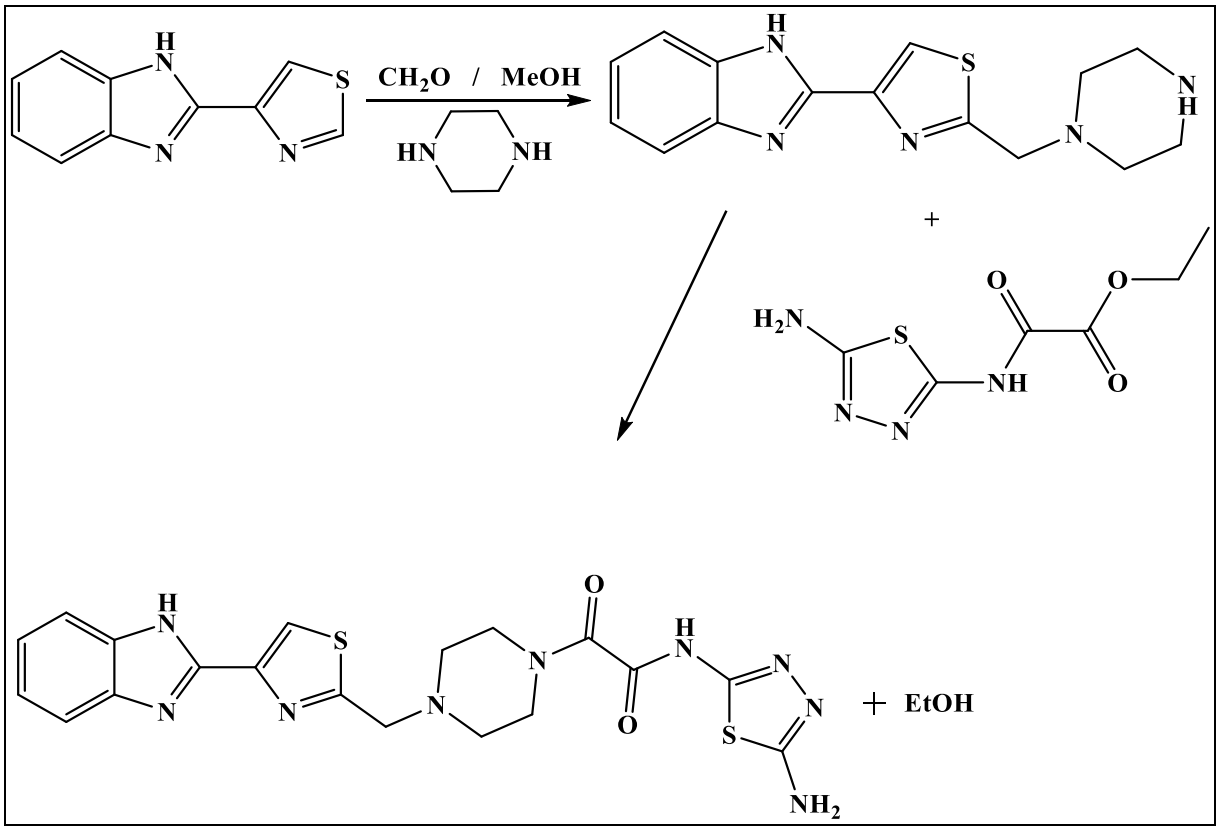
لقد درس الباحثان Tramontini and Angliolini ، تطبيقات قواعد مانخ في مختلف المجالات، وخلاصة هذه الدراسة الى أنهما أعدا طرقاً مختلفة لتحضير مركبات وسطية التي يمكن استخدامها في تحضير العديد من المركبات العضوية المهمة، لإزالة المواد السامة وخاصة تلك الملوثة للبيئة[62].

احتواء هذه المركبات على مجموعة الـ (amide) والتي لها القدرة الكبيرة على تكوين المعقدات مع الفلزات الانتقالية، من خلال الذرات غير المتجانسة ، بما في ذلك الاوكسجين والنيتروجين وغيرها التي يمكن أن ترتبط بأيونات الفلزات لتكوين معقدات مع قواعد مانخ. ومن بين التطبيقات الصناعية الاخرى هي البوليمرات المستخدمة في الطلاء والاكساء، ويمكن استعمالها ايضاً في معالجة النفايات الصناعية ولا سيما إزالة العناصر الثقيلة بسبب آثارها السامة على الكائنات الحية الحيوانية والنباتية و هذه العناصر السامة (الزئبق، الرصاص، النحاس، الكادميوم، الزنك)[63].

قواعد مانخ هي مواد أولية لتحضير مركبات عضوية اخرى[44]. ومؤخرا تم استعمال قواعد مانخ في مجالات مختلفة ، ففي المجال الحياة، كان من ممكن تحضير نوع من المثبطات للأمراض التي تصيب بلازما الدم باستخدام قواعد مانخ كخطوة أولية في التحضير[64]، بالإضافة الى استخدامها كمحفزات لتخليق العديد من المركبات البيولوجية مثل البتيدات والنيوكليوتيدات والمضادات الحيوية [65]، في مجال كيمياء التربة ، تنظم قواعد مانخ نمو النباتات [66]. وبينما تم استخدامها كمواد مساعدة ومواد رابطة في مجال كيمياء البوليمر، عوامل نشطة على السطح [67]. وجدت قواعد Mannich أيضاً العديد من التطبيقات في معالجة المواد الجزيئية الطبيعية مثل الجلد والورق والمنسوجات، وكمواد مضافة تستخدم في صناعة البترول، ومعالجة المياه، وتحليل الكواشف ومستحضرات التجميل والأصباغ المستخدمة في إزالة المعادن الثقيلة من النفايات السائلة. كما أنها تستخدم كمبيدات حشرية قوية [68]. تعرف قواعد Mannich ايضاً باستخدامها في إضافات المنظفات [66].علاوة على ذلك ، تم استخدام هذه المركبات كمواد أساسية في تخليق مركبات المنتجات الطبيعية بما في ذلك كتل الفينانثريدين (*Phenanthridine*) [70,69]. يعتبر تفاعل Mannich مفيدا في تحضير عقار الزولبيديم (*Zolpidem*)، هو دواء منوم يستخدم لعلاج الأرق [71]. قواعد Mannichالمشتقة من الكينولين (*Quinoline*)خصائص توسيع الأوعية. هذه الجزيئات مفيدة في علاج ارتفاع ضغط الدم [72].

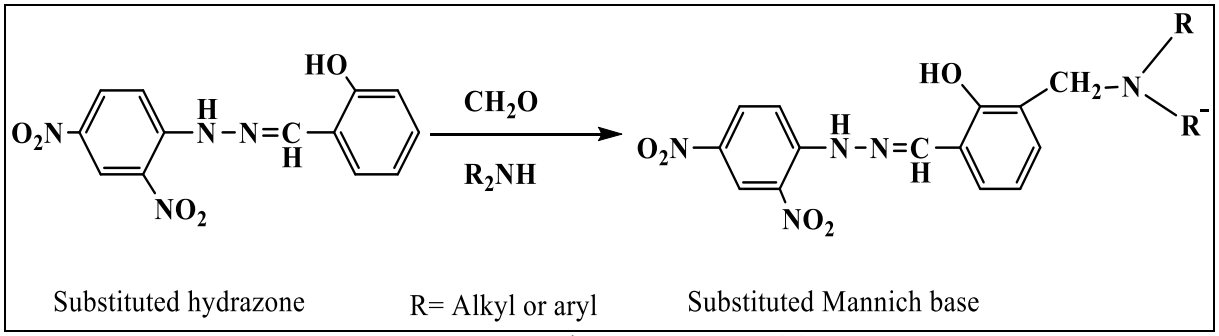
(1-8): الدراسات السابقة Previous studies

في عام 2011، تمكن الباحث Ganiyat، وجماعته من تحضير العديد من قواعد مانخ. مخطط (1-6) [73].



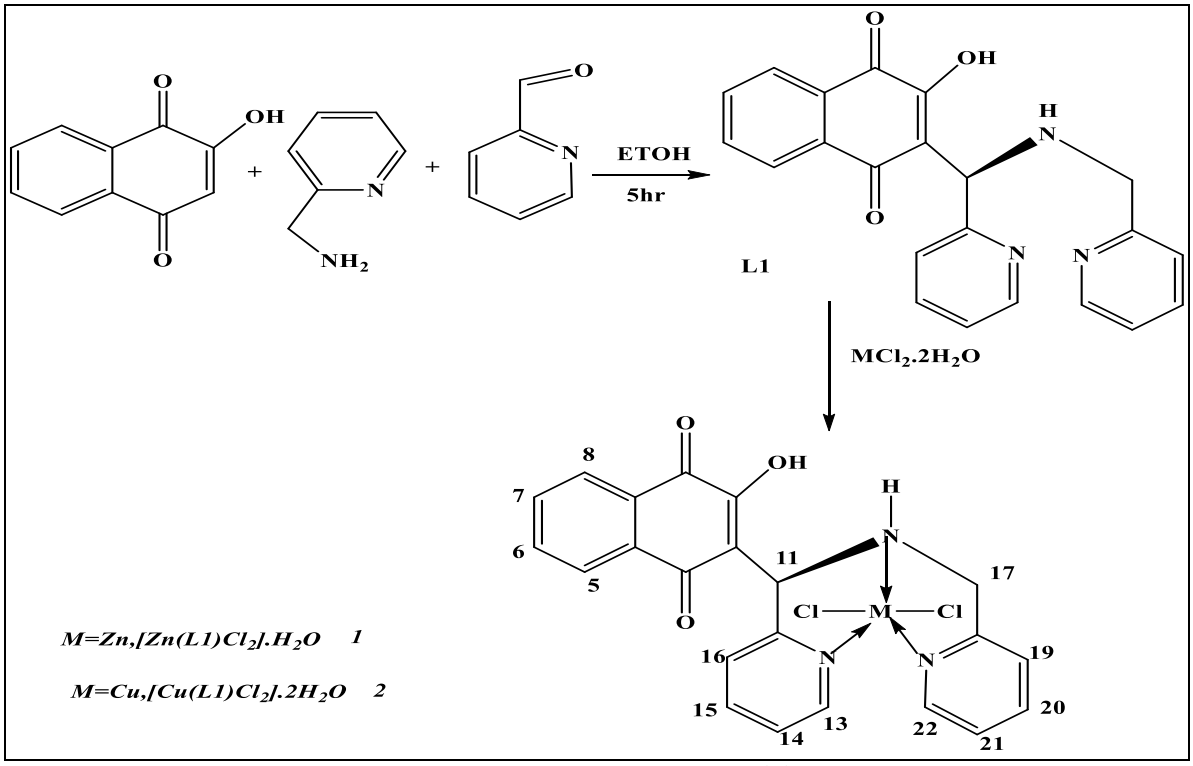
مخطط(1-6):تحضير الليكاند[2-(4-((4-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thiazol-2-yl)methyl)piperazin-1-yl)-N-(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-2-oxoacetamide

وفي العام (2012)، تمكن الباحث Manav، وجماعته من تحضير قواعد مانخ من معوضات Hydrazones بعد معاملتها مع Formaldehyde والامينات الثانوية,مخطط (1-7) [74].

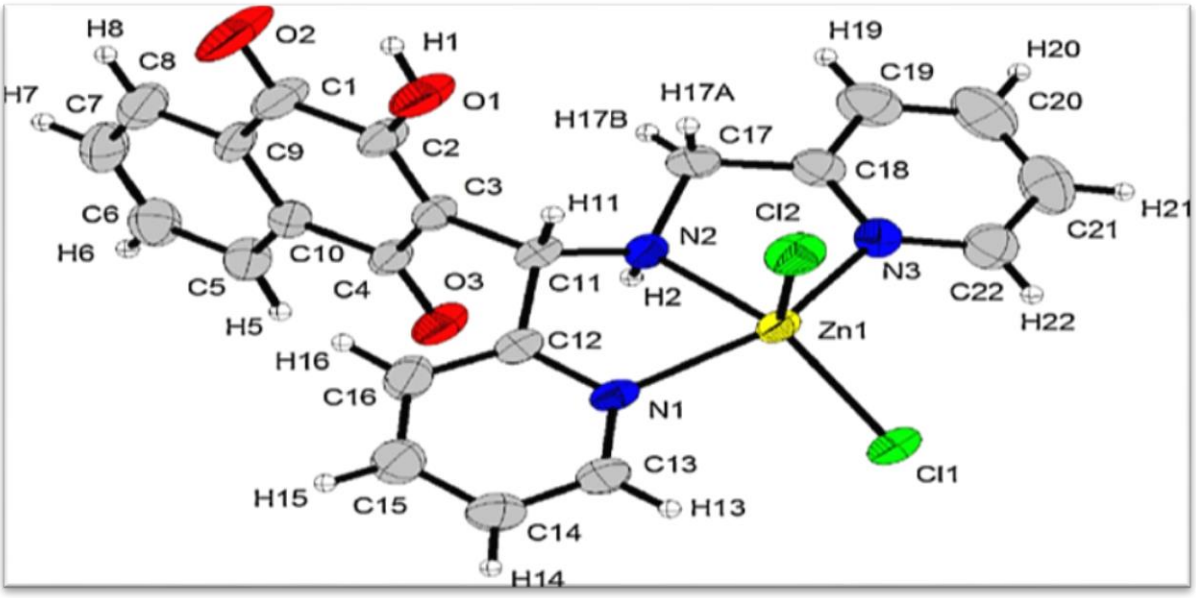


مخطط (1-7): تحضير قواعد مانخ

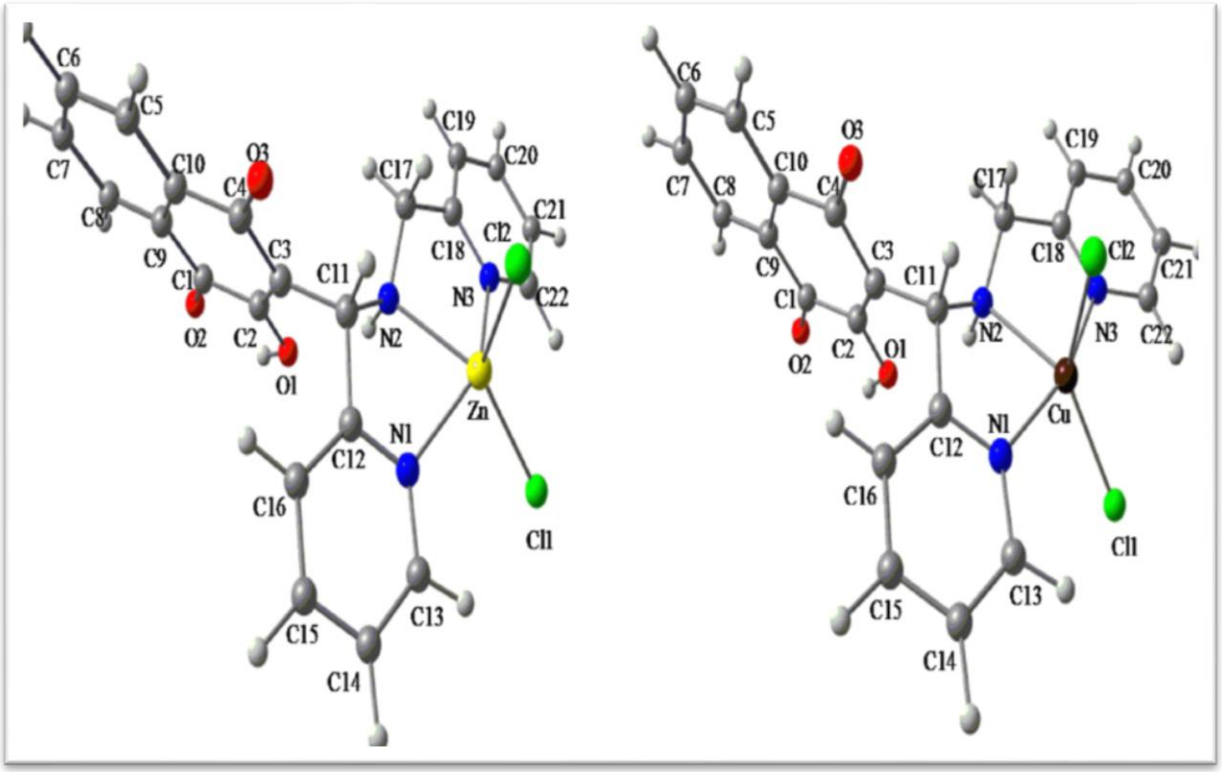
في العام نفسه (2012)، جرى تحضير سلسلة من معقدات العناصر الفلزية الجديدة لكل من الزنك (II) و النحاس (II) مع ليكاند قاعدة مانخ-(R)-2-hydroxy-3-(pyridin-2-yl((pyridine-2-ylmethyl)amino)methyl)naphthalene-1,4-dione L1 حضر من تكاثف (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) و(pyridinecarboxyaldyhehyde) و (2-aminomethylpyrdine) باستعمال الايثانول النقي كمذيب. $[Zn(L1)Cl_2].H_2O$ (1) و $[Cu(L1)Cl_2].2H_2O$ (2). وشخصت المعقدات باستعمال الطرق الفيزياوية والطيفية (أطياف الاشعة تحت الحراء والفوق البنفسجية –المرئية والرنين النووي والمغناطيسي للبروتون و X-ray) تم توضيح الشكل الهندسي للمركب 1 من خلال دراسة حيود الاشعة السينية البلورية الاحاديه وأظهر بأن : ذرة الزنك خماسية التناسق والشكل الهندسي هرم قاعدة مربعة ، وأكد التحليل الطيفي الاهتزازي وحسابات DFT للمركبين أن المعقدين يظهران الشكل الهندسي نفسه. مخطط (1-8)، الشكل (1-2) و (1-3). [75].



مخطط (1-8): تحضير الليكاند ومعقداته.

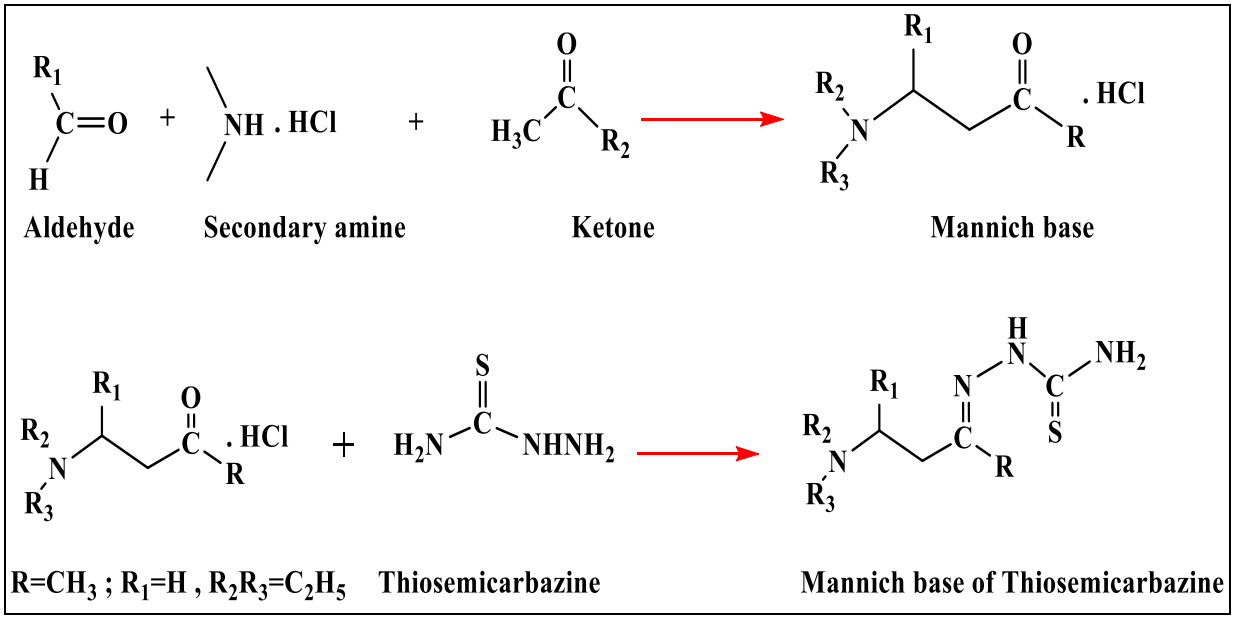


الشكل (1-2): التركيب البلوري لمعقد الزنك (1) $[Zn(L1)Cl_2].H_2O$



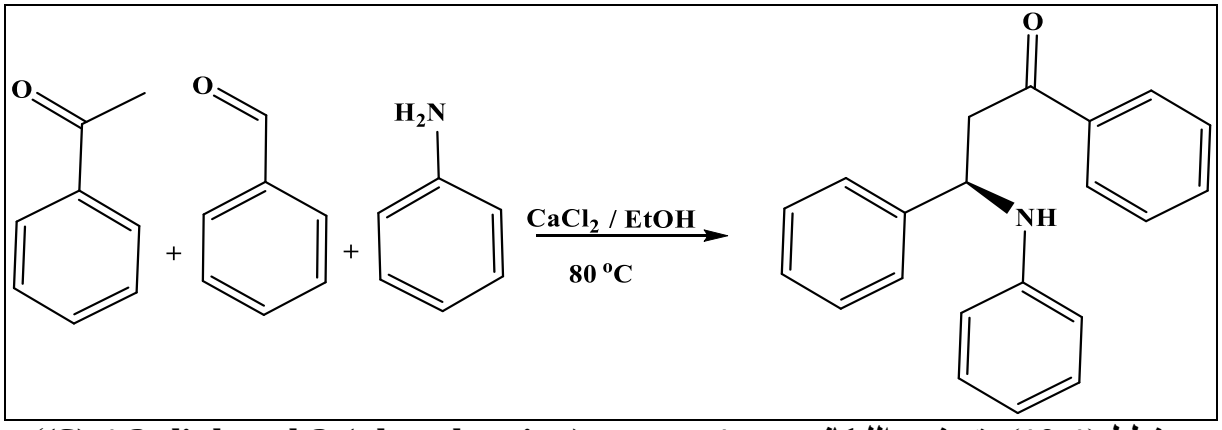
الشكل (1-3): الشكل البلوري للمعقدات 1و2, على أساس حسابات DFT

وفي عام (2013)، تمكن Sachin، وجماعته من تحضير قواعد شف ومانخ Thiosemicarbazine. مخطط (1-9) [76].



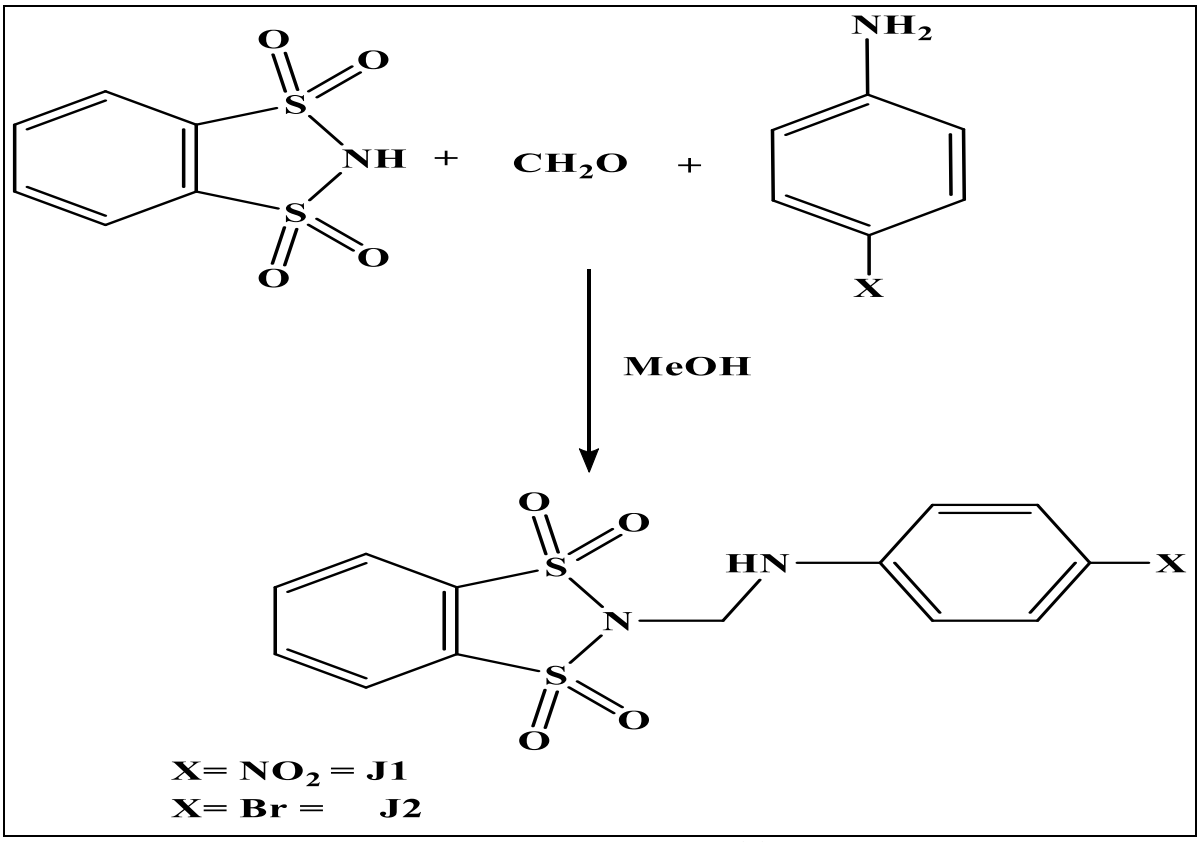
مخطط (1-9):تحضير قواعد مانخ مشتقه من Thiosemicarbazine.

في عام (2015)، جرى تحضير ليكاند لقاعدة مانخ (S)-1,3-diphenyl-3-(phenyl amino)propan-1-one حضر من تكاثف (Acetophenone) و(Benzaldahyde)و (Aniline) بوجود كلوريد الكالسيوم كعامل محفز. وشخص الليكاند باستخدام الطرق الطيفية (أطياف الاشعة تحت الحمراء والفوق البنفسجية –المرئية والرنين النووي والمغناطيسي للبروتون),مخطط (1-10).[77].

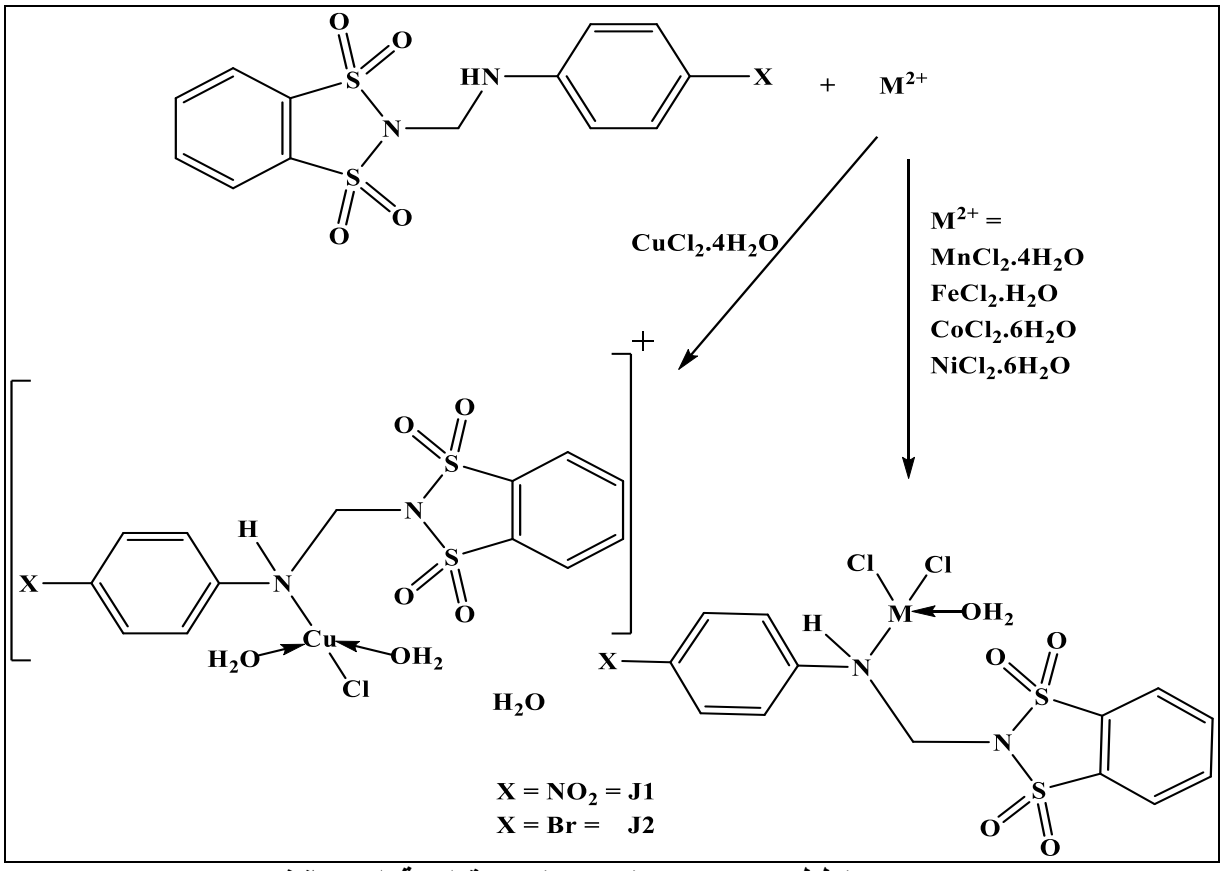


مخطط (1-10): تحضير الليكاند ((S)-1,3-diphenyl-3-(phenyl amino)propan-1-one

في عام (2015)، جرى تحضير سلسلة من معقدات العناصر الانتقالية الجديدة لكل من المنغنيز (II)، الكوبلت (II)، النيكل(II) والنحاس (II) مع بعض ليكاندات قواعد مانخ-4))-N-Nitrophenylamino)methacrylate) و (4-promophenylamino)methacrylate)-N-([J1] المشتقة من (Saccharin) و(Formaldehyde) و(4-Nitroaniline) او (4-Bromo aniline) جرى تحضير المعقدات بنسبة (1:1) لليكاند (J1) بنسبة (1:3) لليكاند(J2) تشخيصت هذه المعقدات باستخدام الطرق الفيزيائية (التحليل الدقيق للعناصر ، الحساسية المغناطسية والتوصيلية الموالية) والطرق الطيفية (FT-IR وUV-VIS). أظهرت النتائج بأن المعقدات ذات الصيغة [$[M(L)Cl_2(H_2O)]$ حيث أن M= المنغنيز(II)، الحديد (II)، الكوبلت (II)، النيكل (II)، والنحاس(II)، بأنها ذات شكل رباعي السطوح ما عدا معقدات النحاس كانت ذات شكل مربع مستوي، ثم دراسة الفعالية البيولوجية لليكاندات ومعقداتها على نمو البكتريا ال (*Staphylococcusaurous)* حيث اظهرت المعقدات قدرة تثبيطيه عالية بينما الليكاندات لم تكن لها قدرة تثبيطيه تجاه البكتريا المدروسة ,مخطط (11-1)، و(12-1).[78].

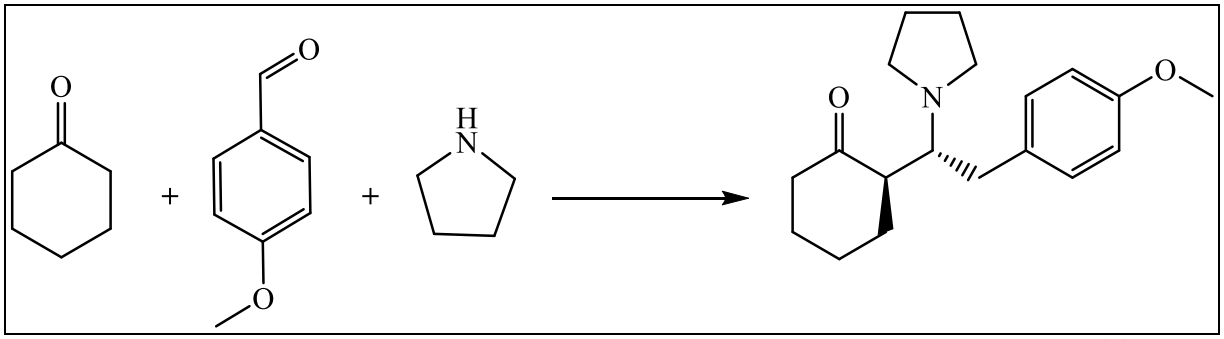


مخطط (1-11) : تحضير الليكاندات.

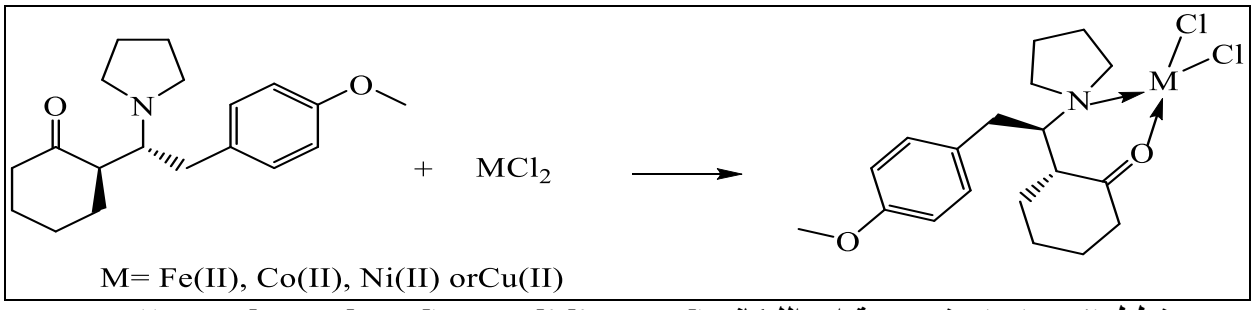


مخطط (1-12): تحضير بعض معقدات قواعد مانخ

في عام (2017) ، جرى تحضير ليكاند لقاعدة مانخ(2-((4-methoxyphenyl)pyrrolidine-1-yl)cyclohexenone-1-one (MMP) من تكاثف (Cyclohexanone) و (4-Methoxy benzaldehyde) و(Pyrrolidine) معا باستخدام الايثانول النقي كمذيب . وحضرت منها سلسلة من المعقدات لكل من $FeCl_2$ $CoCl_2$, $NiCL_2$,$CuCl_2$. وشخصت المعقدات باستعمال الطرق الفيزيائية والطيفية واظهرت النتائج بان المعقدات لها اشكال ثماني السطوح مخطط (1-13)، و (1-14)[79].

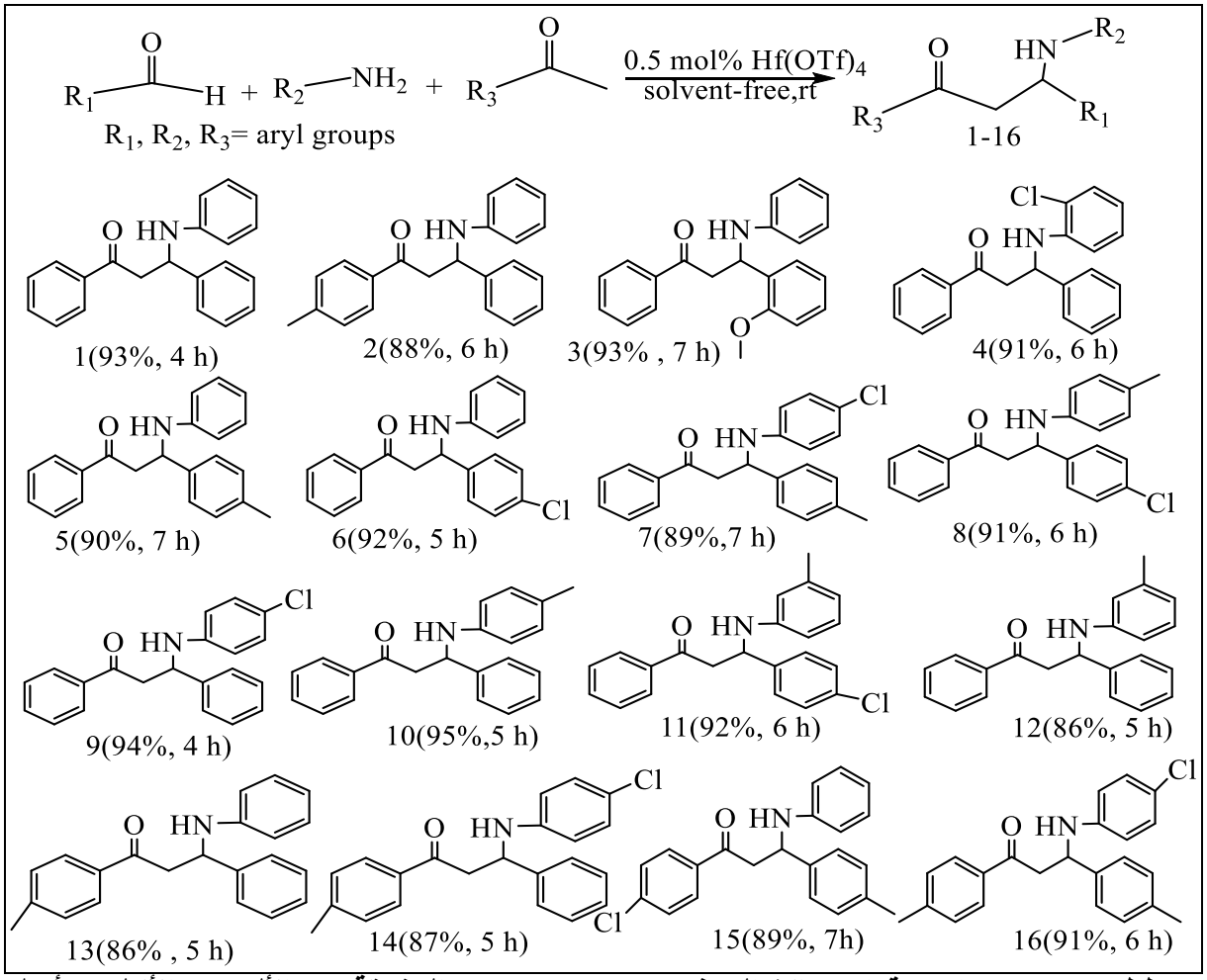


مخطط (1-13): تحضير الليكاند 2-((4-methoxyphenyl)(pyrrolidine-1-yl) methyl) cyclohexenane-1-one (MMP)

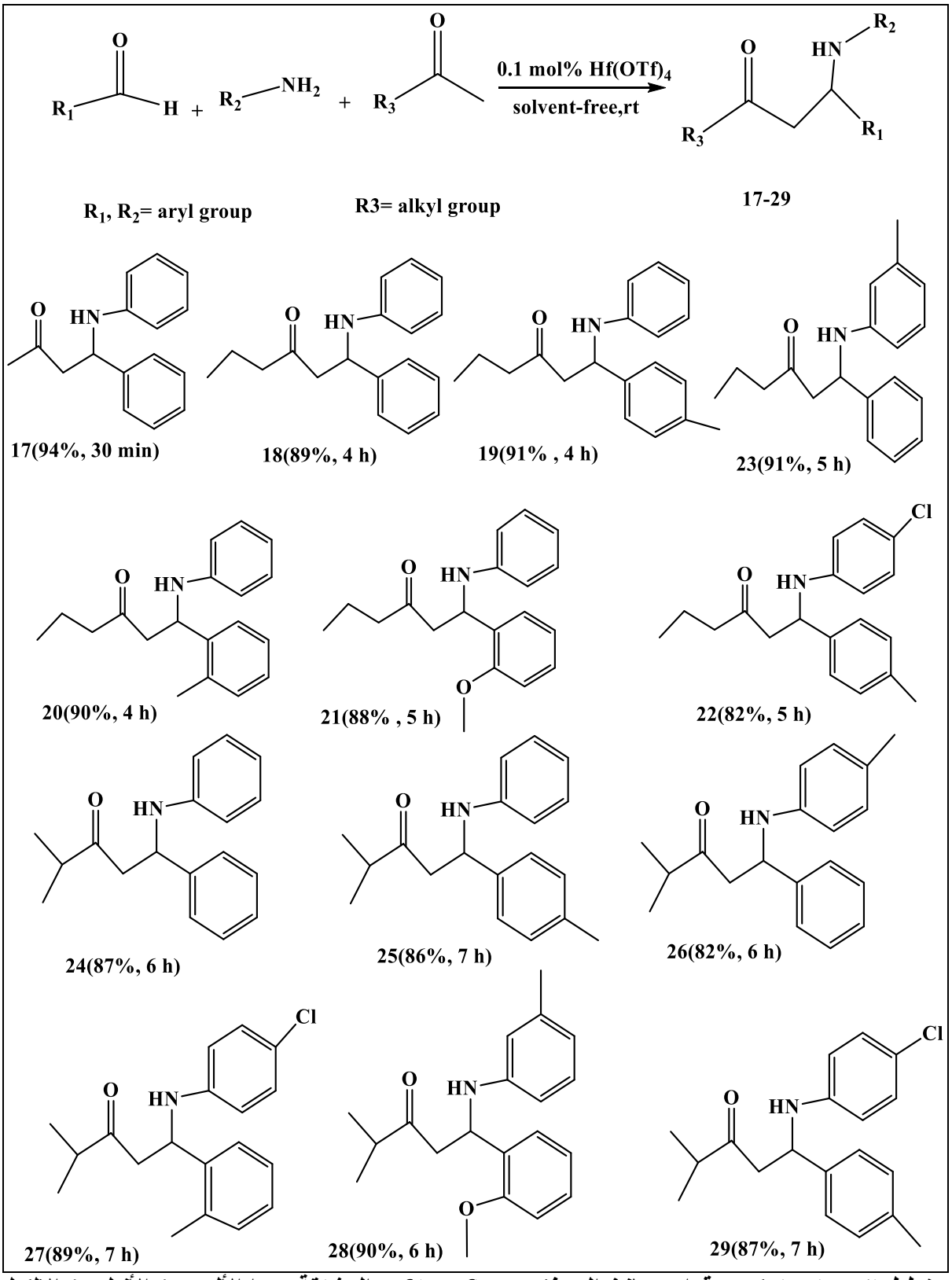


مخطط (1-14): تحضير معقدات الليكاند 2-((4-methoxyphenyl)pyrrolidine-1-yl) cyclohexe none-1-one (MMP)

في عام (2020) ، تم تحضير ليكاندات قواعد مانخ باستخدام $Hf(OTf)_4$ عامل محفز في تفاعل المانخ ثلاثي المكونات تحت ظروف خالية من المذيبات. إذ أظهر انتقائية ممتازة عندما تم استعمال كيتونات الألكيل كمادة الاساس. وشخصت هذه الليكاندات باستعمال ^1H NMR. مخطط (1-15) و (1-16) [80].

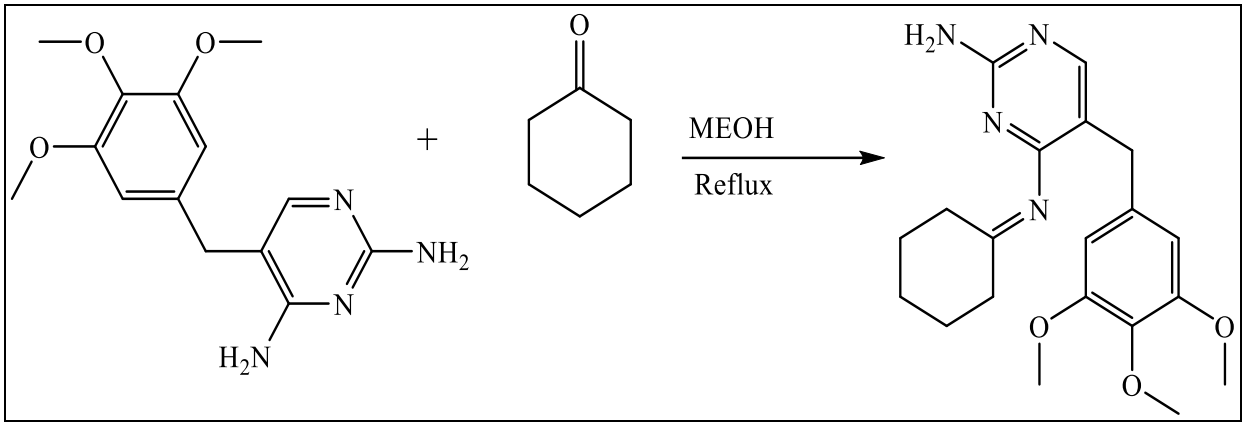


مخطط (1-15): تراكيب قواعد مانخ المحفزه ب $Hf(OTf)_4$ والمشتقة من الألدهيد / الأنيلين / أريل كيتون بنسبة (1: 1: 2).

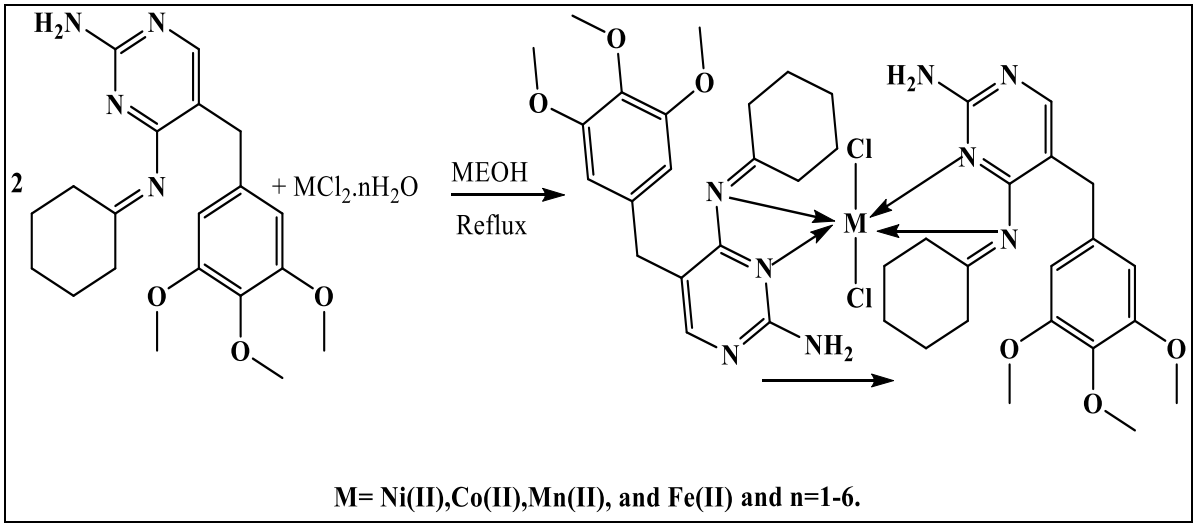


مخطط (1-16) : تركيب قواعد مانخ المحفزه ب $Hf(OTf)_4$ المشتقة من ا الألدهيد / الأنيلين / الالكيل كيتون بنسبة (1: 1: 2).

في عام (2020)، حضرت سلسلة من معقدات العناصر الانتقالية الجديدة لكل من المنغنيز (II)، الكوبلت (II)، النيكل(II) والنحاس (II)مع ليكاند قاعدة شيف من تفاعل ثلاثي ميثوبريم (*Trimethoprim*) مع سايكوهكسانون (Cyclohexanone) بنسبة (1:2). وشخصت هذه المعقدات باستعمال تقنيات فيزيائية كيميائية متنوعة اضافة للطرق الطيفية . وعلى اساس ذلك اقترح الشكل الهندسي للمعقدات ثماني السطوح. تم فحص النشاط المضاد للميكروبات بالنسبة لليكاند قاعدة شيف ومعقداته ضد بعض العزلة الميكروبية المسببة للامراض ومقارنتها مع الدواء الاصلي كما في مخطط (1-17) و (1-18) [81].



مخطط(1-17) : تحضير لليكاند قاعدة شيف من تفاعل (Trimethoprim) مع (Cyclohexanone)



مخطط (1-18): تحضير المعقدات.

(1-9) : الهدف من البحث Aim of the work

1- تحضير سلسله جديده من ليكاندات قواعد مانخ و استخدامها بصفتها مشتقات لتحضير قواعد مانخ من خلال مفاعلتها مع السيمي كربزايد والثايوسميكربزايد.

2- تحضير معقدات جديده من خلال تفاعل الليكاندات المحضرة مع بعض ايونات الفلزات الانتقالية.

3- تشخيص تراكيب الليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية بالوسائل التحليلية والتشخيصية ومنها: التحليل العنصري الدقيق (C.H.N.S) وحساب نسبة الفلز وأطياف كل من الاشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS) والأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الكتلة (Mass Spectrometer) وأطياف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-^{13}C-NMR) علاوة على نتائج الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية .

4- اقتراح الصيغ التركيبة لليكاندات والأشكال الفراغية المتوقعة للمعقدات المحضرة.

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental Part

2- الجزء العملي Experimental Part

2-1-المواد الكيميائية المستخدمة Chemicals Used

1-) المواد الكيميائية والمذيبات المستعملة في العمل والشركات المجهزة لها مدرجة في الجدول (2-1) وتم استخدامها بدون تنقيه.

الجدول (2-1) : المواد الكيميائية المستخدمة وحالة المادة والشركة المجهزة فضلا عن درجة النقاوة.

No	Chemical Material	Description	Name of company	Purity%
1	Aniline	Liquid	BOH	90%
2	4-Aminoacetophenone	solid	Merck	98%
3	Benzaldehyde	Liquid	BDH	98%
4	Calcium Chloride	solid	Thoms Baker	90%
5	Cyclohexanone	Liquid	Scharlu	90%
6	4-(Dimethylamino) benzaldehyde	Solid	Scharlu	98%
7	Diethylther	Liquid	Alpha Chemika	98%
8	Ethanol	Liquid	Scharlu	99%
9	4-Methoxyanline	Solid	BOH	99%
10	4-Nitroaniline	Solid	COH	98%
11	Semicarbazide hydrochloride	Solid	Himedia	99%
12	Thiosemicarbazide	Solid	Merk	99%
13	(35%) HCl	Liquid	Himedia	98%
14	$NiCl_2.6H_2O$	Solid	BDH	99 %
15	$CoCl_2.6H_2O$	Solid	BDH	99%
16	$CuCl_2.2H_2O$	Solid	Merk	99%
17	$MnCl_2.2H_2O$	Solid	Merk	99%
18	$CdCl_2.2H_2O$	Solid	BDH	99%

(2-2): الأجهزة والتقنيات المستخدمة

Instrumental and Techniques Used

استعملت الاجهزة الاتية في القياسات الطيفية والفيزيائية للمركبات التي جرى تحضيرها وكما يلي:

(2-2-1): درجة الانصهار Melting Point

جرى قياس درجة الانصهار لليكاندات ومعقداتها باستعمال جهاز من نوع Digital melting point Advanced smp3 المجهز من شركة (Stuart , UK) في قسم الكيمياء /كلية التربية للعلوم الصرفة /جامعة ديالى.

(2-2-2): طيف الاشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

سجلت اطياف IR الليكاندات والمعقدات الفلزية باستعمال جهاز من نوع (FT-IR Affinity Shimadzu) ضمن مدى cm^{-1} (400-4000) باستخدام اقراص KBr في قسم الكيمياء /كلية التربية للعلوم الصرفة /جامعة ديالى.

(2-2-3): مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Visible Spectrophotometer

سجلت الاطياف الالكترونية لليكاندات المحضرة بوساطة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) من نوع (SHIMADZU-1700)باستخدام خلية الكوارتز بطول (1.0)cm بتركيز 10^{-3} $mol.L^{-1}$ واستعمال DMSO مذيباً في قسم الكيمياء /كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى.
سجلت الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة بوساطة مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) من نوع Shimadzu UV-160 في المدى 200-1000nm باستخدام خلية كوارتز بطول 1.0cm مع تركيز 10^{-3}و 10^{-5}من العينات في DMSO عند 25 °C في شركة ابن سينا ،وزارة الصناعة ،بغداد ،العراق.

(2-2-4): الميزان الحساس Accurate Balance

تم استخدام ميزان من نوع KERN في قسم الكيمياء /كلية التربية للعلوم الصرفة /جامعة ديالى.

(2-2-5): قياسات التوصيلية كهربائية Conductivity Measurements

جرى قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدات الفلزية المحضرة في درجة حرارة المختبر وبتركيز(10^{-3}M) بمذيب DMSO باستعمال جهاز من نوع StARTER 3000C a في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة /جامعة ديالى.

(6-2-2): قياسات الحساسية المغناطسية Magnetic Moment Measurement

جرى قياس ا لحساسية المغناطسية للمعقدات في 298K باستخدام جهاز من نوع (Sherwood Scientific) في كلية العلوم, الجامعة المستنصرية.

(7-2-2): التحليل الدقيق للعناصر Elemental Microanalysis

جرى تقدير نسب العناصر الاربعة الكربون والهيدروجين والنتروجين والكبريت لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية (C.H.N.S) باستخدام جهاز(Eager 300 for EA112) / جامعة طهران / الجمهورية الإسلامية في ايران .

(8-2-2): تعين نسبة الفلز Metal Analysis

تم تعيين نسبة الفلزات المنغنيز (II) والكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) والكادميوم(II) للمعقدات باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري نوع:-

Shimadzu Atomic Absorption Spectrophotometer (A.A) 680G.في شركة ابن سينا ، وزارة الصناعة ،بغداد ،العراق.

(9-2-2): اطياف الرنين المغناطيسي النووي (NMR)

Nuclear Magnetic Resonance Spectra

جرى قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-^{13}C NMR) لليكاندات باستعمال جهاز من النوع Brücker 300 MHz ل ^{1}H-NMR و75 MHz ل ^{13}C-NMR واستخدام ($DMSO-d_6$) مذيباً و(TMS) كمرجع قياسي. تم القياس في جامعة طهران/ الجمهورية الإسلامية في ايران.

(11-2-2): مطيافية الكتلة Mass Spectrophotometer

سجلت اطياف الكتلة لليكندات باستعمال جهاز Agilent Mass Spectrometer في جامعة طهران / جمهورية الاسلامية في ايران.

(2-3): تحضير الليكاندات

(2-3-1): تحضير قواعد مانخ

(2-3-1-1):تحضير الليكاند L1

(S)-N-(cyclohexyl(phenyl)methyl)-4-methoxyaniline

تم اضافة ال cyclohexanone (1.03ml, 0.01mol) ببطء وعلى شكل قطرات الى محلول $CaCl_2$ (0.11g, 0.01mmol) مذاب في (5 ml)ايثانول والمحمض بحامض HCl المركز (2-1) قطره . اضيف الى المزيج اعلاه تدريجياً مع التحريك محلول p-methoxyaniline (1.23g 0.01mol,) مذاب في (5ml) من الايثانول. ترك مزيج التفاعل لمدة (5) دقائق تبعها اضافه تدريجيه ل benzaldehyde (1.01ml,0.01mol) مع التحريك المستمر حيث ترك مزيج التفاعل للتحريك في حمام ثلجي لمدة 4 ساعات، حيث لوحظ تكون راسب رصاصي. غسل الراسب بالماء المقطر (10ml) والايثانول البارد (5ml) ثم بالايثر (5ml). بعدها جفف الراسب في درجة حرارة الغرفة وتم اعادة البلورة للراسب بالإيثانول والايثر.

(2-1--2): تحضير الليكاند L2

(R)-3-(4-aminophenyl)-1-(4-(dimethylamino)phenyl)-1-((4-nitrophenyl) amino)propan-2-one

تم اضافة ال 4-aminoacetophenone (1.35g, 0.01mol) مذاب في (5 ml)الايثانول ببطء وعلى شكل قطرات الى محلول $CaCl_2$ (0.11g, 0.01 mol) مذاب في (5 ml) من الايثانول والمحمض بحامض HCl المركز (2-1) قطره. اضيف الى المزيج اعلاه تدريجياً مع التحريك محلول 4-dimathylaminobanzaldehyde (1.49g, 0.01mol) مذاب في (5ml) من الايثانول. تبعها اضافه تدريجيه ل 4-nitroaniline (1.38g, 0.01mol) مذاب في (5ml) من الايثانول. حيث ترك مزيج التفاعل للتحريك في حمام ثلجي لمدة 24ساعة، حيث لوحظ تكون راسب اصفر فاتح . غسل الراسب بالماء المقطر(10ml) والايثانول البارد (5ml) ثم بالايثر (5ml). بعدها جفف الراسب في درجة حرارة الغرفة وتم اعادة البلورة للراسب بالإيثانول والايثر

(3-1-3-2): تحضير الليكاند L3

(S)-2-((R)-phenyl(phenylamino)methyl)cyclohexan-1-one

تم اضافة ال cyclohexanone (1.03ml, 0.01 mol) ببطء وعلى شكل قطرات الى محلول $CaCl_2$ (0.11g, 0.01 mol) مذاب في (5 ml)الايثانول والمحمض بحامض HCl المركز (1-2) قطره . اضيف الى المزيج اعلاه تدريجاً مع التحريك محلول aniline (0.93ml 0.01 mol). تبعها اضافه تدريجيه ل benzaldehyde (1.01ml, 0.01mol) مع التحريك المستمر حيث ترك مزيج التفاعل للتحريك في حمام ثلجي لمدة 4 ساعات، اذ لوحظ تكون راسب ابيض. غسل الراسب بالماء المقطر(10ml) والايثانول البارد (5ml) ثم بالايثر (5ml). بعدها جفف الراسب في درجة حرارة الغرفة وتم اعادة البلورة للراسب بالإيثانول والايثر.

(2-3-2): تحضير قواعد شيف

(1-2-3-2): تحضير الليكاند L4

(R,Z)-2-(1-(4-aminophenyl)-3-(4-(dimethylamino)phenyl)-3-((4-nitro phenyl)amino)propylidene)hydrazine-1-carboxamide

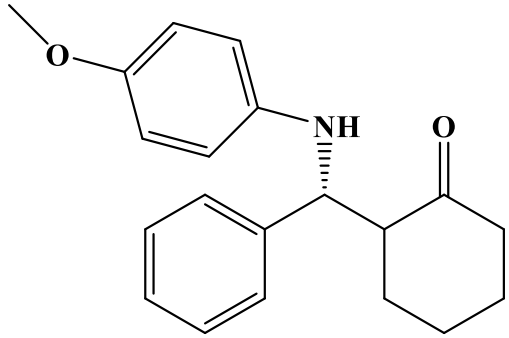
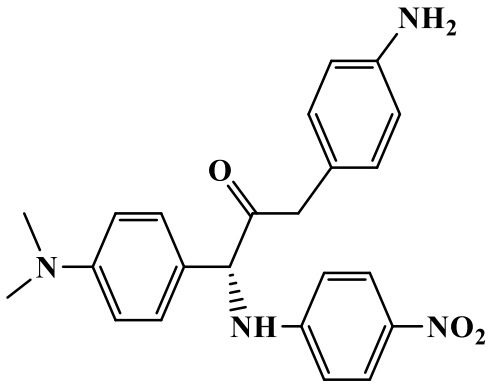
تم اضافة ال semicarbazide hydrochloride (0.22g, 0.002mol) مذاب في (10ml)ايثانول ببطء وعلى شكل قطرات الى محلول الليكاند L2 (0.80g, 0.002mol) مذاب في (10ml) من الايثانول مع التحريك المستمر حيث ترك مزيج التفاعل للتحريك في حمام مائي لمدة 3 ساعات تكون درجة حرارة المحلول 70°C حيث لوحظ تكون راسب احمر. يجمع الراسب ويغسل بالايثانول (5ml) ثم بالايثر (5ml) ويجفف الراسب في درجة حرارة الغرفة . يعمل اعادة بلوره للراسب بالإيثانول والايثر.

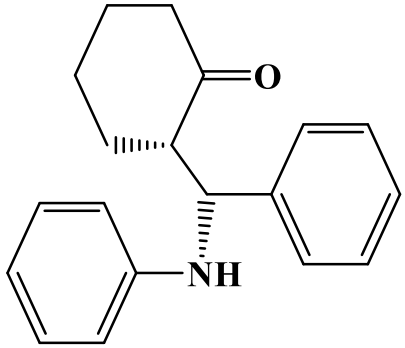
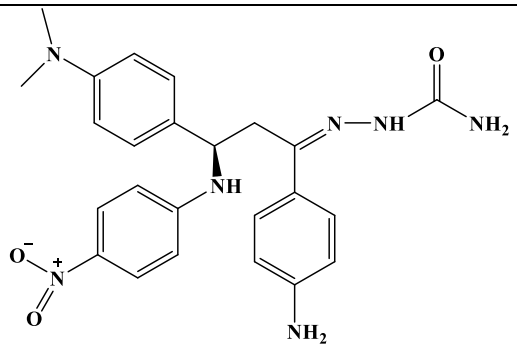
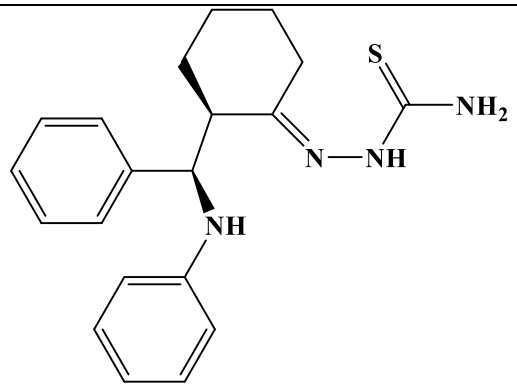
(2-2-3-2): تحضير الليكاند L5

(E)-2-((R)-2-((R)-phenyl (phenylamino) methyl) cyclohexylidene) hydrazine-1-carbothioamide

تم اضافة ال thiosemicarbazide (0.18g , 0.002mol) مذاب في (10ml) من الايثانول ببطء وعلى شكل قطرات الى محلول الليكاند L3 (0.55g , 0.002mol) مذاب في (10ml)ايثانول مع التحريك المستمر حيث ترك مزيج التفاعل للتحريك في حمام مائي لمدة 3 ساعات تكون درجة حرارة المحلول 70°C حيث لوحظ تكون راسب ابيض مصفر. يجمع الراسب ويغسل بالايثانول (5ml) ثم بالايثر (5ml) ويجفف الراسب في درجة حرارة الغرفة يعمل اعادة بلوره للراسب بالإيثانول والايثر.

جدول(2:2):يبين التركيب الكيميائي لليكاندات ورموزها وتسميتها.

Symbol	Chemical Structure	Nomenclature
L1		(S)-N-(cyclohexyl(phenyl)methyl)-4-methoxy aniline
L2		(R)-3-(4-aminophenyl)-1-(4-(dimethylamino) phenyl)-1-((4-nitrophenyl)amino)propan-2-one

L3		(S)-2-((R)-phenyl(phenylamino) methyl) cyclohexan-1-one
L4		(R,Z)-2-(1-(4-aminophenyl)-3-(4-(dimethyl amino)phenyl)-3-((4-nitrophenyl)amino) propylidene)hydrazine-1-carboxamide
L5		(E)-2-((R)-2-((R)-phenyl (phenylamino) methyl)cyclohexylidene)hydrazine -1-carbothioamide

جدول (2-3): بعض الخواص الفيزيائية الليكاندات المحضرة.

Comp	Colour	m.p °C
L1	رصاصي	93-95
L2	اصفر فاتح	152-154
L3	ابيض	124-126
L4	احمر	120-122
L5	ابيض مصفر	118-120

(4-2): تحضير المعقدات

(1-4-2): تحضير معقدات الليكاند L4

(1-1-4-2): تحضير معقد الكوبالت $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$

تم اضافة محلول الليكاند (0.92g, 0.002mol) مذاب في (10ml) ايثانول ببطء وعلى شكل قطرات الى محلول $CoCl_2.6H_2O$ (0.23g, 0.001mol)مذاب في (10ml) ايثانول مع التحريك المستمر. حيث ترك مزيج التفاعل للتحريك في حمام مائي لمدة 3 ساعات تكون درجة الحرارة المحلول°70. يجمع الراسب ويغسل بالايثانول (5ml) ثم بالايثر (5ml) ويجفف الراسب في درجة حرارة الغرفة يعمل اعادة بلوره للراسب بالإيثانول والايثر. وزن المعقد الناتج (0.99g) والنسبة المئوية للناتج (47%) ودرجة الانصهار (200-202).

(2-1-4-2):تحضير المعقدات

$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$, $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$, $[Ni(L_4)_2]Cl_2$

جرى تحضير المعقدات $[Ni(L_4)_2]Cl_2$, $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$, $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$ بنفس الطريقة المستخدمة في الفقرة (1-1-4-2) الجدول(2-4) يوضح الخواص الفيزيائية للمعقدات بالاضافة الى كمية املاح الفلزات المتفاعلة .

الجدول (2-4): الخواص الفيزيائية للمعقدات وكميات املاح الفلزات المتفاعلة.

Complex	Weight of metal salt(g)	Weight of complex(g)
$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	0.23	0.99
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	0.23	0.83
$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	0.17	0.88
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	0.20	0.77

*: تفكك

(2-4-2): تحضير معقدات الليكاند L5

(2-4-2-1): تحضير معقد النيكل $[Ni\ (L_5)_2Cl_2]2H_2O$

تم اضافة محلول الليكاند (0.70 g, 0.002mol) مذاب في (10ml)ايثانول ببطء وعلى شكل قطرات الى محلول$NiCl_2.6H_2O$ (0.23g, 0.001mol) مذاب في (10ml) ايثانول مع التحريك المستمر. حيث ترك مزيج التفاعل للتحريك في حمام مائي لمدة 3 ساعات تكون درجة حرارة المحلول 70°C . يجمع الراسب ويغسل بالايثانول (5ml) ثم بالايثر (5ml) ويجفف الراسب في درجة حرارة الغرفة يعمل اعادة بلوره للراسب بالإيثانول والايثر. وزن المعقد الناتج (0.90g) والنسبة المئوية للناتج (54%) ودرجة الانصهار (180-182 °C).

(2-2-4-2): تحضير المعقدات

$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$,$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$,$[Cu(L_5)_22H_2O]Cl_2$

جرى تحضير المعقدات $[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$, $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl$, $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ بالطريقة نفسها في الفقرة (1-2-4-1). يوضح الجدول(2-5) الخواص الفيزيائية للمعقدات وكمية املاح الفلزات المتفاعلة.

يوضح الجدول(2-5): الخواص الفيزيائية للمعقدات وكميات املاح الفلزات المتفاعلة

Complex	Weight of metal salt(g)	Weight of complex(g)
$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	0.23	0.90
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	0.20	0.77
$[Cu(L_5)_2)(H_2O)_2]Cl_2$	0.17	0.98
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	0.17	0.83

(5-2):دراسة الفعالية البيولوجية Study of the Biological Activity

تم دراسة الفعالية البيولوجية لليكاندات والمعقدات الفلزية باستخدام طريقة الانتشار للفتحات للأجار (agar well diffusion) حيث تم استخدام نوعين من البكتريا (*S.aureus, Ecoli*) ونوعين من الفطريات (*C.albicans, C.parapsilosis*).

(1-5-2): تحضير الوسط الزراعي Preparation of Mueller Hinton Agar

تم تحضير وسط اكار مولر هنتون الزراعي (*Mueller-Hinton Agar*) حسب تعليمات الشركة المجهزة، حيث اذيب (38g) من مسحوق الوسط الزراعي في (1L) من الماء المقطر في دورق مخروطي وسخن المحلول حتى ذوبان الاجار، وبعد ذلك وضع المحلول في جهاز (*Autoclave*)تحت درجة حرارة (121 °C) وضغط (1.5par) ولمدة (15) دقيقة ليتم تعقيمه، ثم ترك الوسط حتى يبرد، بعدها تم صبه في أطباق وترك ليتصلب.

(2-5-2): تحضير المحاليل Preparation of Solutions

تم تحضير المحاليل لبعض المركبات المحضرة باستخدام ثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) كمذيب حيث تم تحضير تركيزين من هذه المركبات الصلبة، التركيز الاول (100mg/ml) والتركيز الثاني (50mg/ml).

(3-5-2): طريقة المعالجة Processing Method

تم نشر البكتريا على الوسط الزراعي المغذي في الأطباق بعدها تم عمل حفر في هذه الأطباق باستخدام الثاقب الفليني (Borer Cork) الذي تم تعقيمه بالكحول، ثم أضيف المحاليل المحضرة داخل الحفر باستخدام (*Micropipette*) بعد ذلك وضعت الأطباق في الحاضنة لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة (37 °C)، بعدها تم قياس أقطار مناطق التثبيط (*Inhibition Zone*) للمركبات قيد الدراسة مسطرة ملمتريه [83,82].

الفصل الثالث

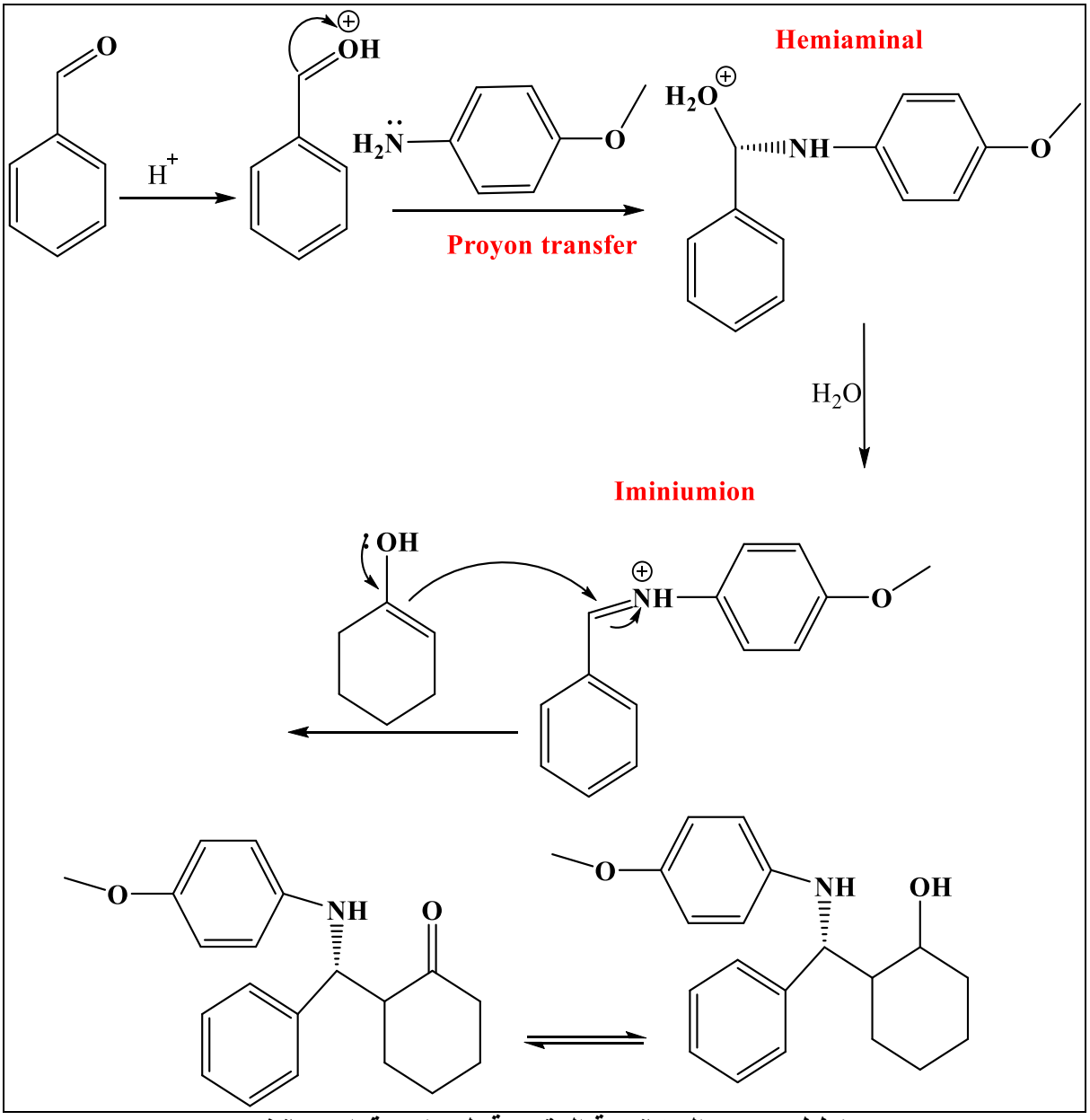
النتائج والمناقشة

Result & Discussioin

3- النتائج والمناقشة Result & Discussion

(1-3): ميكانيكية تحضير قواعد مانخ (L1 ,L2 ,L3)

حضرت قواعد مانخ، من مفاعلة الكيتونات الاروماتية أوالاليفاتية مع الألديهايدات الاروماتية والأمينات الاروماتية وباستخدام الايثانول كمذيب. تم أختيار ميكانيكية تحضير قاعدة مانخ (الليكاند L1) كمثال للميكانيكيات المقترحة لتحضير بقية لليكاندات قواعد مانخ (L2,L3) واجراء التفاعلات الكيميائية والتي حدثت من خلال تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية, المخطط (3-1).

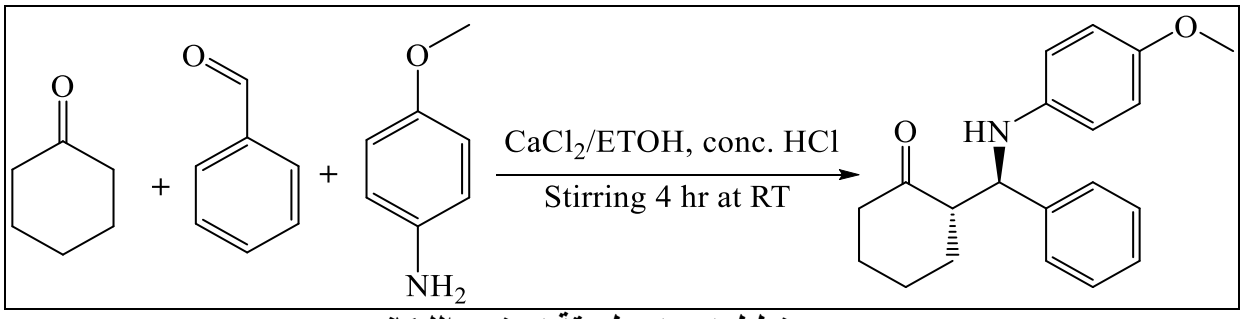


مخطط (3-1): الميكانيكية المقترحة لتحضير قواعد مانخ.

(2-3): تحضير الليكاندات.

(1-2-3): تحضير الليكاند L1

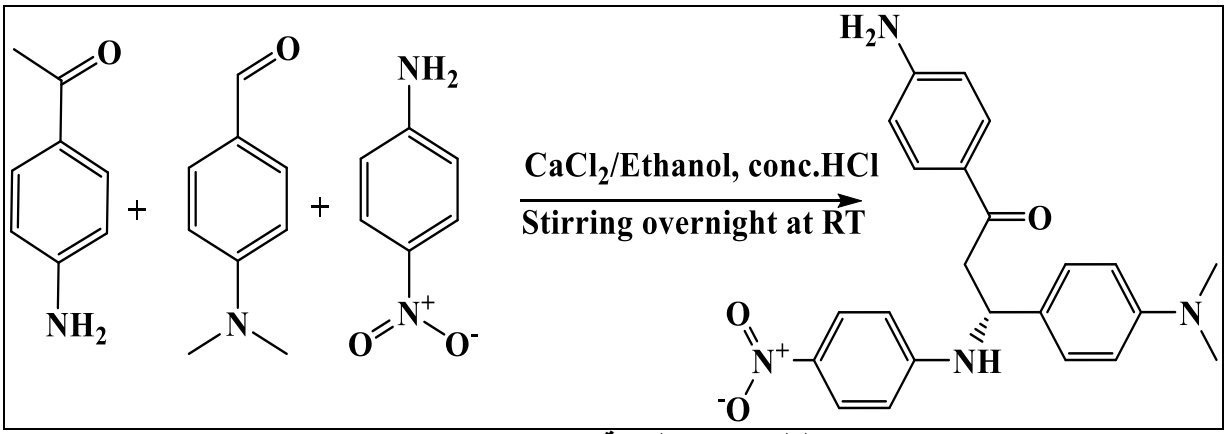
حضر الليكاند L1 بمفاعلة ثلاث مكونات هي cyclohexanone وbenzaldehyde و 4-methoxyaniline من خلال مزجها في وعاء واحد [87-84,44]، باستخدام كل من كلوريد الكالسيوم اللامائي ، كمحفز والايثانول (EtOH) كوسط للتفاعل وبنسبة (1:1:1), مخطط (2-3).



مخطط (2-3): طريقة تحضير الليكاند L1

(2-2-3): تحضير الليكاند L2

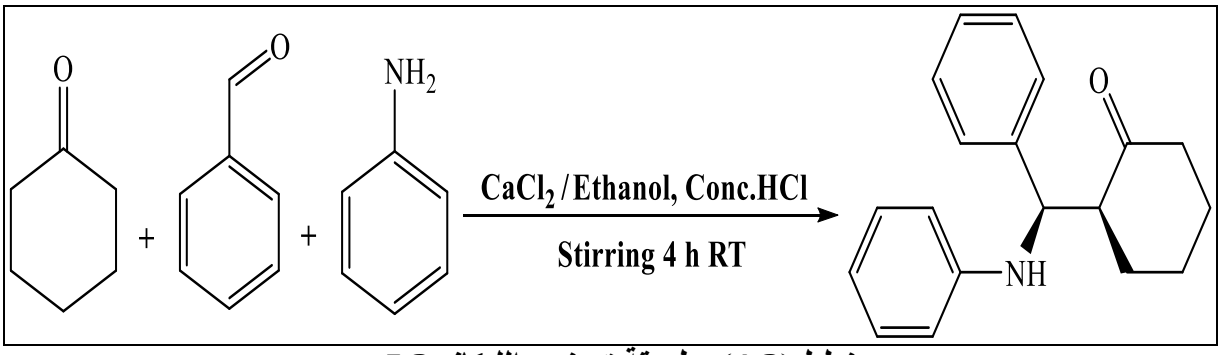
حضر الليكاند L2 بمفاعلة ثلاثة مكونات هي 4-aminoacetophenone و (4-(dimethylamino)benzaldehyde) و4-nitroanline في وعاء واحد[87-84,44]. باستعمال كل من كلوريد الكالسيوم اللامائي، محفزاً والايثانول (EtOH) وسطاً للتفاعل و بنسبة (1:1:1) كما في مخطط (3-3).



مخطط (3-3): طريقة تحضير الليكاند L2

(3-2-3): تحضير الليكاند L3

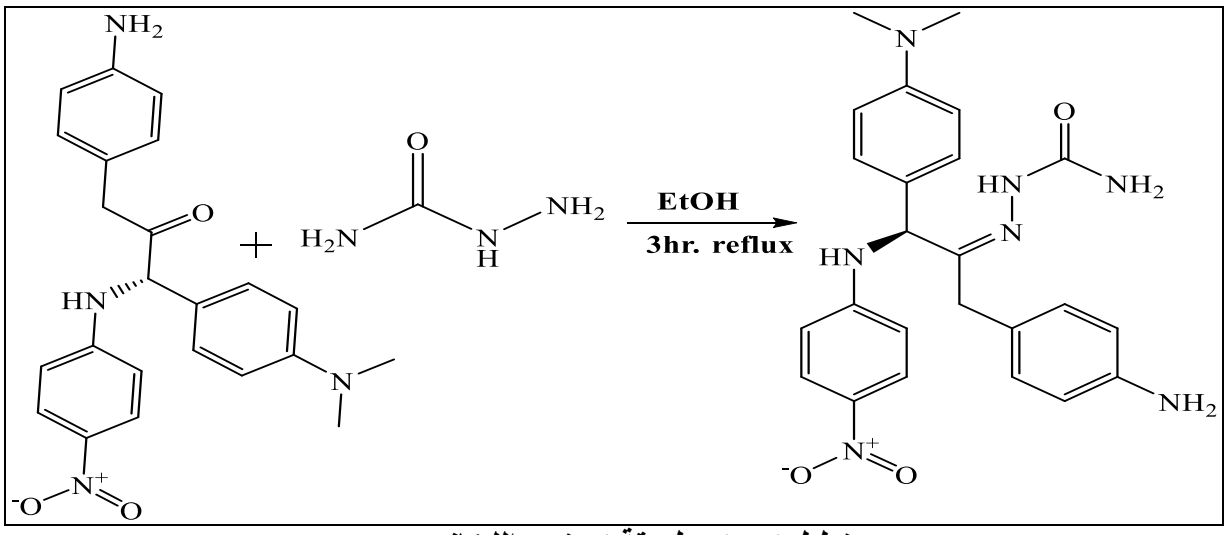
حضر الليكاند L3 باستعمال ثلاثة مكونات هي(cyclohexanone) مع (benzaldehyde) و(aniline). في وعاء واحد [87-84,44]. باستخدام كل من كلوريد الكالسيوم اللامائي محفزاً والايثانول (EtOH) وسطاً للتفاعل، بنسبة (1:1:1) كما في مخطط (3-4).



مخطط (3-4): طريقة تحضير الليكاند L3

(4-2-3): تحضير الليكاند L4

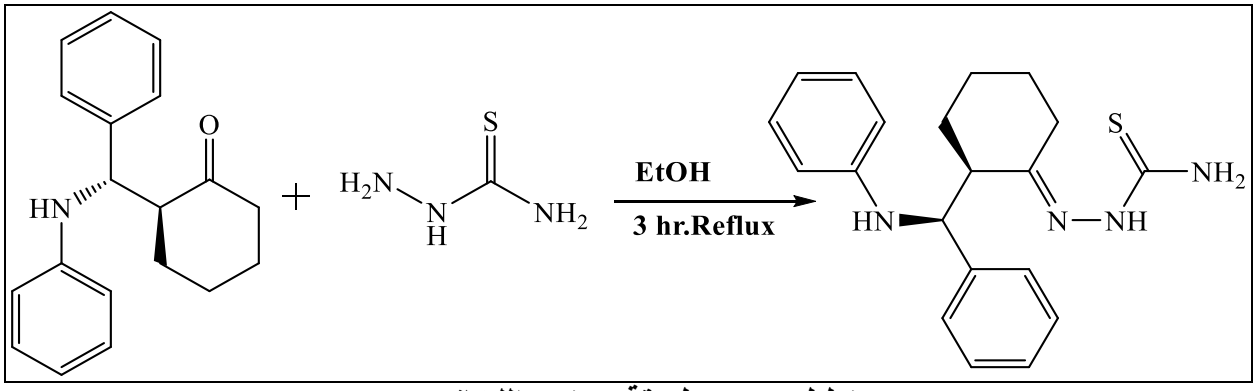
تم استخدام الليكاند L2 كمادة اولية لتحضير الليكاند L4. تم مفاعلة الليكاند L2 مع Semicarbazide hydrochloride وذلك وبنسبة (1:1) باستعمال طريقة التكثيف [89,88] . والايثانول كوسط للتفاعل حيث تم الحصول على الليكاند المطلوب بشكل راسب احمر وبنسبة 90%، مخطط (3-5).



مخطط (3-5): طريقة تحضير الليكاند L4

(5-2-3): تحضير الليكاند L5

استعمال الليكاند L3 كمادة اولية لتحضير الليكاند L5 حيث تم مفاعلة الليكاند L3 مع Thiosemicarbazide وذلك وبنسبة (1:1) باستعمال طريقة التكثيف [89,88] والايثانول كوسط للتفاعل حيث تم الحصول على الليكاند المطلوب بشكل راسب ابيض مصفر وبنسبة 65%، مخطط (6-3).



مخطط (6-3): طريقة تحضير الليكاند L5

(3-3) : تشخيص الليكاندات

شخصت الليكاندات المحضرة بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء والبعض منها ب (^{1}H-NMR و^{13}C-NMR) ومطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية والكتلة و التحليل الدقيق للعناصر والذي اظهر تطابق جيد مع القيم المحسوبة جدول(3-1). كما تم اختبار قابلية ذوبان الليكاندات في عدد من المذيبات، الجدول (3-2).

الجدول (3-1): التحليل الدقيق والخصائص الفيزيائية لليكاندات المحضرة

Com	Empericalcal formula	M.Wt amu	Yield %	Colour	m.p °C	Found/(Calc.)%			
						C	H	N	S
L1	$C_{20}H_{23}NO_2$	309.41	78	رصاصي	93-95	77.64 (77.68)	7.49 (7.50)	4.53 (5.44)	
L2	$C_{23}H_{24}N_4O_3$	404.47	44	اصفر فاتح	152-154	68.30 (68.31)	5.98 (5.99)	13.85 (13.82)	----
L3	$C_{19}H_{21}NO$	279.38	68	ابيض	124-126	81.68 (81.66)	7.58 (7.66)	5.01 (4.88)	-----
L4	$C_{24}H_{27}N_7O_3$	461.53	90	احمر	120-122	62.46 (62.66)	5.90 (5.89)	21.24 (21.20)	-----
L5	$C_{20}H_{24}N_4S$	352.50	65	ابيض مصفر	118-120	68.15 (68.19)	6.86 (6.88)	15.89 (15.91)	9.10 (9.44)

الجدول (3-2): ذوبان الليكاندات في مذيبات مختلفة.

Compound	H_2O	MeOH	EtOH	DMSO	DMF	C_6H_6
L1	-	+	+	+	+	÷
L2	-	+	+	+	+	÷
L3	-	+	+	+	+	÷
L4	-	+	+	+	+	÷
L5	-	+	+	+	+	÷

قابل للذوبان (+), شحيح الذوبان (÷), غير قابل للذوبان (-)

(4-3): FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء الليكاندات

FT-IR Spectra of Ligands

(1-4-3): FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L1

تم تشخيص المجاميع الفعالة لطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند بالرجوع الى الادبيات المنشورة [90]. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L1 (شكل (3-1)) ظهور حزمة امتطاط حادة واحدة وجديده عند $3325cm^{-1}$ تعود الى مجموعة (N-H)، مقارنة مع حزمتي امتصاص المط العائدة لمجموعة ال (NH_2) للمادة الأولية. كما بين الطيف اختفاء حزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الكاربونيل الالديهايديه للبنزالديهايد مع ظهور حزمة عند $1703cm^{-1}$ تعود لمجموعة الكاربونيل الكيتونية لمادة السيكلوهيكسانون والتي عانت إزاحة بمقدار $17cm^{-1}$ مقارنة مع المادة الأولية. يعد اختفاء بعض الحزم او ظهور حزم جديدة او الازاحة في قيم بعضها دليل على حدوث التفاعل و حصول المركب المطلوب. يبين الجدول (3-3) قيم امتصاص طيف الاشعة تحت الحمراء لاهم المجاميع الفعالة.

(2-4-3):FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L2

تم تشخيص المجاميع الفعالة لطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند بالرجوع الى الادبيات المنشورة [90]. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L2 (شكل (3-2)) ظهور حزمة امتطاط واحدة متوسطة وحادة جديده عند $3190cm^{-1}$ تعود لمجموعة (N-H)،مقارنة مع حزمتي امتصاص المط العائدة لمجموعة ال (NH_2) للمادة الأولية. كما بين الطيف اختفاء حزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الكاربونيل الالديهايديه 4- ثنائي مثيل أمينو بنزلديهايد مع ظهور حزمة عند $1672cm^{-1}$ تعود لمجموعة الكاربونيل الكيتونية لمادة 4- أمينواسيتوفينون والتي عانت إزاحة بمقدار $19cm^{-1}$مقارنة مع المادة الأولية. يعد اختفاء بعض الحزم او ظهور حزم جديدة او الازاحة في قيم بعضها دليل على حدوث التفاعل و الحصول على المركب المطلوب. يبين الجدول (3-3) قيم امتصاص طيف الاشعة تحت الحمراء لاهم المجاميع الفعالة.

(3-4-3): FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L3

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L3 (شكل (3-3)) ظهور حزمة امتطاط واحدة حادة وجديده عند $3383cm^{-1}$ تعود الى مجموعة (N-H)، مقارنة مع حزمتي امتصاص المط العائدة لمجموعة ال (NH_2) للمادة الأولية. كما بين الطيف اختفاء حزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الكاربونيل الالديهايديه للبنزالديهايد مع ظهور حزمة عند $1695cm^{-1}$ تعود لمجموعة الكاربونيل الكيتونية لمادة السيكلوهيكسانون والتي عانت إزاحة بمقدار $22cm^{-1}$ مقارنة مع المادة الأولية. يبين الجدول (3-3) قيم امتصاص طيف الاشعة تحت الحمراء لاهم المجاميع الفعالة [91,90].

(3-4-4): FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L4

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L4 (شكل (3-4)) مقارنة مع طيف الليكاند L2 اختفاء حزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الكاربونيل الكيتونية 4- أمينواسيتوفينون مع ظهور حزمة الاهتزاز الامتطاطي عند $1687cm^{-1}$ والتي تعود الى مجموعة الايمين C=N (imine) دلالة على تكون قاعدة شيف بالإضافة الى ظهور حزمة امتطاط عند $1749cm^{-1}$ والتي تعود الى لمجموعة الكاربونيل (C=O) لمادة السيمي كاربزايد . يعد اختفاء بعض الحزم أو ظهور حزم جديدة او الازاحة في قيم بعضها دليل على تكوين و الحصول المركب المطلوب. يبين الجدول (3-3) قيم امتصاص طيف الاشعة تحت الحمراء لاهم المجاميع الفعالة [91,90] .

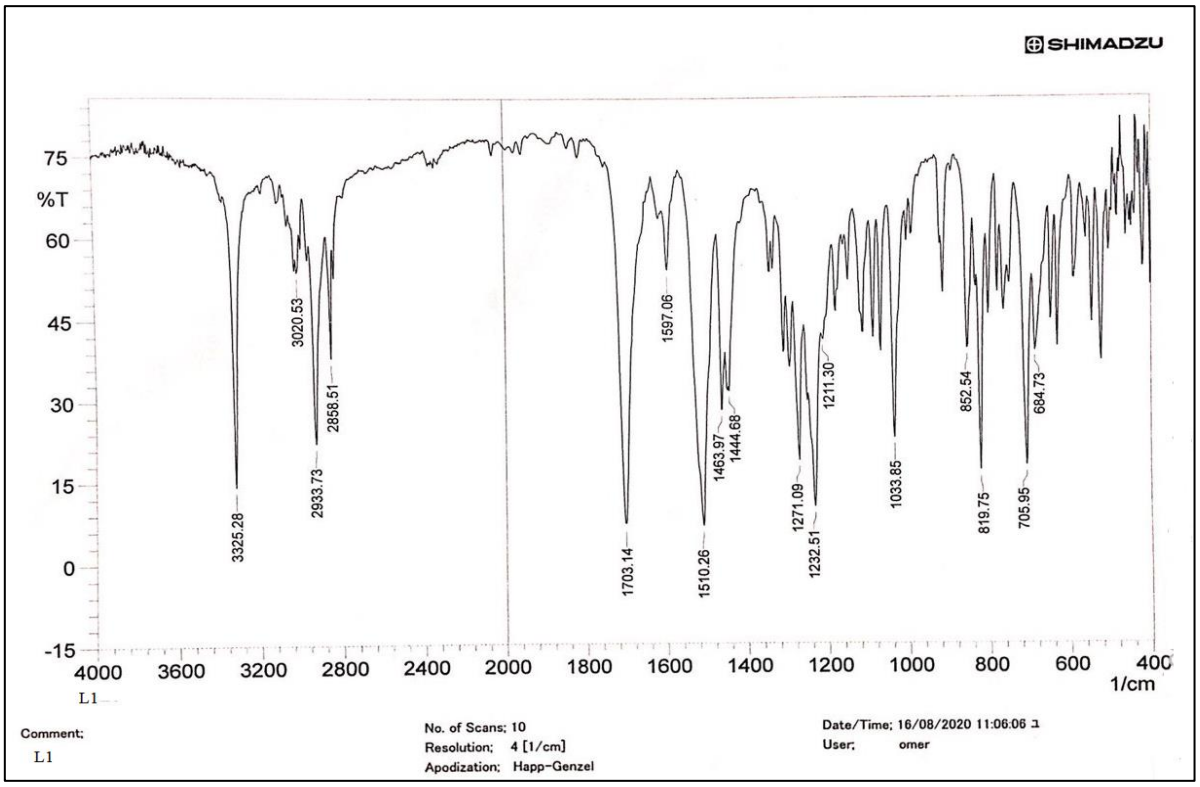
(3-4-5): FT-IR طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L5

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L5 (شكل (3-5)) مقارنة مع طيف الليكاند L3 اختفاء حزمة الامتصاص العائدة لمجموعة الكاربونيل الكيتونية السيكلوهيكسانون مع ظهور حزمة الاهتزاز الامتطاطي عند $1650cm^{-1}$ والتي تعود الى الى مجموعة الايمين C=N (imine) دلالة على تكون قاعدة شيف بالإضافة الى ظهور حزمة امتطاط عند $1136-1126cm^{-1}$ والتي تعود الى لمجموعة (C=S) لمادة ثايوسيمي كاربزايد يعد اختفاء بعض الحزم أو ظهور حزم جديدة او الازاحة في قيم بعضها دليل على تكوين و الحصول المركب المطلوب. يبين الجدول (3-3) قيم امتصاص طيف الاشعة تحت الحمراء لاهم المجاميع الفعالة [91,90] .

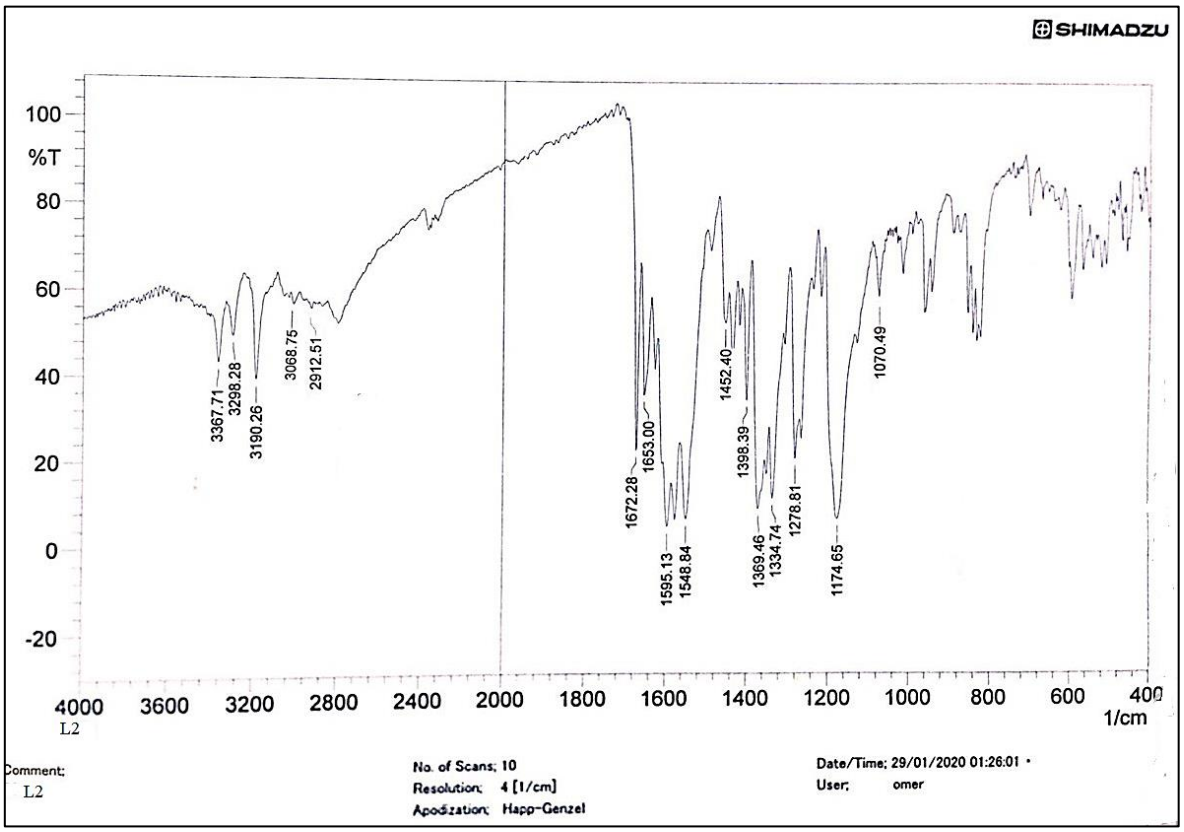
جدول(3-3):اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة (سم$^{-1}$) FT-IR.

Ligand	ν(NH_2)	ν(N-H)	ν(N-H)	IR ν(cm^{-1}),KBr						
				ν(C-H) aro.	ν(C-H) al.	ν(C=O) ket	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(N-C)	Others
L1	-------	3325 vs	-----	3020 m	2933 s	1703 vs	-------	1510 vs	1271 s	ν(O-C) 1232-1033 s
L2	3367-3298 w	3190 w	------	3068 m	2912 w	1672 vs	-----	1595 m	1278 s	(NO_2) 1548-1369 s
L3	------	3381 vs	-----	3024 m	2935 s	1695 vs		1604 s	1317 s	-----
L4	3485-3433 m	3267 w	3153	3059 w	2937 m	-------	1687 s	1581 s	1301 s	**ν(C=O)** 1749 Semi vs
L5	3358-3313 m	3248 m	3157	3061 s	2935 s	--------	1650 vs	1598 s	1074 s	**ν(C=S)** 1136-1126 s

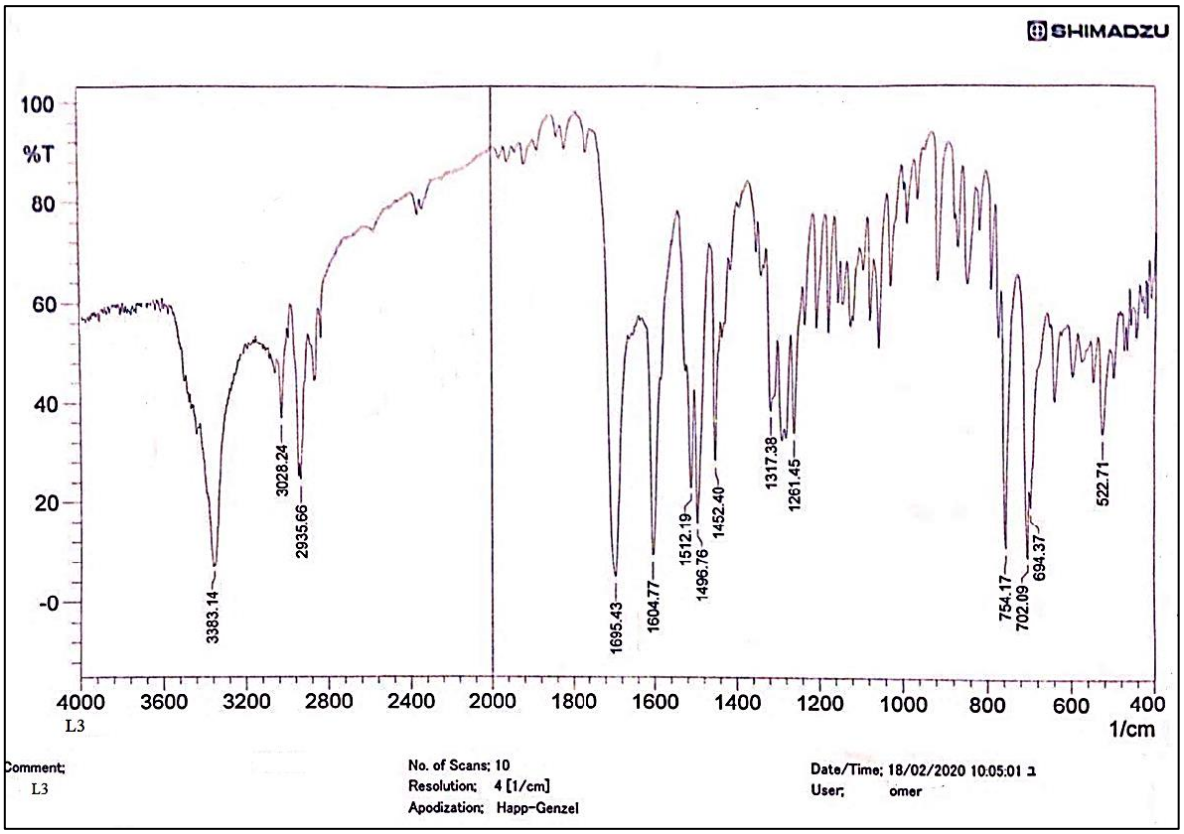
- **ν** = امتطاط , ket= كيتون, al= اليفاتي, aro= اروماتي, semi= Semicarbazide, v= العدد الموجي (cm^{-1}).
- vs= قوية جداً , s= قوية, m = متوسطة, w= ضعيفة.



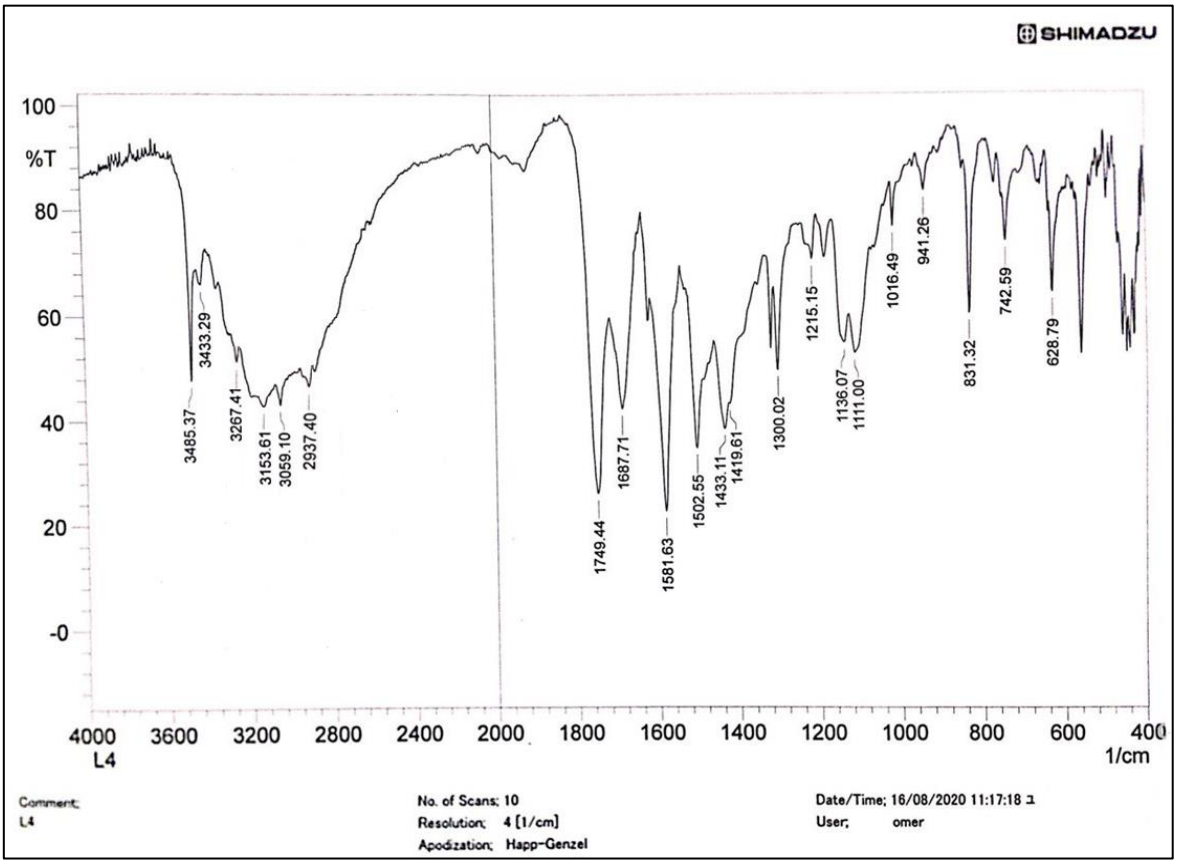
الشكل (3-1): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IRلليكاند L1



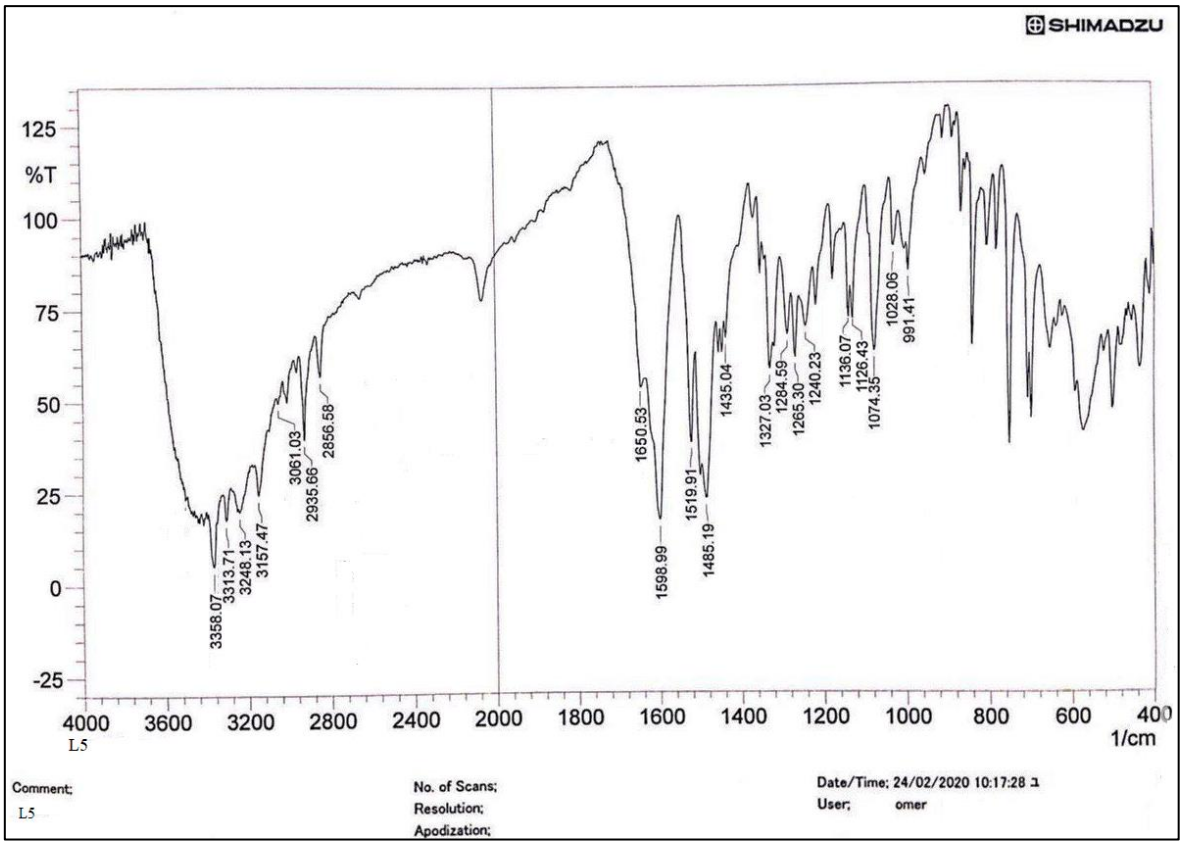
الشكل (3-2): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR الليكاند L2



الشكل (3-3): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L3.



الشكل (3-4): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L4.



الشكل (3-5): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L5.

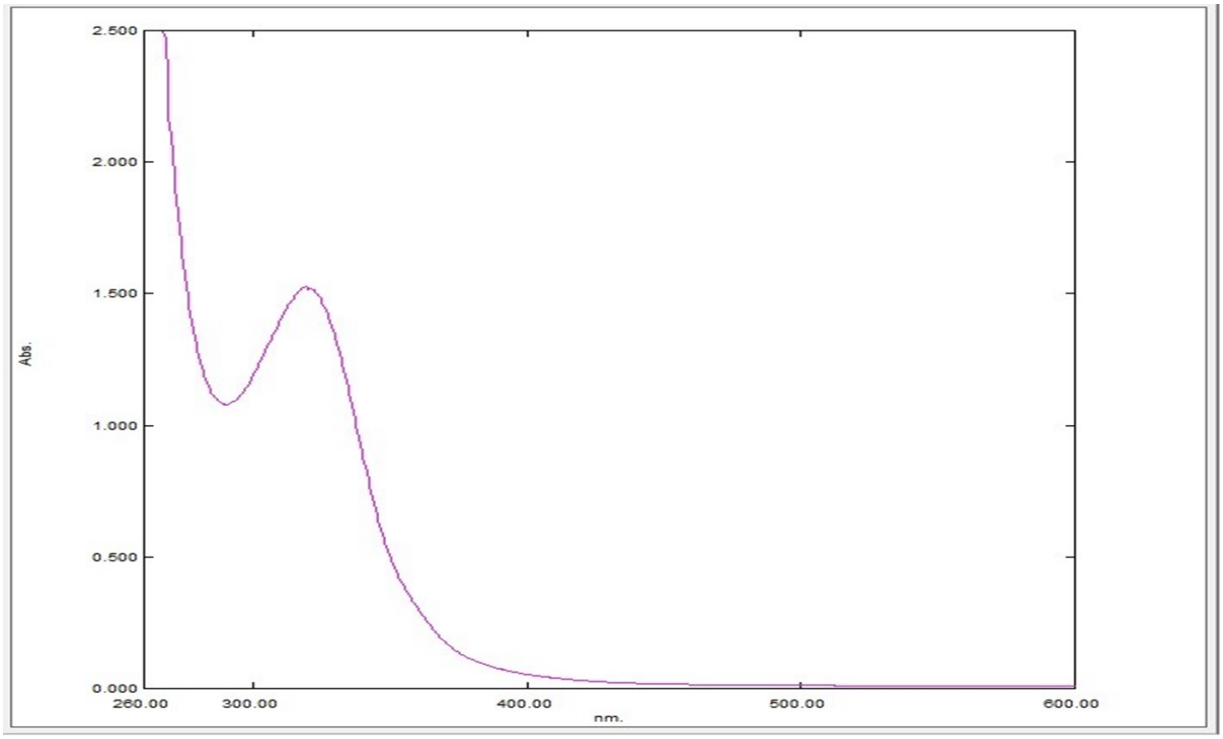
(3- 5): طيف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية لليكاندات

UV-Vis Spectra of ligands

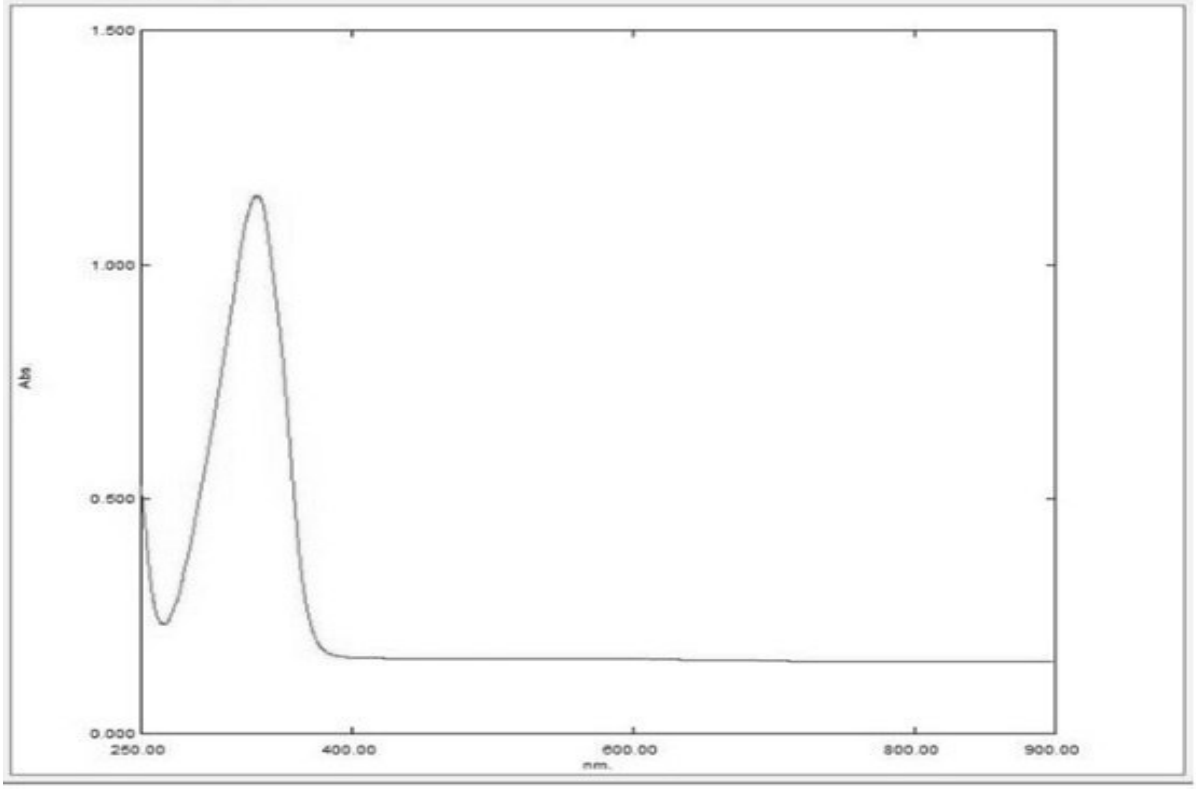
تم قياس الأشعة البنفسجية في مذيب (DMSO). اظهرت قمم امتصاص عالية الشده ضمن المدى cm^{-1}(3336-2742) والتي تعزى الى تداخل الانتقالات الالكترونيه $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ الاشكال (3-6) و(3-7) و(3-8) و (3-9) و(3-10) الجدول (3-4). [92,88,87].

جدول (3-4): يوضح الطيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لليكاندات.

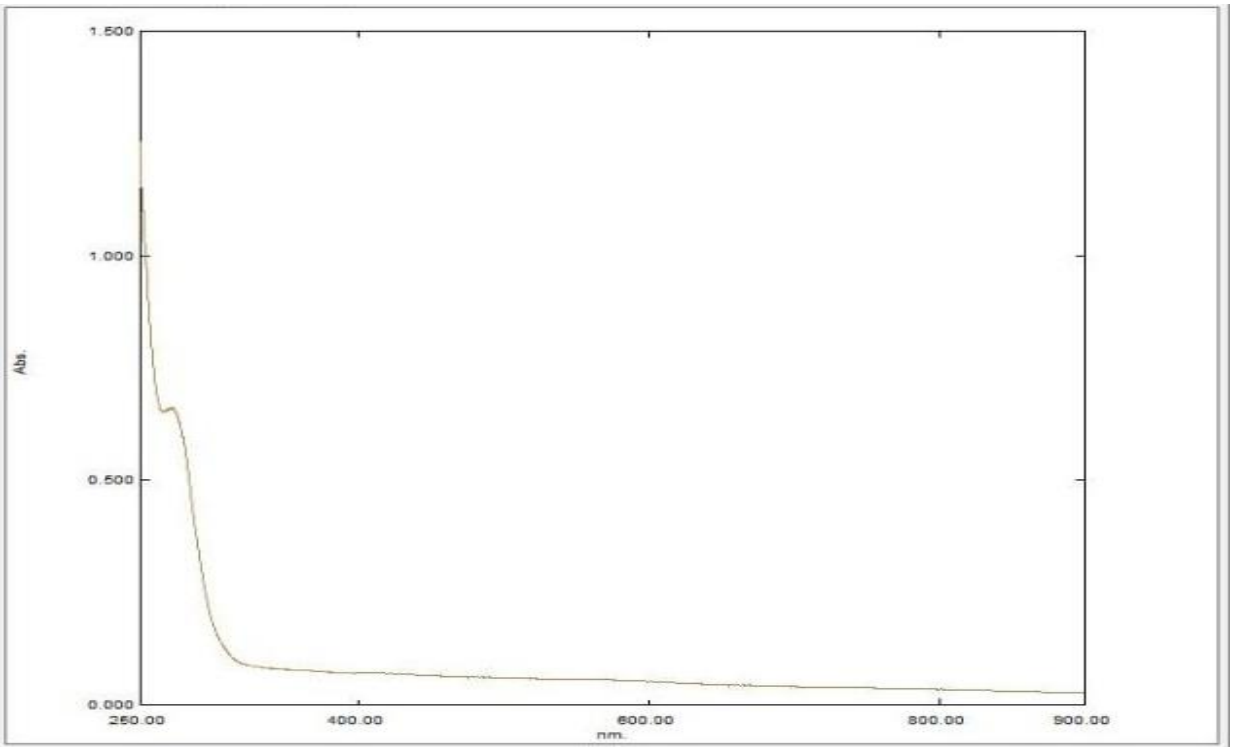
Comp.	Band Position λnm	Wave number (cm^{-1})	Extinction coefficient $\varepsilon_{max}(dm^3 mol^{-1} cm^{-1})$	Transitions Type
L1	320.00	31250	1517	π → π*
L2	332.20	30102	1245	π → π*
L3	282.60	35385	621	π → π*
L4	333.60 370.50	29976 26990	1482 139	π → π* n → π*
L5	274.20 359.00	36469 27855	245 186	π → π* n → π*



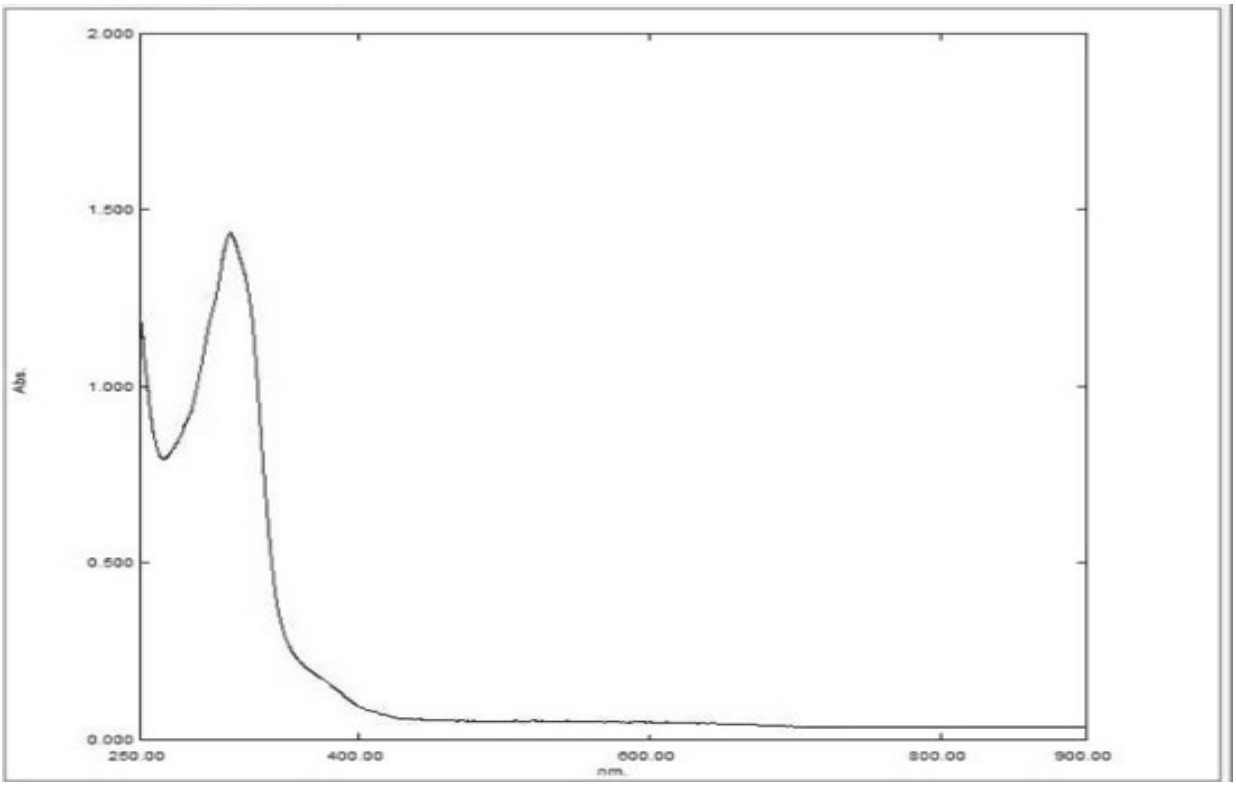
الشكل (3-6): طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند L1 في مذيب DMSO.



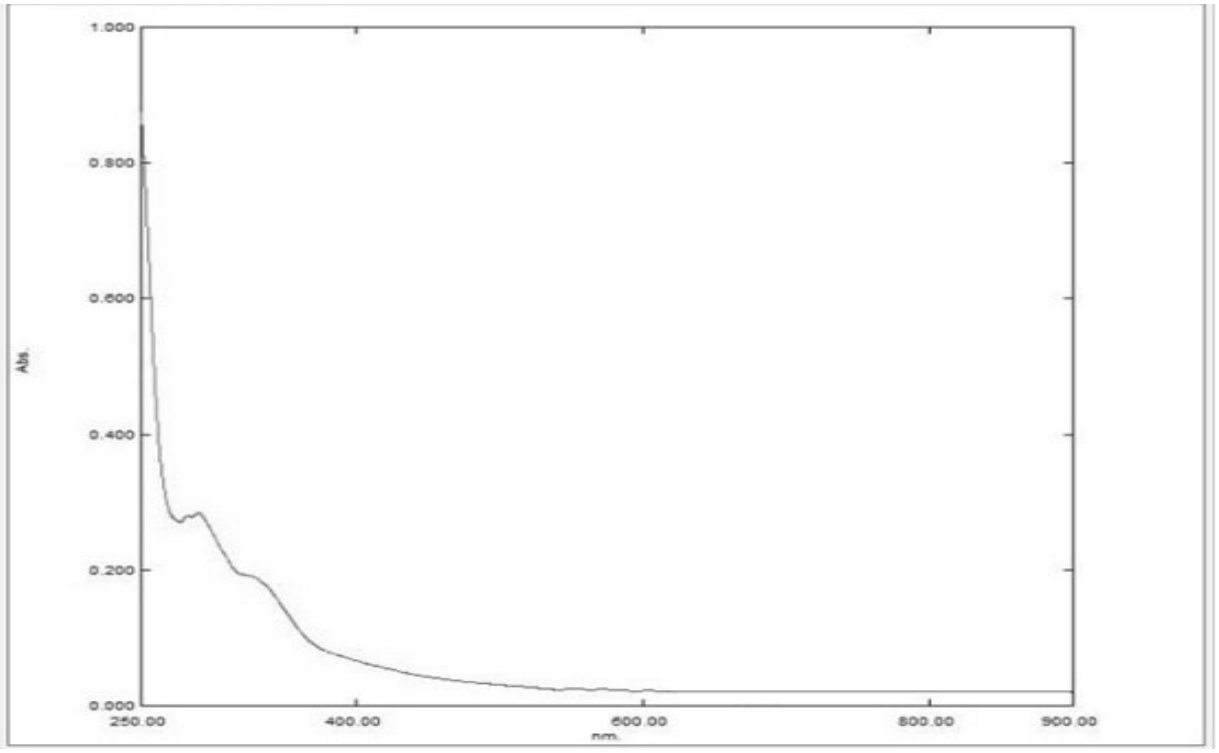
الشكل (3-7):طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لليكاند L2 في مذيب DMSO.



الشكل (3-8):طيف الاشعة فوق البنفسجية–المرئية لليكاند L3 في مذيبDMSO.



الشكل(3-9):طيف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية لليكاند L4 في مذيبDMSO.



الشكل (3-10): طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاند L5 في مذيبDMSO.

(6-3) : اطياف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) لليكاندات

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Ligands

تم استخدام تقنية ال NMR (البروتون والكاربون –13) لبيان واثبات الصيغة التركيبية للمركبات المحضرة وتحديد نقاوتها [93] .

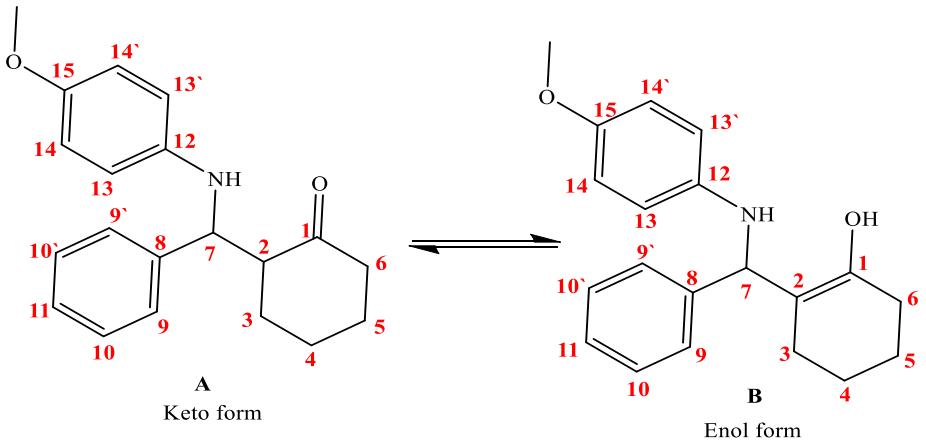
(1-6-3): أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H- NMR) لليكاندات 5,4,2,1

تم قياس أطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتون (^{1}H-NMR) لبعض لليكاندات المحضرة لدعم صحة التراكيب البنائية المتوقعة للمركبات المحضرة باستخـــدام مـذيب (DMSO-d_6)، وقد تم قياس الازاحات الكيميائية دلتا (δ) والتي يعبر عنها بوحدة (ppm).

(1-1-6-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H لليكاند L1

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H-NMR لليكاند L1 ،الشكل (11-3)، والمقاس في الـ DMSO-d_6 الإزاحات الكيميائية المتوقعة.

تعود القمة ثنائية الانشطار عند 7.41-7.39ppm (2H,d,CH,J=6Hz) والمكافئة لبروتونين الى C-$H_{9,9`}$. أما القمة ثلاثية الانشطار عند 7.26-7.23 ppm (2H,t, CH,$J$=9$H_Z$) والمكافئة لبروتونين فتعود الى C-$H_{10,10`}$. تعود القمة ثلاثية الانشطار عند 7.16-7.14ppm (1H,t ,CH, J=6H_Z) والمكافئة لبروتون واحد الى C-H_{11}. اظهر الطيف اشارتين عند الازاحة الكيميائية 6.58-6.56ppm و6.52-6.50 (2H,d,CH,J=6H_Z) وكل إشارة تكافئ بروتونين اعزيت الى C-$H_{13,13`}$ و C-$H_{14,14`}$ على التوالي. تعود الإشارة الثنائية المسجلة عند 5.63-5.51ppm (1H,t,NH,J=6H_Z)الى N-H. اما الإشارة الثلاثية المسجلة عند 4.73-7.71ppm (1H,t, CH, J= 6H_Z) فتعود الى C-H_7. كما أظهر الطيف إشارة مفردة مكافئة لثلاث بروتونات عند 3.56ppm اعزيت الى O-CH_3. أما القمة رباعية الانشطار المسجلة عند2.69-2.66ppm (1H,q ,CH) والمكافئة لبروتون واحد فتعزى الى C-H_2. كما اظهر الطيف قمتين متعددة الانشطارات عند 2.42-2.40ppm و 2.29-2.28 (2H,m,CH_2) والمكافئة لبروتون واحد لكل قمة تعزى الى C-H_6. اما القمة متعددة الانشطارات عند 1.86-1.82ppm و 1.22-1.20 (2H,m,CH_2) والمكافئة لبروتون لكل اشارة فتعزى الى بروتونات C-H_3. كما اظهر الطيف إشارة المتعددة الانشطارات مكافئة لبروتونين عند 1.53-1.48ppm (2H,m,CH_2) اعزيت الى C-H_5. اما القمة المتعددة الانشطارات والمكافئة لبروتونين عند 1.49ppm (2H,m,CH_2) فانها تعود الى C-H_4.

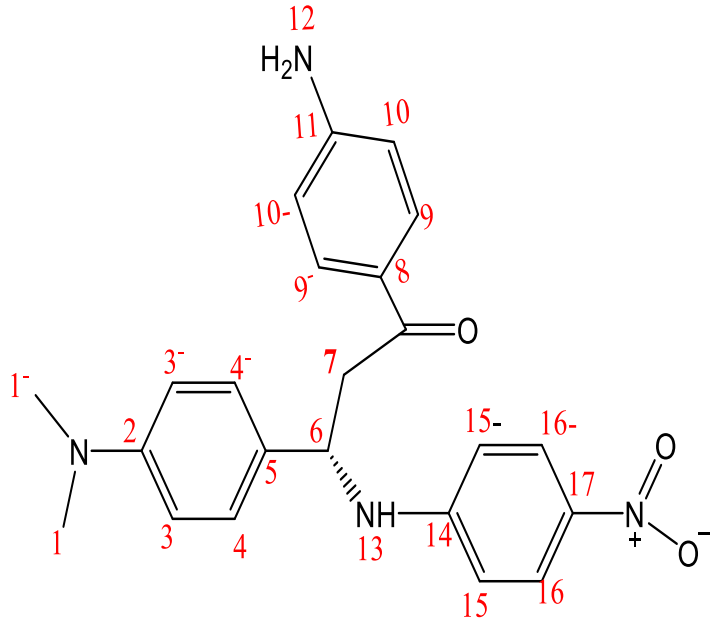


مخطط (3-7): التركيب الكيميائي لليكاند L1.

(3-6-1-2): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H لليكاند L2

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H- NMR لليكاند L2 ،الشكل (3-12)، والمقاس في الـ DMSO-d_6 الإزاحات الكيميائية المتوقعة.

تعود القمة ثنائية الانشطار عند 7.84-7.82 ppm (2H,d,CH,$J=6Hz$) والمكافئة لبروتونين الى C-$H_{16,16`}$. اما القمة ثنائية الانشطار عند 7.27 -7.24ppm (2H,d,CH, $J=9Hz$) والمكافئة لبروتونين فتعود الى C-$H_{9,9`}$. تعود القمة ثنائية الانشطار عند 7.15-7.12ppm (2H,d,CH, $J=9Hz$)المكافئة لبروتونين الى C-$H_{4,4`}$. أظهر الطيف إشارتين عند الازاحة الكيميائية-6.82 6.79ppm والمكافئة لبروتونين فتعود الى $C$-$H_{15,15`}$. اما القمة ثنائية الانشطار عند -6.69 6.66ppm (2H,d,CH,$J=9Hz$) والمكافئة لبروتونين فتعود الى C-$H_{3,3`}$. أما القمة ثنائية الانشطار عند 6.46-6.43ppm (2H,d,CH,$J=9Hz$)مكافئة لبروتونين تعود الى $C$-$H_{10,10`}$. أظهر قمة ثنائية الانشطار عند 5.34 -5.32 ppm (1H,d,NH, $J=6Hz$)المكافئة لبروتون الى N-H_{13}. تعود اشارة احادية المسجلة عند 5.11 ppm (2H,s,NH_2)المكافئة لبروتونين الى N-H_{12}. أما القمة المتعددة الانشطار عند 4.77-4.73 ppm (1H,m,CH)المكافئة لبروتون تعود الى C-H_6. أما القمة ثنائية الانشطار عند 3.23 -3.20 ppm (2H,d,CH_2, $J=9Hz$) المكافئة لبروتونين تعود الى C-H_7. أما القمة احادية الانشطار عند 2.86ppm (6H,s,$(CH_3)_2$)والمكافئة لستة بروتونات فتعود الى C-$H_{1,1`}$.



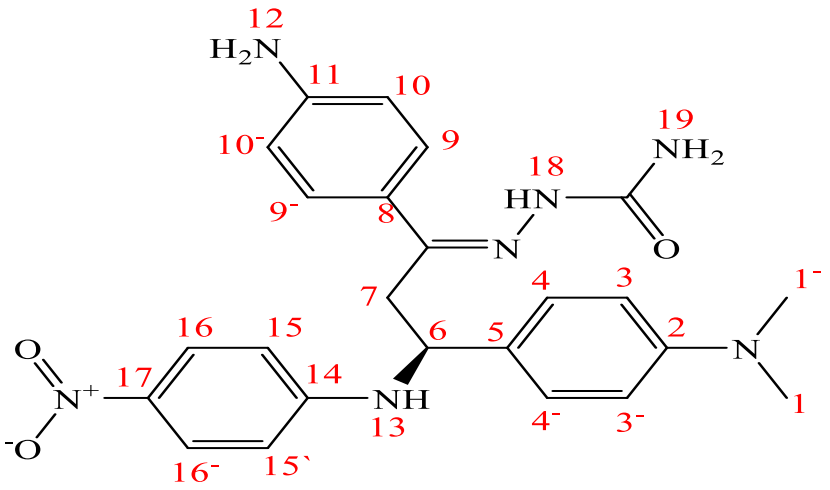
مخطط (3-8): التركيب الكيميائي لليكاند L2.

(3-1-6-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون H^1-NMR لليكاند L4

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H- NMR لليكاند L4 ،الشكل (3-13)، والمقاس في الـ DMSO-d_6 الاشارات الاتية:

أظهر طيف الازاحات الكيميائية المتوقعة حيث اظهر الطيف اشارة احادية المسجلة عند 10.46ppm (1H,s,NH) المكافئة لبروتون تعود الى N-H_{18}. أما القمة احادية الانشطار عند 8.77ppm (2H,s,NH_2) المكافئة لبروتونين فتعود الى *N-H_{19}* . أظهر قمة ثنائية الانشطار عند 8.22-8.20 ppm (2H,d,CH,*J=6H_Z*)المكافئة لبروتونين تعود الى *C-$H_{16,16`}$*.. اما القمة ثنائية الانشطار عند 7.94-7.90ppm (2H,d,CH,*J=12$H_Z$*) والمكافئة لبروتونين فتعود *الى*-C. $H_{9,9`}$ أما القمة ثنائية الانشطار عند 7.82-7.79ppm(2H,d,CH,*J=9H_Z*) المكافئة لبروتونين تعود الى C-$H_{4,4`}$. أما القمة ثنائية الانشطار عند 7.55-7.52ppm ) (2H,d,CH,*J=9$H_Z$* المكافئة لبروتونين تعود الى C-$H_{15,15}$. والقمة ثنائية الانشطار عند 7.33 -7.30ppm (2H,d,CH.*J*= *9$H_Z$)* المكافئة لبروتونين تعود الى C-$H_{10,10`}$. أما القمة ثنائية الانشطار عند 7.07-7.03ppm (2H,d,CH,*J=12H_Z*) المكافئة لبروتونين C-$H_{3,3`}$. كما أظهر الطيف اشارة المسجلة عند 5.89 ppm (1H,s ,NH_2) مكافئة لبروتون فتعزى الى N-H_{12}. أما القمة رباعية الانشطارات عند 3.52 -3.47ppm (1H,q ,CH)المكافئة لبروتون تعود الى C-H_6. أظهر الطيف إشارتين المسجلة عند

3.16-3.12 ppm (1H,d ,NH,J=9HZ)المكافئة لبروتونين تعود الى $N\text{-}H_{12}$. أما القمة ثنائية الانشطار عند 3.13-3.12 ppm (2H,d,CH_2,$J=9H_Z$)مكافئة لبروتونين تعود الى $C\text{-}H_7$. فتعزى القمة احادية الانشطار المكافئة ست البروتونات عند 2.54ppm (6H,s,$(CH_3)_2$)الى $C\text{-}H_{1,1`}$.



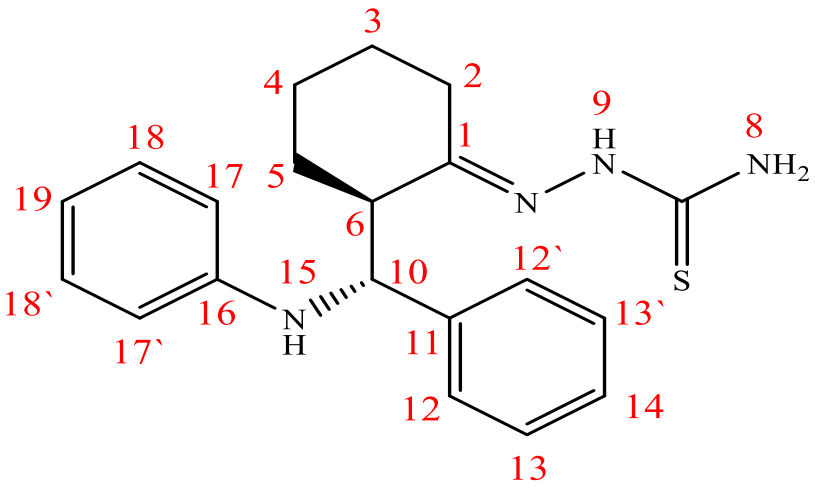
مخطط (3-9): التركيب الكيميائي لليكاند L4.

(3-1-6-4): طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{1}H-NMR لليكاند L5

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^{1}H- NMR لليكاند L5 ،الشكل (3-14)، والمقاس في الـ DMSO-d_6 الإزاحات الكيميائية المتوقعة.

أظهر الطيف اشارة احادية عند 10.31 ppm (1H,s,NH) و المكافئة لبروتون تعود الى $N\text{-}_9$ H. اما القمة الاحادية الانشطار عند 8.70 ppm (2H,s,NH_2) المكافئة لبروتونين فتعود الى $N\text{-}$ H_8. أما القمة ثنائية الانشطار عند 7.98 -7.94ppm (2H,d,CH,$J=12H_Z$) والمكافئة لبروتونين فتعود الى $C\text{-}H_{12,12`}$. تعزى القمة ثلاثية الانشطار عند 7.88-7.85ppm (2H,t,CH,$J=30H_Z$) والمكافئة لبروتونين الى$C\text{-}H_{13,13`}$. القمة ثلاثية الانشطار والمكافئة لبروتون عند 7.78 -7.73 ppm (1H,t,CH, $J=15H_Z$) فتعود الى $C\text{-}H_{14}$. أما القمة ثلاثية الانشطار عند (2H,t,CH,J=12H_Z) 7.69-7.65ppmوالمكافئة لبروتونين فتعزى الى $C\text{-}H_{18,18`}$. أظهر الطيف اشارتين والمكافئة لبروتونين عند7.42 -7.38ppm (1H,d,CH, $J=12H_Z$) نسبة الى $C\text{-}H_{17,17`}$. تعزى القمة ثلاثية الانشطار عند 7.18-7.15ppm (1H,t,CH,$J=9H_Z$) والمكافئة لبروتون الى $C\text{-}H_{19}$. أظهر الطيف انشطارين عند 5.41 -5.40ppm (1H,d ,NH,$J=3H_Z$) مكافيء لبروتونين تعود الى $N\text{-}$ H_{15}. اظهر الطيف رباعية انشطار مكافئة لبروتونين عند 3.84 -3.81ppm (2H,q,CH_2) تعود

الى $C\text{-}H_5$. أما القمة ثلاثية الإشارات 3.08-3.03ppm (1H,t,CH,$J=15H_Z$) والمكافئة لبروتون فتعود الى $C\text{-}H_{10}$. القمة رباعية الانشطار عند 1.33-1.30ppm (2H,q ,CH_2) والمكافئة لبروتون فتعود الى $C\text{-}H_6$. أما القمة ثلاثية الإشارات 1.30-1.23 ppm (1H,t,CH,$J=6H_Z$) والمكافئة لبروتونين فتعود الى $C\text{-}H_2$. أما القمة متعددة الانشطار والمكافئة لبروتونين عند 1.30 -1.22 ppm (2H,m,CH_2) اعزيت الى $C\text{-}H_4$,$C\text{-}H_3$.



مخطط (3-9): التركيب الكيميائي لليكاند L5.

الجدول (3-5): قيم أطياف ال H^1-NMR لليكاندات المحضرة والمقاسة في DMSO-d_6 والانزياح الكيميائي في δ(ppm).

	Founct. Group	δ(ppm)
L1	$C\text{-}H_2$	2.69-2.66 (H,q ,CH)
	$C\text{-}H_3$	1.86-1.82 ,1.22-1.20 (2H, m, CH_2)
	$C\text{-}H_4$	1.49 (2H,m,CH_2)
	$C\text{-}H_5$	1.53-1.48(2H,m, CH_2)
	$C\text{-}H_6$	2.29-2.28 ,2.42-2.40 (2H,m,CH_2)
	$C\text{-}H_7$	4.73-4.71(H, t, CH, $J=6H_Z$)
	$N\text{-}H_8$	5.63-5.51(H ,t ,NH,$J=6H_Z$)
	$C\text{-}H_{9,9`}$	7.41-7.39(H ,d, CH ,J=6H_Z)

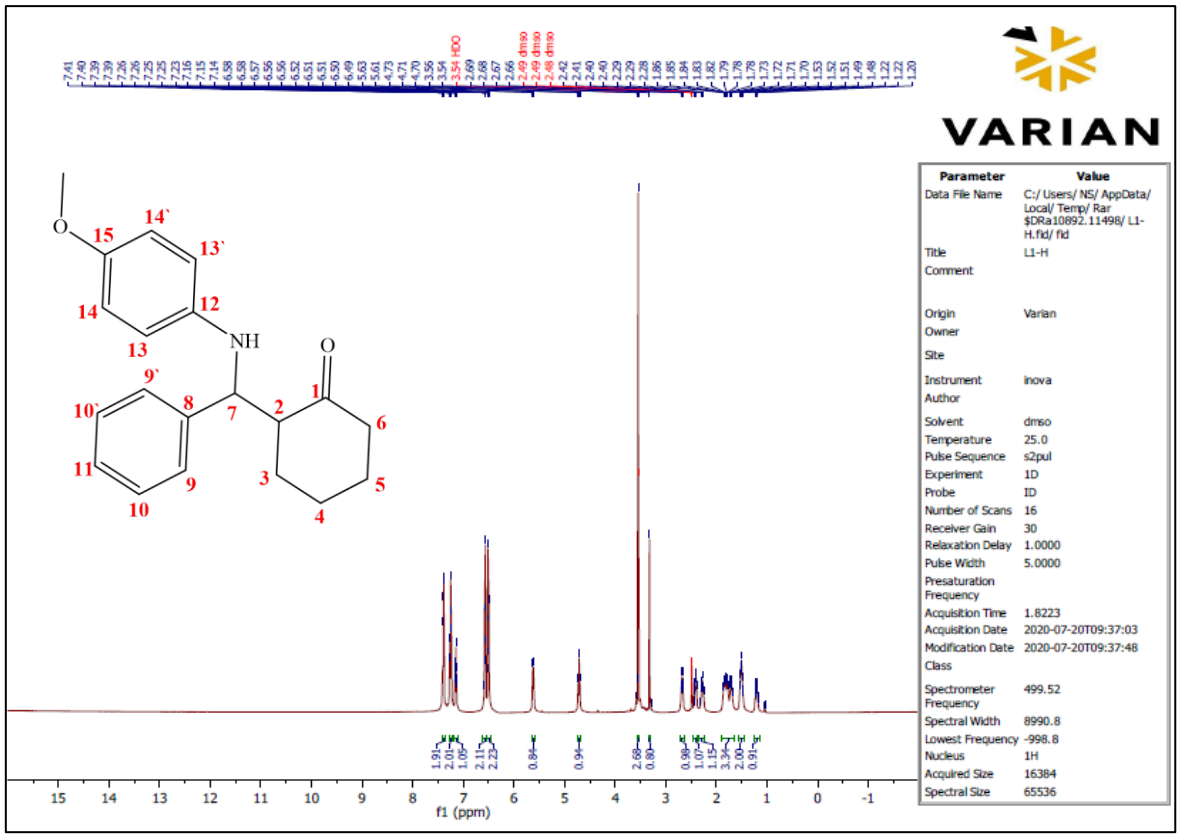
	C-$H_{10,10`}$	7.26-7.23(H ,t, CH,$J=9H_Z$)
	C-H_{11}	7.16-7.14(1H,t ,CH, $J=6H_Z$)
	C-$H_{13,13`}$	6.52-6.50(2H,d,CH,$J=6H_Z$)
	C-$H_{14,14`}$	6.58-6.56(2H,d,CH,$J=6H_Z$)
	O-CH_3	3.56 (3H, s, CH_3)

L2	C-$H_{1,1`}$	2.86(6H,s,$(CH_3)_2$)
	C-$H_{3,3`}$	6.69 -6.66 (2H,d,CH,$J=9H_Z$)
	C-$H_{4,4`}$	7.15-7.12 (2H,d,CH, $J=9H_Z$)
	C-H_6	4.77 -4.73 (CH, m,1H)
	C-H_7	3.23 -3.20(2H,d,CH_2, $J=9H_Z$)
	C-$H_{9,9`}$	7.27-7.24(2H,d,CH, J=9H_Z)
	C-$H_{10,10`}$	6.46-6.43(2H,d,CH,$J=9H_Z$)
	N-H_{12}	5.11 (2H,s,NH_2)
	N-H_{13}	5.34-5.32 (1H,d,NH, $J=6H_Z$)
	C-$H_{15,15`}$	6.82 -6.79 (2H,d,CH,$J=9H_Z$)
	C-$H_{16,16`}$	7.84 -7.82 (2H,d,CH,$J=6H_Z$)

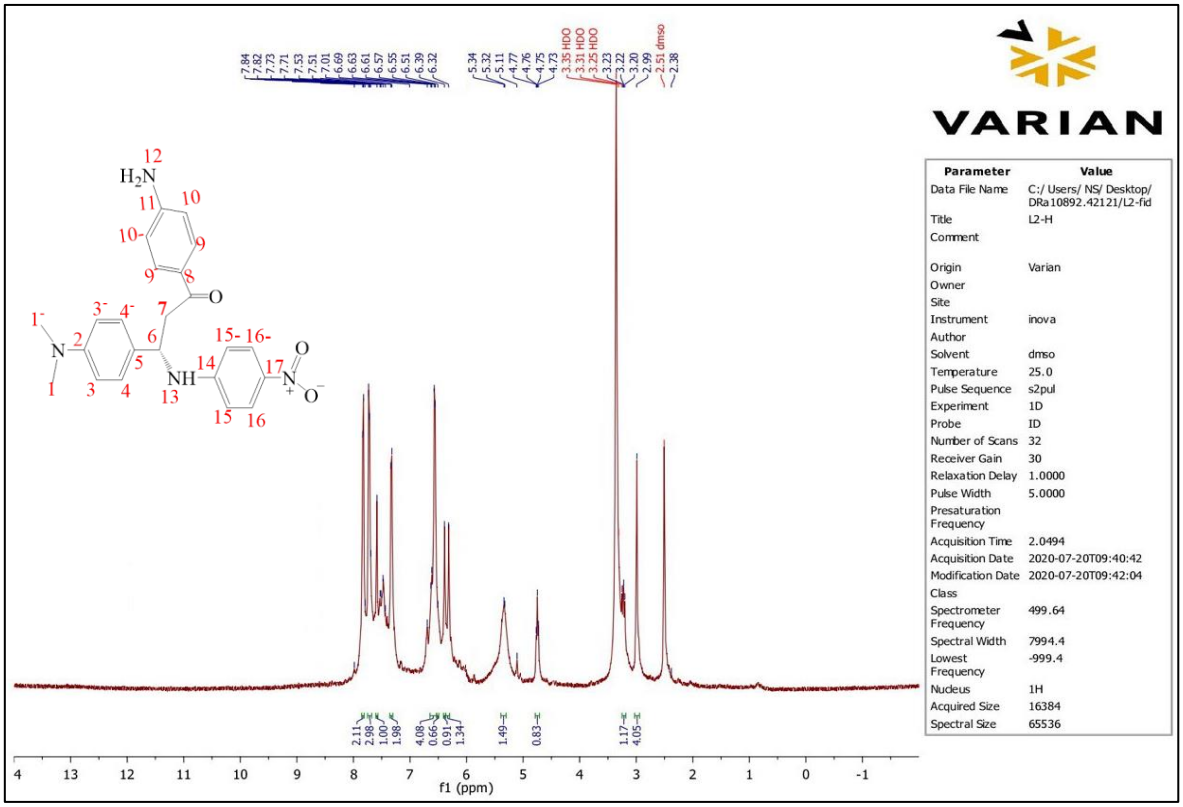
L4	C-$H_{1,1`}$	2.54(6H,s,$(CH_3)_2$)
	C-$H_{3,3`}$	7.07-7.03 (2H,d,CH,$J=12H_Z$)
	C-$H_{4,4`}$	7.82 -7.79 (2H,d,CH,$J=9H_Z$)
	C-H_6	3.91-3.88 (1H,q ,CH)
	C-H_7	3.16-3.12 (1H,d,CH_2,$J=12H_Z$)
	C-$H_{9,9`}$	7.94-7.90(2H,d,CH,$J=12H_Z$)

	C-$H_{10,10`}$	7.33-7.30 (2H,d,CH.$J=9H_Z$)
	N-H_{12}	5.89(2H,s,NH_2)
	N-H_{13}	3.16-3.12 (1H,d,NH,$J=9H_Z$)
	C-$H_{15,15`}$	7.55 -7.52 (2H,d,CH,$J=9H_Z$)
	C-$H_{16,16`}$	8.22 -8.20 (2H,d,CH,$J=6H_Z$)
	N-H_{18}	10.46 (1H,s,NH)
	N-H_{19}	8.77 (2H,s,NH_2)

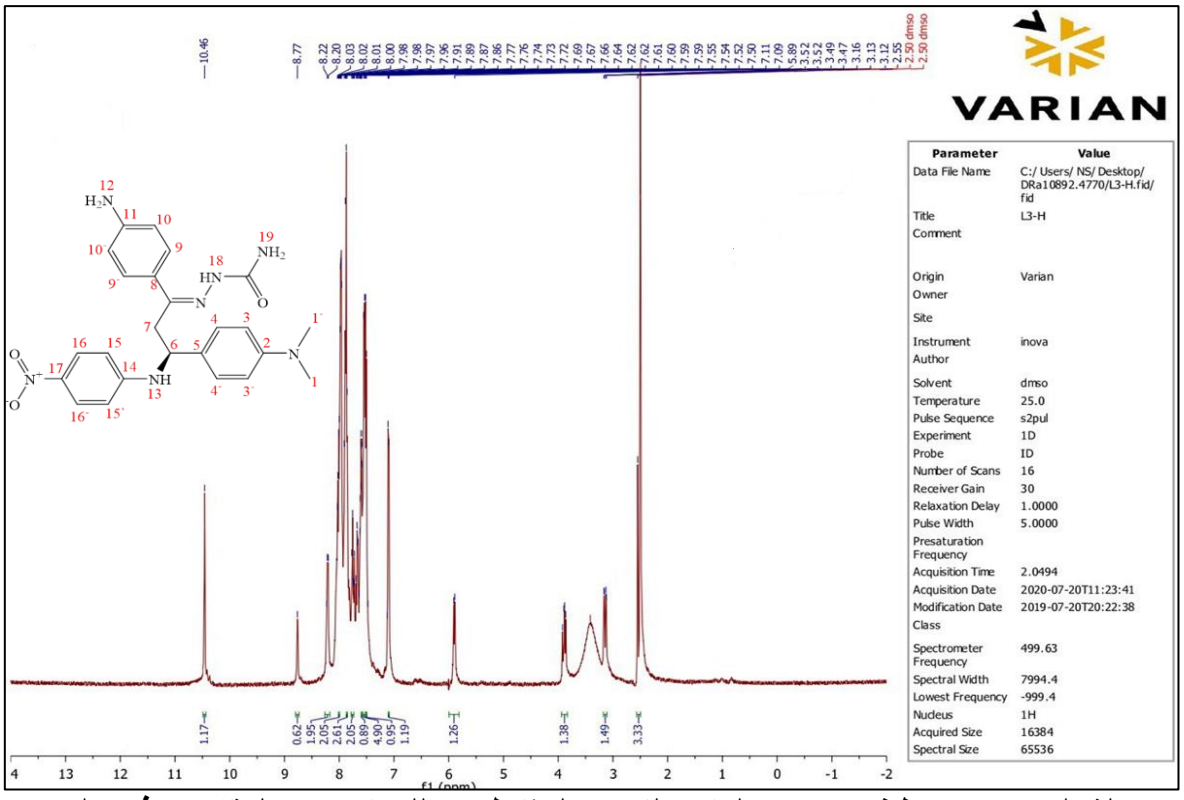
L5	C-H_2	1.30 -1.23 (2H,t,CH_2,$J=6H_Z$)
	C-H_3, C-H_4	1.30 -1.22(2H,m,CH_2)
	C-H_5	3.84 -3.81 (2H,q,CH_2)
	C-H_6	1.33-1.30(1H,q,CH)
	C-H_{10}	3.08 -3.03 (1H,t ,CH,$J=15H_Z$)
	N-H_8	8.70 (2H,s,NH_2)
	N-H_9	10.31 (1H,s,NH)
	C-$H_{12,12`}$	7.98 -7.94 (2H,d,CH,$J=12H_Z$)
	C-$H_{13,13`}$	7.88 -7.85 (2H,t,CH,J=9H_Z)
	C-H_{14}	7.78 -7.73 (1H,t,CH,$J=15H_Z$)
	N-H_{15}	3.41 -3.40 (1H,t,NH,$J=3H_Z$)
	C-$H_{17,17`}$	7.42-7.38 (1H,d,CH,$J=12H_Z$)
	C-$H_{18,18`}$	7.69-7.65 (2H,t,CH,J=12H_Z)
	C-H_{19}	7.18-7.15 (1H,t,CH,$J=9H_Z$)



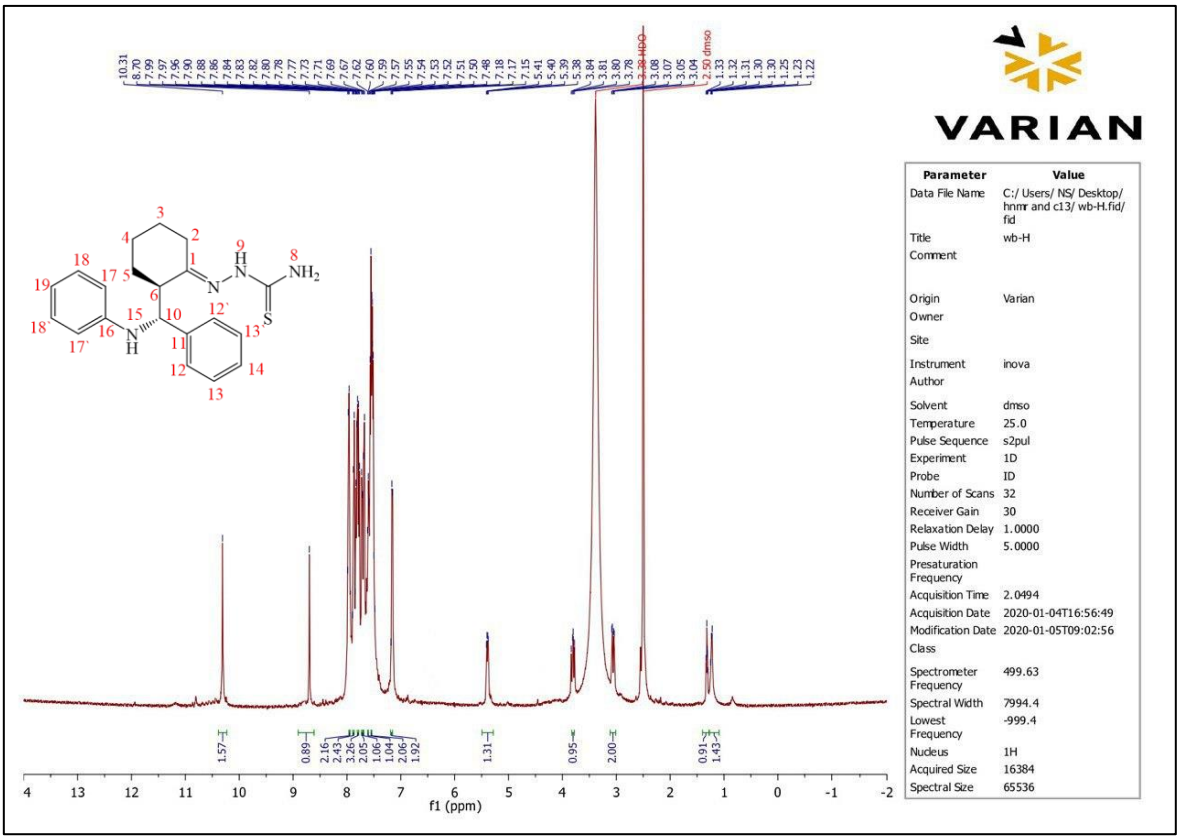
الشكل (3-11): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L1 والمقاس بمذيب ال $DMSO\text{-}d_6$.



الشكل (3-12): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L2 والمقاس بمذيب ال $DMSO\text{-}d_6$.



الشكل (3-13): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L4 والمقاس بمذيب ال DMSO-d_6.



الشكل (3-14): طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي لليكاند L5 والمقاس بمذيب ال DMSO-d_6.

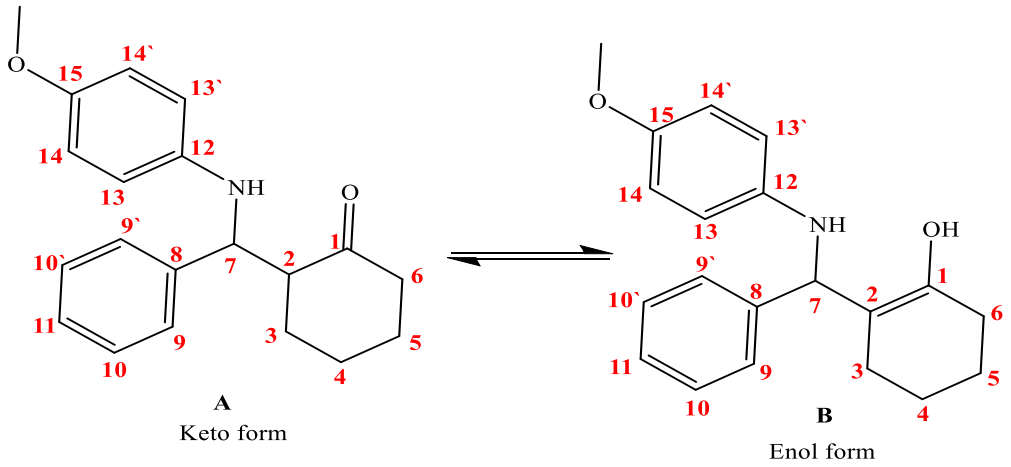
(2-6-3): أطياف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون (13C- NMR) لليكاندات 1,4,5

^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C- NMR) for Ligands

تم استخدام تحليل ال ^{13}C- NMR لتشخيص اليكاندات. بأستخدام مذيب ال DMSO-d_6.

(1-2-6-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C- NMR لليكاند L1

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي-الكاربون 13 في مذيب ال DMSO-d_6 لليكند L1 شكل (3-15) وجود مجموعتين من الازاحات الكيمياوية في المنطقة الاليفاتية و المنطقة الاروماتية. بين الطيف بان الليكند يتواجد في المحلول بأكثر من ايزومر بصيغتيهما الاينولية والكيتونية نتيجة التوتمرية.

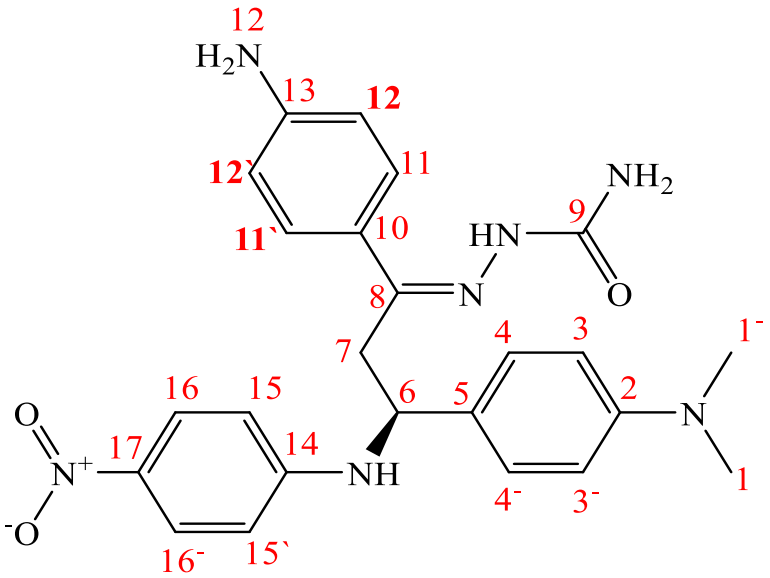


مخطط (3-11): التركيب الكيميائي لليكاند L1.

كما بين الطيف بان كل قمة للشكل الكيتوني لديها قرائتين متقاربتين جدا مما يدل على تسجيل شكلين لهذا الايزومر نتيجة لظاهرة (conformational fluctuation). الإشارات المسجلة في موقع المجاميع الاليفاتية عند الازاحات الكيميائية 21.23ppm ,22.96 ,24.91 ,25.66 ,31.83 تعود الى C3, C4, C5على التوالي. اما الازاحة الكيميائية عند 42.49,36.94ppm فتعود الى C6 للشكلين A و B على التوالي. الازاحة الكيميائية عند 212.14,171.28ppm فتعود الى C1 في B و A , B على التوالي. الازاحات الكيميائية عند 61.55,60.05ppm فتعود الى O-Meو C7 على التوالي. الازاحة الكيميائية عند 152.79ppmفتعود الى C15. الازاحات الكيميائية في المنطقة الاروماتية بين 114.20 الى 144.18ppm فتعود الى بقية ذرات الكاربون.

(2-1-7-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون ^{13}C لليكاند L4

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي-الكاربون 13 في مذيب $DMSO-d_6$ لليكاند L4 الشكل (16-3) وجود مجموعتين من الازاحات الكيمياوية في المنطقة الاليفاتية و المنطقة الاروماتية.

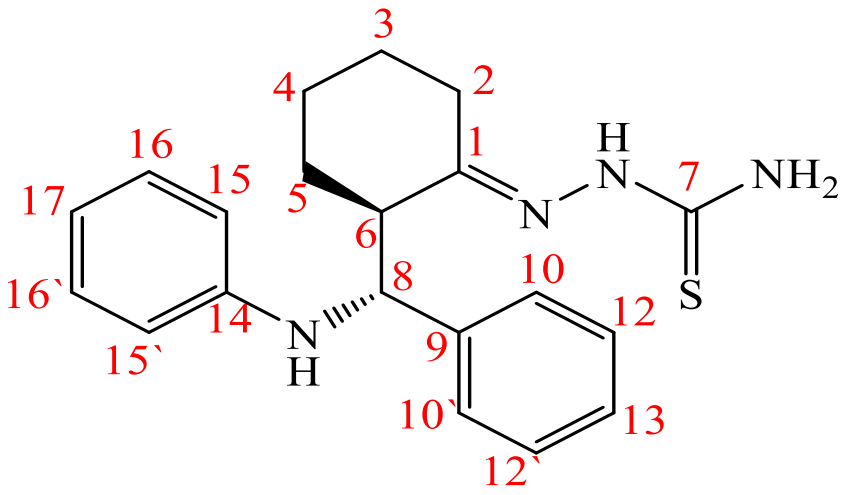


مخطط (12-3): التركيب الكيميائي الليكاند L4.

الازاحة الكيميائية عند 162.59 ppm فتعود الىC9. الازاحة الكيميائية عند 154.93 ppm فتعود الى C8. الازاحة الكيميائية 152.71ppm فتعود الى C14. الازاحة الكيميائية عند 150.3ppmفتعود الى C13. الازاحة الكيميائية عند 144.26 ppm فتعود الى C2. الازاحة الكيميائية عند 139.08 ppmفتعود الى C17. أما الازاحة الكيميائية عند 134.23ppm فتعود الى C5. الازاحة الكيميائية عند 129.10 ppmفتعود الى $C_{4,4`}$. أما الازاحة الكيمائية عند 126.83ppm فتعود الى $C_{11,11`}$. الازاحة الكيميائية عند 123.41 ppm فتعود الى C10. أما الازاحة الكيميائية عند 119.45ppm فتعود الى $C_{16,16`}$. أما الازاحات الكيميائية في المنطقة الاروماتية عند- 112.38 109.49ppmفتعود الى البقية ذرات الكاربون . أما الازاحات الكيميائية في المنطقة الاليفاتية عند 24.45 , 31.16, 57.34 ppm فتعود الى C6,$C_{1,1`}$,C7 على التوالي.

(3-1-7-3): طيف الرنين النووي المغناطيسي-الكاربون ^{13}C لليكاند L5

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي-الكاربون 13 في مذيب $DMSO-d_6$ لليكاند L5 شكل (17-3) وجود مجموعتين من الازاحات الكيمياوية في المنطقة الاليفاتية و المنطقة الاروماتية.



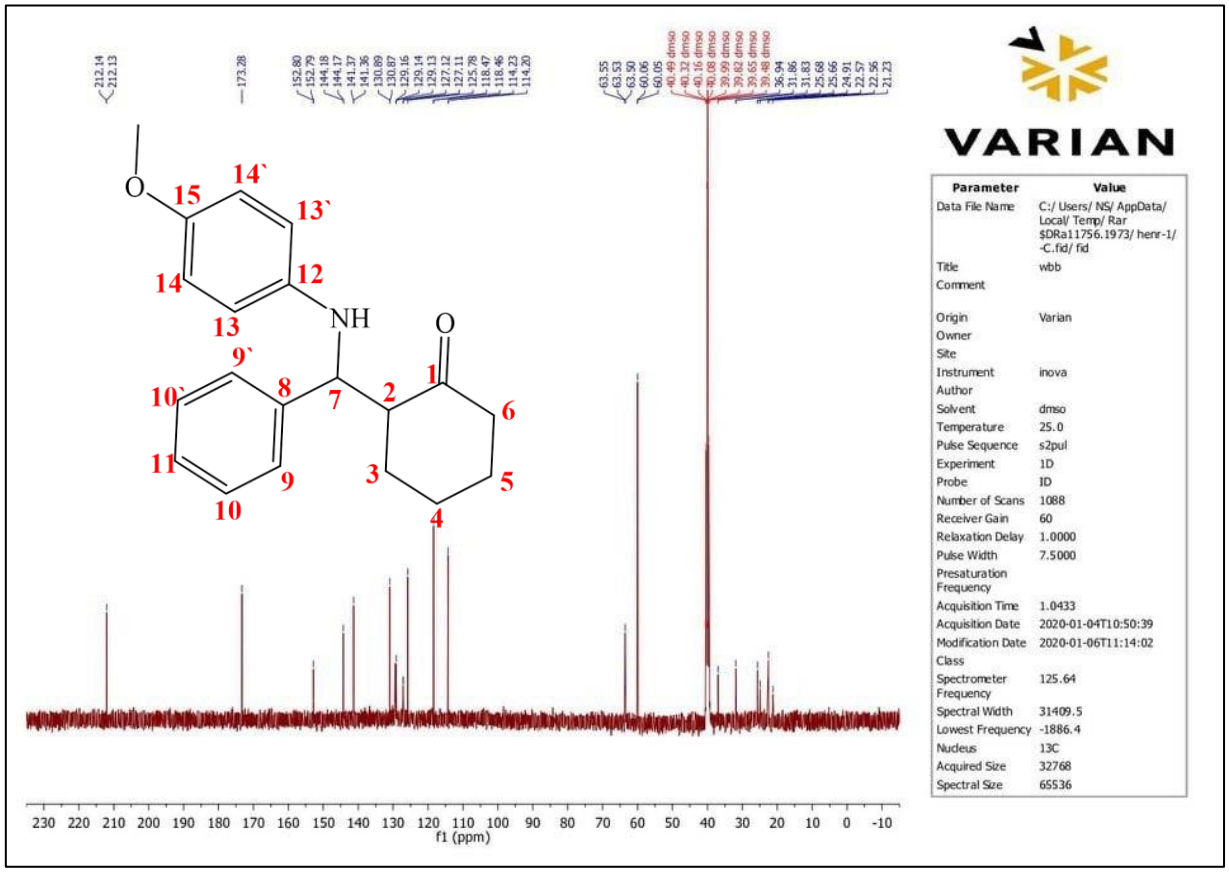
مخطط (3-13): التركيب الكيميائي لليكاند L5

الازاحة الكيميائية عند 181.51 ppm فتعود الى C7. الازاحة الكيميائية عند156.73ppm فتعود C1. أما الازاحات الكيميائية عند 146.99,141.38 ppm فتعود الى C14,C9 على التوالي. الازاحات الكيميائية في المنطقة الاروماتية عند 113.73ppm- 130.91فتعود الى البقية ذرات الكاربون. أما الازاحة الكيميائية عند 63.53 ppmفتعود الى C8. الازاحة الكيميائية عند 60.06 ppmفتعود الى C6. الازاحات الكيميائية في المنطقة الاليفاتية عند 31.83,29.37, 27.29, 22.54ppm فتعود الى C5,C2,C3,C4.

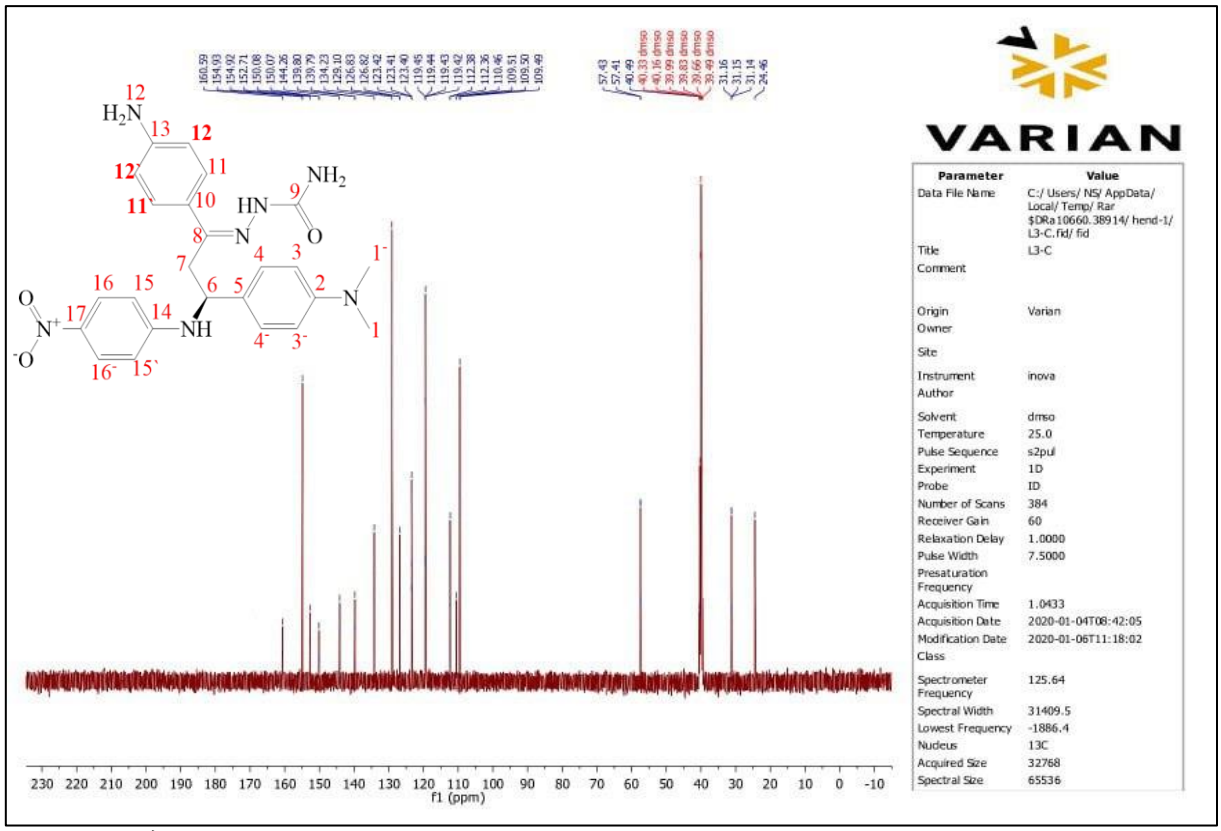
الجدول(3-6): قيم الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C- NMR لليكاندات المحضرة والمقاسة في DMSO-d_6 والانزياح الكيميائي (δ)ppm.

Ligand	Funct. Group	δ Shift(ppm)
L1	C1 A,B	212.14,171.28
	C5,C4,C3	31.83,25.68,25.66,24.91,22.96,21.23
	C6	42.49,36.94
	C7, O-Me	61.55,60.0
	C15	152.29
	C12,$C_{9,9`}$,$C_{10,10`}$,C11,$C_{13,13`}$,$C_{14,14`}$	144.18-114.20
L4	C6, ,C1,1`,C7	24.45, 31.16, 57.34
	C2	144.26
	$C_{3,3`}$,$C_{12,12`}$,$C_{15,15`}$	112.38-109.49
	$C_{4,4`}$	129.10
	C5	134.23
	C8	154.93
	C9	162.59
	C10	123.41
	$C_{11,11`}$	126.83
	C13	150.3
	C14	152.71
	$C_{16,16`}$	119.45
	C17	139.08

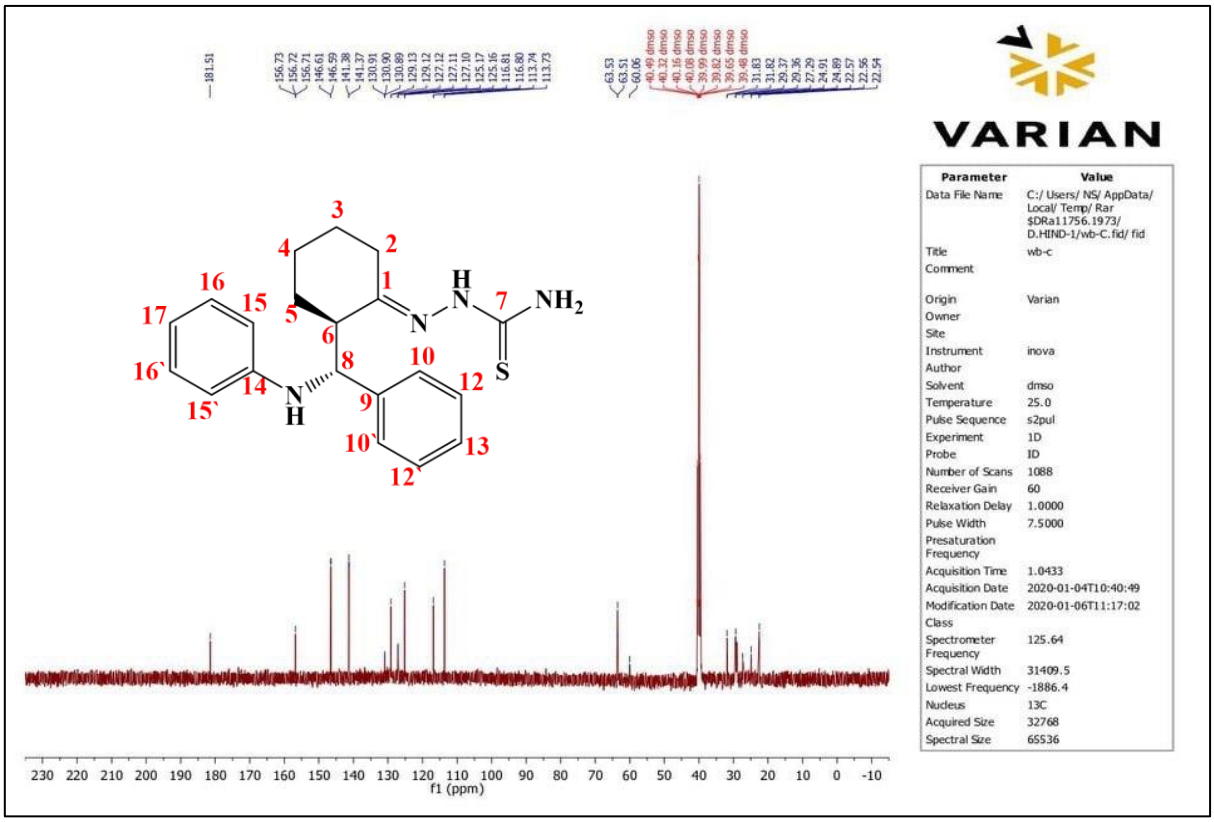
L5	C1	156.73
	C5,C2,C3,C4	31.83, 29.37, 27.29, 22.57
	C6	60.06
	C7	181.51
	C8	63.53
	C9. C14	146.99, 141.38
	$C_{10,10`}$,$C_{12,12`}$,C13, $C_{15,15`}$,$C_{16,16`}$,C17	130.91-113.73



الشكل (3-15): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون 13 لليكاند L1 والمقاس بمذيب ال . DMSO-d_6



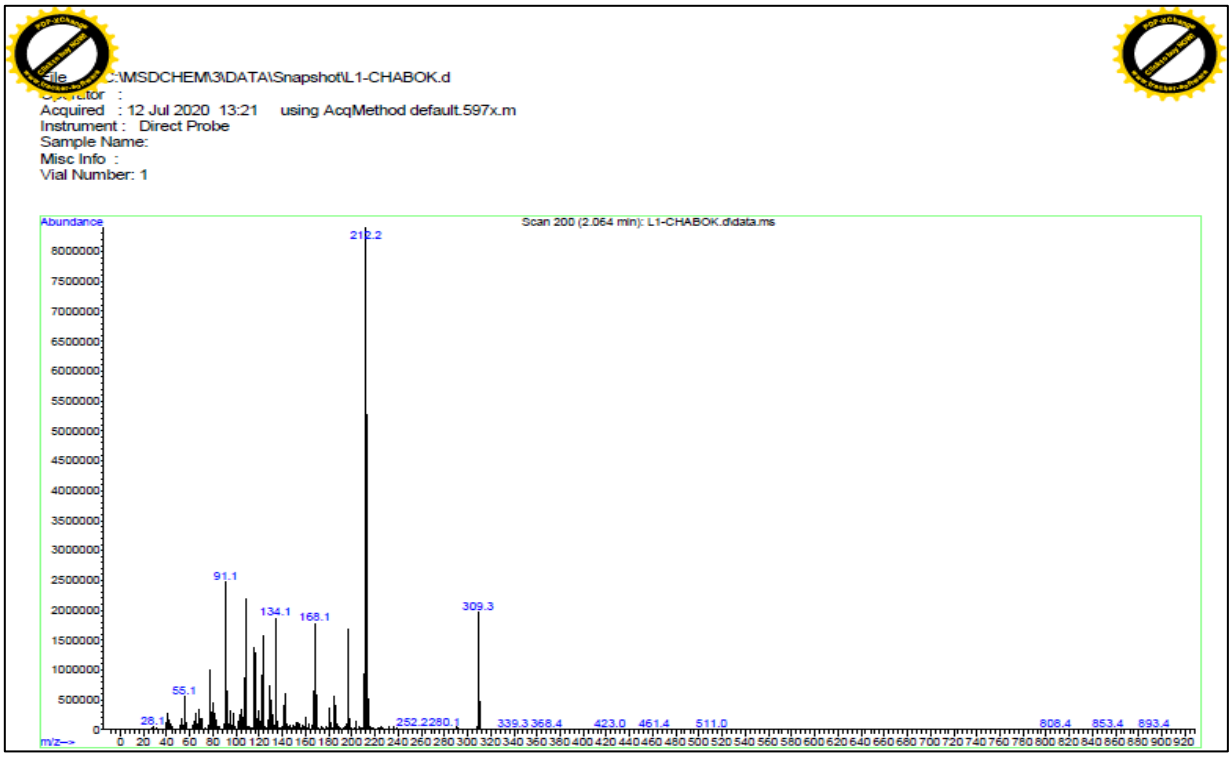
الشكل (3-16): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون 13 لليكاند L4 والمقاس بمذيب ال DMSO-d_6 .



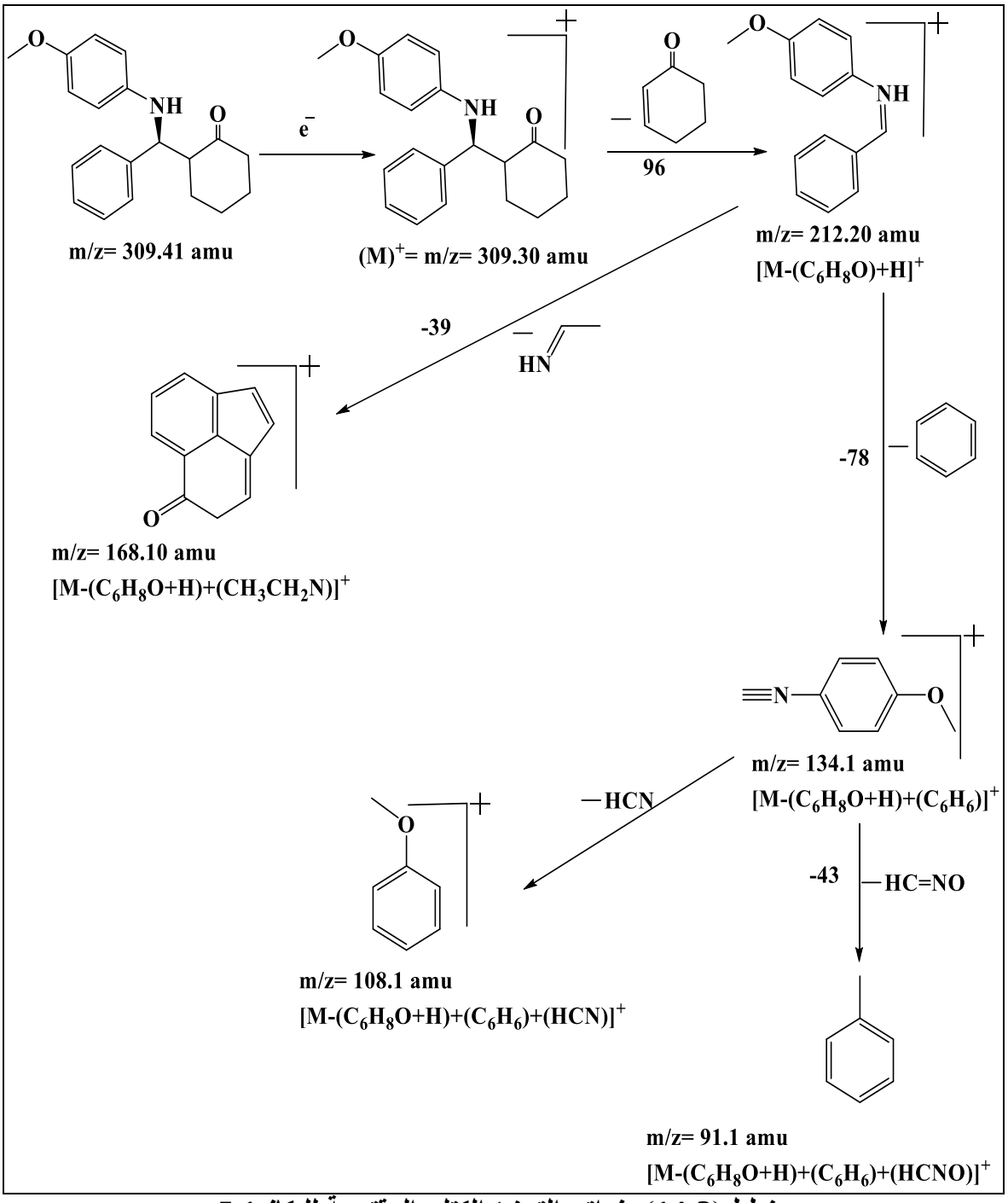
الشكل(3-17): طيف الرنين النووي المغناطيسي الكاربون 13 لليكاند L5 والمقاس بمذيب ال DMSO-d_6.

(7-3) : طيف الكتلة لليكاند L1

أظهر طيف الكتله لليكاند L1 ,الشكل(18-3) قمة الايون الام (parent ion) عند m \ z =309 والتي تتطابق مع الوزن الجزيئي لليكاند وكذالك بقية التجزؤات الكتلية , مخطط (8-3).



الشكل (18-3): طيف كتلة لليكاند L1

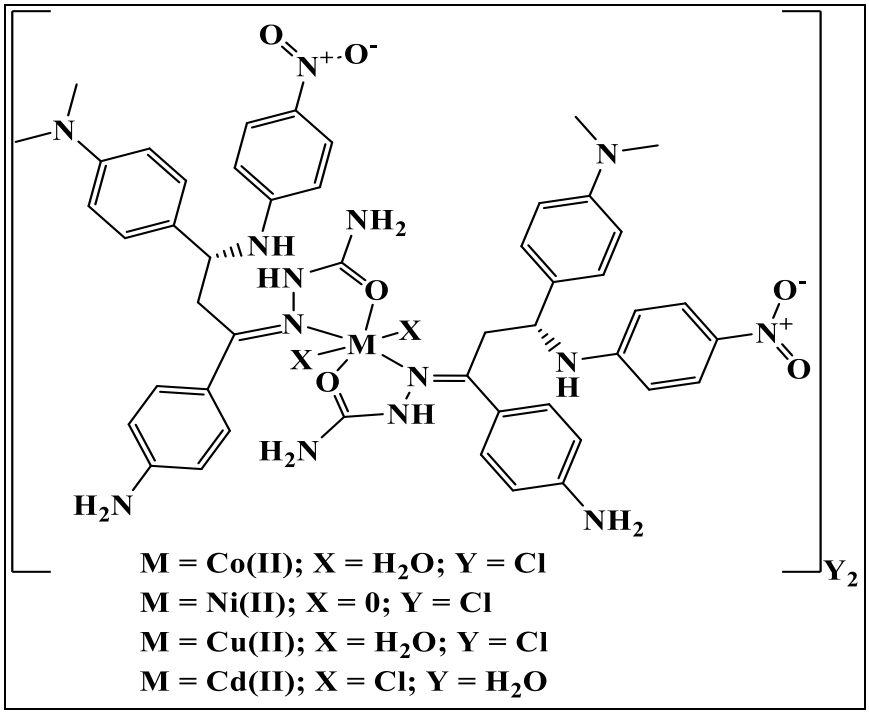


مخطط (3-14): نواتج التجزؤ الكتلي المقترحة لليكاند L1.

(3-8): تحضير وتشخيص المعقدات الفلزية.

(3-8-1): تحضير وتشخيص المعقدات L4.

تم تحضير المعقدات باستخدام نفس طريقة التحضير، والتي تعتمد على اضافة كلوريد الفلز من Co(II) و Ni(II) و Cu(II) و Cd(II) الى الليكاند بنسبة مولية (L:M) 2:1. تم اجراء التفاعل في الكحول الاثيلي.



مخطط (3-15): التركيب الكيميائي المتوقع للمعقدات ثنائية التكافؤ ل: الكوبلت و النيكل و النحاس و الكاديوم.

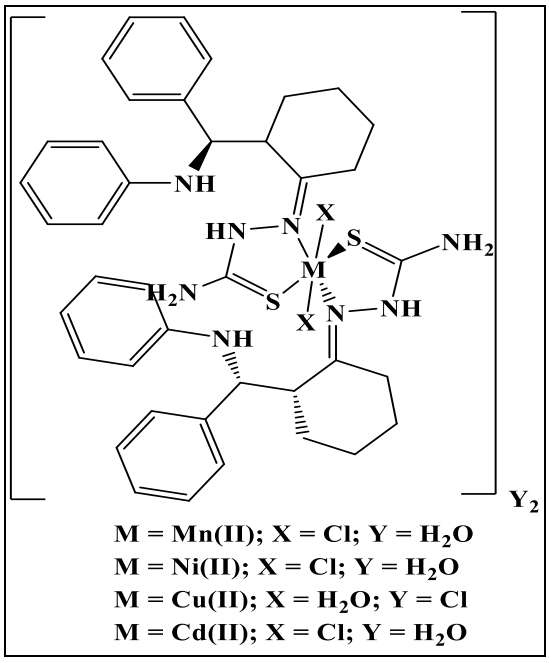
الجدول (3-7):ذوبان المعقدات في مذيبات مختلفة.

المعقد	H_2O	MeOH	EtOH	DMF	DMSO	C_6H_6
$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	+	÷	+	+	+	÷
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	-	÷	+	+	+	÷
$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	+	÷	+	+	+	÷
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	-	÷	+	+	+	÷

قابل للذوبان (+), شحيح الذوبان(÷), غير قابل للذوبان (-)

(2-8-3): تحضير وتشخيص المعقدات L5

تم تحضير المعقدات باستخدام نفس طريقة التحضير، والتي تعتمد على اضافة كلوريد الفلز من Mn(II) و Ni(II) و Cu(II) و Cd(II) الى الليكاند بنسبة مولية 2:1 (L:M). تم اجراء التفاعل في الكحول الاثيلي.



مخطط (3-16): التركيب الكيميائي المتوقع للمعقدات ثنائية التكافؤ ل: النيكل و المنغنيز النحاس و الكاديوم.

الجدول (3-8):ذوبان المعقدات في مذيبات مختلفة.

Complex	H_2O	MeOH	EtOH	DMF	DMSO	C_6H_6
$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	-	÷	+	+	+	÷
$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	+	÷	+	+	+	÷
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	-	÷	+	+	+	÷
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	-	÷	+	+	+	÷

قابل للذوبان (+),شحيح الذوبان(÷), غير قابل للذوبان (-)

(3-9): أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات

FT-IR Spectra of Complexes

(3-9-1-1): FT-IR طيف للمعقد $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ,الشكل (3-19), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال ν(C=O) ومجموعة ال ν(C=N) حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1751) وcm^{-1} (1654) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عندcm^{-1} (1749) وcm^{-1} (1687) على التوالي. يبين هذا الانزياح مساهمة ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزي. يبين الانزياح الطفيف للاوكسجين في مجموعة السميكاربزون ان ارتباط الاوكسجين بالذرة المركزية اضعف من ارتباط ذرة النيتروجين الايزوميثينية. كما بين ظهور حزمة امتصاص عند .تعود لجزيئة الماء المتناسق cm^{-1}(939). كما اظهر الطيف حزم امتصاص جديدة (مقارنة مع طيف الليكاند) عند و cm^{-1} (559) وcm^{-1}(441) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة و ν(Co-N) وν(Co-O) على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3483-3388) و(3250) وcm^{-1}(3197) تعود لمجموعة (NH_2)ν ومجموعة ν(NH) على التوالي[94,91,90]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-8).

(3-9-1-2): FT-IR طيف للمعقد $[Ni(L_4)_2]Cl_2$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد , الشكل (3-20), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال ν(C=O) ومجموعة ال ν(C=N) حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1681) وcm^{-1} (1651) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عندcm^{-1} (1749) و cm^{-1}(1687) على التوالي. يبين هذا الانزياح مساهمة ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزي. ومما يعزز ذلك ظهور حزم امتصاص جديده في المعقد عند و cm^{-1} (511) وcm^{-1} (443) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة ν(Ni-N) وν(Ni-O) على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3545-3415) و(3350) و cm^{-1}(3196) تعود لمجموعة (NH_2)ν ومجموعة ν(NH) على التوالي [94,91,90]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-8).

FT-IR:(3-1-9-3) طيف للمعقد $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ,الشكل (3-21), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال ν(C=O) ومجموعة ال ν(C=N) حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1752) وcm^{-1} (1699) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عندcm^{-1} (1749) وcm^{-1} (1687) على التوالي. يبين هذا الانزياح مساهمة ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزيه. كما بين ظهور حزمة امتصاص عند .تعود لجزيئة الماء المتناسق cm^{-1}(981). كما اظهر الطيف حزم امتصاص جديدة (مقارنة مع طيف الليكاند) ومما يعزز ذلك ظهور حزم امتصاص جديده في المعقد عند وcm^{-1}(559) و cm^{-1}(437) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة و ν(Cu-N) وν(Cu-O) على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3483-3417) و(3323) و cm^{-1}(3197) تعود لمجموعة $\nu(NH_2)$ ومجموعة ν(NH) على التوالي[94,91,90]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-8).

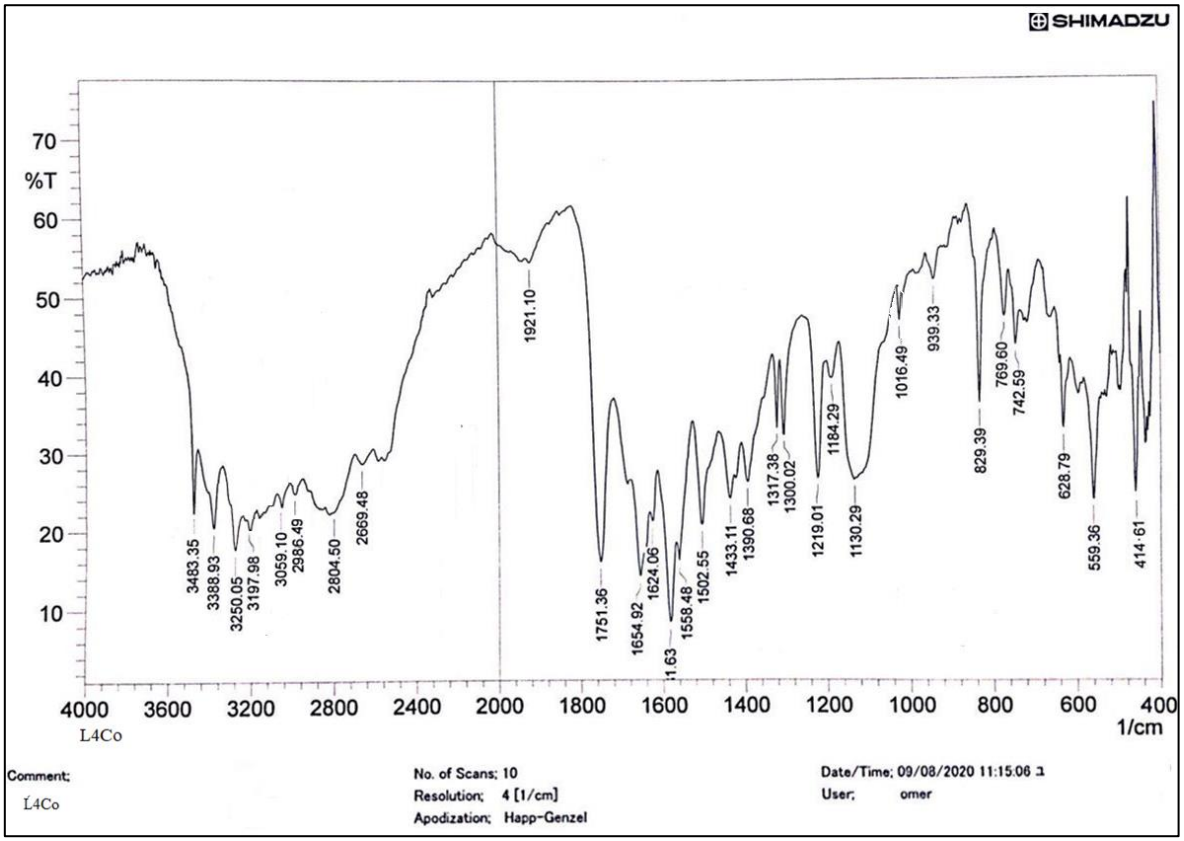
FT-IR:(4-1-9-3) طيف للمعقد $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ,الشكل (3-22), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال ν(C=O) ومجموعة ال ν(C=N) حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1643) وcm^{-1} (1597) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عند cm^{-1}(1749) و cm^{-1}(1687) على التوالي. يبين هذا الانزياح مساهمة ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزي. ومما يعزز ذلك ظهور حزم امتصاص جديده في المعقد عند و cm^{-1}(526) و cm^{-1}(462) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة ν(Cd-N) وν(Cd-O) على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3464-3338) و(3545) تعود لمجموعة $\nu(NH_2)$ ومجموعة ν(NH) على التوالي [92,91,88]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-8).

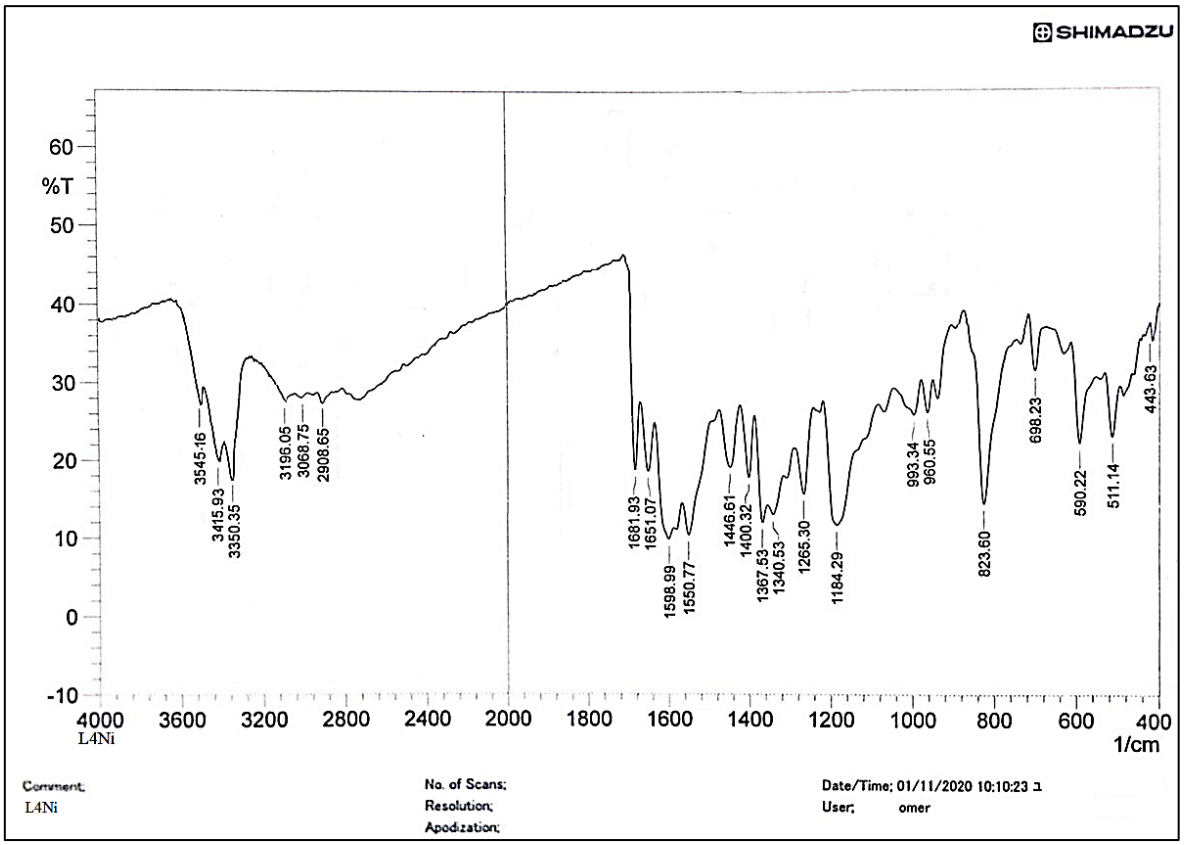
الجدول (3-8): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IRلمعقدات لليكاند L4.

Compound	ν(NH_2)	ν(NH)	ν(NH)	ν(C-H) Ar	ν(C-H) al	ν(C=O)	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(M-N)	ν(M-O)
L4	3485-3433 s	3267 w	3153 w	3059 w	2937 m	1749 Vs	1687 s	1581 s	-------	-------
$[Co(L_4)_2 2H_2O]Cl$	3483-3388 s	3250 w	3197 w	3059 w	2986 w	1751 Vs	1654 s	1561 s	559 S	414 s
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	3545-3415 w	3350 w	3196 w	3068 w	2908 w	1681 m	1651 m	1598 m.br	511 M	443 m
$[Cu(L_4)_2 2H_2O]Cl_2$	3483-3417 s	3323 M	3197 W	3057 w	2958 w	1752 s	1699 s	1600 s	628 m	437 m
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	3571-3464 m	3415 w	3058 m	3196 w	2970 w	1643 s	1597 w	1548 w	526 S	462 w

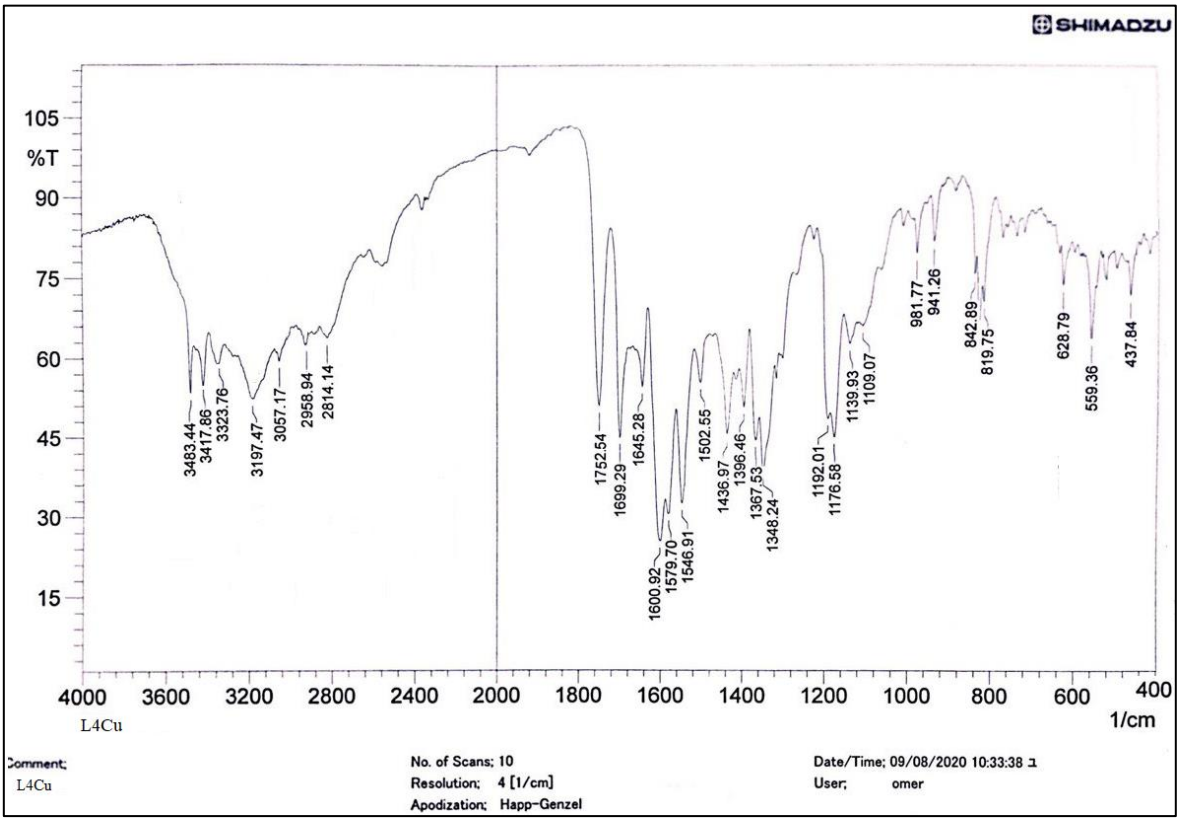
v العدد الموجي ,**ν**. مط , al. اليفاتي , ar. اروماتي ,(s)حاده, (w)ضعيفه, (br.)عريضه ,(m) متوسطة الشده,(vs) قويه جداً



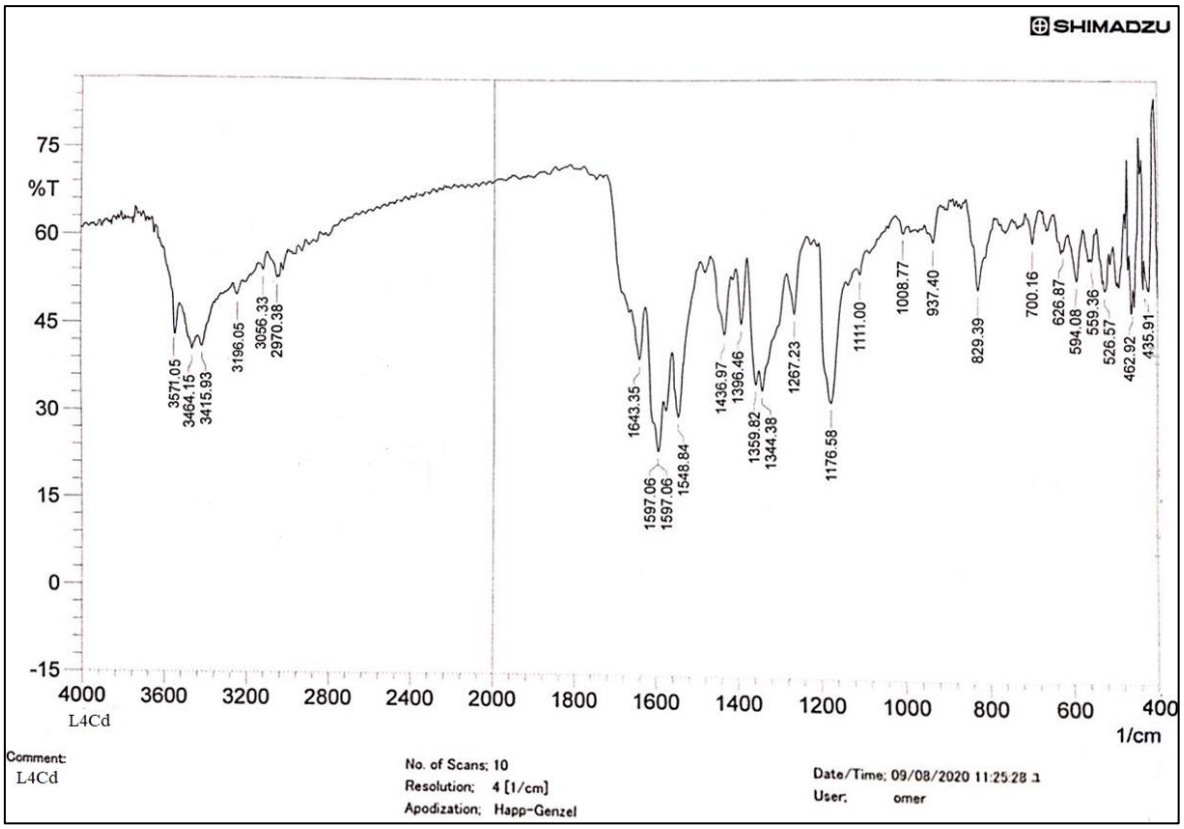
الشكل (3-19): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الكوبلت $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$.



الشكل (3-20): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النيكل $[Ni(L_4)_2]Cl_2$.



الشكل (3-21): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النحاس $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$.



الشكل (3-22): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الكادميوم $[Cd(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$

(3-9-2): أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات L5

FT-IR Spectra For Complexes L5

(3-9-2-1): FT-IR طيف للمعقد $[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ,الشكل (3-23), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال ν(C=S) ومجموعة ال ν(C=N) حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1191-1178) وcm^{-1}(1637) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عندcm^{-1} (1136-1126) وcm^{-1} (1650) على التوالي. يبين هذا النزياح مساهمة ذرة الكبريت لمجموعة الثايول وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزي. كما اظهر الطيف حزم امتصاص جديدة (مقارنة مع طيف الليكاند) ومما يعزز ذلك ظهور حزم امتصاص جديده في المعقد عند و cm^{-1} (578) و cm^{-1}(435) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة ν(Ni-N) و(Ni-S) ν على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3383-3352) و(3251) و

(3184) تعود لمجموعة $\nu(NH_2)$ ومجموعة $\nu(NH)$ على التوالي [96,92,91]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-9).

FT-IR(3-2-9-3) : طيف للمعقد $[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ,الشكل (3-24), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال $\nu(C=S)$ ومجموعة ال $\nu(C=N)$ حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1178) وcm^{-1} (1594) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عندcm^{-1} (1136-1126) وcm^{-1} (1650) على التوالي. يبين هذا النزياح مساهمة ذرة كبريت لمجموعة الثايونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزي. كما اظهر الطيف حزم امتصاص جديدة (مقارنة مع طيف الليكاند) ومما يعزز ذلك ظهور حزم امتصاص جديده في المعقد عند و cm^{-1} (557) وcm^{-1} (495) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة و $\nu(Mn-N)$ و$\nu(Mn-S)$ على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3381-3311) و(3155) و (3055) تعود لمجموعة $\nu(NH_2)$ ومجموعة $\nu(NH)$ على التوالي [95,92,91]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-9).

FT-IR:(3-2-9-3) طيف للمعقد $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ,الشكل (3-25), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال $\nu(C=S)$ ومجموعة ال $\nu(C=N)$ حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1111) وcm^{-1} (1593) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عندcm^{-1} (1136-1126) وcm^{-1} (1650) على التوالي. يبين هذا النزياح مساهمة ذرة كبريت لمجموعة الثايونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزي. يبين الانزياح الطفيف الكبريت في مجموعة الثايوسميكاربزون ان ارتباط الكبريت بالذرة المركزية اضعف من ارتباط ذرة النيتروجين الايزوميثينية. كما اظهر الطيف حزم امتصاص جديدة (مقارنة مع طيف الليكاند) ومما يعزز ذلك ظهور حزم امتصاص جديده في المعقد عند و cm^{-1}(501) و cm^{-1}(472) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة و $\nu(Cu-N)$ و$\nu(Cu-S)$ على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3423-3242) و(3147) و (3045) تعود لمجموعة $\nu(NH_2)$ ومجموعة $\nu(NH)$ على التوالي [93,90,78]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-9).

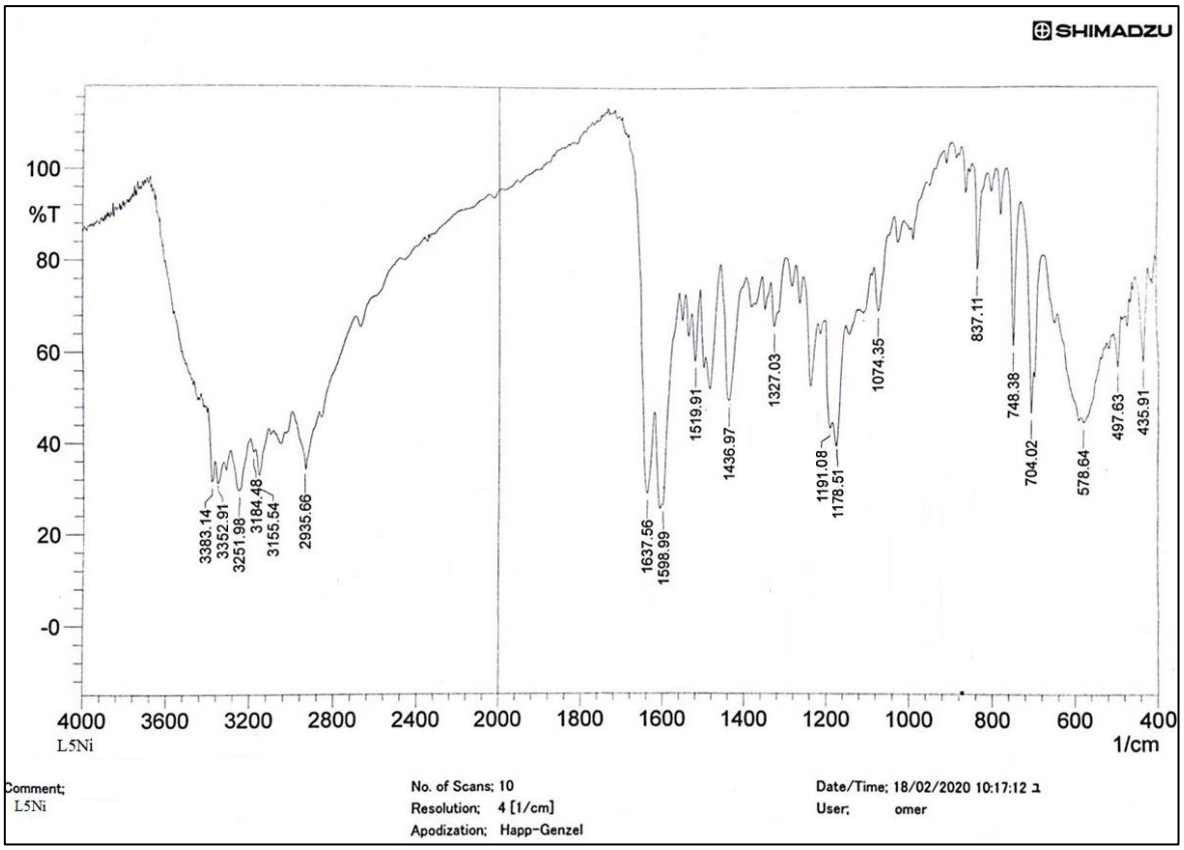
(4-2-9-3): FT-IR طيف للمعقد $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد ,الشكل (3-26), حصول انزياح في حزم امتصاص المط لكل من مجموعة ال ν(C=S) ومجموعة ال ν(C=N) حيث ظهرت عند العدد الموجي cm^{-1} (1168) وcm^{-1}(1600) على التوالي مقارنة مع تلك في طيف الليكاند والتي سجلت عند cm^{-1} (1136-1126) وcm^{-1} (1650) على التوالي. يبين هذا النزياح مساهمة ذرة كبريت لمجموعة الثايونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين بالتناسق مع الايون الفلزي. يبين الانزياح الطفيف الكبريت في مجموعة الثايوسميكاربزون ان ارتباط الكبريت بالذرة المركزية اضعف من ارتباط ذرة النيتروجين الايزوميثينية. كما اظهر الطيف حزم امتصاص جديدة (مقارنة مع طيف الليكاند) ومما يعزز ذلك ظهور حزم امتصاص جديده في المعقد عند و cm^{-1} (569) وcm^{-1}(489) تعود الى حزم امتصاص المط لكل من اصرة و ν(Cd-N) و ν(Cd-S) على التوالي. اما حزمتي امتصاص المط متوسطة الشدة عند cm^{-1}(3382-3309) و(3155) و(3032) تعود لمجموعة $\nu(NH_2)$ ومجموعة ν(NH) على التوالي [96,92,91]. اما بقية حزم الامتصاص مع تشخيصها فمبينة في الجدول (3-9).

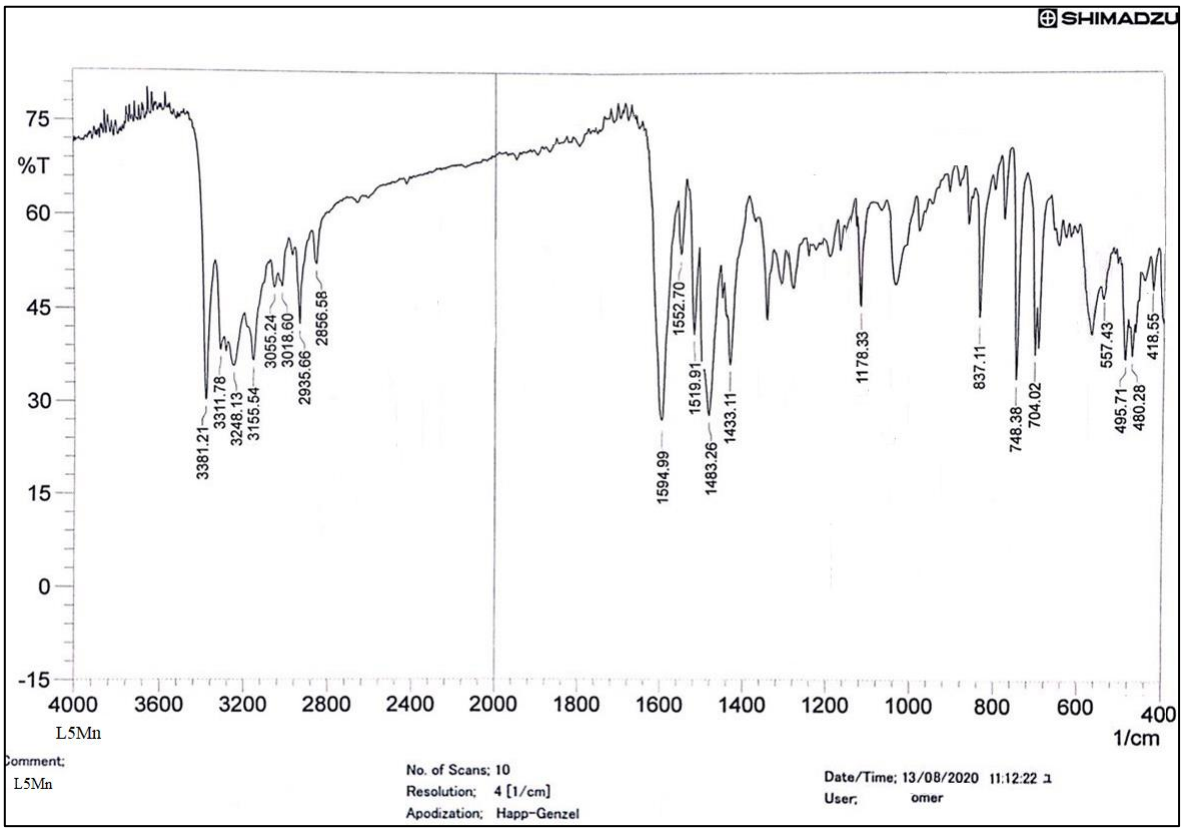
الجدول (3-9): طيف الاشعه تحت الحمراء FT-IRلمعقدات لليكاند L5.

Compound	IR ν(cm^{-1}),KBr									
	ν(NH_2)	ν(NH)	ν(NH)	ν(C-H) ar	ν(C-H) al	ν(C=N)	ν(C=C)	ν(C=S)	ν(M-N)	ν(M-S)
L5	3358-3313 m	3248 m		3157 m	2935 s	1650 Vs	1519 s	1136-1126 s	-----	------
$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	3383-3352 M	3251 m.br	3184 w	3155 w	2935 m	1637 s	1598 s	1191-1178 s	578 m.br	435 w
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	3381-3311 S	3155 m	3055 m	3018 m	2935 S	1594 Vs	1552 s	1178 m	557 S	495 s
$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	3423-3242 m	3147 m.br	3045 w	3026 w	2935 m	1593 Vs	1525 s.br	1111	501 w	472 w
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	3382-3309 s	3155 m	3032 m.br	2935 s	2858 w	1600 Vs	1519 m	1168 m	489 m	569 m

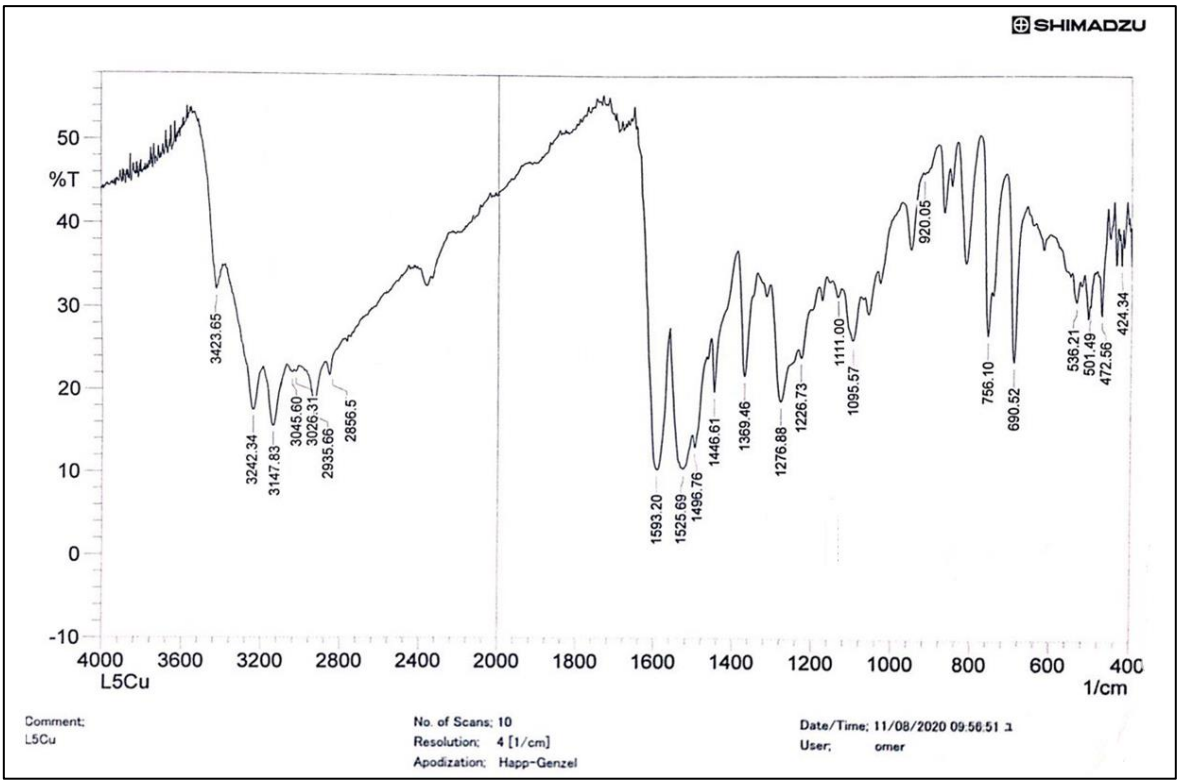
ν العدد الموجي ,.stمط , .al اليفاتي , .ar اروماتي ,(s)حاده, (w)ضعيفه, (.br)عريضه ,(m) متوسطة الشده, (vs) قويه جداً.



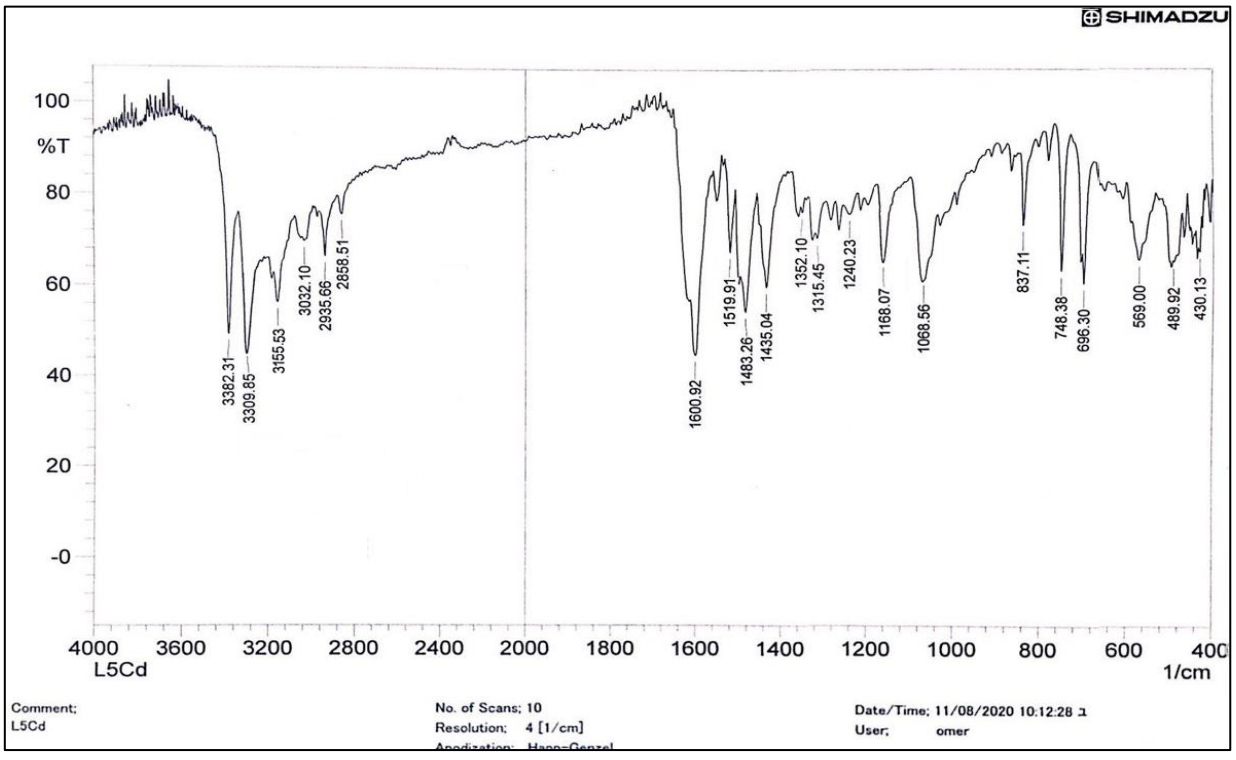
الشكل (3-23):طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النيكل $[Ni(L_5)_2Cl_2])2H_2O$.



الشكل(3- 24): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد المنغنيز $[Mn\ (L_5)_2Cl_2]2H_2O$.



الشكل (3- 25):طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد النحاس $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$.



الشكل(3-26): طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد الكادميوم $[Cd\ (L_5)_2Cl_2]2H_2O$

(10-3):التوصيلية المولارية للمعقدات

Molar Conductivity of Complexes

تعتبر التوصيلية المولارية من التقنيات المهمة لتحديد الصفات الأيونية للمعقدات الفلزية في محاليها. عمليا لوحظ عند حساب التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات أن درجة التوصيل الكهربائي تتناسب طردياً مع الفصائل المشحونة الناتجة من اذابة المعقد في المحلول وتكون ذات قيمة واطئة مقاربة للصفر عندما لا يمتلك المعقد اية صفة ايونية في محلوله. وكثير ما تستخدم المذيبات العضوية مثل سيانيد المثيل والنيتروميثان وثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) وثنائي مثيل فورماميد (DMF) والايثانول وغيرها، وذلك لامتلاكها ثابت عزل عالٍ ولزوجة واطئة. أما بالنسبة للماء فيستثني عادةً بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري في الكيمياء التناسقية بسبب تحلل المعقدات الكليتية في الماء وفي بعض المرات أو لصعوبة ذوبانها غالبًا. يبين الجدول (3-11) قيم التوصيلية المولارية في محاليل مختلفة [98,97].

جدول (3-11) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز $1*10^{-3}$مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة.

Solvent	Non Electrolyte	Electrolyte Type			
		1:1	1:2	1:3	1:4
Water	0.0	120	240	360	480
Ethanol	0-20	35-45	70-90	120	160
Nitro Methane	0-20	75-95	150-180	220-260	290-330
Methyl Cyanide	0-30	120-160	220-300	340-420	500
DMF	0-30	65-90	130-170	200-240	300
DMSO	0-20	30-40	70-80	--------	--------

تم قياس التوصيلية المولارية للمعقدات المحضرة في محلول DMSO بتركيز (10^{-3}) مولاري، في درجة حرارة المختبر. أظهرت المعقدات $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$ و $[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ و$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ و $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ قيم في المدى (6-9

($S.cm^2.mole^{-1}$). عليه تعد هذه المعقدات غير اليكتروليتية (غير موصلة). أما المعقدات $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Ni(L_4)_2]Cl_2$ و $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$ فكانت التوصيلية المولارية لها في المدى ($S.cm^2.mole^{-1}$ 66-83) عليه تعتبر هذه المعقدات اليكتروليتية بنسبة 2:1 (الجدول (3-12)).

جدول(3-12): قيم التوصيلية المولارية ($\Lambda(S.cm^2.mole^{-1})$) للمعقدات المحضرة.

رقم المعقد	المعقد	التوصيلية المولارية $\Lambda(S.cm^2.mole^{-1})$	رقم المعقد	المعقد	التوصيلية المولارية $\Lambda(S.cm^2.mole^{-1})$
1	$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	76	5	$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	6
2	$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	78	6	$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	9
3	$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	83	7	$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	66
4	$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	7	8	$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	8

(11-3):التحليل الكمي الدقيق للعناصر

Elemental Micro- Analyses (C.H.N.S)

تم اجراء قياسات التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.S) لليكاندات ومعقداتها الفلزية المحضرة إضافة الى تحديد نسبة الايون الفلزي باستخدام تقنية الامتصاص الذري. تم مقارنة القيم العملية مع تلك المحسوبة نظريا باستخدام الصيغ الكيميائية المقترحة لها. عند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بالقيم المحسوبة نظرياً لوحظ وجود تطابق كبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المضافة من الليكاند :فلز و الصيغ الكيميائية المقترحة لها, جدول(3-13) .

جدول:(3-13) نتائج التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.S) والخواص الفيزيائية لليكاندات ومعقداتها الفلزيه, و نسبة كل فلز من الأيونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة.

Comp	Empericalcal formula	Colour	Yiel % d	M.Wt g/mol	Calc. (found)%				
					C	H	N	S	M
L1	$C_{20}H_{23}NO_2$	رصاصي	61	309.41	77.64 (77.68)	7.49 (7.50)	4.53 (5.44)	----	----
L2	$C_{23}H_{24}N_4O_3$	اصفر فاتح	41	404.47	68.30 (68.31)	5.98 (5.99)	13.85 (13.82)	----	----
L3	$C_{19}H_{21}NO$	ابيض	64	279.38	81.68 (81.66)	7.58 (7.66)	5.01 (4.88)	----	----
L4	$C_{24}H_{27}N_7O_3$	احمر	98	461.53	62.46 (62.66)	5.90 (5.89)	21.24 (21.20)	----	----
L5	$C_{20}H_{24}N_4S$	ابيض مصفر	97	352.50	68.15 (68.19)	6.86 (6.88)	15.89 (15.91)	9.10 (9.44)	----
$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	$C_{48}H_{56}Cl_2CoN_{14}O_7$	برتقالي	42	1070.90	53.84 (53.88)	5.27 (5.30)	18.31 (18.32)	----	5.50 (5.55)
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	$C_{48}H_{54}Cl_2N_{14}NiO_6$	بني	35	1052.65	54.77 (55.66)	5.17 (5.20)	18.63 (18.97)	----	5.58 (5.56)
$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	$C_{48}H_{58}Cl_2CuN_{14}O_8$	بني محمر	37	1093.53	52.72 (52.66)	5.35 (4.66)	17.93 (17.93)	----	5.81 (5.86)
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	$C_{48}H_{54}CdCl_2N_{14}O_6$	برتقالي شاحب	32	1106.36	52.11 (52.22)	4.92 (4.99)	17.72 (17.88)	----	10.16 (10.45)

$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	$C_{40}H_{48}Cl_2N_8NiS_2$	اخضر	54	834.59	57.57 (57.59)	5.80 (5.88)	13.43 (13.44)	7.68 (7.69)	7.03 (7.05)
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	$C_{40}H_{48}Cl_2N_8MnS_2$	ابيض	48	830.84	57.83 (57.80)	5.82 (5.66)	13.49 (12.60)	7.72 (7.67)	6.61 (6.63)
$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	$C_{40}H_{48}CuN_8S_2$	بني	64	768.54	62.51 (61.23)	6.30 (6.33)	14.58 (14.55)	8.34 (8.58)	8.27 (8.32)
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	$C_{40}H_{48}Cl_2N_8CdS_2$	ابيض	47	888.31	54.08 (54.40)	5.45 (6.55)	12.61 (12.53)	7.22 (8.33)	5.65 (6.55)

Calc. المحسوبة نظريا ,Found العملي

(12-3): قياسات الحساسية المغناطيسية

Magnetic Susceptibility Measurements

تعتبر قياسات الحساسية من التقنيات المتعلقة بالإلكترونات المنفردة حيث تعد من الطرق المهمة والبسيطة والتي تعطي معلومات عن طبيعة الليكندات المحيطة بالذرة المركزية (ضاغط ام غير ضاغط) وكذلك نوع التناسق للمعقد المحضر. تعد النتائج المستحصلة من قيم الحساسية المغناطيسية مهمة ومكملة مع بقية نتائج الوسائل التشخيصية الأخرى من أجل الوصول إلى اقتراح الأشكال الهندسية للمعقدات [99].أذا احتوت الذرة المركزية على إلكترون منفرد أو أكثر فالمعقد سيعطي خواصاً بارا مغناطيسية أما عند عدم احتواء الذرة المركزية على إلكترونات منفردة سيسفر ذلك بدوره إلى ظهور الخواص الدايا مغناطيسية[100]، تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة في درجة حرارة $25C^0$ حيث يمكن حساب العزم المغناطيسي الفعال(μ_{eff}) من العلاقة الاتية:

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

إذ تمثل كل من:

T= درجة الحرارة المطلقة =298K

X_A= الحساسية الذرية المصححه من وجود الدايامغناطيسيه

(μ_{eff})= العزم المغناطيسي الفعال

$$X_A=X_M-X_D$$

$X_M = X_g \times M.wt$

X_M=الحساسية المولارية.

X_g =(الحساسية الغرامية)الوزنية.

X_D=معامل التصحيح الدايامغناطيسي.

M.wt =الوزن الجزيئي الغرامي $g.mol^{-1}$.

كما يحسب معامل التصحيح من العلاقة الاتية :

D ($g.atom^{-1}$)=عدد الايونات او الذرات للعنصر × قيمة ثابت باسكال التابعة له [101].

كما جرى تصحيح للدايامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والايونات اللاعضوية وايونات الفلزات باستعمال ثوابت باسكال [102].

$X_D = [X_D (core) + X_D (ligand) + X_D (counter\ ion)]$ [103] .

معاملات تصحيح للدايامغناطيسية هي قيم متفق عليها، تسمى ثوابت باسكال، الجدول (14-3) [104].

جدول (3-14): ثوابت باسكال قيم الكاتيونات .

Cation	$X_{DI}(1\times10^{-6}$ emu $mol^{-1})$
Co^{+2}	-12
Ni^{+2}	-12
Cu^{+2}	-11
Mn^{+2}	-14

(3-11-1): الحساسية المغناطيسية للمعقدات

Magnetic Moments of Complexes

(3-11-1-1): الحساسية المغناطيسية لمعقد الكوبلت $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$

تم حساب μ_{eff} العزم المغناطيسي الفعال للمعقد $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]\ Cl_2$ كما يلي

تم اجراء التفاعل بنسبة 2:1 (L:M) مول من اليكند والمعقد. لذلك تصبح معادلة X_D

$X_D = [X_D(Core)+ 2(X_D(ligand))+ 2H_2O]$ Emu $mole^{-1}$

$X_D = [-12*10^{-6}+2(-0.00019596)+2(-13*10^{-6})]$ Emu $mole^{-1}$

$X_D = -0.00042992$ Emu $mole^{-1}$

$X_g = 0.011*10^{-4}$

$X_M = M * Xg$

$X_M = 1070.90 \times 0.011*10^{-4}$

$X_M = 0.00117799$

$X_A = X_M - (-X_D)$

$X_A = X_M + X_D$

$X_A = 0.00117799 + 0.0001626$

$X_A = 0.00134059$

$X_A*T=0.00321426 * 298K$

$X_A*T = 0.95784948$ $K.mol^{-1}$

$\mu eff = 2.828 \sqrt{X_AT}$ B..M

$\mu eff = 2.828\sqrt{0.95784948}$

$\mu eff = 1.7$B.M

الحساسية المغناطيسية للمعقد الكوبلت (II)اعطت صفات بارامغناطيسية ($t_2g^6\ eg^1$) البرم واطئ الشكل المقترح ثماني السطوح المشوه (Oh) والتهجين (d^2sp^3) من المعقدات الاروبيتال الداخلي. تم تلخيص الحساسية المغناطيسية للمعقدات في الجدول (3-15).

الجدول (3-15): نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات .

Complexes	$X_D(-1\times10^{-4})$	$X_g\times10^{-4}$	$X_m\times10^{-3}$	$X_A\times10^{-3}$	X_AT	μ_B	الشكل الهندسي
$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	1.626	0.011	1.17799	1.34059	0.3994 9582	1.7	Octahedral
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	Diamagnetic						Square planer
$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	1.616	0.013	1.4215	1.5831	0.4717 638	1.9	Octahedral
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	Diamagnetic						Octahedral
$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	-5.266	0.041	3.421	3.92476	1.1763 848	3.0	Octahedral
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	-4.558	0.020	1.6616	2.1174	0.6309 852	2.2	Octahedral
$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	-5.256	0.010	7.6854	1.29414	0.3856 5372	1.7	(Octahedral distorted)
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	Diamagnetic						Octahedral

(143): أطياف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقدات

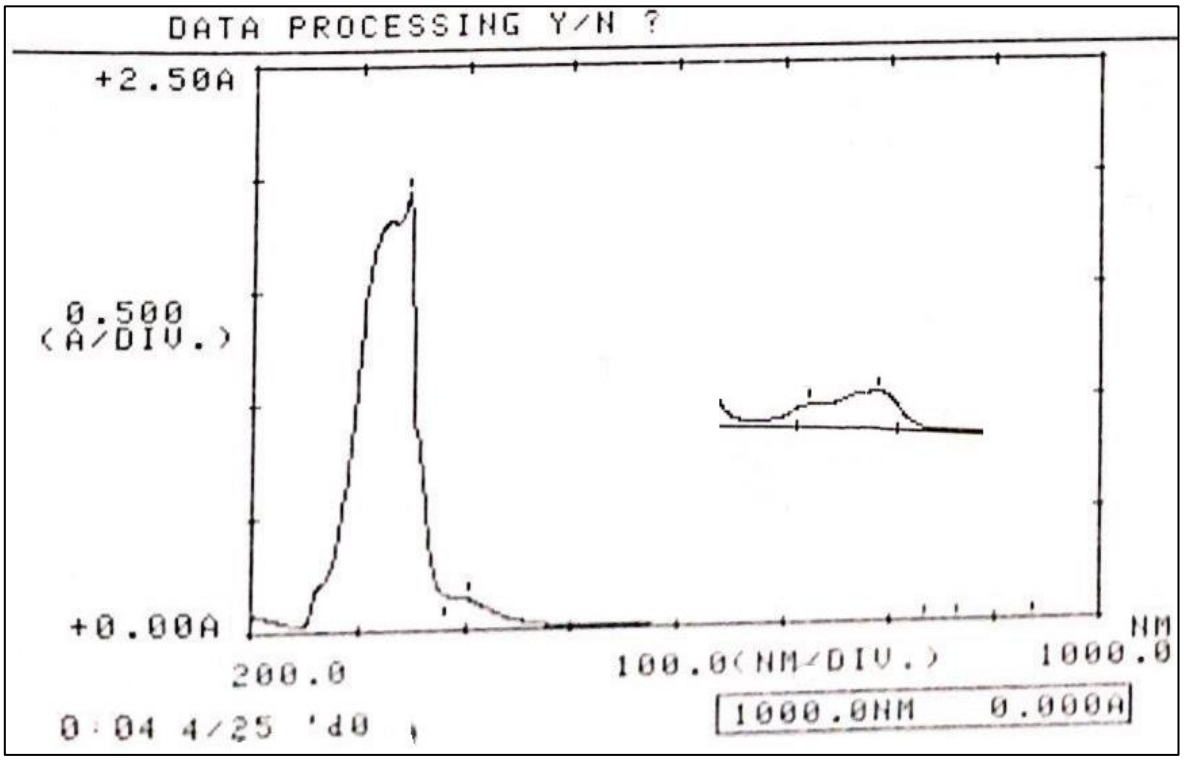
U.v.-Vis Spectra of Complexes

(3-14-1): أطياف U.v-Vis للمعقدات L4

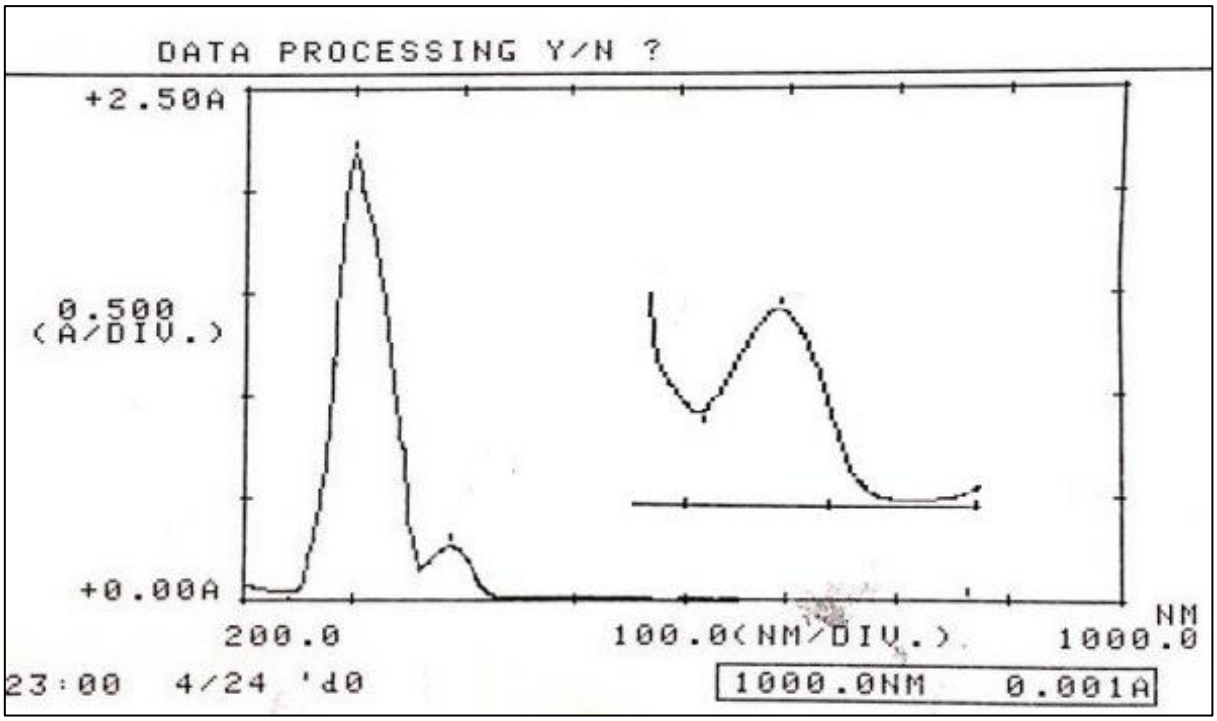
أظهرت الأطياف الإلكترونية لمعقدات L4 Co(II) و Ni(II) و Cu(II)وCd(II) موضحة في الجدول (3-16) على التوالي. حيث تم تسجيل حزم امتصاص ضمن المدى 326-299nm والتي تعزى الى الانتقالات الإلكترونية $\pi^* \leftarrow \pi$و $\pi^* \leftarrow n$، بينما كانت حزم مسجلة ضمن المدى 399-361nm فتعزى الى انتقالات طيف نقل الشحنة (C.T) [106,105]. أظهر طيف لمعقد Co(II) حزم مسجلة ضمن المدى 462nm والاخرى عند 680nm و أيضاً عند 821nm فتعزى الى الانتقالات الإلكترونية المسموحة $^2T_1g_{(P)} \leftarrow {}^2T_1g_{(F)}$ والاخرى $^2A_2g_{(F)} \leftarrow {}^2T_1g_{(F)}$ أيضاً عند $^2T_2g_{(F)} \leftarrow {}^2T_1g_{(F)}$ على التوالي والشكل الهندسي لهذا المعقد ثماني السطوح المشوه [107]. وسجل طيف الإلكتروني لمعقد $Ni^{(II)}$ حزمة الامتصاص ضمن المدى 760nm التي تعزى الى $^1A_1g \leftarrow {}^1A_2g$والشكل الهندسي هذا المعقد مربع مستوي [108]. أن طيف المعقد $Cu^{(II)}$ سجل ثلاث حزم امتصاص ضمن المدى 460nm والاخرى عند 566nm و 633nm والتي تعزى الى الانتقالات الإلكترونية $^2B_2g \leftarrow {}^2B_1g$ والاخرى $^2B_2g \leftarrow {}^2B_1g$ و $^2B_2g \leftarrow {}^2A_1g$ على التوالي. هذه الانتقالات مميزة لمعقد النحاس ذات الشكل ثماني السطوح [108]. اعطى طيف الامتصاص لمعقد $Cd^{(II)}$ حزمة واحدة عائدة الانتقال الإلكتروني (M→L, C.T) وذلك لان اوربيتال d^{10} ممتلئ[88,87]. تم تلخيص قمم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية للمعقدات في الجدول (3-19). الشكل (3-27) الى (3-30).

الجدول(3-16): الانتقالات الالكترونية والأشكل الهندسي للمعقدات L4

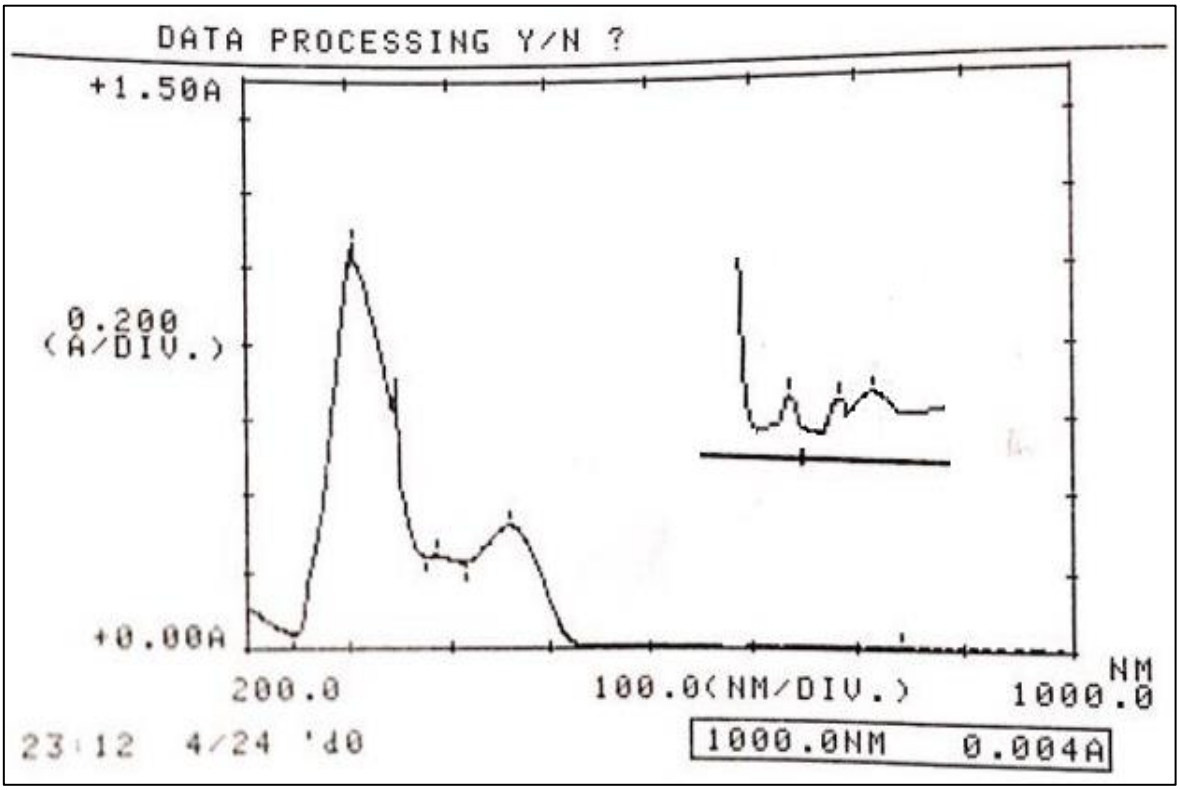
Complex	ʎnm	Ɛmax (dm^3 $mo^{-1}cm^{-1}$)	Assignment	Suggested geometry
$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	301 361 462 680 821	2186 414 828 149 10	L.F C.T $^2T_1g_{(F)} \rightarrow {}^2T_1g_{(P)}$ $^2T_1g_{(F)} \rightarrow {}^2A_2g_{(F)}$ $^2T_1g_{(F)} \rightarrow {}^2T_2g_{(F)}$	Distorted octahedral
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	326 399 760	1453 163 30	L.F C.T $^1A_1g \rightarrow {}^1A_2g$	Square planer
$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	305 386 460 566 633	1071 246 325 115 90	L.F C.T $^2B_2g \rightarrow {}^2Eg$ $^2B_2g \rightarrow {}^2B_1g$ $^2B_2g \rightarrow {}^2A_1g$	Distorted octahedral
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	299 345	1233 1948	L.F C.T	Distorted



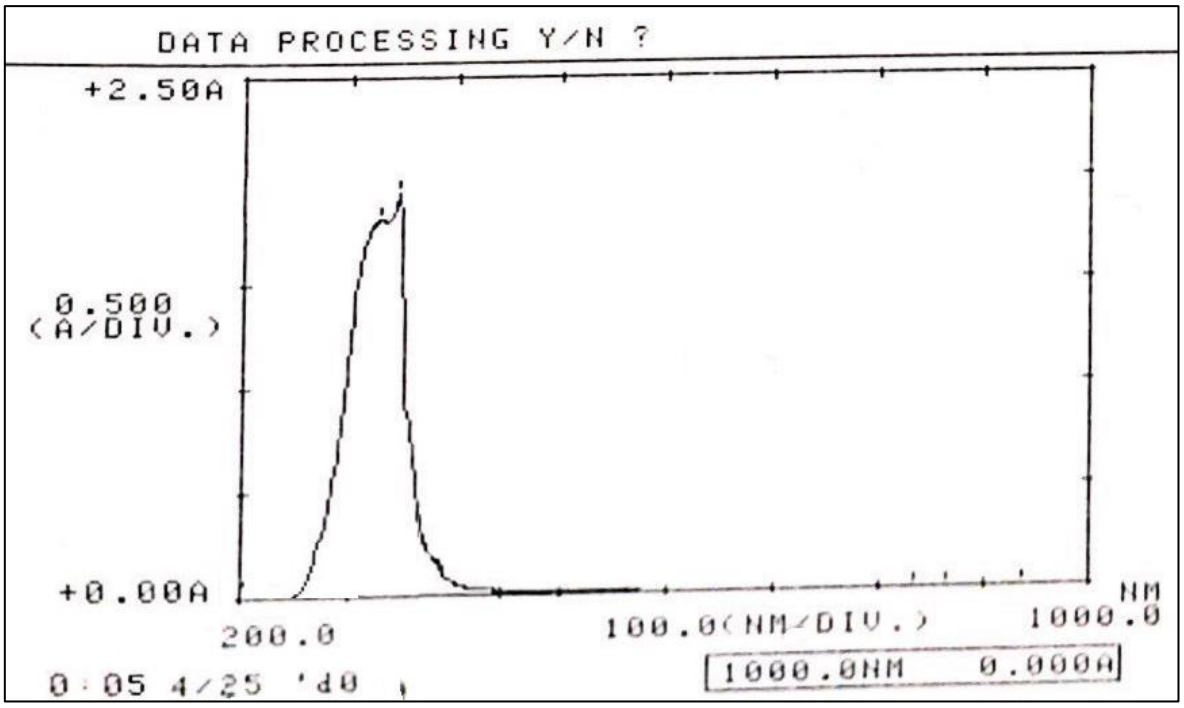
الشكل (3-27): طيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية للمعقد $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$.



الشكل (3-28): طيف الاشعة المرئية –فوق البنفسجية للمعقد $[Ni(L_4)_2]Cl_2$.



الشكل (3-29): طيف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية للمعقد $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$.



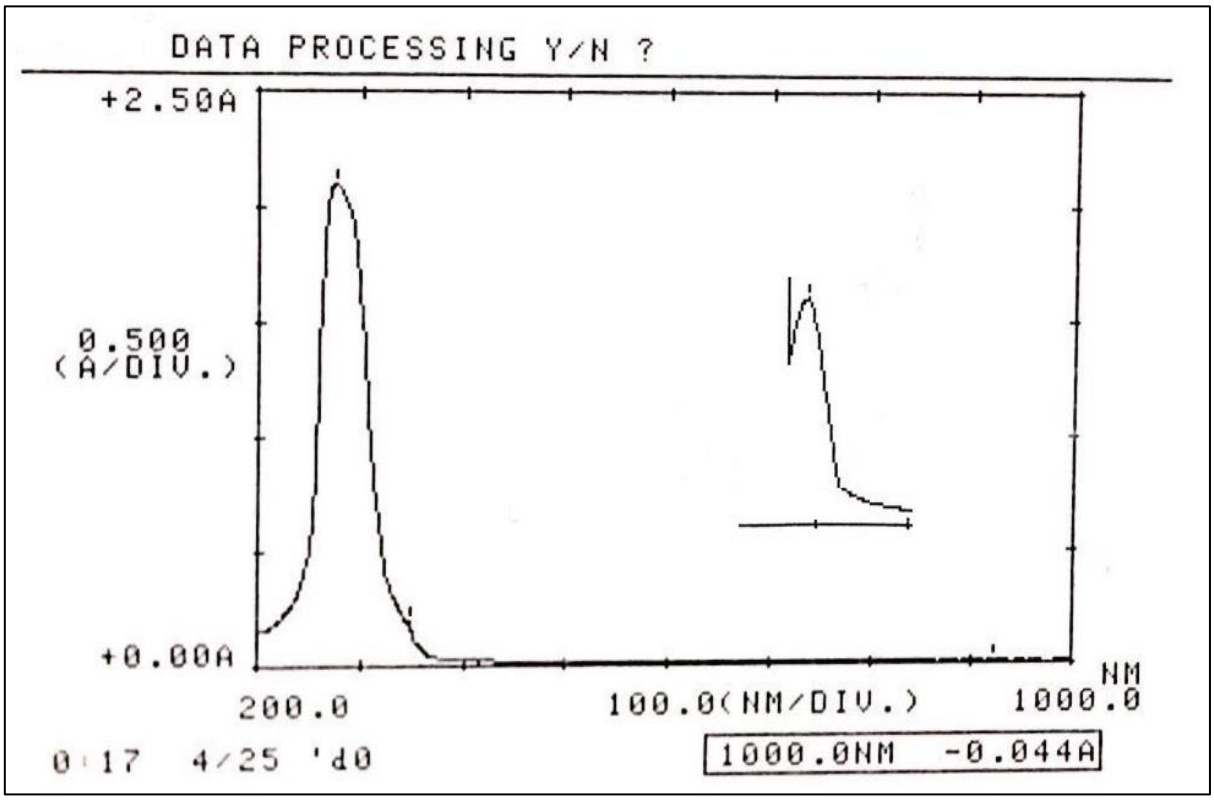
الشكل (3-30): طيف الاشعة المرئية- البنفسجية للمعقد $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$.

(3-14-2): أطياف ال U.v-Vis لمعقدات L5

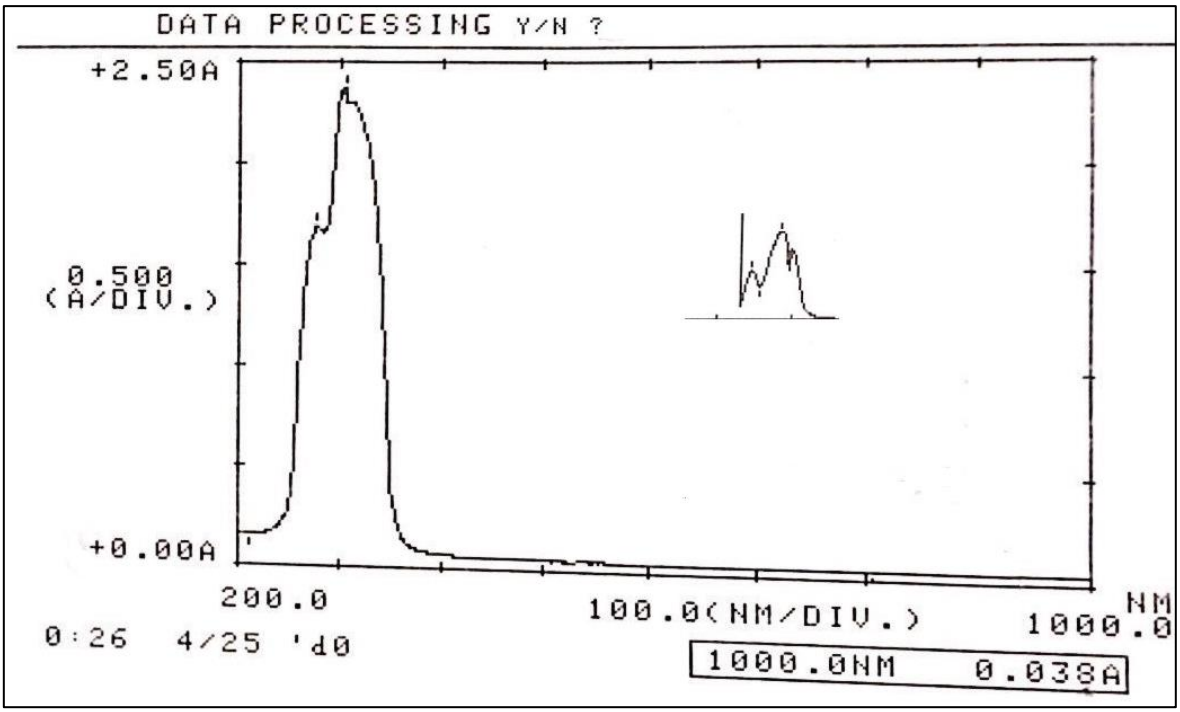
أظهرت الأطياف الإلكترونية لمعقدات L5 Cd(II), Cu(II),Mn(II),Ni(II) كما موضحة في الجدول (3-17) على التوالي. حيث تم تسجيل حزم امتصاص ضمن المدى 305-275nm والتي تعزى الى الانتقالات الإلكترونية $\pi\rightarrow\pi^*$ و $n\rightarrow\pi^*$ ، بينما كانت حزم مسجلة ضمن المدى 384-322nm فتعزى الى انتقالات طيف نقل الشحنة (C.T) [106,105]. أظهر طيف معقد Ni(II) حزمة الامتصاص ضمن المدى 760nm تعزى الى الانتقال الإلكتروني $^3A_2g^{(F)}\rightarrow{}^3T_2g_{(F)}$ والشكل الهندسي هذا المعقد هو ثماني السطوح [107]. في حين أن طيف المعقد Mn(II) سجل حزم امتصاص ضمن المدى 655nm والذي يعزى الى الانتقال الإلكتروني $^2T_2g\rightarrow{}^2A_2g$ والشكل الهندسي هذا المعقد ثماني السطوح [108]. الحزم المسجلة لمعقد Cu(II) ضمن المدى 769nm والاخرى عند 875nm و 890nm والتي ترجع الى انتقالات الإلكترونية $^2B_2g\rightarrow{}^2Eg$ والاخرى $^2B_2g\rightarrow{}^2B_1g$ عند $^2B_2g\rightarrow{}^2A_1g$ على التوالي ، ان الشكل الهندسية المقترح يكون ثمانية السطوح المشوه [109]. تم تسجيل حزم الامتصاص لمعقد Cd(II) والتي تعزى الى الانتقالات الإلكترونية (M→L, C.T) وذلك لان اوربيتال d^{10} ممتلئ [89]. الشكل من(3-31) الى (3-34).

الجدول(3-17): الانتقالات الالكترونية والأشكل الهندسي للمعقدات

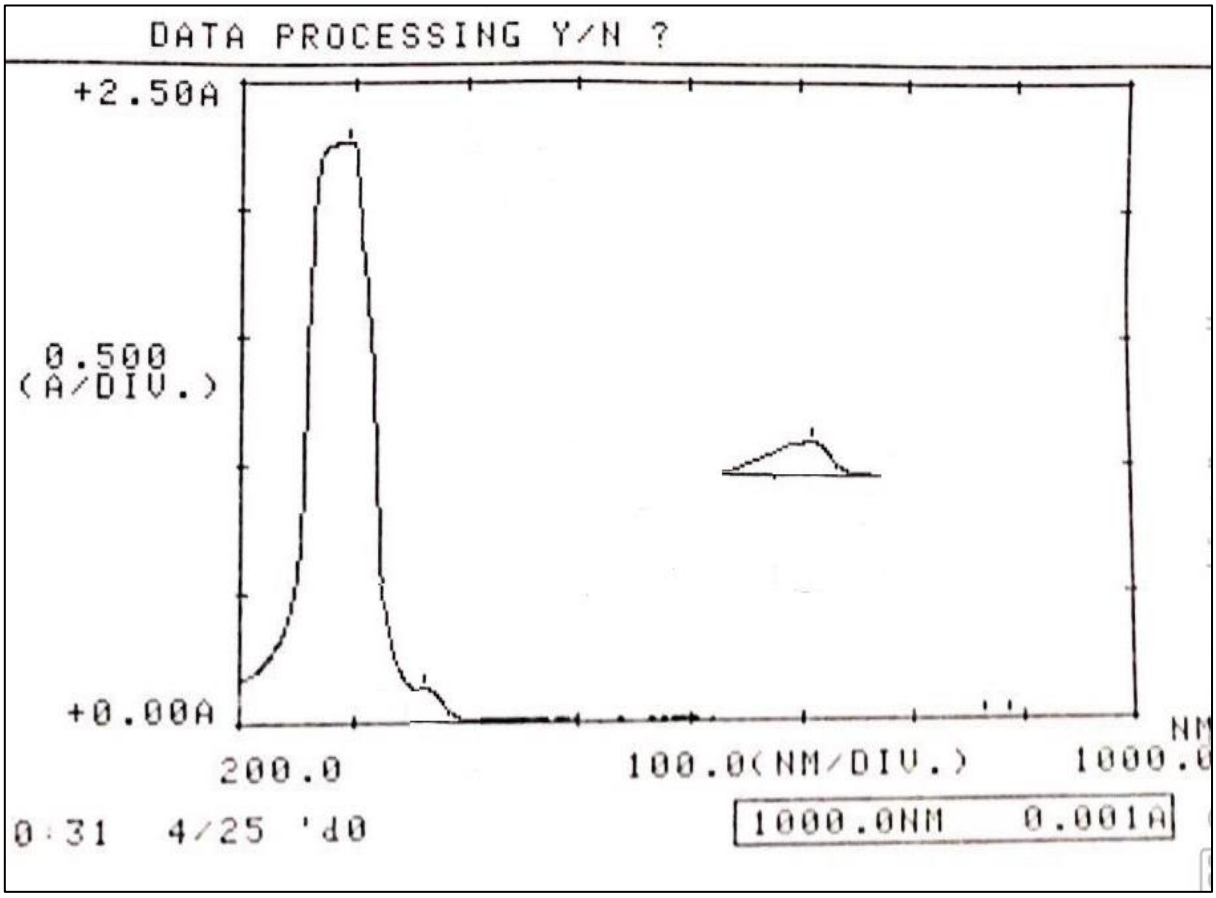
Complex	ʎnm	ℇmax ($dm^3\ mo^{-1}cm^{-1}$)	Assignment	Suggested Geometry
$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	275 376 760	2099 233 44	L.F C.T $^3A_2g_{(F)}\rightarrow{}^3T_2g_{(F)}$	Distorted octahedral
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	290 322 655	1872 367 80	C.F C.T $^2T_2g\rightarrow{}^2A_2g$	Distorted octahedral
$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	305 380 769 875 890	1914 2370 230 108 88	L.F C.T $^2B_2g\rightarrow{}^2Eg$ $^2B_2g\rightarrow{}^2B_1g$ $^2B_2g\rightarrow{}^2A_1g$	Distorted octahedral
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	289 384	2136 355	L.F C.T	Distorted



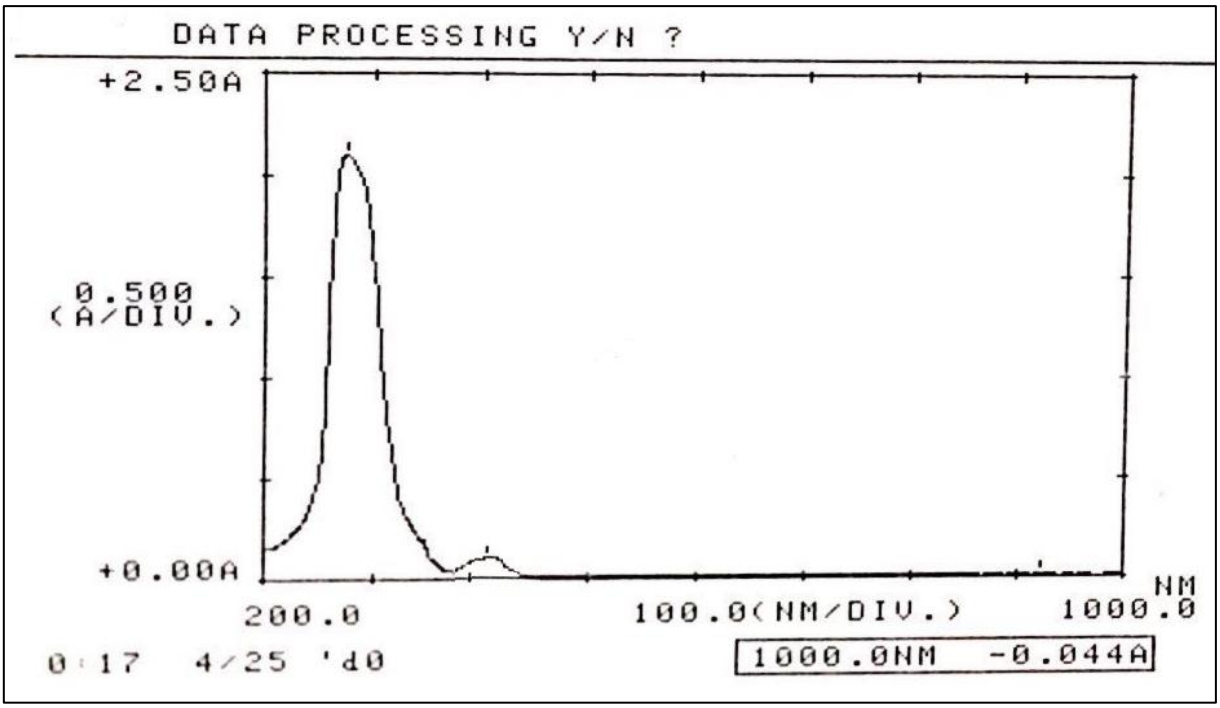
الشكل (3-31): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية $[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$.



الشكل (3-32): طيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية للمعقد $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$



الشكل (3-33): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد $[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$



الشكل (3-34): طيف الاشعة المرئية- فوق البنفسجية للمعقد $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$.

الفصل الرابع

الفعالية البيولوجية

Biological Activity

4- الفعالية البيولوجية Biological Activity

(4-1): النشاط الميكروبيولوجي Microbiological Activity

تم فحص الليكاندات والمعقدات الفلزية لمعرفة نشاطها الميكروبيولوجي ضد نوع من عزلة البكتيريا الموجبة لصبغة كرام (G^+) وهي (*Staphylococus aureus*) ونوع من عزلة البكتيريا السالبة لصبغة كرام (G^-) وهي (*Escherichia coli*). كما تم دراسة فعاية المركبات المحضرة تجاه نوعين من الفطريات (*Candida albicans, Candida parapsilosis*).

(4-1-4): النشاط المضاد للبكتريا Anti-Bacterial Activity

(4-1-1-4): النشاط المضاد للبكتريا ل L4 وL5 ومعقداتهما

Anti-Bacterial Activity of L4 and L5 and their Complexes

تم فحص الليكاندات L4 وL5 ومعقداتهما مع ال Cd(II),Cu(II),Mn(II),Ni(II),Co(II) ضد العزلات من البكتيريا G^- سالبة (*Escherichia coli*) و G^+ موجبة (*Staphylococus aureus*)، باستخدام طريقة انتشار الآجار [109]. تمت مقارنة البكتريا بمحلول (*Macfarland*). تم اختيار هذه الأنواع من البكتريا لأهميتها الكبيرة في المجال الطبي لانها تسبب العديد من الأمراض بالإضافة إلى قدرتها على مقاومة المضادات الحيوية والمواد الكيميائية العلاجية وانتشارها في صالات العمليات في المستشفيات. يمكن مناقشة النشاط العالي للمعقدات مقارنة باليكاندات على أساس نظرية التناسق (*Chelation Theory*) ونموذج ال (*Overtone*)[110]. وفقاً لفرضية نظرية التناسق، يمتلك المركب القدرة على التحرك عبر غشاء الخلية للكائن الحي. يكون هذا مرتبطاً بانخفاض قطبية أيون الفلز، من خلال المشاركة الجزيئية لشحنة الفلز الموجبة مع مجموعات الذرات المانحة لليكاندات. حيث تسهل هذه الخاصية المحبة للدهون المركب بعبور الطبقة الدهنية لنسيج الخلية. يعتمد النشاط المضاد للبكتيريا للمركبات المختلفة ضد الكائنات الحية المختلفة على [112,111]:

1- عدم نفاذية الخلايا الميكروبية.
2- اختلاف في الريبوسوم (*Ribosome*) للخلايا الميكروبية.

أظهرت النتائج المبينة في الجدول (4-1) أن المركبات التي تمت دراستها باستخدام تركيزين مختلفين (50mg/ml) و(100mg/ml) تمتلك قدرة على تثبيط البكتريا المستعملة كما موضح في الأشكال (4-1) و(4-4)، وقد قورنت نتائج الفعالية التثبيطية للمركبات المختبرة مقابل DMSO.من النتائج التي تم حصول عليها يمكن ادراج الاستنتاجات التالية:

- **البكتريا *Staphylococus aureus***

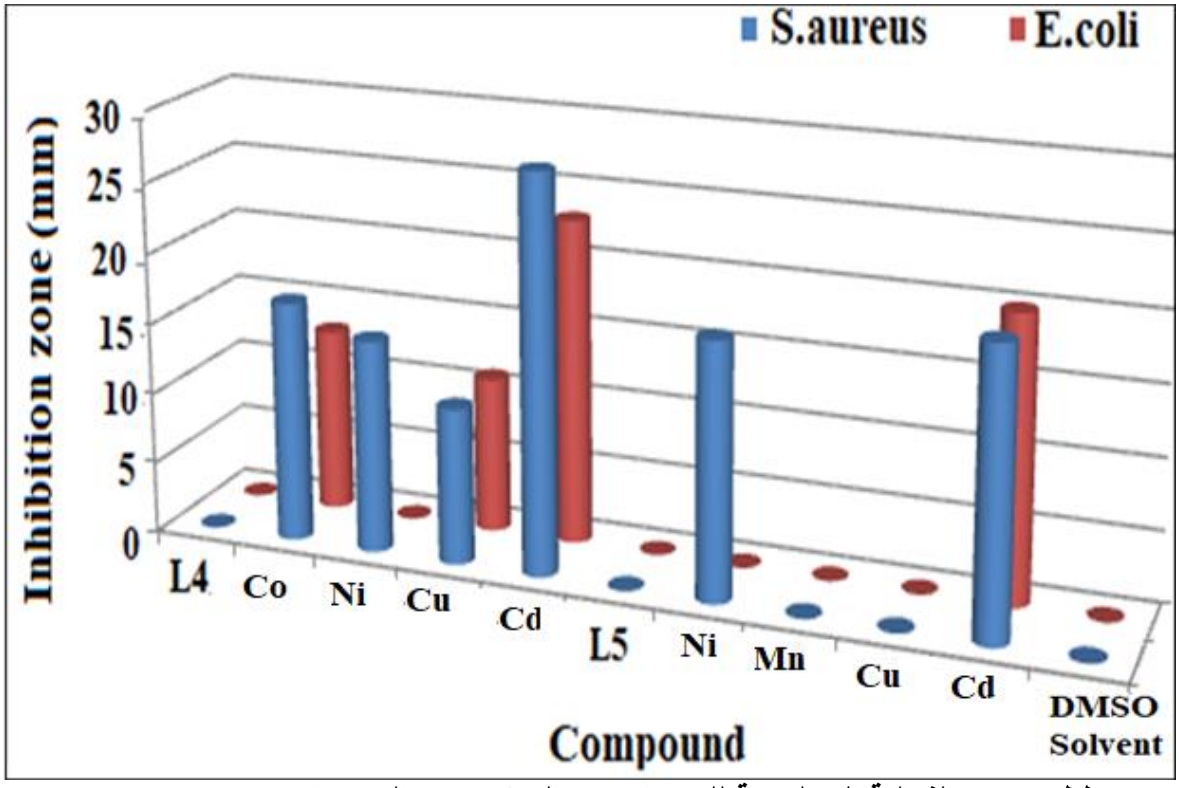
أظهرت المعقدات (1, 2, 3, 4, 5, 8) فعالية جيدة ضد هذا النوع من البكتريا بينما أظهرت المركبات (L4, L5, 6, 7) فعالية متوسطة ضد نفس النوع من البكتريا.

- **البكتريا *Escherichia coli***

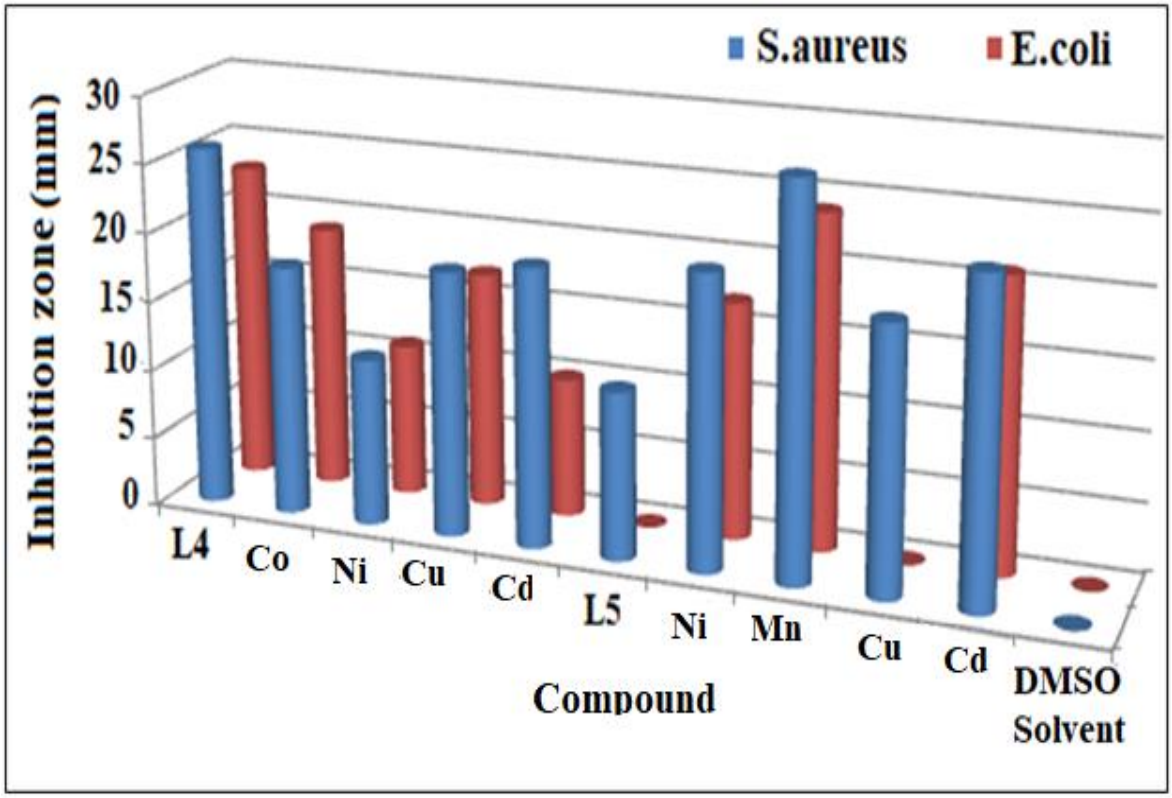
أظهرت المعقدات (1, 3, 4, 8) فعالية جيدة ضد هذا النوع من البكتريا , بينما أظهرت المركبات (L4, 2, 5, 6) فعالية متوسطة ضد نفس النوع من البكتريا في حين لم تظهر المركبات (L5, 7) أي فعالية ضد هذه البكتريا.

الجدول (4-1): قيم الفعالية البيولوجية لبعض المركبات المحضرة ضد العزلات من البكتريا المرضية .

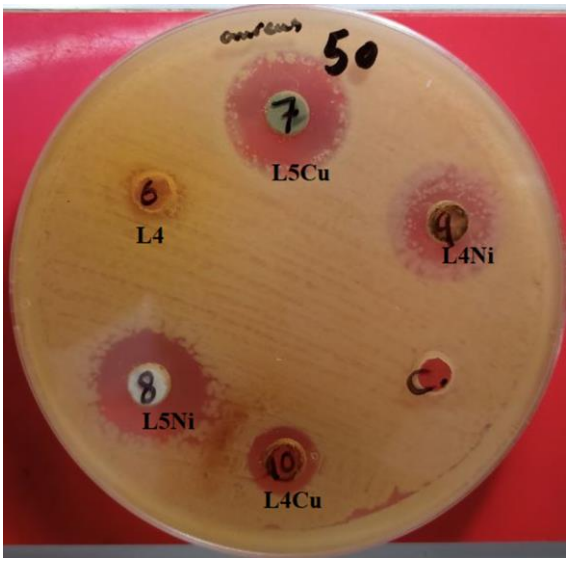
Compound	Concentration (mg/ml)	Zone of inhibition (mm)	
		Staphylococus aureus (G+)	*Escherichia Coli (G-)*
L4	50 100	---- 26	---- 23
$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	50 100	17 18	13 19
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	50 100	15 12	--- 11
$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	50 100	11 19	11 17
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	28 20	23 10
L5	50 100	--- 12	---- ---
$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	18 21	--- 17
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	----- 28	--- 24
$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	50 100	---- 19	---- ----
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	20 23	20 22
DMSO Solvent	50 100	--- ---	---- ----



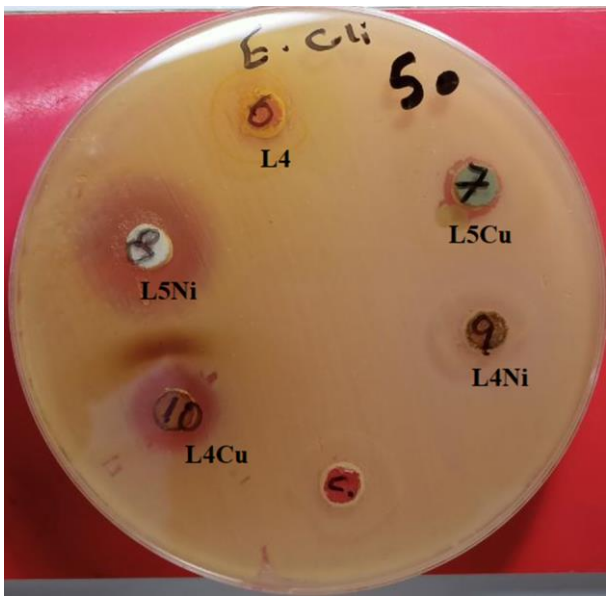
مخطط (4-1): الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات من البكتيريا بتركيز (50mg/ml).



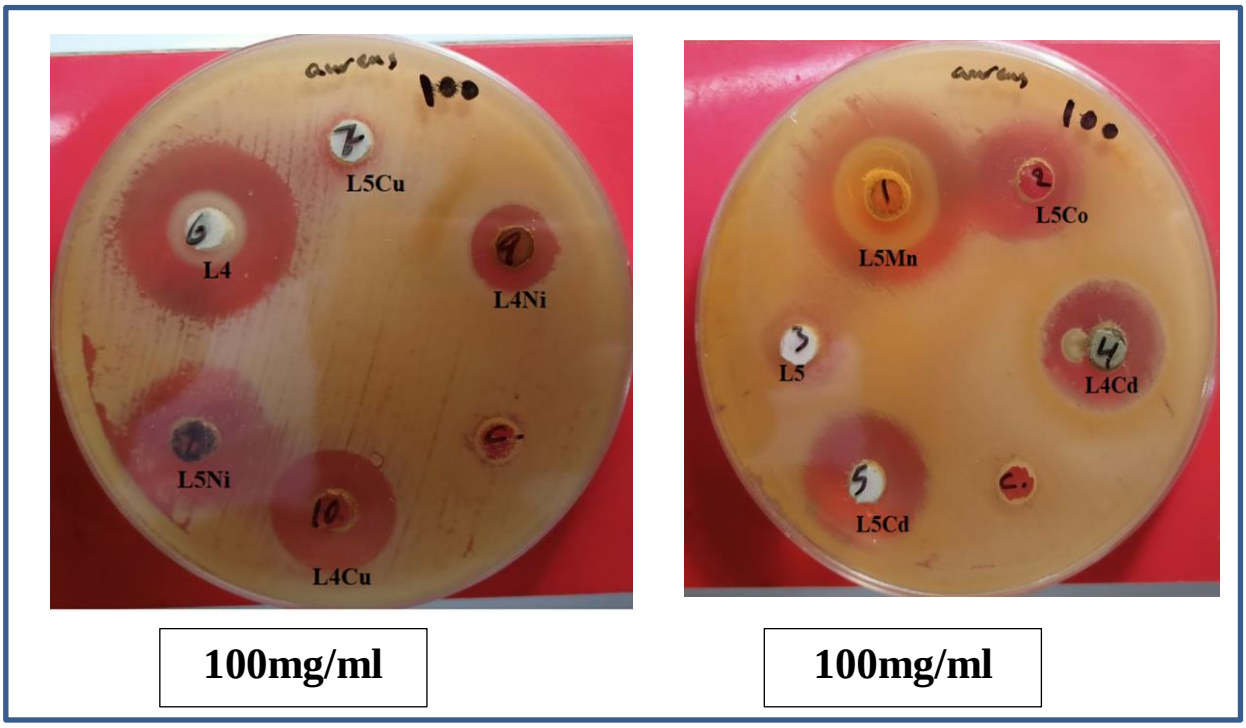
مخطط (4-2): الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات من البكتيريا بتركيز (100mg/ml).



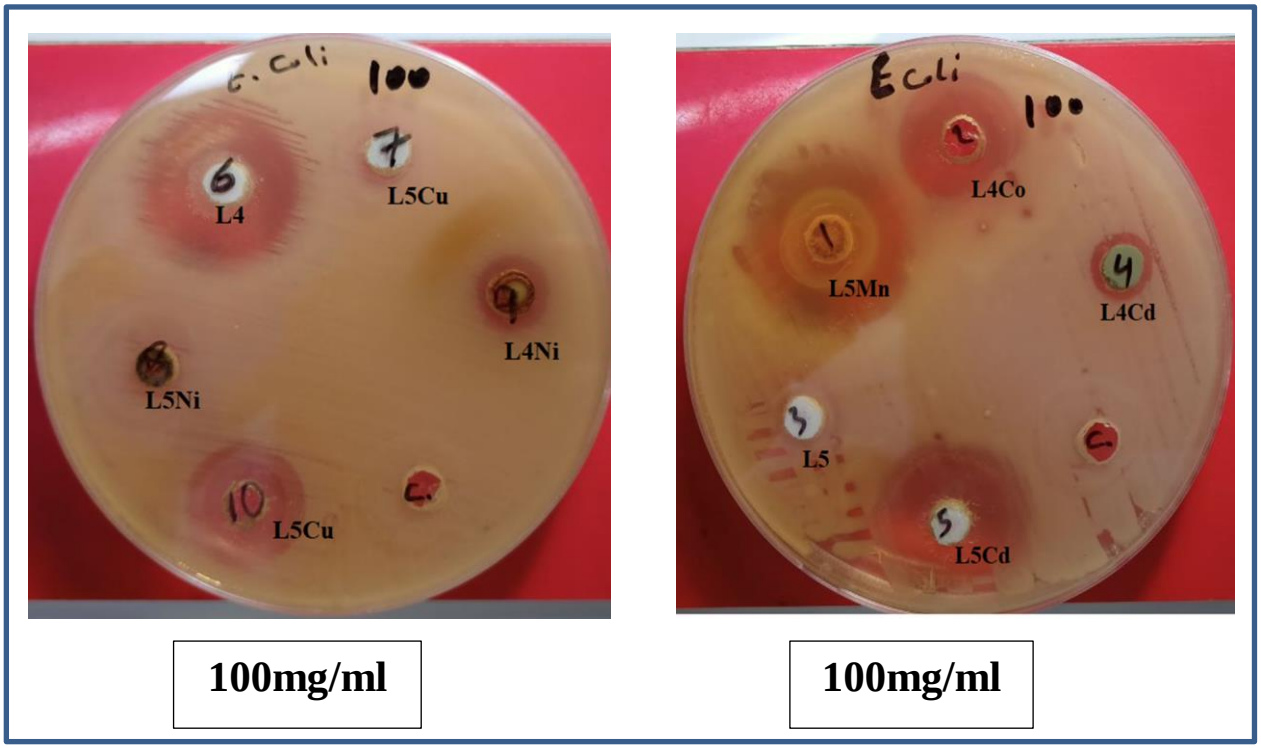
الشكل (4-1): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Staphylococus aureus*.



الشكل (4-2): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Escherichia coli*.



الشكل (4-3): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Staphylococus aureus*.



الشكل (4-4): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Escherichia coli*.

(2-1-4) : نشاط مضاد للفطريات Anti-Fungi Activity

(1-2-1-4) : نشاط مضاد للفطريات لل L4 و L5 والمعقدات

Anti-Fungi Activy of L4 and L5 complexes

تم دراسة النشاط المضاد للفطريات لليكاندات L4 و L5 والمعقدات الفلزية لهما ضد نوعين من الفطريات (*Candida albicans, Candida parapsilosis*). كشفت بعض المعقدات عن تنشبيط للفطريات. يمكن وصف زيادة النشاط المضاد للفطريات بمفهوم الاستخلاب [110]. والذي يتعلق بإلغاء تموضع إلكترونات عبر المقطع المخلبي بأ كملة. هذا يعني أن قطبية الليكاند وذرة الفلز المركزية تتناقص، مما يؤدي الى تغلغل المعقد من خلال الأنسجة الدهنية لغشاء الخلية [111-112].

أظهرت النتائج المبينة في الجدول (4-2) أن المركبات التي تمت دراستها باستخدام تركيزين مختلفين (50mg/ml) و(100mg/ml) تمتلك قدرة على تثبيط الفطريات المستعملة كما موضح في الأشكال (4-5)الى (4-8) ، وقد قورنت نتائج الفعالية التثبيطية للمركبات المختبرة مقابل DMSO. بناءً على النتائج التي تم الحصول عليها، يمكن الإشارة إلى الاستنتاج التالي:

- **الفطر *Candida albicans***

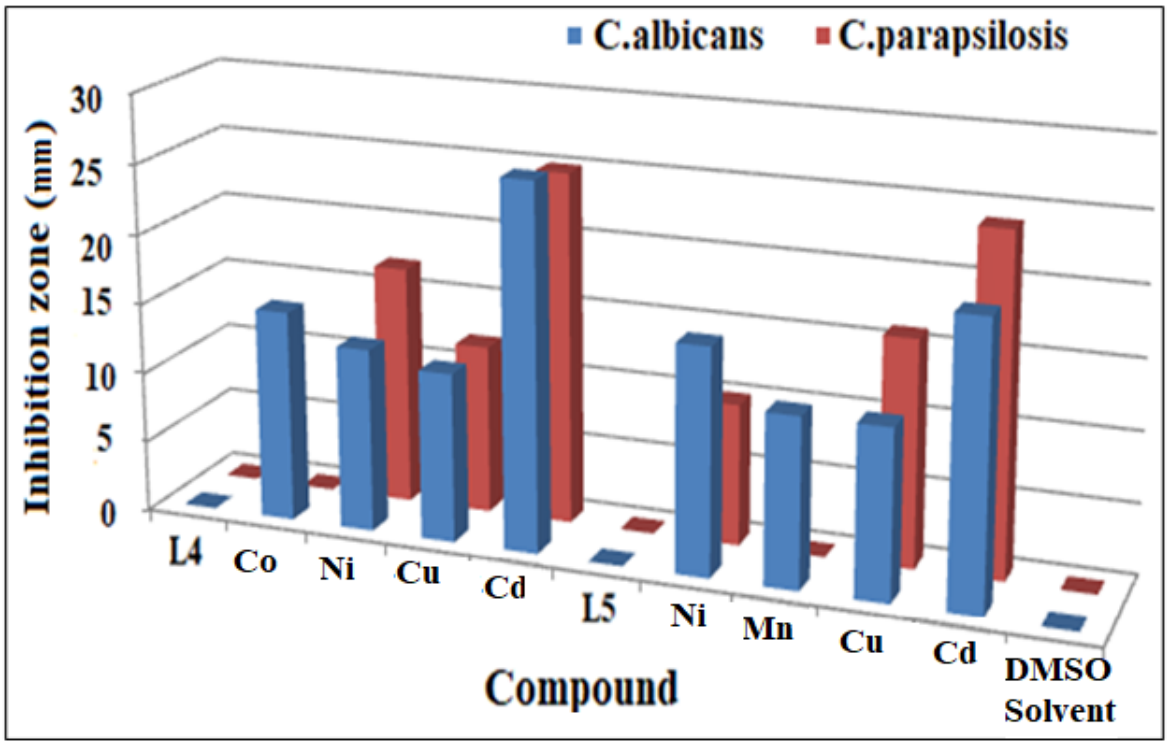
أظهرت جميع المعقدات فعالية جيدة ضد هذا النوع من الفطر بينما أظهرت الليكاندات L4 و L5 فعالية متوسطة ضد نفس النوع من الفطر.

- **الفطر *Candida parapsilosis***

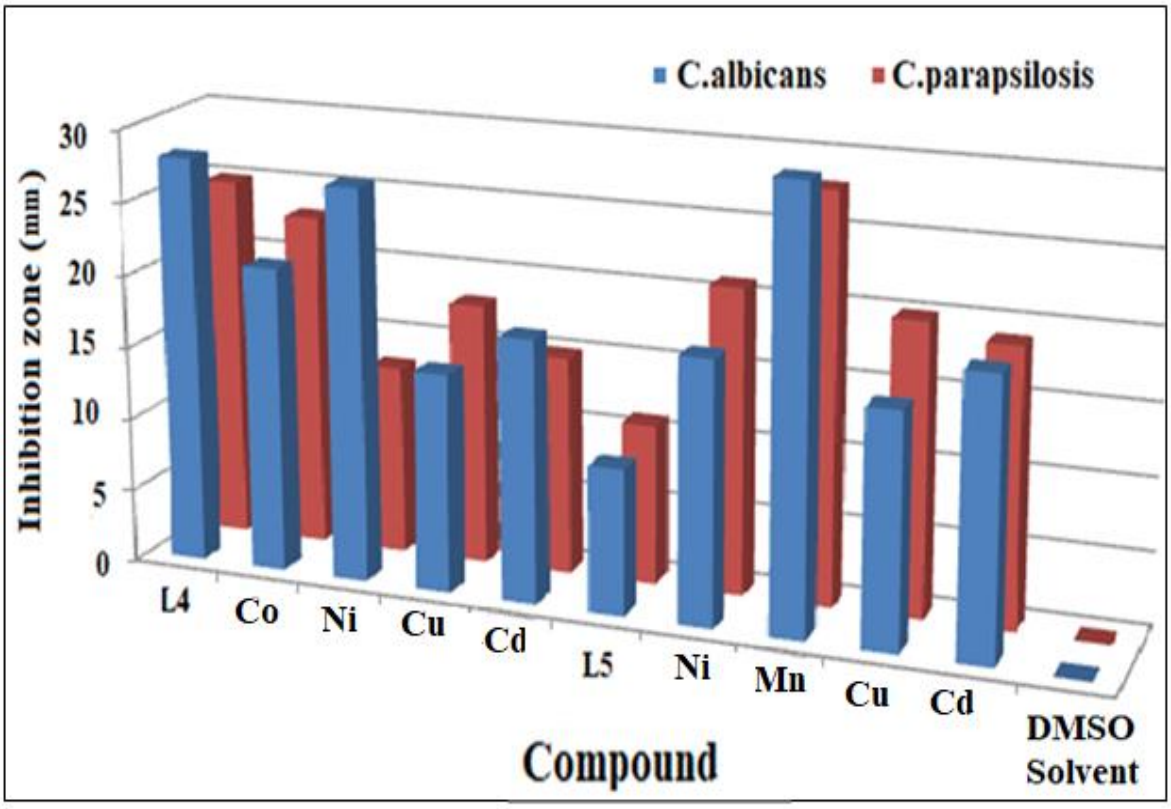
أظهرت المعقدات (2,3,4,5,7,8) فعالية جيدة ضد هذا النوع من الفطر بينما أظهرت المركبات (L4, L5,1, ,6) فعالية متوسطة ضد نفس النوع من الفطر.

الجدول(4-2): قيم الفعالية البيولوجية لبعض المركبات المحضرة ضد الفطريات

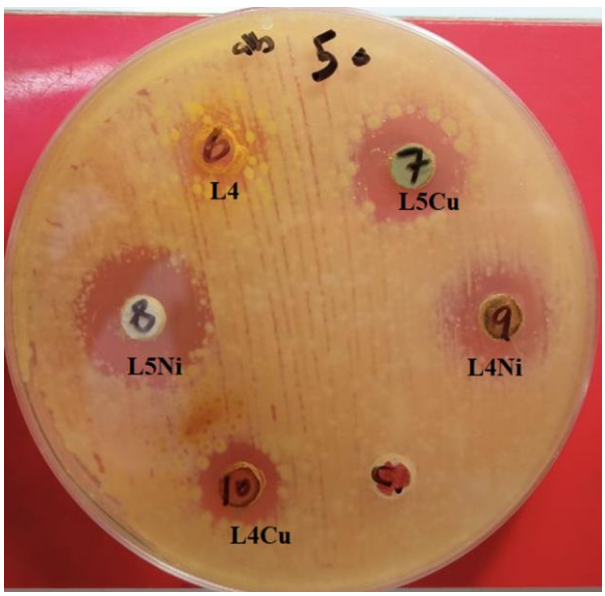
Compound	Concentration (mg/ml)	Zone of inhibition (mm)	
		Candida albicans	*Candida parapsilosis*
L4	50 100	--- 28	--- 25
$[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	50 100	15 21	---- 23
$[Ni(L_4)_2]Cl_2$	50 100	13 27	17 13
$[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$	50 100	12 15	12 18
$[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	26 18	25 15
L5	50 100	---- 10	--- 11
$[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	16 18	10 21
$[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	12 30	--- 28
$[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$	50 100	12 16	16 20
$[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$	50 100	20 19	24 19
DMSO Solvent	50 100	---- ----	---- ----



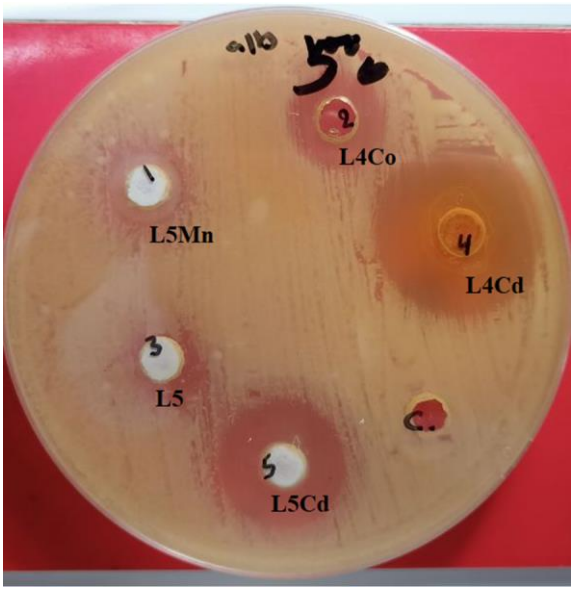
مخطط (4-3): الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات من الفطريات بتركيز (50mg/ml)



مخطط (4-4): الفعالية البيولوجية للمركبات ضد العزلات من الفطريات بتركيز (100mg/ml).

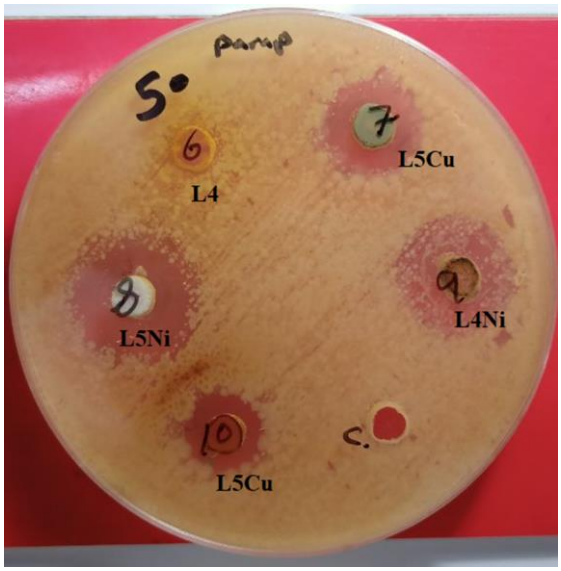


50mg/ml

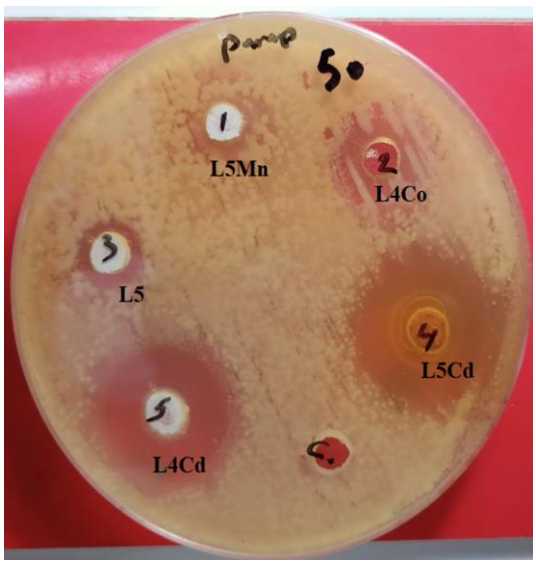


50mg/ml

الشكل (4-5): الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر *Candida albicans*.

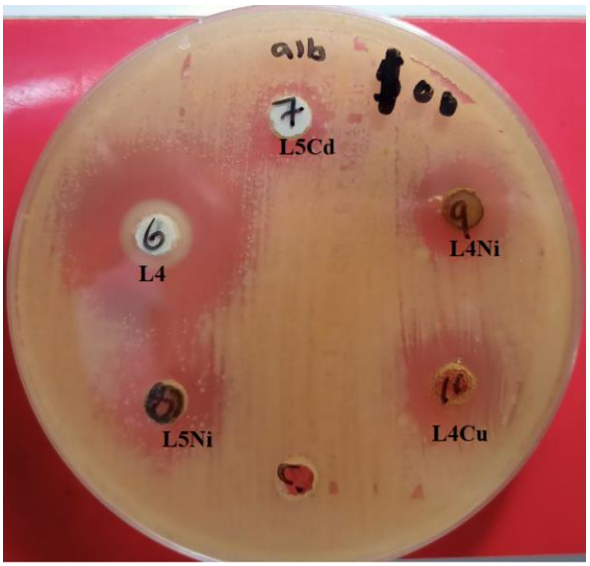


50mg/ml

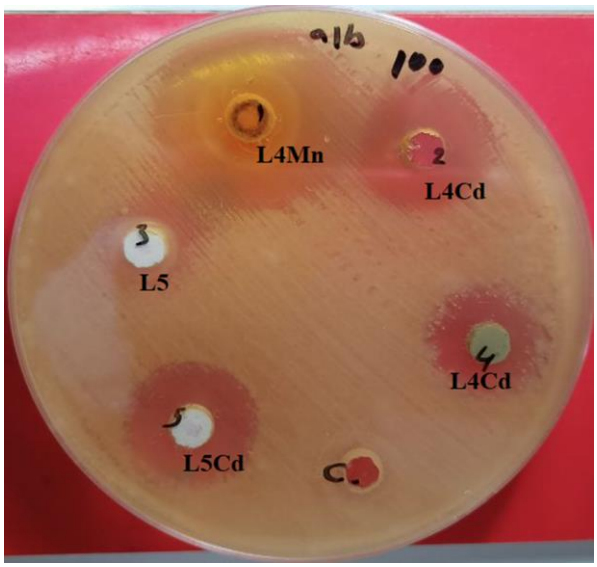


50mg/ml

الشكل (4-6): الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر *Candida parapsilosis* .

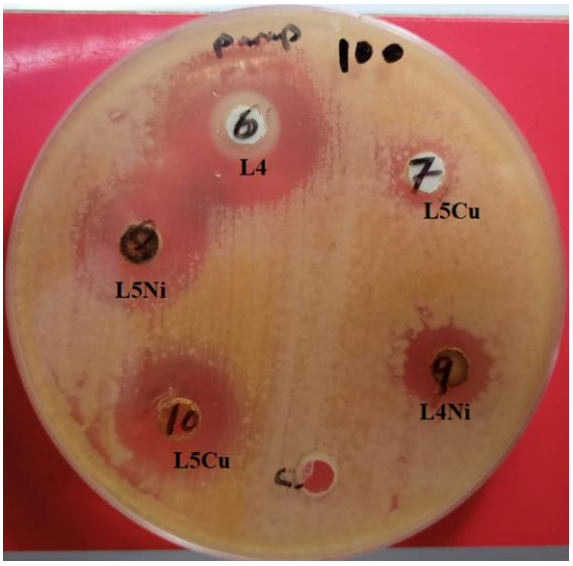


100mg/ml

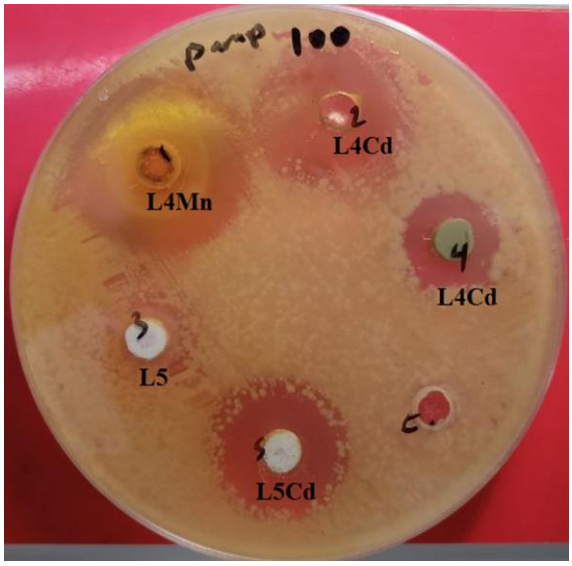


100mg/ml

الشكل (4-7): الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر *Candida albicans* .



100mg/ml



100mg/ml

الشكل (4-8): الفعالية المضادة للمركبات تجاه الفطر *Candida parapsilosis*.

(2-4): الاستنتاجات Conclusions

بناء" على النتائج التشخيصية المستخدمة (التحليلية والطيفية) تم استنتاج واقتراح الاشكال الفراغية للمعقدات وعلى النحو التالي :

(1-2-4): أطياف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات FT-IR Spectra of Complexes

1- أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند L4

أظهرت أطياف المعقدات حصول انزياح في ترددات قمم امتصاصات المط لكل من مجموعتي ال (C=O) وال (C=N) مقارنة مع طيف الليكاند الحر بالاضافة الى تسجيل قمم امتصاص جديدة تعود الر الاهتززات المط لاصرة (M-O) و(M-N). يعزى هذا الانزياح في قمم الامتصاص وظهور القمم جديدة الى تناسق الليكاند مع الايونات الفلزية من خلال ذرة الاوكسجين لمجموعة الكاربونيل وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين.

2- أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند L5

أظهرت أطياف المعقدات حصول انزياح في ترددات قمم اهتزازات المط لكل من مجموعتي ال (C=S) وال (C=N) مقارنة مع مقارنة مع ما تم تسجيله في الليكاند فضلاً عن ظهور قمم امتصاص جديدة في اطياف المعقدات تعود الى اهتزازات المط للاصرة (M-S) و(M-N). يشير هذا الانزياح وظهور القمم جديدة الى الارتباطات الايونات الفلزية مع الليكاند الحر من خلال كل من ذرة الكبريت لمجموعة ثايوسيمي كاربزايد وذرة النتروجين لمجموعة الازوميثين.

(2-2-4):أطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقدات

UV-Vis Spectra of Complexes

1: الأطياف الإلكترونية لمعقدات L4 والتي بينت حزم امتصاص وعلى النحو التالي:

I: تم تسجيل حزم امتصاص ضمن المدى 326-299 nm والتي تعزى الى الانتقالات الإلكترونية $\pi\rightarrow\pi^*$ و $n\rightarrow\pi^*$ ، اما الحزم المسجلة ضمن المدى 399-345nm فتعزى الى انتقالات طيف نقل الشحنة (C.T).

II: أكدت القمم الإضافية المسجلة في المنطقة المرئية، والتي تعود الى الانتقال الإلكترونية d-d، ان الاشكال الهندسية المقترحة تكون ثمانية السطوح المشوه لمعقدات Co(II),Cu(II),Cd(II) بأستثناء المعقد Ni(II) والذي تم اقتراح الشكل المربع المستوي (والذي ايده قياسات الحساسية المغناطيسية,

دايامغناطيسي). تتوافق قيم العزم المغناطيسي مع الاشكال الهندسية المقترحة، الجدول (3-9). أما المعقد Cd(II) (d^{10}) فقد اظهر قمماً مرتبطة ب*π→π و *n→π وطيف نقل الشحنة فقط.

2: الأطياف الإلكترونية لمعقدات L5 والتي بينت حزم امتصاص وعلى النحو التالي:

I: تم تسجيل حزم امتصاص ضمن المدى 305-275nm والتي تعزى الى الانتقالات الالكترونيه و *π→π و *n→π ، اما الحزم المسجلة ضمن المدى فتعزى 384-322nm فتعزى الى انتقالات طيف نقل الشحنة (C.T).

II: أكدت القمم الإضافية المسجلة في المنطقة المرئية، والتي تعود الى الانتقال الإلكترونية d-d، ان الاشكال الهندسية المقترحة تكون ثمانية السطوح المشوه لمعقدات Ni(II),Mn(II),Cu(II), Cd(II). تتوافق قيم العزم المغناطيسي مع الاشكال الهندسية المقترحة، الجدول (3-10). أما المعقد Cd(II) (d^{10}) فقد اظهر قمماً مرتبطة ب*π→π و*n→π وطيف نقل الشحنة فقط.

(3-2-4): التوصيلية المولارية للمعقدات Molar Conductivity of Complexes

اظهرت نتائج ان المعقدات $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$ و $[Ni(L_4)_2]Cl_2$ و $[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ و $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ غير الإلكتروليتية .أما المعقدات $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Ni(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$ والتي تبين الطبيعة الإلكتروليتية للمعقدات بنسبة (2:1).

(4-2-4): تحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S.M Elemental micro-analyses

أظهرت نتائج التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.S) ونتائج تحليل الفلز(A.A) , ,تطابقا جيداً مع القيم المحسوبة مما يدعم الصيغ الكيميائية و الاشكال الهندسية المقترحة للمعقدات .

(5-2-4): الحساسية المغناطيسية للمعقدات

Magnetic Susceptibility Measurements of Complexes

نتائج الحساسية المغناطيسية اظهرت الصفات بارا للمعقدات $[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$ و $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Ni(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$ و دايا للمعقدات $[Ni(L_4)_2]Cl_2$ و $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$ و $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$.

(5-4): الدراسات المستقبلية Prospective Studies

1- تحضير ليكاندات جديده مع معوضات جديدة مشتقه من قواعد مانخ وشيف مثل (Thiosemicarbazide) و(Semicarbazide) مع تحضيرمعقدات لها من خلال مفاعلتها مع بعض الايونات الفلزيه.

2- تحضير معقدات جديدة لليكندات من خلال مفاعلتها مع عناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة لمل لها من اهمية في المجالات الطبية والعلاجية مثل عنصري الرينيوم والتكنيشيوم وغيرها.

3- العمل على إعادة البلورة لليكاندات ومعقداتها التناسقية للحصول على بلورات مناسبة لقياسات انكسارات حيود الاشعة السينية لتحديد الشكل الفراغي للمركب.

4- دراسة النشاط الميكروبيولوجي من خلال اختبار الليكاندات ومعقداتها الفلزية ضد انواع من البكتريا والفطريات والتوصل الى الجرعه القاتله (LD50) علاوة على دراسة الانشطة البيولوجية الاخرى مثل مضادات الاكسدة وكمضادات للملاريا ودراسة النشاط المضاد للخلايا السرطانية.


المصادر
References

(1). Mohammed, M. H., Al-Rassol, K. S., and Al-Jorany, Y. S. (2009). Synthesis and spectroscopic study of some complexes of cobalt and copper derived from Schiff base of salicyaldehyde and amino acids. *J. Basrah Res. Sci*, ***35***(6), 129-139.

(2). Ahmed, A. A., and Aliyu, H. N.(2019). Synthesis, structural characterization and antimicrobial potency of anthranilic acid based Mn (II) Schiff base complex. *Chemistry Research Journal*, ***4***(5), 54-61

(3) . Souza, P., Garcia-Vázquez, J. A., and Masaguer, J. R. (1985). Synthesis and characterization of copper (II) and nickel (II) complexes of the Schiff base derived from 2-(2-aminophenyl) benzimidazole and salicylaldehyde. *Transition Metal Chemistry*, ***10***(11), 410-412.

(4). El-Taher, M. (2001). Effect of partially aqueous solutions of different pH's on the hydrolisis rate of some Schiff bases. *Polish Journal of Chemistry*, ***75***(1), 79-91.

(5). Osowole, A. A., Kolawole, G. A., and Fagade, O. E. (2008). Synthesis, characterization and biological studies on unsymmetrical Schiff-base complexes of nickel (II), copper (II) and zinc (II) and adducts with 2, 2′-dipyridine and 1, 10-phenanthroline. *Journal of Coordination Chemistry*, *61*(7), 1046-1055.

(6). Berg, J. M. (1994). Principles of bioinorganic chemistry. *University Science Books*.P.411

(7). Kumar, S., Dhar, D. N., and Saxena, P. N. (2009). Applications of metal complexes of Schiff bases-A review. Journal of Scientific and Industrial Research, 68, 181-187.

(8). Sathe, B. S., Jaychandran, E., Jagtap, V. A., and Sreenivasa, G. M. (2011). Synthesis characterization and anti-inflammatory evaluation of new fluorobenzothiazole Schiff's bases. *Int J Pharm Res Dev*, ***3***(3), 164-169.

(9). Sondhi, S. M., Singh, N., Kumar, A., Lozach, O., and Meijer, L. (2006). Synthesis, anti-inflammatory, analgesic and kinase (CDK-1, CDK-5 and GSK-3) inhibition activity evaluation of benzimidazole/benzoxazole derivatives and some Schiff's bases. *Bioorganic & medicinal chemistry*, ***14***(11), 3758-3765.

(10). Pandey, A., Rajavel, R., Chandraker, S., and Dash, D. (2012). Synthesis of Schiff bases of 2-amino-5-aryl-1, 3, 4-thiadiazole and its analgesic, anti-inflammatory and anti-bacterial activity. *E-Journal of Chemistry*, ***9***(4), 2524-2531.

(11). Chandramouli, C., Shivanand, M. R., Nayanbhai, T. B., Bheemachari, B., and Udupi, R. H. (2012). Synthesis and biological screening of certain new triazole Schiff bases and their derivatives bearing substituted benzothiazole moiety. *J Chem Pharm Res*, ***4***(2), 1151-1159.

(12). Chinnasamy, R. P., Sundararajan, R., and Govindaraj, S. (2010). Synthesis, characterization, and analgesic activity of novel Schiff base of isatin derivatives. *Journal of advanced pharmaceutical technology & research*, ***1***(3), 342.

(13). Mounika, K., Pragathi, A., and Gyanakumari, C. (2010). Synthesis characterization and biological activity of a Schiff base derived from 3-ethoxy salicylaldehyde and 2-amino benzoic acid and its transition metal complexes. *Journal of Scientific Research*, ***2***(3), 513-524.

(14). Venkatesh, P. (2011). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of various Schiff bases complexes of Zn (II) and Cu (II) ions. *Asian J Pharm Hea Sci*, ***1***(1), 8-11.

(15). Chaubey, A. K., and Pandeya, S. N. (2012). Synthesis & anticonvulsant activity (Chemo Shock) of Schiff and Mannich bases of Isatin derivatives with 2-Amino pyridine (mechanism of action). *International Journal of PharmTech Research*, ***4***(4), 590-598.

(16). Alyar, S., Özmen, Ü. Ö., Adem, Ş., Alyar, H., Bilen, E., and Kaya, K. (2021). Synthesis, spectroscopic characterizations, carbonic anhydrase II inhibitory activity, anticancer activity and docking studies of new Schiff bases of sulfa drugs. *Journal of Molecular Structure*, ***1223***, 128911.

(17). Miri, R., Razzaghi-asl, N., and Mohammadi, M. K. (2013). QM study and conformational analysis of an isatin Schiff base as a potential cytotoxic agent. *Journal of molecular modeling*, ***19***(2), 727-735.

(18). Ali, S. M. M., Azad, M. A. K., Jesmin, M., Ahsan, S., Rahman, M. M., Khanam, J. A., ... and Shahriar, S. M. S. (2012). In vivo anticancer activity of vanillin semicarbazone. *Asian Pacific journal of tropical biomedicine*, ***2***(6), 438-442.

(19). Wei, D., Li, N., Lu, G., and Yao, K. (2006). Synthesis, catalytic and biological activity of novel dinuclear copper complex with Schiff base. *Science in China Series B*, ***49***(3), 225-229.

(20). Emayavaramban, M., Kumar, K., Mani, P., Prabhakaran, B., and Muthuvel, A. (2014). Synthesis, complexation, spectral and antimicrobial study of some novel 5-bromofluorobenzaldehydeoxime and semicarbazone under ultrasonic irradiation. *International Journal of Advanced Chemistry*, ***2*(**1), 20-23.

(21). Khan, S. A., Asiri, A. M., Al-Amry, K., and Malik, M. A. (2014). Synthesis, characterization, electrochemical studies, and in vitro antibacterial activity of novel thiosemicarbazone and its Cu (II), Ni (II), and Co (II) complexes. *The Scientific World Journal*, ***2014,***1-9.

(22). Prakash, A., and Adhikari, D. (2011). Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review. *Int. J. ChemTech Res*, ***3***(4), 1891-1896.

(23). Maher, K. A., and Mohammed, S. R. (2015). Metal complexes of Schiff base derived from salicylaldehyde-A review. *International Journal of Current Research and Review*, ***7***(2), 6-16.

(24). Al-Rubaye, B. K., Hussien, N. J., Abul Rahman, A. A., Yusoff, S. M., Yousif, E. I., Al-Jeboori, M. J. (2020). New organotin (IV) complexes derived from 3,4-dihydroxybenzaldehydeN(4)-ethyl-3-semicarbazone ligand; synthesis, characterisation and biological activity. *Biochem. Cell. Arch.* ***20***(2), 6571-6579.

(25). Ljubijankić, N., Tešević, V., Grgurić-Šipka, S., Jadranin, M., Begić, S., Buljubašić, L., ... and Ljubijankić, S. (2016). Synthesis and characterization of Ru (III) complexes with thiosemicarbazide-based ligands. *Bull. Chem. Technol. Bosnia Herzeg*, ***46,*** 1-6.

(26). Rana, A., Dinda, R., Sengupta, P., Ghosh, S., and Falvello, L. R. (2002). Synthesis, characterisation and crystal structure of cis-dioxomolybdenum (VI) complexes of some potentially pentadentate but functionally tridentate (ONS) donor ligands. *Polyhedron*, ***21***(9-10), 1023-1030.

(27). Abdul-Ghani, A. J., and Khaleel, A. (2009). Synthesis and characterization of new schiff bases derived from N (1)-substituted isatin with dithiooxamide and their co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II), and Pt (IV) complexes. *Bioinorganic chemistry and applications*, ***2009,***1-12.

(28). Schiff, H. (1864). Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, ***131***(1), 118-119.

(29). Dhar, D. N., and Taploo, C. L. (1982). Schiff-bases and their applications. *Journal of Scientific & Industrial Research*, ***41***(8), 501-506.

(30). Kalaivani, S., Priya, N. P., and Arunachalam, S. (2012). Schiff bases: facile synthesis, spectral characterization and biocidal studies. *Int J App Bio Pharm Tech*, *3*, 219-223.

(31). Cozzi, P. G. (2004). Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, ***33***(7), 410-421.

(32). Du, X. D., and Yu, X. D. (1997). Synthesis of catalytically active polymer‐bound Schiff base manganese complexes for selective epoxidation of unfunctionalized olefins. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, ***35***(15), 3249-3254. .

(33). Ray, R. C., Kudrat-E-Zahan, M., Haque, M. M., Alim, M. A., Alam, M. M., Ali, M. S., ... and Farooque, M. A. (2015). Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Co (II), Cu (II), and Mn (II) metal complexes of Schiff base ligand derived from cinnamaldehyde and ethylenediamine. *Int. J. Chem. Stud*, ***3***(2), 17-19.

(34). Banu, L. A., Kudrat-E-Zahan, M., Bashar, M. A., Haque, M. M., Quamruzzaman, M., and Islam, M. S. (2015). Studies on synthesis and characterization with antimicrobial activity of mixed ligand coordinating Co(II) Complexes with phthalic acid and heterocyclic amines. *IJCS*, ***2***(6), 38-41.

(35). Hossain, M. S., Roy, P. K., Zakaria, C. M., and Zahan, M. (2018). Selected Schiff base coordination complexes and their microbial application: a review. *Int. J. Chem. Stud*, ***6***(1), 19-31. .

(36). Dalia, S. A., Afsan, F., Hossain, M. S., Khan, M. N., Zakaria, C., Zahan, M. K. E., and Ali, M. (2018). A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application. *International Journal of Chemical Studies*, ***6***(3), 2859-2866.

(37). Tramontini, M., and Angiolini, L. (1990). Further advances in the chemistry of Mannich bases. *Tetrahedron*, ***46***(6), 1791-1837

(38). Taher-Maghsoodlou, M., Rasul-Mousavi, S., Roygar, A., and Lashkari, M. (2018). Three-component carbon-carbon bond-forming reactions for the synthesis of β-amino carbonyl compounds using maleic acid-catalyzed one-pot mannich-type reaction in ethanol. *Kragujevac Journal of Science*, ***40***, 71-81.

(39). Ahmed, F. S., Hameed, A. S., and Mohammed, K. M. (2017). Three component one pot synthesis of some Mannich base from morpholine and primary amines. *kirkuk university journal for scientific studies*, ***12***(1),186-201.

(40). Cheng, D. J., and Shao, Y. D. (2019). Advances in the organocatalytic asymmetric Mannich reaction of six-membered unsaturated heterocycles: methodology and application. *ChemCatChem*, ***11***(11), 2575-2589.

(41). Addadi, K., Sekkoum, K., Belboukhari, N., Cheriti, A., and Aboul-Enein, H. Y. (2015). Screening approach for chiral separation of β-aminoketones by HPLC on various polysaccharide-based chiral stationary phases. *Chirality*, ***27***(5), 332-338.

(42). Bala, S., Sharma, N., Kajal, A., Kamboj, S., and Saini, V. (2014). Mannich bases: an important pharmacophore in present scenario. *International journal of medicinal chemistry*, ***2014***.

(43). Rivera, A., Quiroga, D., Ríos-Motta, J., Eigner, V., and Dušek, M. (2013). Single-step synthesis of a new series of meso di-Mannich bases from the cyclic aminal (2 S, 7 R, 11 S, 16 R)-1, 8, 10, 17-tetraazapentacyclo [8.8. 1.1. 8, 17 0. 2, 7 0 11, 16] icosane and p-substituted phenols. *Chemistry Central Journal*, ***7***(1), 1-10.

(44). Mawat, T. H., and Al-Jeboori, M. J. (2019). Synthesis and Spectral Characterisation of new β-Aminoketone compounds. *Biochem. Cell. Arch.*, ***19***(2), 4573-4580.

(45). Liaqat, M., Mahmud, T., Imran, M., Ashraf, M., Haq, A. U., Muddassar, M., and Ahmad, T. (2018). Synthesis, characterization and biological activities of a novel Mannich base 2-[(3, 4-dimethoxyphenyl)(pyrrolidin-1-yl) methyl] cyclopentanone and its complexes with Cu (II), Co (II), Ni (II) and Fe (II) ions. *Bulgarian Chemical Commutions*, , ***50***(1), 37-43.

(46). Kulkarni, P., Totawar, B., and Zubaidha, P. K. (2012). An efficient synthesis of β-aminoketone compounds through three-component Mannich reaction catalyzed by calcium chloride. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, ***143***(4), 625-629.

(47). Abdullah, L. W., Saleh, H. K., and Aeyyd, M. R. (2017). Synthesis and characterization of novel Mannich's bases incorporated with ibuprofen an biginelli derivatives. *Tikrit Journal of Pure Science*, ***22***(3), 79-88.

(48). Toma, A., Hapău, D. E. N. I. S. A., Naghi, M., Vlase, L., Mogoşan, C. R. I. S. T. I. N. A., and Zaharia, V. (2013). Synthesis and anti- inflammatory activity of new polyheterocyclic Schiff bases and Mannich bases. *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Ser. Chem*, ***2***, 93-104.

(49). Kajal, A., Bala, S., Sharma, N., Kamboj, S., and Saini, V. (2014). Therapeutic potential of hydrazones as anti-inflammatory agents. *International journal of medicinal chemistry*, ***2014,***1-11**.**

(50). Bekircan, O., and Bektas, H. (2008). Synthesis of Schiff and Mannich bases of isatin derivatives with 4-amino-4, 5-dihydro-1H-1, 2, 4-triazole-5-ones. *Molecules*, ***13***(9), 2126-2135.

(51). Achary, L. S. K., Nayak, P. S., Barik, B., Kumar, A., and Dash, P. (2020). Ultrasonic-assisted green synthesis of β-amino carbonyl compounds by copper oxide nanoparticles decorated phosphate functionalized graphene oxide via Mannich reaction. *Catalysis Today*, ***348***, 137-147

(52). Padmini, T. R., Vagdevi, H. M., Jinendra, U., and Ravikiran, B. (2021). Synthesis of benzoxazole derivatives by Mannich reaction and invitro cytotoxic, antimicrobial and docking studies. *Chemical Data Collections*, ***31***, 100628.

(53). Manjula, P. S., Sarojini, B. K., Narayana, B., and Raj, C. D. (2016). An exploration on the synthesis and bio-applications of derivatives of heterocyclic Mannich bases. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, ***8***(1), 115-175.

(54). Lopes, F., Capela, R., Gonçaves, J. O., Horton, P. N., Hursthouse, M. B., Iley, J., ... and Moreira, R. (2004). Amidomethylation of amodiaquine: antimalarial N-Mannich base derivatives. *Tetrahedron letters*, ***45***(41), 7663-7666.

(55). Liaqat, M. (2018). Synthesis, characterization and biological studies of some novel Mannich bases and their transition metal complexes (Doctoral dissertation, University of the Punjab, Lahore).

(56). Hasan, N. K., and Yousif, E. I. (2019). Synthesis, structural characterization, thermal properties and biological activity of new complexes derived from ligands with N, O Donor Atoms,*11*(9),612-631.

(57). Aljamali, N. M., Jwad, S. M., and Gafel, R. A. A. (2015). Review in Mannich Bases and Biological Activity. International Technology and Innovation Research Journal, 1(1).

(58). Rostoll- Berenguer, J., Blay, G., Pedro, J. R., and Vila, C. (2021). Asymmetric Oxidative Mannich Reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis*, *363*(3), 602-628.

(59). March, J. (1985). Addition to carbon-hetero multiple bonds. Advanced Organic Chemistry, 3rd Edition, Wiley & Sons, 802-03.

(60). Morrison R.; and Boyd F., Organic Chemistry., Part. Chep 19, Page. 628, 629, 632.

(61). Roman, G. (2013). Advances in the chemistry of Mannich bases of thiophenes and furans. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, ***10***(1), 27-39.

(62). Tramontini, M., and Angliolini, L. (1994). Mannich bases Chem. and uses, *CRC Press, Boca Raton*. 17-20.

(63). Ahmed, F. S., Hameed, A. S., and Mohammed, K. M. (2016). Synthesis and Characterization of Mannich base Derivative from benzotriazole. *kirkuk university journal for scientific studies*, ***11***(4), *101-111*.

(64). Shehab, O. H., and Amer, A. S. (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 . *Journal of university of Anbar for Pure science*, ***8***(2), 84-90.

(65). Petrović, V. P., Simijonović, D., Ţivanović, M. N., Košarić, J. V., Petrović,Z. D., Marković, S., and Marković, S. D. (2014). Vanillic Mannich bases: synthesis and screening of biological activity. Mechanistic insight into the reaction with 4-chloroaniline. *RSC advances*, ***4***(47), 24635-24644.

(66). Balakrishnan, A., and Sankar, A. (2016).Study on the Synthesis, Characterization and Antimicrobial studies of the Transition Metal Complexes of the Novel Mannich Base Derived from Pyridazine Derivative. *International Journal of Scientific and Research Publications*, ***6***(11), 2250-3153.

(67). Edwards, M. L., Ritter, H. W., Stemerick, D. M., and Stewart, K. T. (1983). Mannich bases of 4-phenyl-3-buten-2-one. A new class of antiherpes agent. *Journal of medicinal chemistry*, ***26***(3), 431-436.

(68). Saravana Bhava, P., Tharmaraj, P., Muthuraj, V. and Umadevi, M. (2013). Synthesis, characterization and biological activities of transition metal chelates of 2-aminothiazole-derived Mannich bases, *IOSR*. **3**(3), 18-27.

(69). Al-Rubaye, B. K., Brink, A., Miller, G. J., Potgieter, H., and Al-Jeboori, M. J. (2017). Crystal structure of (E)-4-benzylidene-6-phenyl-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-octahydrophenanthridine. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, ***73***(7), 1092-1096.

(70). Al-Rubaye, B. K., Potgieter, H., and Al-Jeboori, M. J. (2017). An efficient one-pot approach for the formation of phenanthridine derivative; synthesis and spectral characterisation. *Der Chemica Sinica*, ***8***(3), 365-370.

(71). Sumalatha, Y., Reddy, P. P., Reddy, R., and Satyanarayana, B. (2009). Synthesis and spectral characterization of process-related substances to the hypnotic agent zolpidem. *Arkivoc*, ***7***, 143-149.

(72). Ferlin, M. G., Chiarelotto, G., Antonucci, F., Caparrotta, L., and Froldi, G. (2002). Mannich bases of 3H-pyrrolo [3, 2-f] quinoline having vasorelaxing activity. *European journal of medicinal chemistry*, ***37***(5), 427-434.

(73). Oloyede, G. K., Onocha, P. A., and Oke, J. M. (2011). Mannich synthesis of 2-(thiazol-4-yl)-1H-benzimidazole-2-methylene piperazinyl (2, 5-diamino-1, 3, 4-thiadiazolyl) oxamide and evaluation of the filaricidal activity. *American-Eurasian Journal of Scientific Research*, ***6***(2), 116-122.

(74). Malhotra, M., Sharma, R., Sanduja, M., Kumar, R., Jain, E., and Deep, A. (2012). Synthesis, characterization and evaluation of Mannich bases as potent antifungal and hydrogen peroxide scavenging agents. Acta Poloniae Pharmaceutica: Drug Research, 69(2), 355-361.

(75). Neves, A. P., Vargas, M. D., Soto, C. A. T., Ramos, J. M., Visentin, L. D. C., Pinheiro, C. B., ... and de Rezende, E. I. (2012). Novel zinc (II) and copper

(II) complexes of a Mannich base derived from lawsone: Synthesis, single crystal X-ray analysis, ab initio density functional theory calculations and vibrational analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, ***94***, 152-163.

(76). Pishawikar, S. A., and More, H. N. (2013). Synthesis, docking and in-vitro screening of mannich bases of thiosemicarbazide for anti-fungal activity. *Arabian Journal of Chemistry*, ***10***, S2714-S2722.

(77). Ahmed, H. H. O. (2015). *Synthesis of some β-amino acetophenone derivatives* (Doctoral dissertation, Sudan University of Science and Technology).

(78). Shehab, A. S., Wahid, J. H. A., and Kareem, J. H. (2017). Synthesis and characterization of some metal complexes with Mannich bases derived from Saccharin and study their biological activity. *Diyala Journal for Pure Science*, ***13***(2-part 3), 32-46.

(79). Liaqat, M., Mahmud, T., Hameed, A., Ashraf, M., Shafiq, M., and Asghar,H. (2017). Synthesis, characterization and antiurease activities of a novel Mannich base 1-[(4-methoxyphenyl)(2-methylidenecyclohexyl) methyl] pyrrolidine (MMP) and its complexes with Cu (II), Ni (II), Co (II), and Fe (II) ions. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, ***47***(10), 1418-1423.

(80). Han, S. B., Wei, J. Y., Peng, X. C., Liu, R., Gong, S. S., and Sun, Q.(2020). Hf (OTf) 4 as a highly potent catalyst for the synthesis of Mannich bases under solvent-free conditions. *Molecules*, ***25***(2), 2-11.

(81). Garba, H., Yakasai, J.B., Waziri, I., and Bisiriyu I, O. (2020). Transition metal complexes of Schiff base ligand derived from trimethoprim with Cyclohexanone: synthesis, characterization, antimicrobial and computational Studies. *acta Scientific Pharmaceutical Sciences*.***4***(5) , 36-45.

(82). Balouiri, M., Sadiki, M., and Ibnsouda, S. K. (2016). Methods for in vitro

evaluating antimicrobial activity: A review. *Journal of pharmaceutical analysis*, ***6***(2), 71-79.

(83). Guo, S., Tay, M. Y., Thu, A. K., Seow, K. L. G., Zhong, Y., Ng, L. C., and Schlundt, J. (2019). Conjugative IncX1 plasmid harboring colistin resistance gene mcr-5.1 in Escherichia coli isolated from chicken rice retailed in Singapore. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, ***63***(11),1-7.

(84). Liaqat, M., Mahmud, T., Ashraf, M., Muddassar, M., Imran, M., Ahmad, T., and Mitu, L. (2017). Synthesis, characterization and biological activities of a novel Mannich base 2-[(3, 4-dimethoxyphenyl)(pyrrolidinyl) methyl] cyclohexanone and its Complexes with Cu (II), Ni (II), Co (II) and Fe (II) Ions. *Revista De Chimie*, ***68***(12), 2845-2849.

(85). Al-Qazzaz, A. H. and Al-Jeboori, M. J. (2020). New metal complexes derived from Mannich ligands; synthesis, spectral investigation and biological. *Biochemical and Cellular Archives*, **02**(20), 4207-4216.

(86). Mawat, T. H., and Al-Jeboori, M. J. (2020). Synthesis, characterisation, thermal properties and biological activity of coordination compounds of novel selenosemicarbazone ligands. *Journal of Molecular Structure*, ***1208***, 127876.

(87). Mawat, T. H., and Al-Jeboori, M. J. (2019). Novel metal complexes derived from selenosemicarbazone ligand; synthesis, Spectral investigation and biological activity, *Journal of Global Pharma Technology*, ***11***(09), 126- 138.

(88). Hussain, S. A., Al-Jeboori, M. J. (2019). New metal complexes derived from Mannich-base ligand; Synthesis, spectral characterisation and biological activity, *Journal of Global Pharma Technology*, ***11(***2***)***, 548–560.

(89). Tawfiq, K. M., Al-Jeboori, M. J., and Al-Sabti, M. D. (2009). Synthesis and characterization of tripodal tetradentate ligand type NS_3 and its Complexes with Re(V), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Hg(II). *Baghdad Science Journal*, ***6***(1), 173-187.

(90). Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. (2013) Introduction to spectroscopy, *Cengage Learning, 5th edition*, 56-61.

(91). Silverstein R. M., Webster F. X. and Kiemle D. J., (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th **e**d, *John Wiley & Sons, New York.*

(92). Golchoubian, H., Waltz, W. L., and Quail, J. W. (1999). Synthesis, structure, and reactivity of macrocyclic heterobimetallic complexes of (Co, Cu),(Co, Ni),(Co, Zn),(Zn, Cu),(Zn, Ni) combinations. *Canadian journal of chemistry*, ***77***(1), 37-56.

(93). Kano, T., Song, S., Kubota, Y., and Maruoka, K. (2012). Highly diastereo- and enantioselective Mannich reactions of synthetically flexible ketimines with secondary amine organocatalysts. *Angewandte Chemie*, ***124***(5), 1217- 1220.

(94). Nair, M. S., Arish, D., and Johnson, J. (2016). Synthesis, characterization and biological studies on some metal complexes with Schiff base ligand containing pyrazolone moiety. *Journal of Saudi Chemical Society*, ***20***, S591-S598.

(95). Elamathi, C., Butcher, R., and Prabhakaran, R. (2018). Preparation, characterizations and biological evaluations of new copper (II) complexes containing ONO pincer type ligands. *Applied Organometallic Chemistry*, ***32***(6), e4364.

(96). Al-Jeboori, M. J., Al-Dujaili, A. H., and Al-Janabi, A. E. (2009). Coordination of carbonyl oxygen in the complexes of polymeric N-crotonyl-2-hydroxyphenylazomethine. *Transition Metal Chemistry*, ***34***(1), 109-113.

(97). Mohammed, Z., Al-Khafagy, A. H., and Ali, A. M. (2013). Preparation, Characterization and biological study of hetrocyclic Azo-Schiff Base compound and some of it's metal complexes. *Int. of J. of current Res*, ***5***(12), 3705-3710.

(98). AL-Adilee, K. J., Abass, A. K., and Taher, A. M. (2016). Synthesis of some transition metal complexes with new heterocyclic thiazolyl azo dye and their uses as sensitizers in photo reactions. *Journal of Molecular Structure*, ***1108***, 378-397.

(99). Chandra, S., Tyagi, M., and Sharma, K. (2009). Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes of a tertraaza macrocyclic ligand: Synthesis, characterization and biological screening. *Journal of the Iranian Chemical Society*, ***6***(2), 310- 316.

(100). Housecroft, C. E., and Sharpe, A. G. (2008). Inorganic chemistry 3rd. *Harlow: Pearson Education Limited*.

(101). AL-Niaimi, A. D., Al-Taiee, A. K., and Mahmood, W. A. (2017). Study of stability and calculate thermodynamic functions of a number complexes derived from some Schiff bases with cadmium Ion. *Diyala Journal For Pure Science*, ***2***(3), 61-75.

(102). Bain, G. A., and Berry, J. F. (2008). Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *Journal of Chemical Education*, ***85***(4), 532-336.

(103). Evans, D. F. (1974). A new type of magnetic balance. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, ***7***(4), 247-249.

(104). Ammari, L. K., Puck, J. M., and McGowan, K. L. (1993). Catheter- related Fusarium solani fungemia and pulmonary infection in a patient with leukemia in remission. *Clinical infectious diseases*, ***16***(1), 148-150.

(105). Ramachandran, E., Gandin, V., Bertani, R., Sgarbossa, P., Natarajan, K., Bhuvanesh, N. S., ... and Marzano, C. (2018). Synthesis, characterization and cytotoxic activity of novel copper (II) complexes with aroylhydrazone derivatives of 2-Oxo-1, 2-dihydrobenzo [h] quinoline-3-carbaldehyde. *Journal of inorganic biochemistry*, ***182***, 18-28.

(106). Dong, X. Y., Kang, Q. P., Li, X. Y., Ma, J. C., and Dong, W. K. (2018). Structurally characterized solvent-induced homotrinuclear cobalt (II) N_2O_2-donor bisoxime-type complexes. *Crystals*, ***8***(3), 139.

(107). Souza, P., Mendiola, M. A., Matesanz, A. I., Fernández, V., and Arquero, A. (1995). Synthetic and physicochemical studies of divalent metal complexes with cyclic hydrazone and semicarbazone ligands. *Transition Metal Chemistry*, ***20***(2), 157-161.

(108). Lever, A. P. (1984). Inorganic electronic spectroscopy. *Studies in physical and theoretical chemistry*.

(109). Choudhary, M. I., and Thomsen, W. J. (2001). *Bioassay techniques for drug development*. CRC Press.

(110). Singh, R. V., Dwivedi, R., and Joshi, S. C. (2004). Synthetic, magnetic, spectral, antimicrobial and antifertility studies of dioxomolybdenum (VI) unsymmetrical imine complexes having a N∩ N donor system. *Transition Metal Chemistry*, ***29***(1), 70-74.

(111). Tweedy, B. G. (1964). Plant extracts with metal ions as potential antimicrobial agents. *Phytopathology*, ***55***, 910-914.

(112). Ramesh, R., and Maheswaran, S. (2003). Synthesis, spectra, dioxygen affinity and antifungal activity of Ru (III) Schiff base complexes. *Journal of inorganic biochemistry*, ***96***(4), 457-462.

Summary

This research included the preparation and diagnosis of two types of ligands and their metal complexes. The first type consisted of three ligands of Mannich bases which were prepared by the reaction of aldehydes and amines with ketones using absolute ethyl alcohol as the reaction medium and calcium chloride and HCl, as catalysts.

Attended the first Ligand (L1)

2- ((S) - ((4-methoxyphenyl) amino) (phenyl) methyl) cyclohexan-1-one

from the reaction of (Cyclohaxone), (Benzaldehyde) and (4-Methoxyanline). Attended Ligand (L2)

(R) -1- (4-aminophenyl) -3- (4- (dimethylamino) phenyl) -3 - ((4-nitro phenyl) amino) propan-1-one

From the reaction of (4-aminoacetophenone), (4- (Dimethyl amino) benzaldehyde) and (4- Nitroaniline).

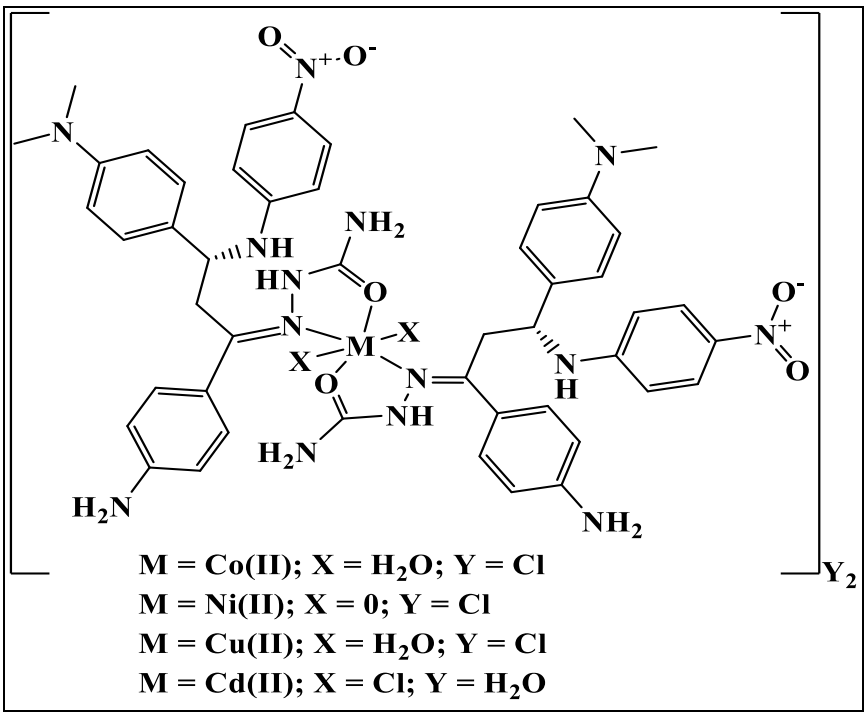
Ligand (L3) 2- (R) ((-phenyl (phenylamino) methyl) cyclohexan-1-one from the condensation reaction of (Cyclohaxone), (Benzaldehyde) and (anline), in proportions 1: 1: 1.

Ligands (L2) and (L3) used as a precouser to prepare the ligand (L4) and (L5) (Schiff's rules) respectively, as Ligand (L4) attended from the interaction of Ligaind (L2) with the (Semicarbazide), while Ligand (L5) attended From the interaction of Ligand (L3) with (Thiosemicarbazide) in molar proportions of 1: 1.

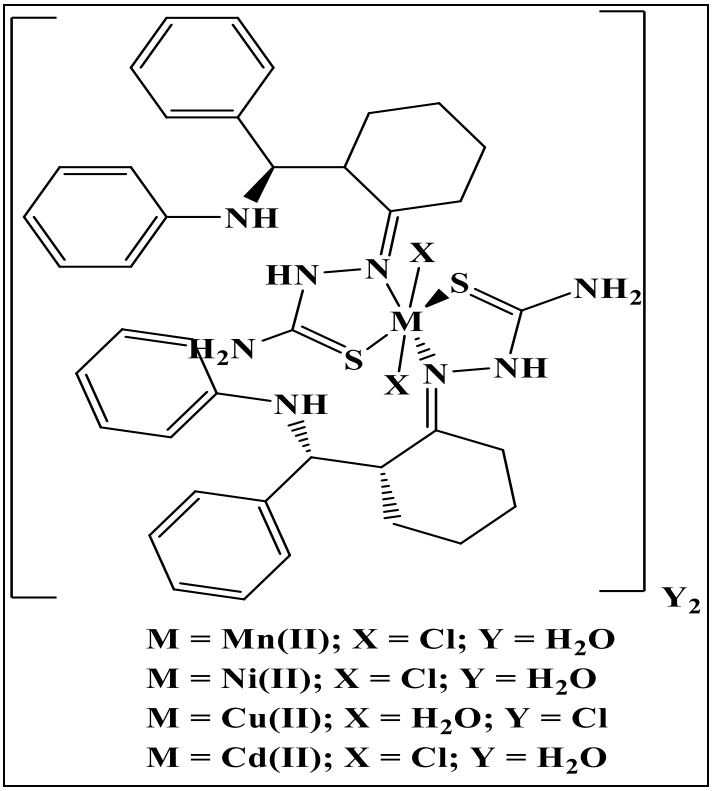
Both ligands (L5) and (L4) were used to prepare a series of complexes with a metal ion: Co (II), Ni (II), Cu (II), Mn (II) and, Cd (II) in a 2: 1 ratio (ligand : metal) using ethanol absolute as the solvent. The general formulae for

complexes of Ligand (L4) are $[Co(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$, $[Cu(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$, $[Cd(L_4)_2Cl_2]2H_2O$ and$[Ni(L_4)_2]Cl_2$.

Whereas the general formulae for ligand (L5) complexes are: $[Ni(L_5)_2Cl_2]2H_2O$, $[Mn(L_5)_2Cl_2]2H_2O$, $[Cu(L_5)_2(H_2O)_2]Cl_2$, and $[Cd(L_5)_2Cl_2]2H_2O$. All ligands And their complexes have been characterised using microelemental analyses(C.H,N),(A,A), magnetic moment, molar conductance , infrared and ultraviolet-visible, proton and carbon-13 NMR, along with mass spectra. On the basis of above measurements , a distorted octahedral geometry is proposed for all complexes except for $[Ni(L_4)_2]Cl_2$ complex which proposed a square planar geometry for it ,as shown in scheme (1), (2).



Scheme(1): The expected chemical composition of the divalent complexes of: cobalt, nickel, copper, and cadmium.



Scheme(2): Predicted chemical composition of manganese, nickel, copper, and cadmium complexes.

Ministry of Higher Education
and Scientific Research
University of Diyala
College of Education for Pure Science
Department of Chemistry

Synthesis and Characterization of Metallic Complexes With New Schiff base Multidentate Ligands and Study Their Biological Applications.

Submitted to the College of Education for Pure Science, University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science of in Chemistry

By

HIND ADNAN SALEH

B.Sc. Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Diyala (2013)

Supervised by

Assist. Prof. Dr.
Abdul Salam Abdul Kareem Abdul Rahman

Prof. Dr.
Mohammed Jaber Ibrahim

1442 A.H. **2021 A.D.**