



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الكيمياء

**تحضير ،تشخيص ودراسة الفعالية البايولوجية لمعقدات الثايسيميكاربزايد
مع بعض ايونات العناصر الانتقالية
رسالة**

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

من قِبَل الطالبة

زينب علاء منعم

بكالوريوس علوم كيمياء/ جامعة ديالى (2018 م)

إشراف

أ.م.د- نصري جاسم حسين

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مِّنْ نَّشَأٍ وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ

عَلِيمٌ

صدق الله العظيم

الآية (76) من سورة يوسف

شهادة الإشراف

نشهد أن اعداد رسالة الماجستير الموسومة ب(تحضير ،تشخيص ودراسة
الفعالية البايولوجية لمعقدات الثايسيميكاريزايد مع بعض ايونات العناصر
الانتقالية)

التي قدّمتها الطالبة : (زينب علاء مُنعم) قد جرى تحت إشرافنا في قسم الكيمياء في
كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة ديالى، هو جزء من متطلبات نيل شهادة
(الماجستير في علوم الكيمياء). بناءً على ذلك نجد هذه البحث صالحاً للمناقشة.

التوقيع :

الاسم : نصري جاسم حسين

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد دكتور

مكان العمل : جامعة ديالى / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2021

إقرار رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

رئيس قسم الكيمياء

مصطفى كطان شنيشل

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد دكتور

مكان العمل : جامعة ديالى/كلية التربية للعلوم الصرفة

اقرار المقوم العلمي

أشهد أني قد قومت هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير ،تشخيص ودراسة
الفعالية البايولوجية لمعقدات الثايوسيميكاربزايد مع بعض ايونات العناصر
الانتقالية) التي قدّمتها الطالبة (زينب علاء مُنعم) تقويماً علمياً، بوصفها جزءاً من
متطلبات نيل شهادة (الماجستير في علوم الكيمياء)، وبناءً على ذلك أرشح هذه
الرسالة للمناقشة وأجدها صالحة لذلك.

التوقيع:

اسم الخبير العلمي: راشد طالب رشيد

المرتبة العلمية : أستاذ دكتور

مكان العمل : الجامعة التكنولوجية/قسم العلوم التطبيقية/فرع الكيمياء التطبيقية

التاريخ : / / 2021

اقرار المقوم العلمي

أشهد أنني قد قومت هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير ،تشخيص ودراسة
الفعالية البايولوجية لمعقدات الثايوسيميكاريزايد مع بعض ايونات العناصر
الانتقالية) التي قدّمتها الطالبة (زينب علاء مُنعم) تقويماً علمياً، بوصفها جزءاً من
متطلبات نيل شهادة (الماجستير في علوم الكيمياء)، وبناءً على ذلك أرشح هذه
الرسالة للمناقشة وأجدها صالحة لذلك.

التوقيع:

اسم الخبير العلمي: عباس علي صالح

المرتبة العلمية : أستاذ دكتور

مكان العمل : جامعة بغداد/ كلية العلوم

التاريخ : / / 2021

اقرار المقوم اللغوي

أشهد أنّي قومت هذه الرسالة الموسومة ب (تحضير ،تشخيص ودراسة الفعالية

البايولوجية لمعقدات الثايوسيميكاربزايد مع بعض ايونات العناصر

الانتقالية) والتي قدّمتها الطالبة (زينب علاء مُنعم) تقويماً لغوياً وقد صحح ما ورد

فيها من الأخطاء اللغوية والتعبيرية، وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر
تعلق الأمر بسلامة اللغة العربية وصحة التعبير.

التوقيع:

اسم الخبير اللغوي: رواء عبد الأمير علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد دكتور

مكان العمل : جامعة ديالى/ كلية التربية للعلوم الانسانية

التاريخ : / / 2021

الإهداء

إلى الروح التي تركتني مبكراً

أمي رحمها الله

إلى من بركة وجوده وتشجيعه أنا هنا اليوم

والدي العزيز

إلى أكثر من يتمنى نجاحي وتوفيقي

عائتي العزيزة

أهدي ثمرة جهدي المتواضع

زينب علاء مُنعم

شكر و عرفان

الحمد لله رب العالمين ذي المن والإحسان والعلم والبيان والصلاة والسلام على سيد الخلق وخاتم النبيين الرسول محمد (صلى الله عليه وسلم) وعلى آله الطيبين الطاهرين.

اتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة للذين حملوا أقدس رسالة في الحياة الى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة الى جميع أساتذتنا الأفاضل.

وأنا أضع اللمسات الاخيرة لإتمام هذا الرسالة المتواضعة ، ولما أنعم به عليّ المشرف من نعم كثيرة وأمدني بالصبر الجميل طوال مدة البحث والدراسة لا يسعني الا أن أتقدم بفائق شكري وأمتناني لمشرفي الاستاذ المساعد الدكتور (نصري جاسم حسين) لاقتراحه موضوع البحث وأشرافه عليه وتقديمه النصائح العلمية القيمة طيلة فترة البحث والكتابة والذي كان ذروتي وجل قوتي ومعنوياتي المليئة بالأمل والصبر فشكرا له وأتمنى له دوام التوفيق والنجاح....

ويطيب لي أن أتقدم بوافر شكري وتقديري واحترامي لعمادة كلية التربية للعلوم الصرفة /جامعة ديالى ، والمتمثلة بالسيد العميد (الاستاذ المساعد الدكتور غالب إدريس عطية) والى رئاسة قسم الكيمياء المتمثلة (بالأستاذ المساعد الدكتور مصطفى كطان شنيشل) ولجميع ملاك قسم الكيمياء.

و شكري وامتناني لكل من الزميلتين العزيزتين (الاء محمد ، هند عدنان) لمساعدتهما في كتابة هذه الرسالة

والشكر الكثير الى من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معاً نحو النجاح (هند ، عذراء ، وفاء)

واخيرا" شكراً وتقديراً واحتراماً لعائلتي التي كانت السبب في وصولي لهذه المرحلة اخص منهم (والدي) اطل الله عمره ، وكل من تمنى لي النجاح والتوفيق من الأهل والأصدقاء

زينب

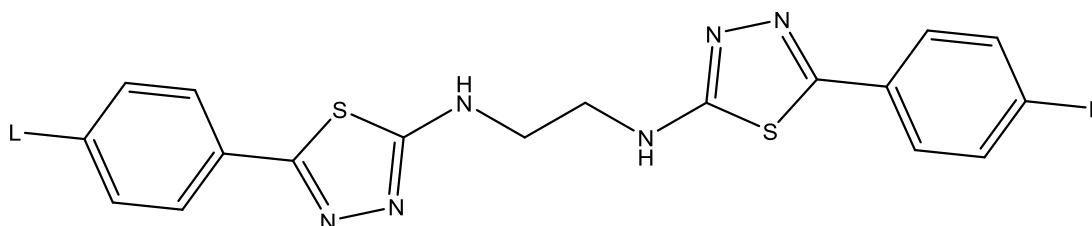
الخلاصة

تضمن البحث تحضير وتشخيص ثلاث أنواع من ليكاندات الثايوسميكاربازيد الجديدة

N^1, N^2 -bis(5-(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_1),

N^1, N^2 -bis(5-(4-bromophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_2)

N^1, N^2 -bis(5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_3)

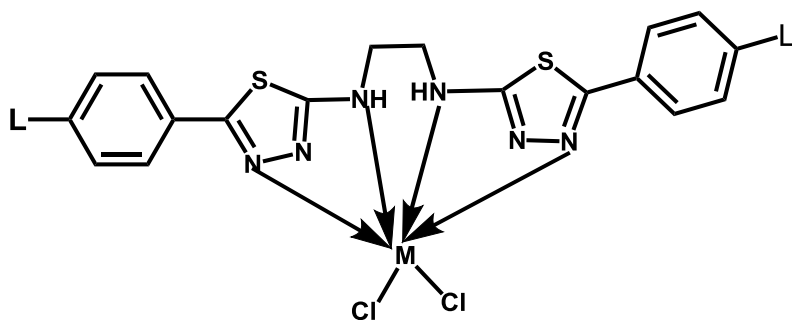


$L = (L_1, Cl), (L_2, Br), (L_3, NO_2)$

كما تضمن البحث تحضير وتشخيص معقدات الليكاندات مع مجموعة من العناصر الانتقالية ذات الصيغة العامة:

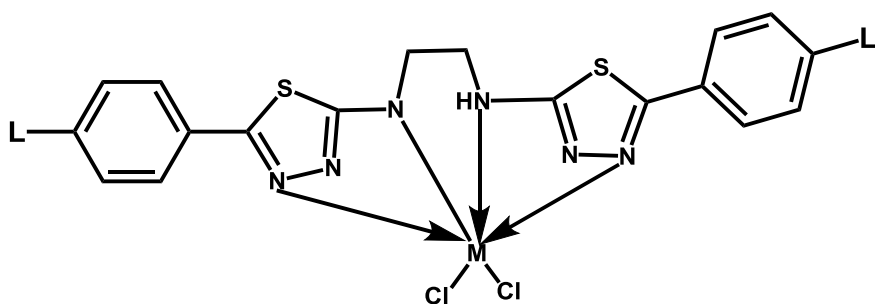
$[M =, Co^{II}]$ اذ أن $[(H_2L_1)MCl_2], [(H_2L_2)MCl_2], [(H_2L_3)MCl_2], [(H_1L)CrCl_3]$ $[Ni^{II}]$, وذلك عن طريق مفاعلة كلوريدات العناصر أعلاه مع الليكاندات تحت التصعيد الرجوعي .

ثم شخّصت هذه الليكاندات والمعقدات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي ومطيافية الامتصاص الذري والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وقياس التوصيلية المولارية ودرجات الانصهار، اذ أظهرت قياسات التوصيلية المولارية ان جميع المعقدات تكون متعادلة. أذ بينت هذه الدراسة ان الشكل الفراغي المتوقع للمعقدات هو ثماني السطوح. وتمت دراسة الفعالية البايولوجية لبعض المركبات المحضرة ضد اثنتين من العزلات البكتيرية؛ الموجبة لصبغة جرام (Gr^{+ve}) هي (*Escherichia coli*) وبطريقة الانتشار (Disk Diffusion Method) وقد أظهرت بعض المركبات المختبرة فعالية جيدة كمضادات للبكتريا.



$L = (L_1, Cl), (L_2, Br), (L_3, NO_2)$

$M = Co(II), Ni(II)$



$L = (L_1, Cl), (L_2, Br), (L_3, NO_2)$

$M = Cr(III)$

قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	التسلسل
I	الخلاصة	
III	قائمة المحتويات	
VII	قائمة الجداول	
VIII	قائمة الاشكال	
XII	قائمة المخططات	
XIII	قائمة الرموز والمختصرات	

الفصل الاول / المقدمة		
1	مقدمة عامة	
2	النايوسيميكا ريزايد	1-1
3	النايوديلازول	2-1
3	مركبات 1,3,4-ثايدايازول	1-2-1
4	تطبيقات مشتقات 1,3,4-ثايدايازول	2-2-1
5,6,7,8	الدراسات السابقة للثايدايازول	3-2-1
9	معقدات النايو سميكا ريزايد	3-1
15	بعض معقدات العناصر الأنتقالية	4-1
15	معقدات الكوبلت	1-4-1
17	معقدات النيكل	2-4-1
20	معقدات الكروم	3-4-1
23	الهدف من البحث	5-1

الفصل الثاني / الجزء العملي		
24	الجزء العملي	-2
24	المواد الكيميائية المستخدمة	1-2
25	الأجهزة و التقنيات المستخدمة	2-2
27	طرق تحضير المركبات	3-2
28	تحضير الليكاند L_1	1-3-2
29	تحضير الليكاند L_2	2-3-2
30	تحضير الليكاند L_3	3-3-2
32	تحضير المعقدات	4-2
33	تحضير معقدات الليكاند الأول L_1	1-4-2
33	تحضير المعقد C_1	1-1-4-2
34	تحضير المعقد C_2	2-1-4-2
35	تحضير المعقد C_3	3-1-4-2
36	تحضير معقدات الليكاند L_2	2-4-2
36	تحضير المعقد C_4	1-2-4-2
37	تحضير المعقد C_5	2-2-4-2
38	تحضير المعقد C_6	3-2-4-2
39	تحضير معقدات الليكاند L_3	3-4-2
39	تحضير المعقد C_7	1-3-4-2
40	تحضير المعقد C_8	2-3-4-2
41	تحضير المعقد C_9	3-3-4-2
43	دراسة الفعالية البيولوجية	5-2
43	تحضير الوسط الزراعي	1-5-2
43	تحضير المحاليل	2-5-2

الفصل الثالث / النتائج والمناقشة

44	تشخيص الليكاندات	1-3
46	الدراسات الطيفية لليكاندات المحضرة	2-3
46	أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة L_3 , L_1, L_2	1-2-3
48	طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لليكاندات المحضرة L_1, L_2, L_3	2-2-3
51	أطياف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) لليكاندات المحضرة L_1, L_2, L_3	3-2-3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H لليكاند L_1	1-3-2-3
51	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H لليكاند L_2	2-3-2-3
52	طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H لليكاند L_3	3-3-2-3
55	تحضير وتشخيص المعقدات (C_1-C_9)	3-3
57	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة	1-3-3
58	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات C_1, C_2, C_3 .	1-1-3-3
59	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات C_4, C_5, C_6 .	2-1-3-3
60	أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات C_7, C_8, C_9	3-1-3-3
71	أطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لليكاند ومعقداته	2-3-3
71	طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقدات L_1	1-2-3-3
72	طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقدات L_2	2-2-3-3
73	طيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقدات L_3	3-2-3-3

80	التوصيلية المولارية للمعقدات	4-3
82	التحليل الكمي الدقيق للعناصر	5-3
83	قياسات الحساسية المغناطيسية	6-3
84	الحساسية المغناطيسية للمعقدات	1-6-3
86	الفعالية البيولوجية	7-3
86	النشاط الميكروبيولوجي	1-7-3
86	النشاط المضاد للبكتريا	2-7-3

قائمة الجداول

الصفحة	اسم الجدول	رقم الجدول
24	المواد الكيميائية المستخدمة وحالة المادة والشركة المجهزة بالإضافة عن درجة النقاوة.	1-2
31	الصفات الفيزيائية لليكاندات المحضرة	2-2
42	يوضح الصفات الفيزيائية للمعقدات المحضرة (C ₁ -C ₉).	3-2
44	الخصائص الفيزيائية وتحليل العناصر لليكاندات المحضرة	1-3
45	ذوبان الليكاندات في مذيبات مختلفة	2-3
46	حزم FT-IR الرئيسية لليكاندات	3-3
49	يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكاندات	4-3
52	قيم أطيف ال H ¹ -NMR لليكاندات والمقاسة في DMSO-d ₆ والانزياح الكيميائي في (δ) ppm.	5-3
55	التحليل الدقيق والخصائص الفيزيائية للمعقدات.	6-3
56	ذوبان المعقدات في مذيبات مختلفة	7-3
61	أهم الحزم المميزة للمعقدات في طيف (FT-IR)	8-3
74	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقدات	9-3
80	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز 1*10 ⁻³ مولاري لأنواع مختلفة من الألكتروليتات في مذيبات مختلفة.	10-3
81	قيم التوصيلية المولارية (S.cm ² .mole ⁻¹) للمعقدات المحضرة	11-3
82	نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) والخواص الفيزيائية لليكاندات ومعقداتها الفلزية ، ونسبة كل فلز من الايونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة	12-3
84	ثوابت باسكال قيم الكاتيونات	13-3
85	نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات	14-3
87-89	قيم الفعالية البيولوجية لبعض المركبات المحضرة ضد العزلات من البكتريا المرضية	15-3

قائمة الاشكال

الصفحة	الشكل	التسلسل
3	أيزومرات الثيادايازول	1-1
3	مركب 4,3,1-ثيادايازول	2-1
5	مشتقات المركب 5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine	3-1
5	بعض مركبات 4,3,1-ثيادايازول	4-1
5	بعض مشتقات 4,3,1-ثيادايازول	5-1
6	مشتقات 4,3,1-ثيادايازول من ثنائي أسيل هيدرازين	6-1
7	بعض مشتقات 4,3,1-ثيادايازول التي تحتوي على D-glucose/D-galactose	7-1
8	المركب 2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazole	8-1
8	المركب [4-(6-phenylimidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazol-2-yl)benzene-1,2-diol]	9-1
10	تركيب المعقدات [Cu (DCTS) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O [Co (DCTS) ₂ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O	10-1
10	معقدات Cu(II) ,Ni(II) عن طريق تكثيف 4-thiadiazole-2-thiol,3-amino-1	11-1
12	معقدات Zn(II), Cd(II) and Hg(II)	12-1
13	بعض معقدات 1,3,4-thiadiazole	13-1
13	معقدات Zn(II), Cu(II), and Pd(II)	14-1
14	معقدات Zn(II) , Cu(II)	15-1
15	المعقد [Mn(HPAPT)Cl].	16-1
16	بعض معقدات الثايسيميكاربازيد	17-1
17	معقد النيكل	18-1
18	معقدات Ni ، Co عن طريق تكثيف 2-hydroxybenzaldehyde مع أستبدال thiosemicarbazide	19-1
18	معقد النيكل من الليكاند 2,5-bis(pyridine-2-yl)-1,3,4thiadiazole	20-1
20	معقد [Cr(H ₂ PAPS)Cl ₃].	21-1
21	معقد [Cr(HPAPT)Cl ₂ (H ₂ O) ₂].	22-1
22	معقد [Cr(HPET)(H ₂ O) ₂ Cl ₂].3H ₂ O	23-1

22	معقد $[LCrCl_2]Cl$	24-1
28	التركيب الكيميائي لليكاند L_1 .	1-2
29	التركيب الكيميائي لليكاند L_2 .	2-2
30	التركيب الكيميائي لليكاند L_3 .	3-2
47	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L_1 .	1-3
47	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L_2 .	2-3
48	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لليكاند L_3 .	3-3
49	طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند L_1 في مذيب DMSO.	4-3
50	طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند L_2 في مذيب DMSO.	5-3
50	طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند L_3 في مذيب DMSO.	6-3
53	طيف بروتون النووي المغناطيسي لليكاند L_1 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$	7-3
54	طيف بروتون النووي المغناطيسي لليكاند L_2 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$	8-3
54	طيف بروتون النووي المغناطيسي لليكاند L_3 والمقاس بمذيب ال $DMSO-d_6$.	9-3
62	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_1 (KBr)	10-3
62	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_1 (CsI)	11-3
63	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_2 (KBr)	12-3
63	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_2 (CsI)	13-3
64	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_3 (KBr)	14-3
64	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_3 (CsI)	15-3
65	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_4 (KBr)	16-3
65	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_4 (CsI)	17-3
66	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_5 (KBr)	18-3
66	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_5 (CsI)	19-3
67	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_6 (KBr)	20-3
67	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_6 (CsI)	21-3
68	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_7 (KBr)	22-3
68	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_7 (CsI)	23-3

69	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_8 (KBr)	24-3
69	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_8 (CsI)	25-3
70	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_9 (KBr)	26-3
70	طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_9 (CsI)	27-3
75	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_1 في مذيب DMSO	28-3
75	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_2 في مذيب DMSO	29-3
76	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_3 في مذيب DMSO	30-3
76	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_4 في مذيب DMSO	31-3
77	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_5 في مذيب DMSO	32-3
77	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_6 في مذيب DMSO	33-3
78	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_7 في مذيب DMSO	34-3
78	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_8 في مذيب DMSO	35-3
79	طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقد C_9 في مذيب DMSO	36-3
90	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا <i>Staphylococcus aureus</i> للليكاند L_1 ومعقداته $[C_1, C_2, C_3]$	37-3
91	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا <i>Staphylococcus aureus</i> للليكاند L_2 ومعقداته $[C_4, C_5, C_6]$	38-3
92	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا <i>Staphylococcus aureus</i> للليكاند L_3 ومعقداته $[C_7, C_8, C_9]$	39-3
93	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا <i>Escherichia coli</i> للليكاند L_1 ومعقداته $[C_1, C_2, C_3]$	40-3
94	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا <i>Escherichia coli</i> للليكاند L_2 ومعقداته $[C_4, C_5, C_6]$	41-3
95	الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا <i>Escherichia coli</i> للليكاند L_3 ومعقداته $[C_7, C_8, C_9]$	42-3

قائمة المخططات

رقم المخطط	اسم المخطط	الصفحة
1-1	توتومرية الثايدايازول	4
2-1	طرق تحضير 1،3،4- الثايدايازول	4
3-1	تحضير بعض مشتقات الثايدايازول من الثاوسيميكاربازايد	6
4-1	تحضير الثايدايازول من الثاوسيميكاربازون	7
5-1	الاشكال التوتومرية لمشتق ثاوسيميكاربازايد	9
6-1	تحضير المعقد C4 من التعديل على موقع N-4 لسلسلة 2-Acetyl-3-ethylpyrazine thiosemicarbazides	11
7-1	بعض مشتقات 1,3,4- thiadayazole	14
8-1	معقدات المعادن (II) من Cu ، Ni ، Co مع قاعدة شيف المشتقة من - 1,3,4 ثايوديازول كليكاند	19
1-2	المعادلة العامة لتحضير الليكاندات	27
2-2	المعادلة العامة لتحضير المعقدات	32
1-3	الصيغة الكيميائية لليكاندات المحضرة	45
2-3	الشكل العام للمعقدات المحضرة	57

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	درجة الانصهار	Melting point
A	الامتصاصية	Absorbance
DMSO	ثنائي مثيل سلفوكسايد	Dimethyl sulfoxide
UV-Vis	طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية	Ultraviolet–visible spectroscopy
¹ H-NMR	طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي	Proton 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
μ_{eff}	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

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

الفصل الأول

المقدمة

Introduction

مقدمة عامة

General Introduction

تعتبر المركبات الحاوية على النتروجين والاكسجين والكبريت فئة مهمة من المركبات العضوية التي لعبت دوراً مهماً في تطوير الكيمياء العضوية [1] وغير عضوية و التناسقية [2] حيث أقدم الباحثين على التحقق من العديد من الطرق الصناعية التي حسنت إنتاج واستقرار هذه المركبات التي لعبت دوراً مهماً ورئيسياً في تطوير علم الكيمياء وخاصة الكيمياء التناسقية [3]. تبرز أهمية هذه المركبات باستخدامها كعوامل مخلبية تتفاعل مع العناصر الانتقالية [4] وكذلك تطبيقاتها المحتملة في الطب والكيمياء التحليلية وايضا " الجانب البيئي [5].

إن المركبات المحتوية على النيتروجين والأكسجين تستخدم بشكل أساسي في الطب لعلاج أنواع مختلفة من الالتهابات الفطرية والبكتيرية إلى جانب علاج قرحة المعدة والسرطان وما إلى ذلك [6].

إن أهم المركبات الحلقية غير المتجانسة والمركبات العضوية الحلقية التي تحتوي على ذرة مغايرة واحدة على الأقل ، والذرات غير المتجانسة الأكثر شيوعاً هي النيتروجين والأكسجين والكبريت وهناك الكثير من المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تستخدم في العديد من الأمراض الشائعة مثل مبيدات للحشرات و مضادات للميكروبات [7] .

تعد المركبات الحلقية غير المتجانسة الفرع الأكثر تعقيداً في الكيمياء العضوية. ومن المثير للعناية أيضاً آثاره النظرية، وتنوع إجراءاته الاصطناعية، والأهمية الفسيولوجية والصناعية لهذه المركبات [8]. وتمتلك معظم المركبات الحلقية غير المتجانسة فعالية بايولوجية إذا استخدمت كمضادات للبكتيريا (antibacterial) [9]، ومضادات للفطريات (antifungal) [10] ومضادات للسرطان (anticancer) [11] ، ومضادات للالتهاب (anti- [12] , Inflammatory) ومضادات لمرض السل (Anti-Tubercular) [13] ، ومضادات لنقص المناعة المكتسب (anti-HIV) [14]. كانت كيمياء المركبات العضوية غير المتجانسة ولا تزال واحدة من أكثر المجالات تأثيراً في الكيمياء العضوية. وتبقى أهمية مركباتها الفسيولوجية في الكيمياء الصناعية والكيمياء الدورية غير متجانسة فهي توفر للباحثين مركبات جديدة لها العديد من التطبيقات [15-16].

Thiosemicarbazide**(1-1): الثايوسيميكاربزايد**

يعتبر الثايوسيميكاربزايد ومعقداته مركبات مثيرة للاهتمام لعدة اسباب منها الجانب البايولوجي حيث انهما يكونان مركبات مضادة للاورام بما في ذلك الخلايا السامة ومضادة للبكتريا ومضادة للفيروسات وكذلك الفطريات [17].

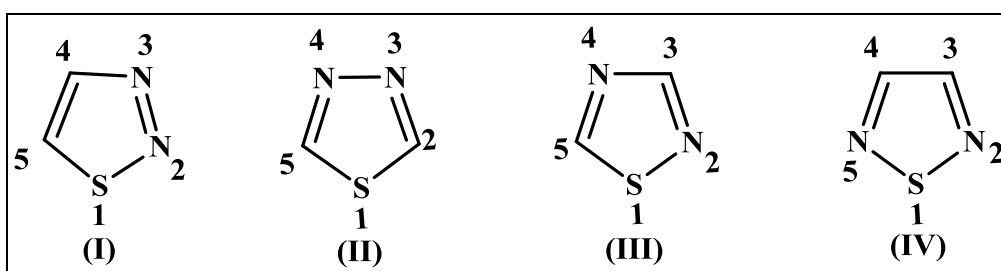
يعرف الثايوسيميكاربزايد على انها ليكاندات مذبذبة وقد أثرت قدرتها على التناسق مع العناصر على عدة تطبيقات منها الجانب البايولوجي [18]، وكذلك التفاعل مع العناصر الانتقالية اذ أنها تتبنى الكيمياء الفراغية [19] التي تعتمد بشكل على وجود موقع تناسق اضافي اضافة الى الشحنة الموجودة على الليكند ، في السنوات الاخيرة جذبت مركبات الثايوسيميكاربزايد ومعقداته اهتمام الباحثين نظراً لتطبيقاتها الكثيرة في علم الادوية مثل مضادات الفايروسات [20] ومضادات الفطريات [21]، ومضادات السرطان [22-23] والسل [24-25]، ومضادات فايروس نقص المناعة [26] هذه المركبات تعتبر مثبطات للحامض النووي ، وهذا ما يبرر استخدامها كمضاد للفايروسات [27].

إن الذرات المانحة في الثايوسيميكاربزايد هي ذرة الكبريت ومن المعروف ان المركبات التي تحتوي على $C=S$ لها القدرة على تكوين مركبات عنقودية خطية وثنائية النواة وثلثية الابعاد او بوليمرات عالية التناسق مع عنصر واحد او الربط بين عنصرين او اكثر، يسمح الثايوسيميكاربزايد بتكوين مجموعة متنوعة من الجسور وتكون عادة المجاميع المانحة الاكثر شيوعاً "NNS, NNO, ONO, ONS والتي تسلك سلوك تناسق متعدد الاستخدامات مثل المونيمرات مع ليكند او اثنين من الليكندات مرتبطة مع عنصر وكذلك الدايمرات (الثنائيات) حيث ترتبط الذرة المركزية اما بواسطة الثايولات في الثايوسيميكاربزايد [29-30].

Thiadiazole

(2-1): الثياديازول

هو عبارة عن حلقة خماسية اروماتية غير متجانسة تحتوي على ثلاثة من الذرات المغايرة هي ذرتي نتروجين وذرة كبريت بالإضافة إلى ذرتي الكربون والهيدروجين والصيغة العامة للثياديازول هي $C_2H_2SN_2$ [31]، وقد تبوأ مركبات الثياديازول ومشتقاتها أهمية كبيرة لدى الباحثين وذلك لأهميتها الكبيرة في المجالات الطبية والكيمائية الحيوية والصناعية. ويمتلك اربع ايزومرات وهي 1,3,4-Thiadiazole, 1,2,5-Thiadiazole و 1,2,3-Thiadiazole [32]. كما موضح في الشكل (1-1)

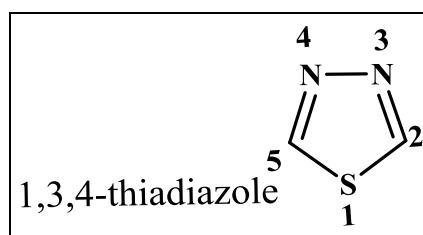


الشكل (1-1): أيزومرات الثياديازول

يعد تحضير مركبات الثياديازول ذات أهمية كبيرة من قبل الباحثين كمركبات مضادة للأورام لعدة سنوات [33 ، 34].

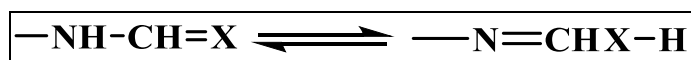
(1-2-1): مركبات 1,3,4-ثياديازول 1,3,4-thiadiazole compounds

وقد تم وصف 1,3,4- Thiadiazole لأول مرة من قبل العالم (Emil Fischer) في عام 1882، ولكن تم إعداده لأول مرة في عام (1890) من قبل Freund, Kuh وآخرون. أن الأيزومر (1,3,4- Thiadiazole) عبارة عن حلقة خماسية غير مشبعة إذ تحتل ذرة الكبريت موقعاً (1) وذرتين النيتروجين (3 و 4) بالإضافة إلى ذرتي كربون في المواقع (2 و 5) [35]. وكما موضح في الشكل (2-1).



الشكل (2-1): مركب 1,3,4-ثياديازول

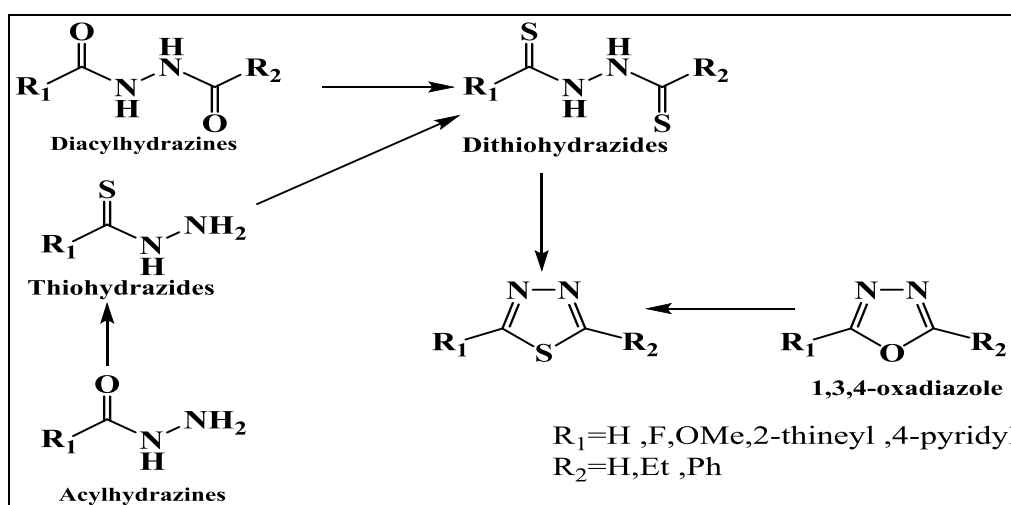
يعد المركب 1, 3, 4-thiadiazole من الأيزومرات الأكثر ثباتاً من الناحية الحرارية، ويتم التحكم في استقراره بشكل عام عن طريق كثافة الإلكترونات في ذرات C2 و C5، والتي تعتمد إلى حد كبير على المعوضات [36]. ويتم تعزيز استقرار 1, 3, 4-thiadiazole بشكل خاص بواسطة بدائل الألكيل والأريل في المواضع 2 و 5. وأن الثياديازول، مثل جميع المركبات الأخرى التي تحتوي على مجموعة (X = N) (X = O، NHCH = X، و S)، في شكلين tautomeric [37]. وكما هو موضح في المخطط (1-1).



المخطط (1-1): توتومرية الثياديازول .

(2-2-1): تحضير وتطبيقات مشتقات 4,3,1- الثياديازول

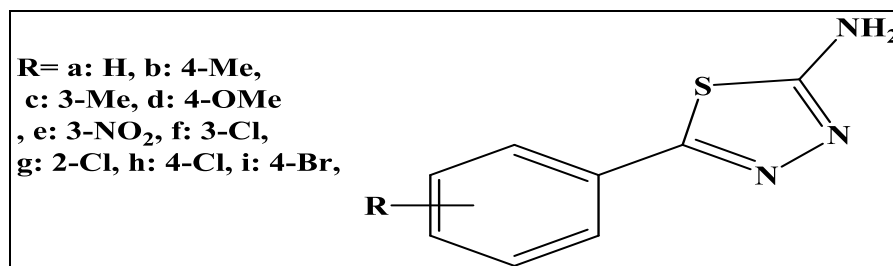
أعنتى باحثون عدة بدراسة مركبات 4,3,1- ثياديازول من خلال تطوير طرائق تحضيرها حيث تعتبر هذه المركبات من أكثر الأيزومرات أنتشاراً في المجالات الصيدلانية والصناعية والزراعية بالمقارنة مع الأيزومرات الأخرى بسبب أملاكها فعالية بايولوجية مهمة واستقرارية حرارية عالية [38]. يرتبط تطور المركب 4,3,1- ثياديازول باكتشاف فينيل هيدرازين في أواخر القرن التاسع عشر، ويمكن تحضير 4,3,1- ثياديازول أما عن طريق الغلق الحلقى لمشتقات أسيل هيدرازين، أو التحول من 4,3,1- أوكساديازول. ويمكن أيضاً تحضير (4,3,1- ثياديازول) من الثايوهيدرازين [39]. كما موضح في المخطط (2-1) [31].



مخطط (2-1): طرق تحضير 4,3,1- الثياديازول.

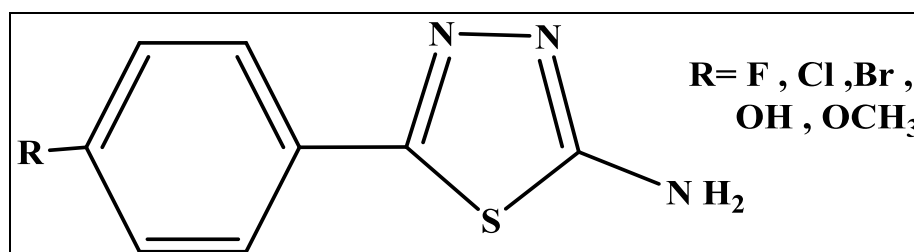
(3-2-1) الدراسات السابقة للثياديازول Previous studies of thiadiazole

في عام (2018 م) تمكن الباحث Lv وآخرون من تحضير ، مشتقات المركب 5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine من تفاعل (Thiosemicarbazide) مع مشتقات حامض البنزويك [40] كما موضح في الشكل (3-1).



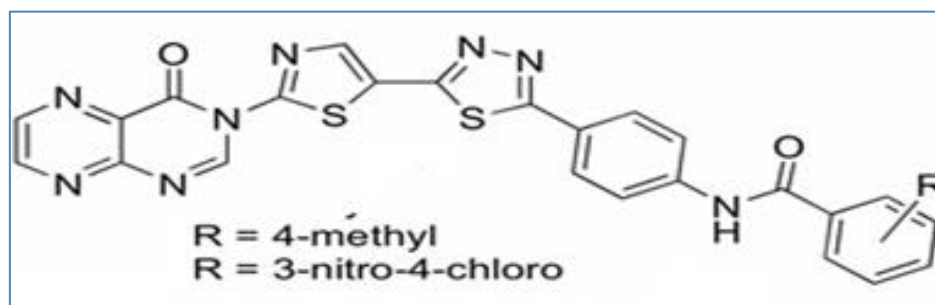
الشكل (3-1): مشتقات المركب 5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine

وفي العام نفسه حضر الباحث Serban وآخرون، مركبات 1,3,4-Thiadiazole واستخدامها كمضادات للميكروبات [41]، كما موضح في الشكل (4-1).



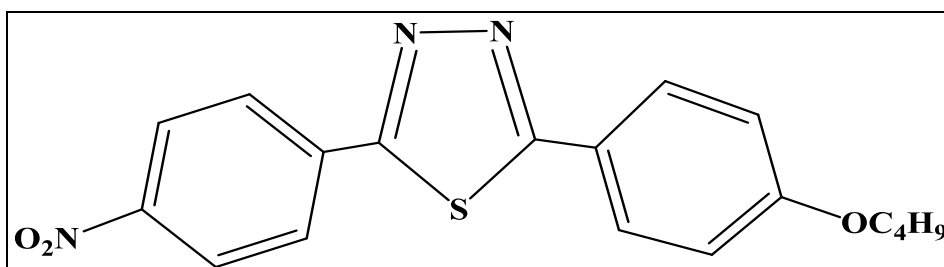
الشكل (4-1): بعض مركبات 1,3,4-ثياديازول

وفي عام (2020 م) حضر الباحث Devi وآخرون، مشتقات 1,3,4-Thiadiazole التي تستخدم لدراسة الأنشطة المضادة للسرطان [42]. وكما موضح في الشكل (5-1).



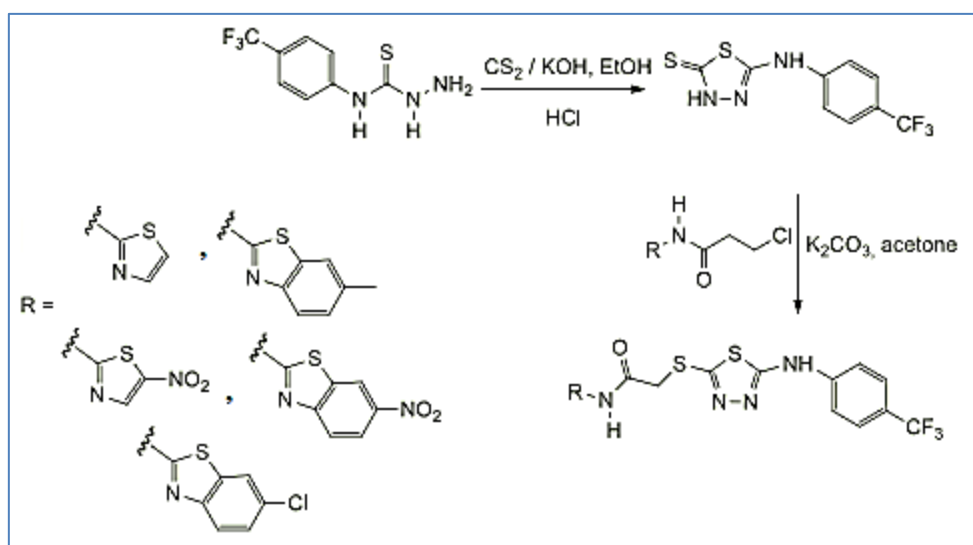
الشكل (5-1): بعض مشتقات 1,3,4-ثياديازول

وفي عام (2019 م) حضرت الباحثة Saha وآخرون ، مشتقات 1,3,4-Thiadiazole من ثنائي أسيل هيدرازين [43]. وكما موضح في الشكل (6-1).



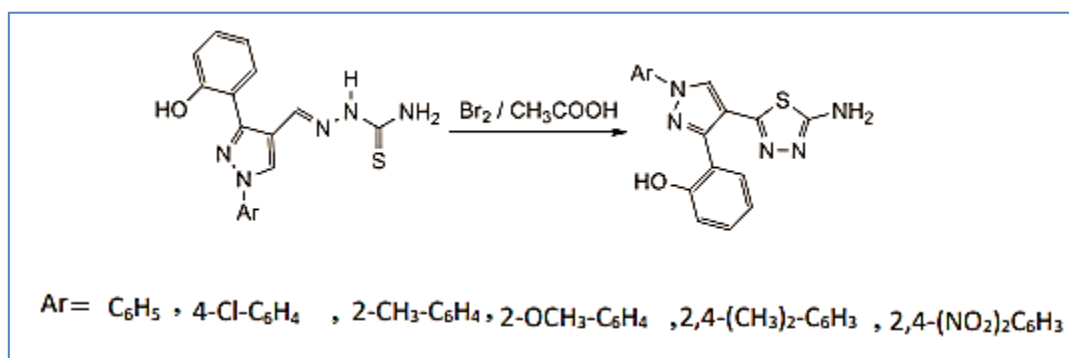
الشكل (6-1): مشتقات 1،3،4- ثايدايازول من ثنائي أسيل هيدرازين.

وفي عام (2018 م) حضر الباحث Altintop وآخرون [44] بعض من مشتقات الثايدايازول من الثايوسيميكاربازايد و CS₂ كما مبين في مخطط (3-1).



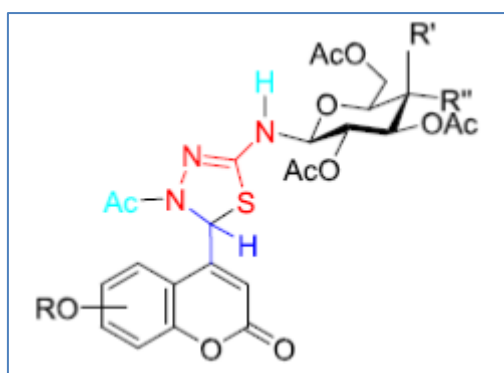
مخطط (3-1) تحضير بعض مشتقات الثايدايازول من الثايوسيميكاربازايد

وفي عام (2016 م) حضر الباحث Kariyappa [45] ، الثياديازول من الثايوسيميكاربزون كما مبين في المخطط (4-1).



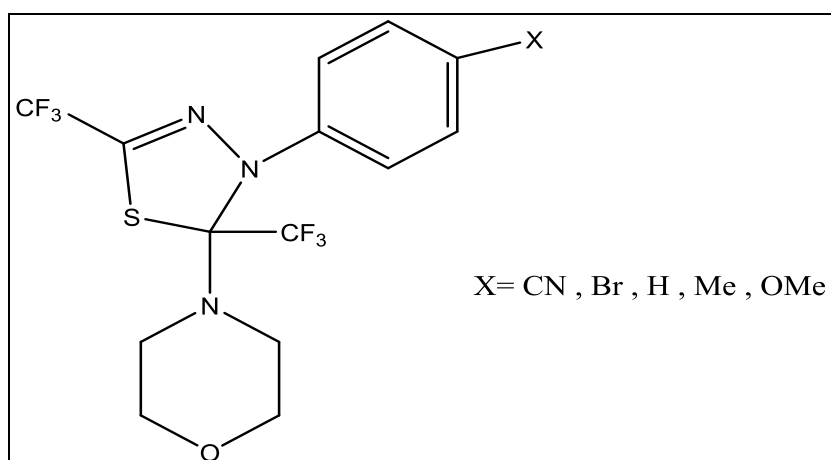
مخطط (4-1): تحضير الثياديازول من الثايوسيميكاربزون

وفي العام (2021م) حضر الباحث Vu Ngoc Toan [46] وآخرون مشتقات 1,3,4-thiadiazol التي تحتوي على D-glucose/D-galactose من خلال تفاعل thiosemicarbazones مع (dry) CH₂Cl₂ و acetic anhydride كما مبين في الشكل (7-1) وأظهرت المركبات نشاطاً قوياً ساماً للخلايا ضد سرطان الجلد البشري وسرطان عنق الرحم البشري وسرطان الغدة الثديية وسرطان الكبد البشري وخلايا سرطان الرئة البشرية.



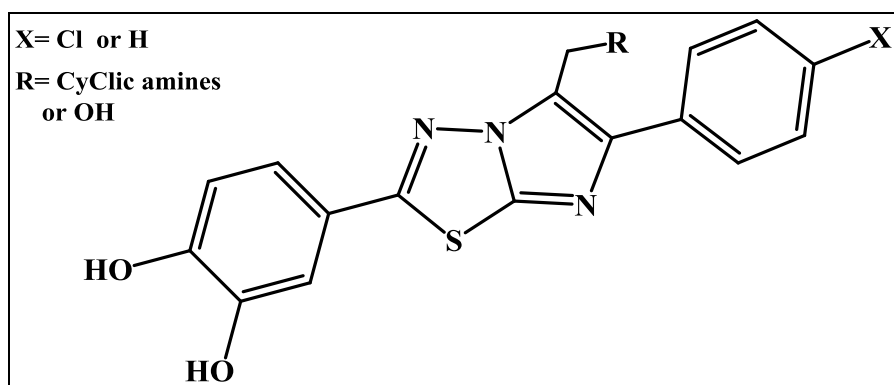
شكل (7-1): بعض مشتقات 1,3,4- ثياديازول التي تحتوي على D-glucose/D-galactose

وحضر الباحث [47] Sergiy S. Mykhaylychenko وآخرون بعض من مشتقات 1,3,4-thiadiazol المركب (2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazole) كما موضح في الشكل (8-1)



الشكل (8-1): المركب 2,3-dihydro-1,3,4-thiadiazole

في العام (2019 م) حضر الباحث **Taflan** وآخرون، مشتقات جديدة من 1,3,4-Thiadiazole) وهو المركب [4-(6-phenylimidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazol-2-yl)benzene-1,2-diol] الذي أعطى فعالية مضادة للأكسدة [48]. وكما موضح في الشكل (9-1).



الشكل(9-1): المركب [4-(6-phenylimidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazol-2-yl)benzene-1,2-diol]

(3-1): معقدات الثاوسيميکاربازايد thiosemicarbazide complexes

من المثير للاهتمام ان معقدات السميکاربازايد والثاوسيميکاربازايد تظهر تناسقا مع الفلزات الانتقالية حيث تعمل هذه المركبات كليكندات لعدة اسباب منها [49]:

- 1- لديها اتجاه تناسق افضل .
- 2- تشكل معقدات اكثر استقرارا".
- 3- لديها انتقائية افضل .
- 4- تشكل روابط حلقية كبيرة .
- 5- لديها القدرة على انتاج معقدات جديدة وفريدة من نوعها .

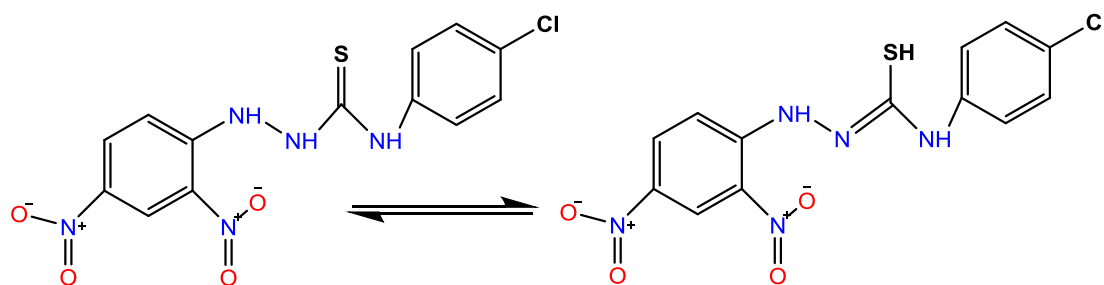
في عام (2021 م) حضر الباحث Moamen Refat واخرون معقد

$[Cu (DCTS)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, $[Co (DCTS)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ من الليكاند

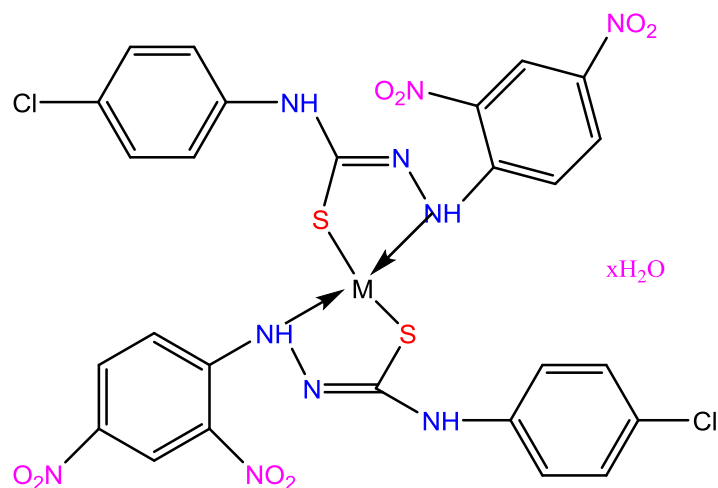
1-(2,4-dinitrophenyl)-4-(p-Chloro)-phenyl thiosemicarbazide(HDCTS)

في خلية كهروكيميائية والتي أعطيت فعالية مضادة للالتهابات والحساسية [50]

المخطط (5-1)



مخطط (5-1) الاشكال التوتومرية لمشتق ثاوسيميکاربازايد

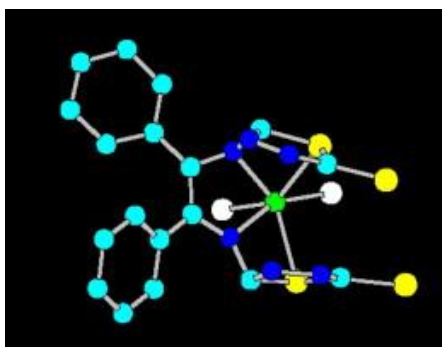


M= Co(II) , X=3, or Cu(II), X=2

شكل (10-1) تركيب المعقدات $[\text{Co}(\text{DCTS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{DCTS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

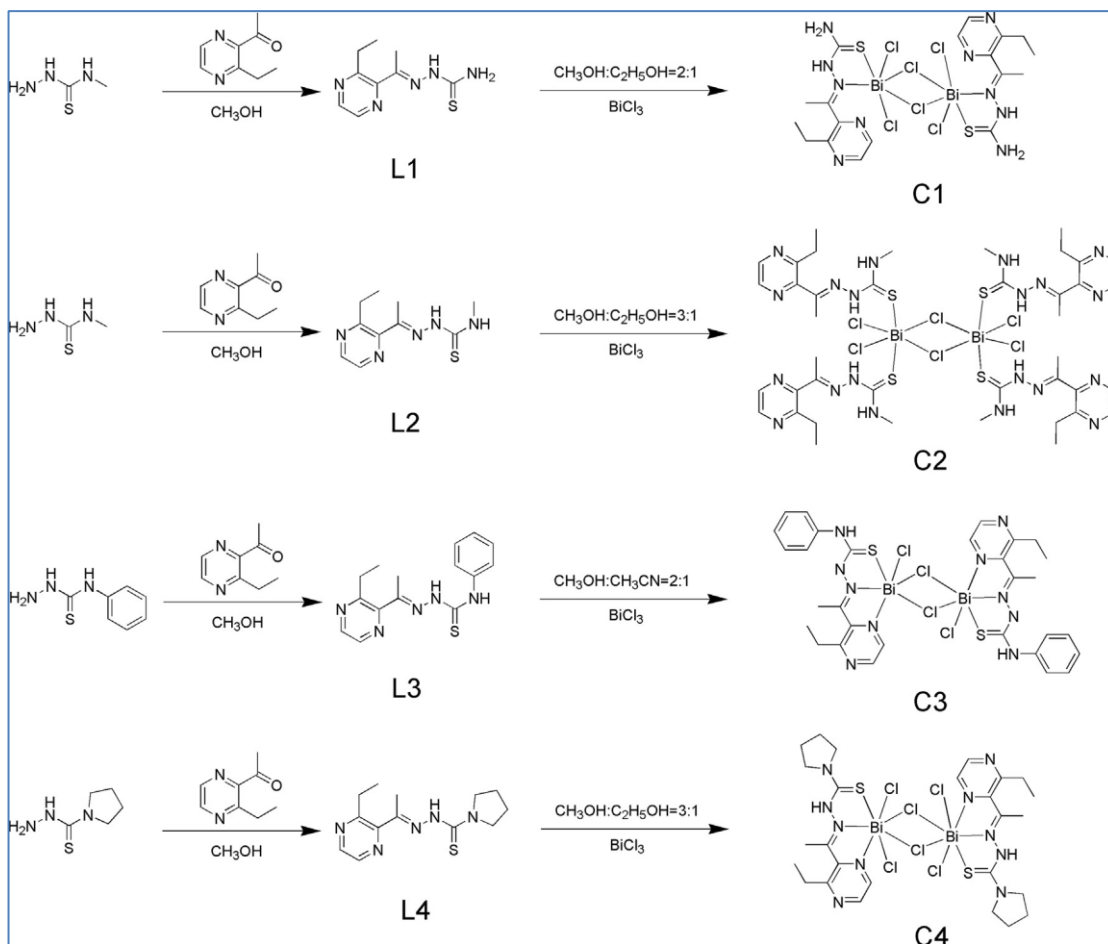
في عام (2021م) أستطاع الباحث Aguzue, O. C وآخرون [51] من تحضير معقدات $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{L})\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{L})(\text{SO}_4)_2]$ من الليكند 2-(3-Phenylallylidene) thiosemicarbazide حيث أظهرت نشاطاً جيد كمضاد للبكتريا والفطريات.

حضر الباحث SulekhChandraa وآخرون في عام 2015 م [52] معقدات جديدة لايونات الفلزات Cu(II) و Ni(II) عن طريق تكثيف 4-thiadiazole-2-,3-amino-1 thiol من خلال الدراسات التحليلية والطيفية تبين ان الايون الفلزي يرتبط مع ذرة الكبريت للثايوديازول وذرات النتروجين من مجموعة الامين وتم اختبار فعالية المركبات المحظرة من الناحية البايولوجية وتبين ان المعقدات اكثر فعالية من الليكاند [52] وكما موضح في الشكل (11-1)



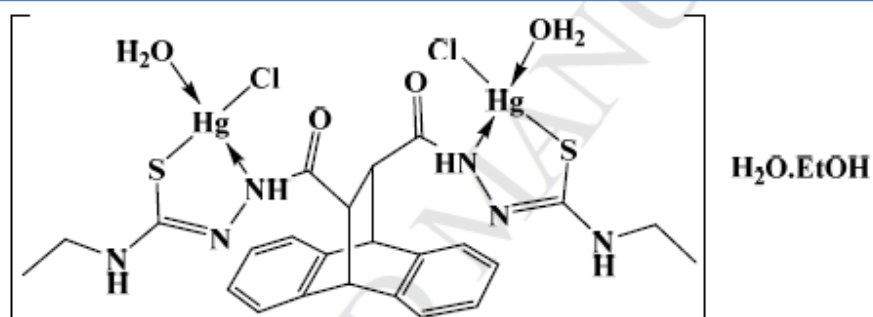
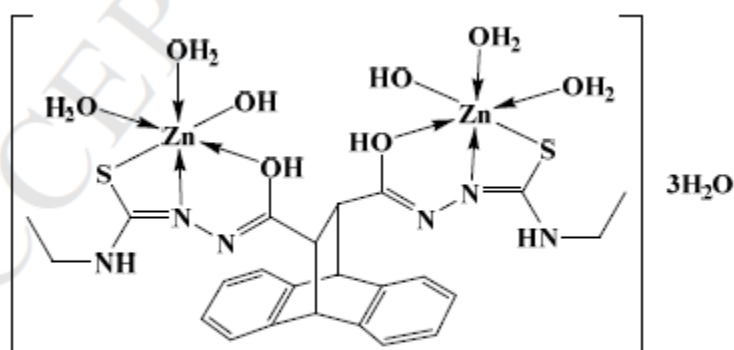
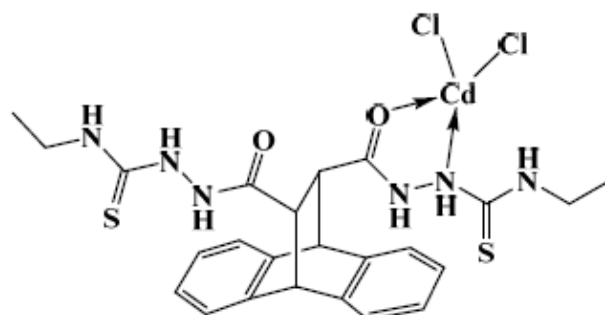
شكل (11-1) معقدات Cu(II) ,Ni(II) عن طريق تكثيف 4-thiadiazole-2-thiol·3-amino-1

وفي عام (2019 م) أستطاع الباحث M.H.Khan وآخرون [53] التعديل على موقع N-4 لسلسلة 2-Acetyl-3-ethylpyrazine thiosemicarbazides وتحضير المعقد C_4 مابين في المخطط (6-1) الذي أستخدم كمضاد ودواء للحد من تكاثر سرطان المثانة البشرية



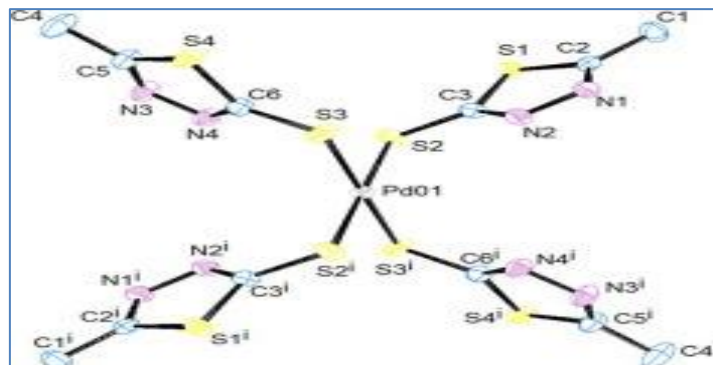
مخطط (6-1): تحضير المعقد C_4 من التعديل على موقع N-4 لسلسلة 2-Acetyl-3-ethylpyrazine thiosemicarbazides

وفي العام نفسه حضر الباحث M.R. Mlahi وآخرون [54] معقدات مع $Zn(II)$, $Cd(II)$ and $Hg(II)$ حيث بين الباحث أن $Hg(II)$ فقط أظهر المركب نشاطاً ضد البكتيريا الموجبة والسالبة لجرام أعلى من باقي المعقدات التي حضرها ، والتي تستخدم كمضاد حيوي مرجعي كما مبين في الشكل (12-1).

Structure 3. $[\text{Hg}_2(\text{H}_4\text{ETS})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{EtOH}$.Structure 2. $[\text{Zn}_2(\text{H}_4\text{ETS})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.Structure 4. $[\text{Cd}(\text{H}_6\text{ETS})\text{Cl}_2]$.

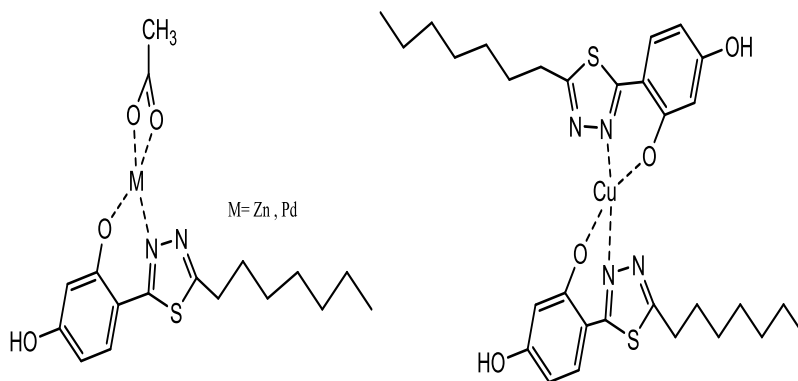
الشكل (12-1): معقدات $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Hg}(\text{II})$

وفي العام (2016 م) حضر الباحث P.Bharati [55] معقدا جديدا من تفاعل Pd Cl_2 مع 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole من خلال الدراسات الطيفية تبين ان الشكل الهندسي مربع مستوي كما موضح في الشكل (13-1).



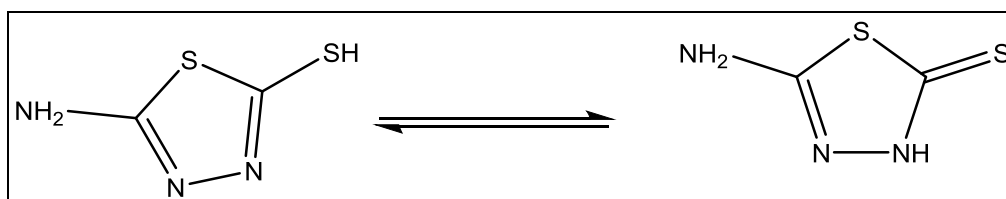
الشكل (13-1): بعض معقدات 1,3,4-thiadiazole

وفي عام (2017 م) حضر الباحث Dariusz Karcz وآخرون [56] معقدات مع Zn(II) , Cu(II) , and Pd(II) واستنتج الباحث ان للمعقدات المحضرة خصائص مضادة للالتهاب العصبي كما موضح في الشكل (14-1).



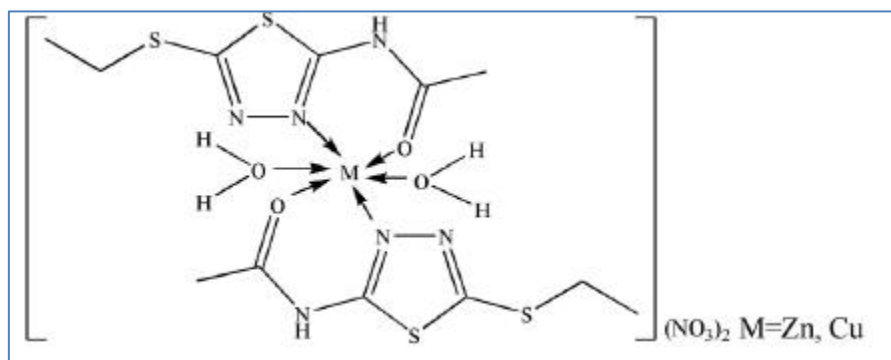
الشكل (14-1): معقدات Zn(II) , Cu(II) , and Pd(II)

و في عام (1985 م) قام العالم (Thimmaiah) [57] بتحضير معقدات مهمة دخلت كمرکبات بايو كيميائية مهمة في علاج الاورام السرطانية والتي تمتلك مجموعتي (SH) و (NH_2) في الموقعين (2,5) من المشتق 1,3,4-thiadiazole وهذه المجموعتين تكون ذات أهمية مضادة للسرطان كما موضح في المخطط (7-1).



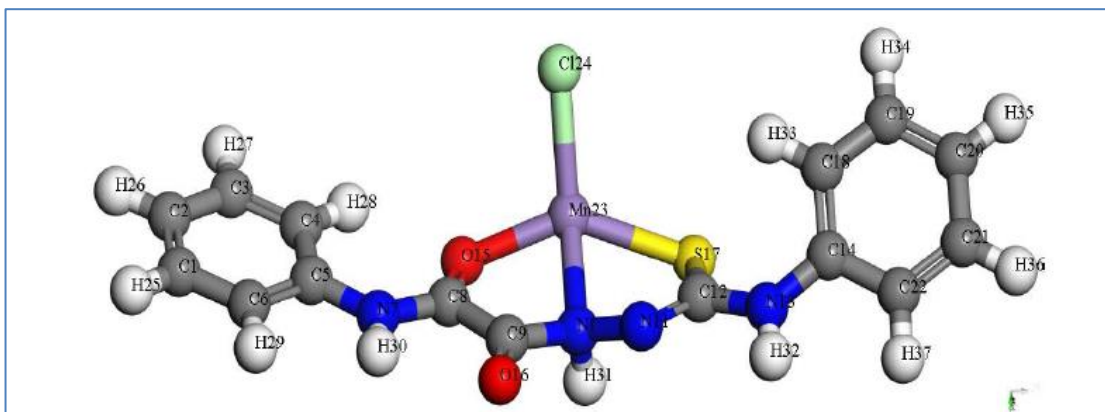
مخطط (7-1): بعض مشتقات 1,3,4- thiadiazole

في عام (2019 م) حضرت الباحثة Kadirova Shaxnoza Abdukhalilovna وأخرون معقدات Cu(II) , Zn(II) [58] كما موضح في الشكل (15-1).



الشكل (15-1): معقدات Cu(II) , Zn(II)

وفي عام (2016 م) حضر الباحث T.A. Yousef وآخرون معقد [59] [Mn(HPAPT)Cl]. من مفاعلة ليكند 1-(2-oxo-2- H2PAPT carbazide semi lthio (phenylamino)acetyl)-4-pheny مع كلوريد المنغنيز الثنائي كما في الشكل (16-1) وتمت دراسة الانشطة البيولوجية لها وأثبتت نشاطاً مضاداً للجراثيم ولأورام السرطانية حيث أظهر الليكند نشاط بيولوجي أكثر من المعقد .



الشكل (16-1): المعقد $[Mn(HPAPT)Cl]$.

(4-1) بعض معقدات العناصر الانتقالية

(1-4-1) معقدات الكوبلت Cobalt complexes

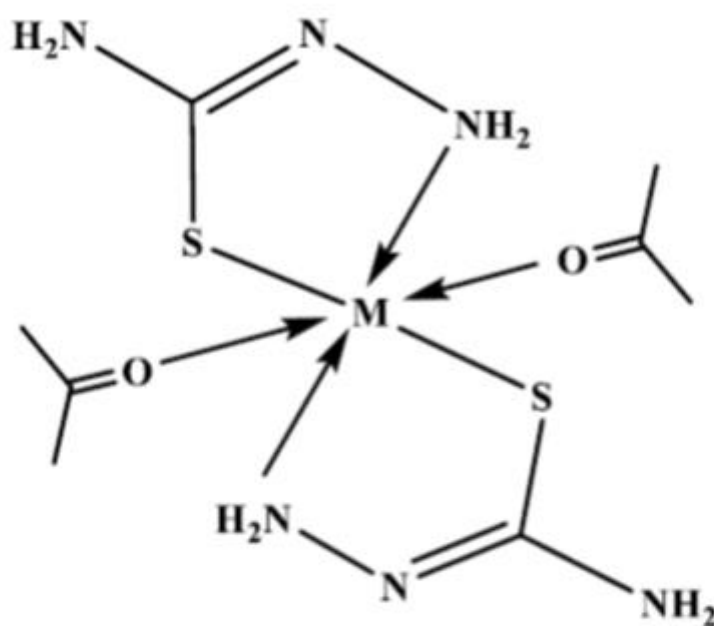
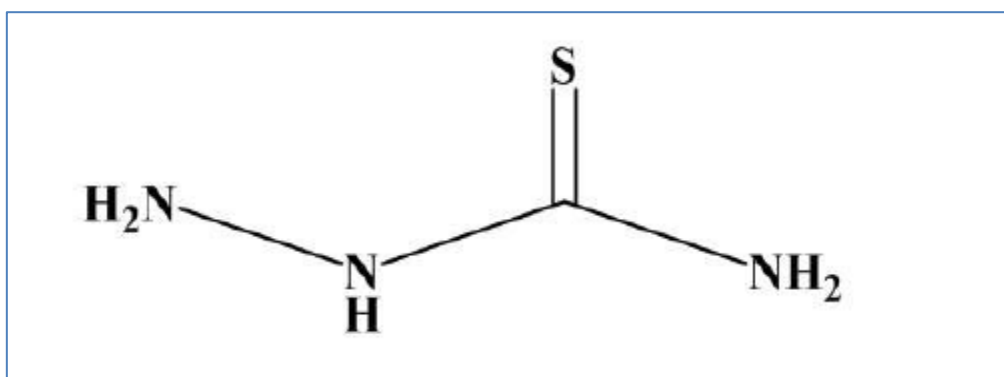
الغير الخلوية على سبيل المثال فيتامين B 12 والانزيمات ذات الصلة ، البحث الاول للنشاط البايولوجي للكوبلت جرى في عام 1952 [60]. بشكل عام تم تحديد عنصر الكوبلت كعنصر حيوي ينتشر على نطاق واسع في العضيات.

وإن معقدات الكوبلت كعوامل محتملة مضادة للسرطان كانت محط اهتمام العديد من الباحثين ويعزى هذا التأثير لدوره النشط في تخليق فيتامين B12 الذي ينظم تخليق الحمض النووي [61].

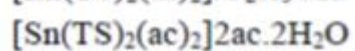
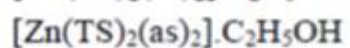
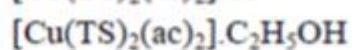
في عام (2018 م) حضر الباحث Ragab R.Amin وآخرون [62] المعقدات الأتية وبضمنها الكوبلت $[Co(TS)_2(ac)_2]ac$

and $[Sn(TS)_2(ac)_2]_2ac.2$, $[Cu(TS)_2(ac)_2]C_2H_5OH$, $[Zn(TS)_2(ac)_2]C_2H_5OH$ where L = thiosemicarbazide and (ac) = acetone, H_2O

الثايسيميكاربازايد و أملاح المعادن $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Sn(II)$, $Co(II)$.



$M = \text{Co, Cu, Zn or Sn}$



الشكل (17-1): بعض معقدات الثايوسيميكاربازايد

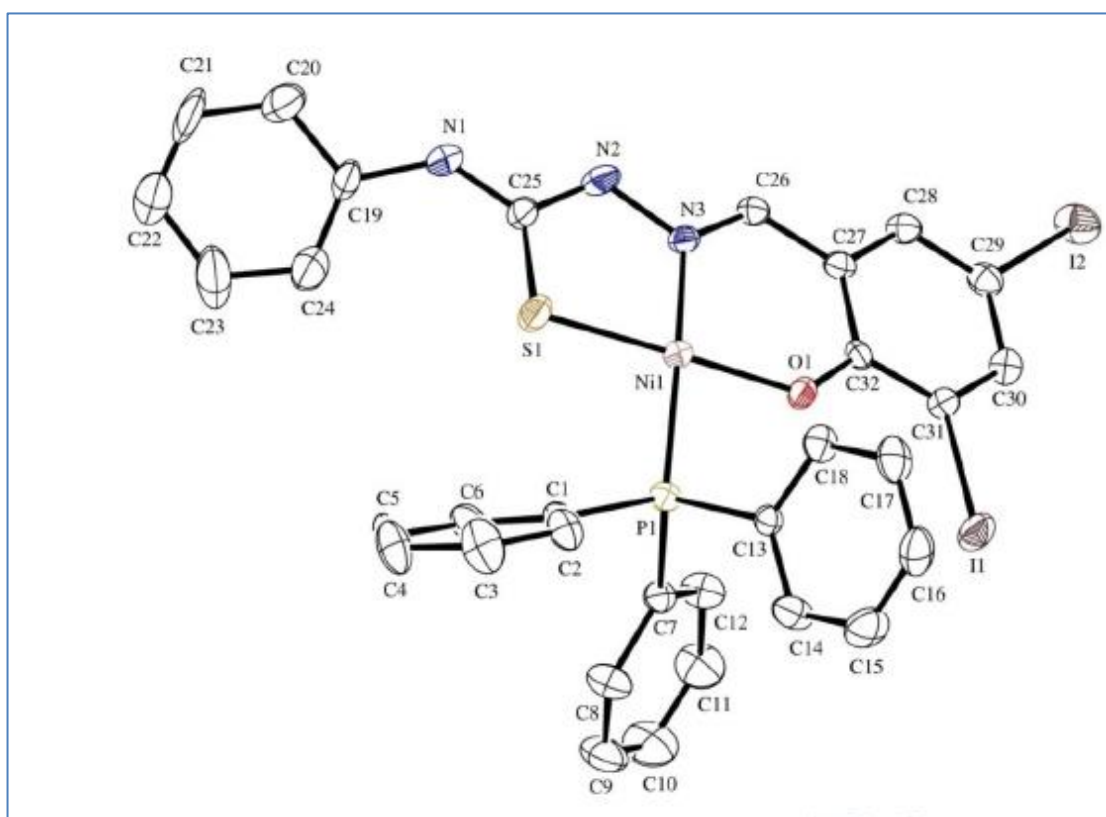
(2-4-1): معقدات النيكل Nickel complexes

يدخل النيكل في انتاج الانزيمات الاساسية مثل ureases ، hydrogenases التي تكون الحامض النووي الذي يمثل الهدف الدوائي الاساسي وذلك لانه الناقل للمعلومات الجينية ويلعب دوراً حاسماً في انقسام الخلايا وانتشار عدة انواع من السرطانات [63].

في عام (2015 م) حضر الباحث Kumar, S. M وآخرون [64]، معقد النيكل من مفاعلة

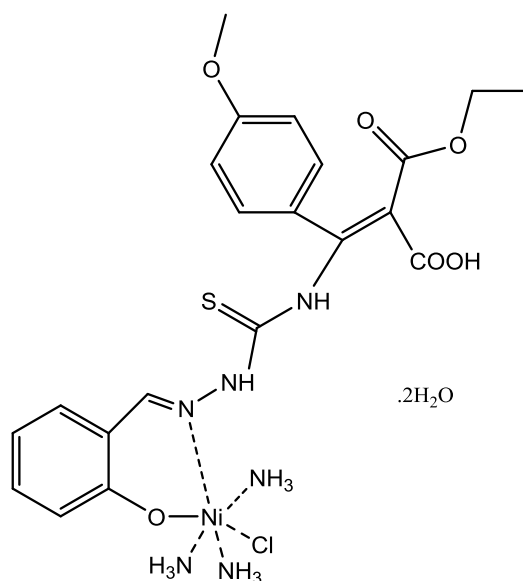
[NiCl₂(PPh₃)₂] مع ليكند *[1-(2-hydroxy-3,5-diiodobenzylidene)-4-*

phenylthiosemicarbazide] كما موضح في الشكل (18-1)



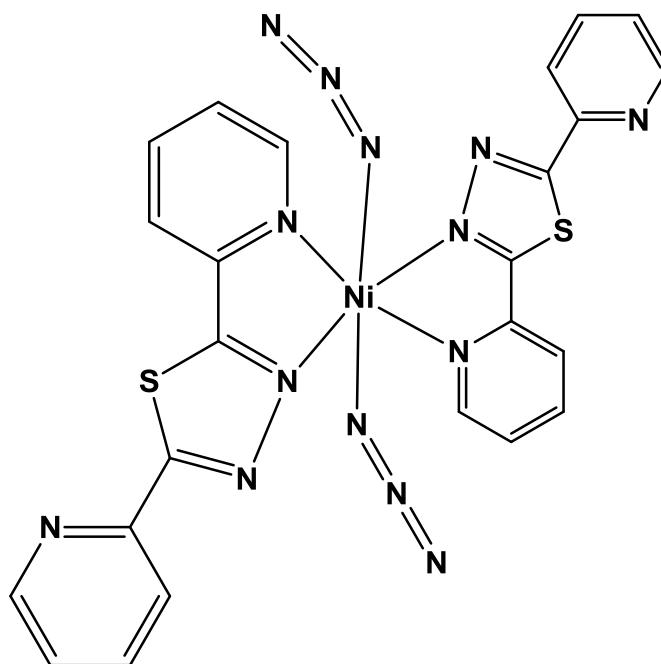
الشكل (18-1): معقد النيكل

كذلك أستطاع الباحث Moamen S. Refat وآخرون [65] من تحضير معقدات Ni و Co عن طريق تكثيف 2-hydroxybenzaldehyde مع أستبدال thiosemicarbazide والتي تستخدم كنشاط بايولوجي تعمل كمضادات للبكتريا والفطريات.



الشكل (19-1): معقدات Ni ، Co عن طريق تكثيف 2-hydroxybenzaldehyde مع أستبدال thiosemicarbazide

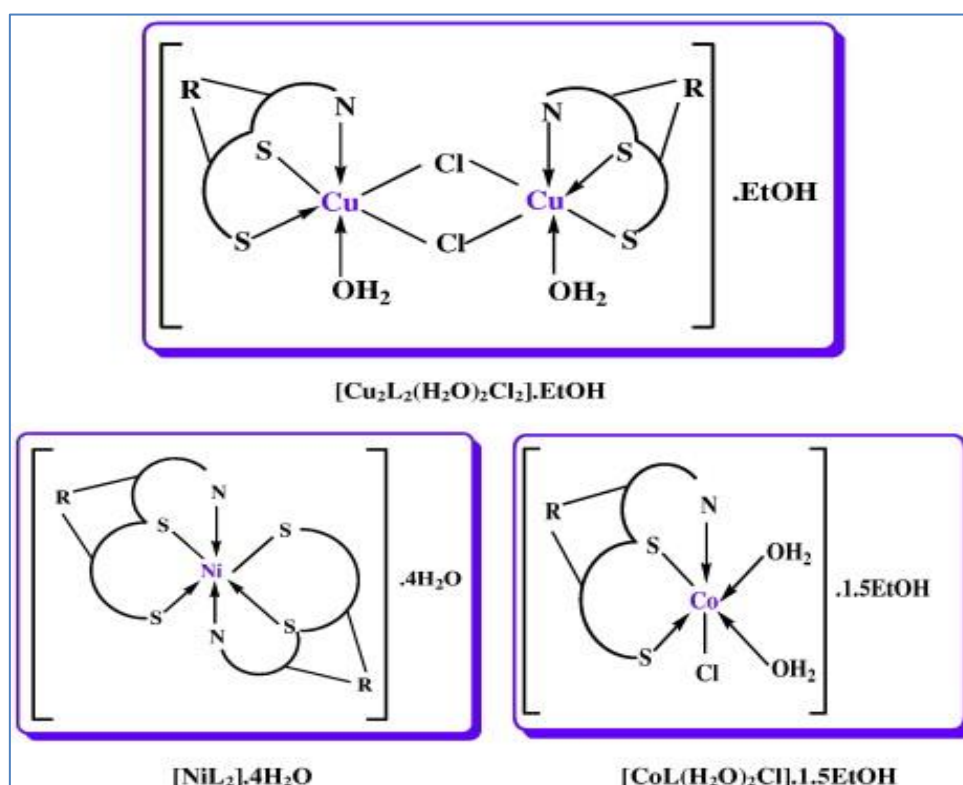
وفي العام (2017 م) حضرت الباحثة **Hanane Zine** وآخرون [66] معقد النيكل من الليكاند 2,5-bis(pyridine-2-yl)-1,3,4thiadiazole كما مبين في الشكل (20-1) والذي أثبت فعاليته كمضاد للفطريات



الشكل (20-1): معقد النيكل من الليكاند 2,5-bis(pyridine-2-yl)-1,3,4thiadiazole

في العام (2014 م) حضر الباحث MahasinAlias وزملائه معقدات المعادن (II) من Cu و Co, Ni مع قاعدة شيف المشتقة من 1,3,4-ثايوديازول كليكاند وتم تمييزها بواسطة التحليل الكيميائي للعناصر CHNS ، FTIR ، UV-vis على أساس هذه الدراسات ، تم اقتراح الشكل الهندسي لهذه المعقدات اوكتاهيدرا وتم أيضًا اختبار الليكاند ومعقداته من حيث نشاطها المضاد للبكتيريا لتقييم قدرتها على التنشيط

أظهرت النتائج أن معقد (Ni(II) له معدل نشاط مضاد للجراثيم أعلى من المركبات الأخرى عند مقارنتها بالأمبيسيلين كدواء قياسي [67]. كما موضح في المخطط (8-1).

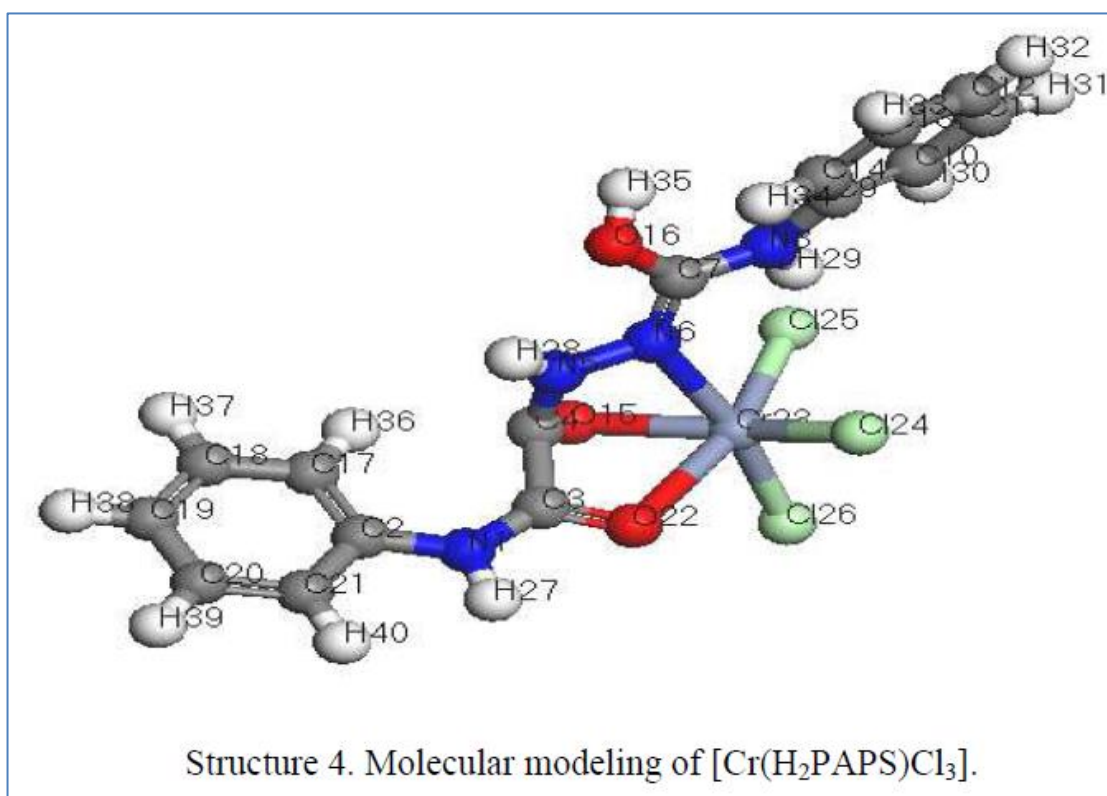


مخطط (8-1): معقدات المعادن (II) من Cu ، Ni ، Co مع قاعدة شيف المشتقة من 1,3,4-ثايوديازول كليكاند

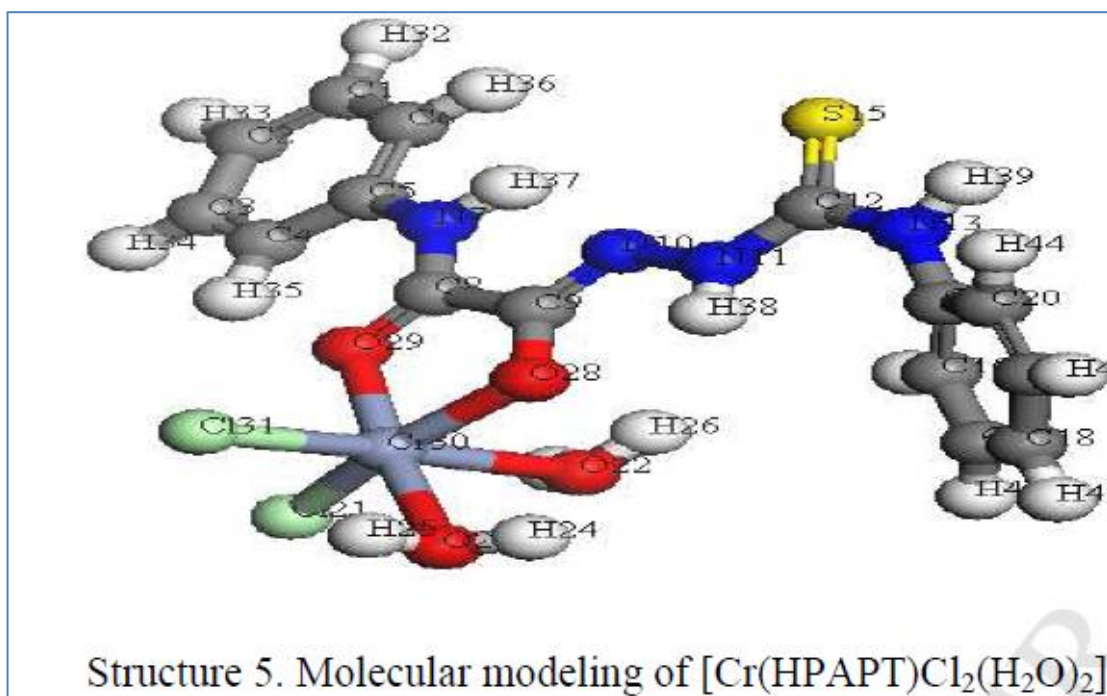
(3-4-1): معقدات الكروم Chromium complexes

بشكل عام الكروم عنصر غذائي اساسي للانسان ، تم تعريفه كعنصر نشط دوائياً نظراً لدوره المهم في استقلاب الكربوهيدرات والدهون والحفاظ على السلامة الهيكلية للاحماض النووية [68].

في عام (2016 م) حضر الباحث Yousef, T. A., Alduaij وأخرون بعض معقدات $[Cr(H_2PAPS)Cl_3]$ Cr(III) من الليكند 2-oxo-2-(phenylamino)acetyl)-4- phenyl semicarbazide (H_2PAPS) والمعقد $[Cr(HPAPT)Cl_2(H_2O)_2]$ من ليكند 1-(2-oxo-2-(phenylamino)acetyl)-4-phenylthiosemicarbazide (H_2PAPT) حيث أكد الباحث أن المعقدات أعطيت فعالية بيولوجية اعلى من الليكندات ك مضادات للورم ومضادات للجراثيم [69].

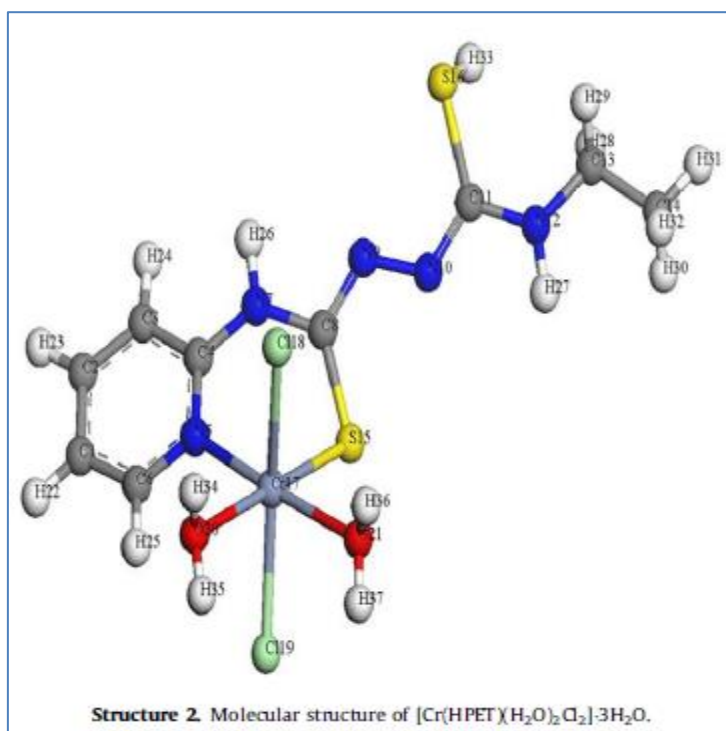


الشكل (21-1): معقد $[Cr(H_2PAPS)Cl_3]$.



الشكل (22-1): معقد $[\text{Cr}(\text{HPAPT})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

وفي عام (2013 م) حضر الباحث El-Reash, G. M. A وآخرون معقد $[\text{Cr}(\text{HPET})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ من الليكاند $\text{N}^1\text{-ethyl-N}^2\text{-(pyridin-2-yl)}$ hydrazine-1,2-bis (carbothioamide) (H_2PET) والتي أعطت نشاطاً مضاداً للأكسدة [70] كما موضح في الشكل (23-1).

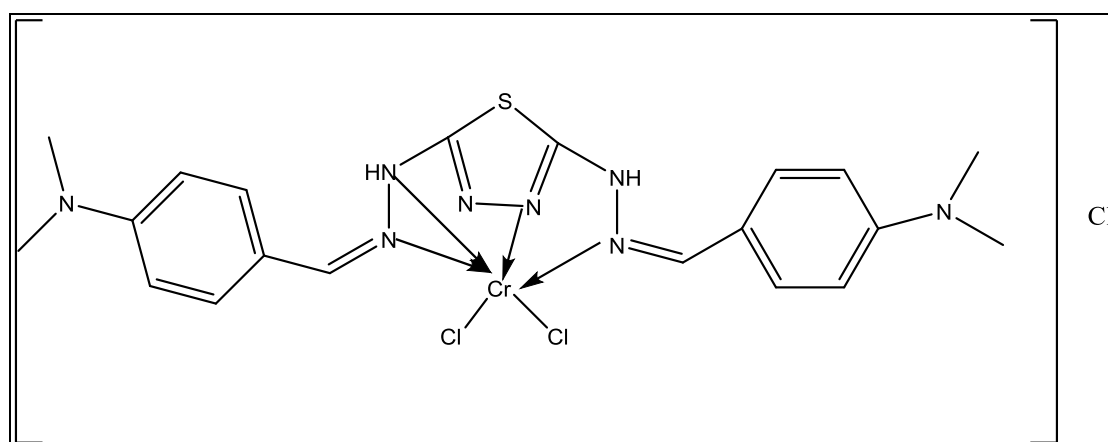


الشكل (23-1): معقد $[\text{Cr}(\text{HPET})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

في العام (2020م) حضر الباحث Naeem A. Basher [71] معقدا جديدا لايون Cr (III) من الليكاند

4-4'(((1E,1'E)-((1,3,4-thiadiazole-2,5-diyl)bis(hydrazin-2-yl-1-ylidene)))bis(methanylylidene)))bis(N,N-dimethylaniline)

وقد اثبت المعقد المحضر فعاليته البيولوجية على نوعين من البكتريا كما موضح في الشكل (24-1). (1)



الشكل (24-1): معقد $[\text{LCrCl}_2]\text{Cl}$

(4-1) الهدف من البحث

Aim of the work

- 1- تحضير ثلاث أنواع جديدة من ليكاندات الثاوسميكاريزايد.
- 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)، حساب نسبة الفلز وأطياف كل من الاشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS)، الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وأطياف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H-NMR}$) علاوة على نتائج الحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية .
- 4- اقتراح الصيغ التركيبية لليكاندات والأشكال الفراغية المتوقعة للمعقدات المحضرة.
- 5- دراسة الفعالية البايولوجية للمركبات المحضرة ضد العزلات البكتيرية.

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental

Experimental Part

2- الجزء العملي

Chemicals Used (1-2): المواد الكيميائية المستخدمة

المواد الكيميائية والمذيبات المستخدمة في العمل والشركات المجهزة لها مدرجة في الجدول

(1-2) مع نقاوتها :

جدول (1-2): المواد الكيميائية المستخدمة والشركة المجهزة بالإضافة الى درجة النقاوة .

No.	Chemical material	Chemical formula	Name of company	Purity %
1	Thiosemicarbazide	NH_2CSNH_2	C.D.H	98
2	4-Chloro benzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$	C.D.H	99
3	<i>p</i> -Bromo Benzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2$	C.D.H	
4	4-Nitro benzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	Mareck	99
5	4-Phosphoroyl Chloride	POCl_3	C.D.H	99
6	1,2-Dibromoethan	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	Mareck	97
7	Potassium Hydroxide	KOH	C.D.H	85
8	Dimethylformamide	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	C.D.H	99,5
9	Ethanol	C_2H_5	C.D.H	99
10	Dimethylsulfoxide	$\text{SO}(\text{CH}_3)_2$	C.D.H	99
11	Triethylamine	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	C.D.H	
12	Distilled water	H_2O	Babylon(Iraq)	100
13	Cobalt chloride hexahydrate	$\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	BDH	99
14	Nickel chloride hexahydrate	$\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	BDH	99
15	Chromium chloride hexahydrate	$.6\text{H}_2\text{O}_3\text{CrCl}$	BDH	99

2-2-الأجهزة والتقنيات المستخدمة Instrumental and Techniques Used

استخدمت الاجهزة أدناه في القياسات الطيفية والفيزيائية للمركبات المحضرة وعلى النحو الاتي:

(1-2-2): كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatograph (TLC)

تم متابعة سير التفاعل والتأكد من مراقبة نقاوة المركبات المحضرة بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) باستخدام صفائح السليكا جل ذات أبعاد (20x20 cm) ، وتم عرض البقع باستعمال ضوء الأشعة فوق البنفسجية بطول موجي (254 nm)، في مختبرات قسم الكيمياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة ديالى.

(2-2-2): درجة الانصهار Melting point

تم قياس درجة انصهار المركبات المحضرة باستخدام جهاز من نوع (Melting point SMP3) في قسم الكيمياء \ كلية التربية للعلوم الصرفة \ جامعة ديالى.

(3-2-2): طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectrophotometer

تم قياس طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة بأستخدام جهاز (SHIMADZU,) FT-IR, 8400S Spectrophotometer على شكل اقراص صلبة من بروميد البوتاسيوم (KBR) ضمن مدى ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) وبالنسبة للمعقدات تم قياسها بواسطة أقراص من CsI ضمن مدى ($600-250\text{ cm}^{-1}$) تحت ظروف التشغيل القياسية في مختبرات قسم الكيمياء/كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى .

(4-2-2): مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

UV-Visible Spectrophotometer

سجلت الأطياف الالكترونية لليكاندات المحضرة بواسطة مطياف الاشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV-Vis) من نوع (SHIMADZU-1700) بأستخدام خلية الكوارتز بطول (1.0 cm) وتركيز ($1 \times 10^{-3}\text{ Mol.L}^{-1}$) ضمن المدى (190-1100 nm) وأستعمال (DMSO) مذيباً في مختبرات (BPC-Analysis Center) بغداد.

Accurate Balance

(5-2-2): الميزان الحساس

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

Conductivity Measurements

(6-2-2): قياسات التوصيلية الكهربائية

جرى قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدات الفلزية المحضرة في درجة حرارة المختبر وبتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) بمذيب DMSO بإستعمال جهاز من نوع (A StARTER 3000C) في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة ديالى.

Magnetic Moment Measurement

(7-2-2): قياسات الحساسية المغناطيسية

جرى قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات في (308k) بإستخدام جهاز من نوع (Sherwood Scientific) في كلية العلوم / قسم الكيمياء / الجامعة المستنصرية .

Microanalysis Elemental

(8-2-2): التحليل الدقيق للعناصر

تم تقدير نسب العناصر الأربعة (الكربون والهيدروجين والنتروجين والكبريت) لليكاندات المحضرة ومعقداتها الفلزية للعناصر (C.H.N.S) بإستخدام جهاز Eager 300 for (EA112) في جامعة طهران / الجمهورية الاسلامية في إيران .

Metal Analysis

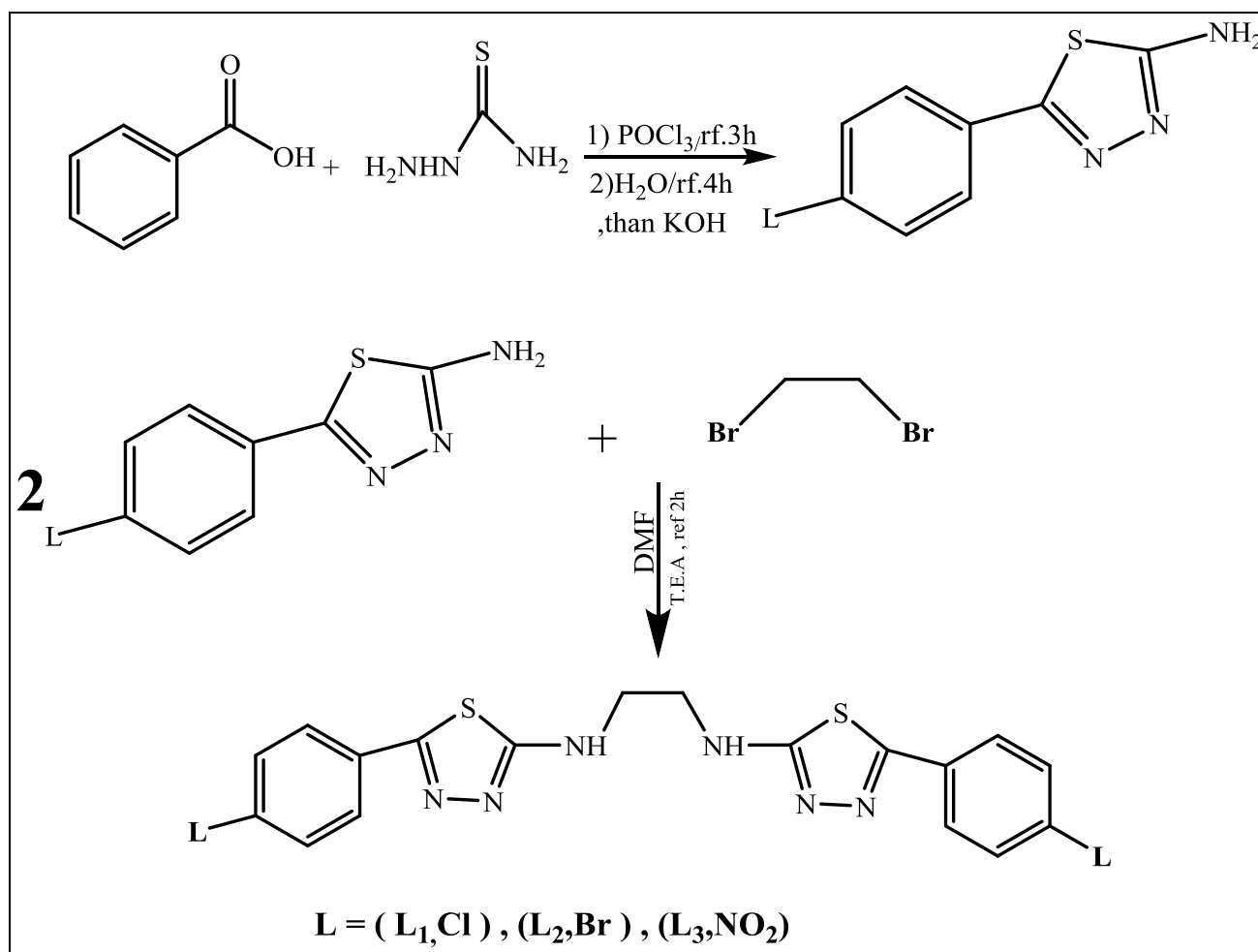
(9-2-2): تعيين نسبة الفلز

تم تعيين نسبة الفلزات Co (II) , Ni (II) , Cr (III) للمعقدات بإستخدام جهاز مطياف الأمتصاص الذري نوع / Shimadzu Atomic Absorption Spectrophotometer (A.A) 680G في شركة أبّن سينا ، وزارة الصناعة ، بغداد العراق.

(10-2-2): أطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني (^1H NMR)**Nuclear Magnetic Resonance Spectra**

تم قياس أطياف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني لجميع المركبات المحضرة بواسطة جهاز (Bruker , 400 MHZ) وبأستعمال DMSO-d_6 كمذيب في جامعة عمان/ الاردن .

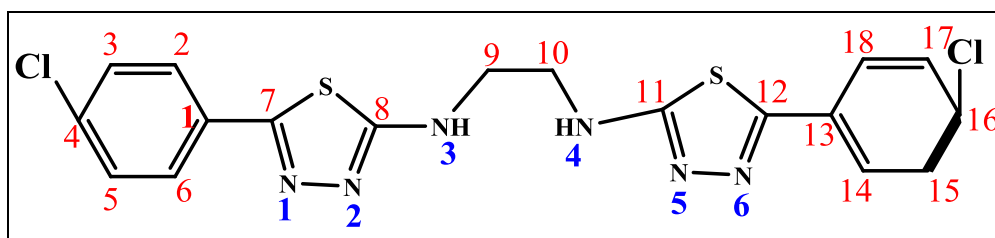
3-2- طرق تحضير المركبات Synthetic methods of the compounds



مخطط (1-2): المعادلة العامة لتحضير الليكاندات .

(1-3-2): تحضير الليكاند (L₁)Synthesis of N¹,N²-bis(5-(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine

تم إضافة كلوريد الفوسفوريل (POCl₃) (10 ml) الى خليط من الثايسيميكاربازايد (2.73g , 0.03mol) و (4.57 g , 0.03mol) من مشتقات حامض البنزوك (4-chlorobenzoic acid) في حمام ثلجي مع التحريك وصعد المزيج لمدة (3 ساعات) ، ثم ترك المحلول ليبرد ، وتم اعادة تحريك المزيج مرة أخرى ، بعد إضافة (30 ml) من الماء المقطر ببطء جداً مع التحريك ،وبعدها استمر تصعيد المزيج لمدة (4 ساعات) ، ومن ثم معادلة المزيج باستخدام (10%) من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) [113]، وتم يرشح المزيج ونحصل على الراسب ويتم غسله بالماء المقطر جيداً ويترك ليجف الراسب. وبعدها يوضع في ورق ويضاف له (0.007 mol , 1.46 g) من ثنائي برومو ايثين (1,2-di bromo ethen) و (0.02 mol, 2.36 g) من تراي أثيل أمين (T.E.A) ، مع التحريك المستمر ، ويترك للتصعيد لمدة ساعتين ، ثم يبرد المحلول ويرشح ونحصل على راسب الليكاند ومن ثم إعادة بلورته باستخدام الأيثانول ، وتم التحقق من اكتمال سير التفاعل والتحقق من نقاوة المركبات بواسطة تقنية TLC .

شكل (1-2): التركيب الكيميائي لليكاند L₁.

اللون : أصفر فاتح ، النسبة (87%) درجة الإنصهار (200-204) ، الصيغة الجزيئية (C₁₈H₁₄Cl₂N₆S₂)

تحليل العناصر (C,48.12) ، (H,3.15) ، (N,8.71) (S,14.25)

FT-IR : ((3282 cm⁻¹) ، (1064 cm⁻¹) ، (1091 cm⁻¹) ، (1635 cm⁻¹)

Uv -Visible : (337.5) ، (301)

¹HNMR (400MHz,ppm,DMSO-6d) :

[7.69, 4H, C(3,5,15,17) 4H ,aromatic, d , J=8HZ]

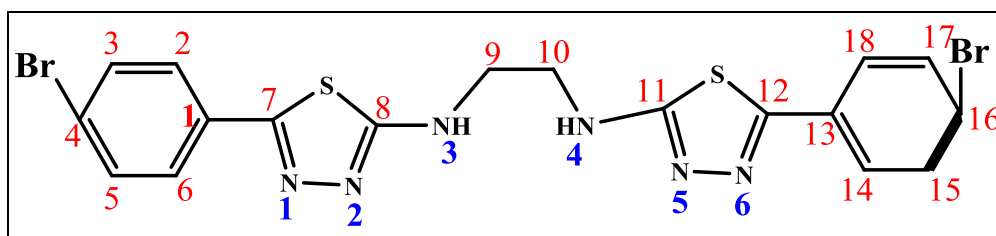
[7.43, 4H , C (2,6,14,18)H , aromatic, d , J= 12 HZ]

, [3.31 , 2H , N(3,4) H ,S]

, [2.81, 4H, C(9,10) H ,S]

Synthesis of N¹,N²-bis(5-(4-bromophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (تحضير الليكند L₂)

تم تحضير المركب بنفس طريقة تحضير L₁ اعلاه لكن بإستخدام (0.03 mol, 6g) من (4-bromobenzoic acid) بدلاً من (bromobenzoic acid)



شكل (2-2) التركيب الكيميائي لليكاند L₂.

وأظهر المركب اللون الأصفر ، النسبة (85%) ، درجة الانصهار (220-218) ، الصيغة الجزيئية (C₁₈H₁₄Br₂N₆S₂) ، والوزن الجزيئي (538.28 g/mol)

تحليل العناصر (C,40.17) ، (H,2.63) ، (N,15.62) (S,11.90)

FT-IR : (3280cm⁻¹) ، (1060 cm⁻¹) ، (1635 cm⁻¹) و(1141 cm⁻¹)

nm Uv -Visible : (272) ، (339)

: (400MHz,ppm,DMSO-6d)¹ HNMR

[7.78, 4H , C(3,5,15,17) H , aromatic , d , J=8 HZ]

, [7.47, 4H , C(2,6,14,18) H, aromatic , d , J= 8 HZ]

, [3.41 , {2H , N(3,4)H , s]

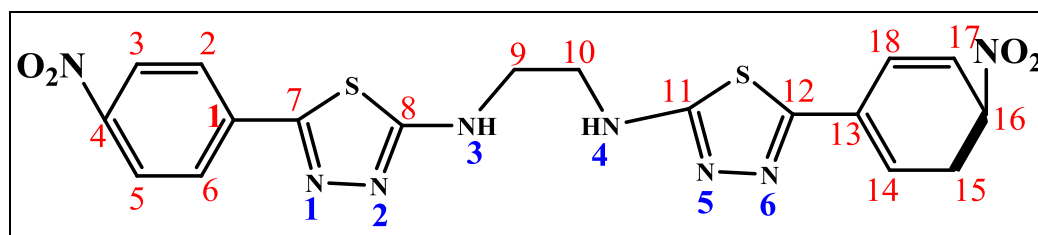
, [2.76 , 4H , C(9,10)H , s]

Synthesis of

(3-3-2): تحضير الليكاند (L₃)

N¹,N²-bis(5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine

تم تحضير المركب بنفس طريقة تحضير L₁ أعلاه لكن باستخدام (5.01 g, 0.03 mol) من (4-nitrobenzoic acid) بدلاً من (4-chlorobenzoic acid) .



شكل (3-2): التركيب الكيميائي لليكاند L₃.

وأعطى المركب اللون الاصفر الغامق ، النسبة (84%) ، درجة الانصهار (223-225) ،
الصيغة الجزيئية (C₁₈H₁₄N₈O₄S₂) ، الوزن الجزيئي (470.48 g/mol) ،

FT-IR : (3425 cm⁻¹) ، و (1068 cm⁻¹) ، و (1658 cm⁻¹) و (1107)

nm Uv -Visible : (267) و (365)

تحليل العناصر : (C,45.99) ، (H,3.01) ، (N,23.83) (S,13.62)

¹HNMR (400MHz,ppm,DMSO-6d) :

[8.01, {4H , C (3,5,15,17) H , aromatic , d , J= 16 HZ]

, [7.74, {4H , C(2,6,14,18)H, aromatic , d , J= 16 HZ]

, [3.36 , {2H , C(3,4) H , S }]

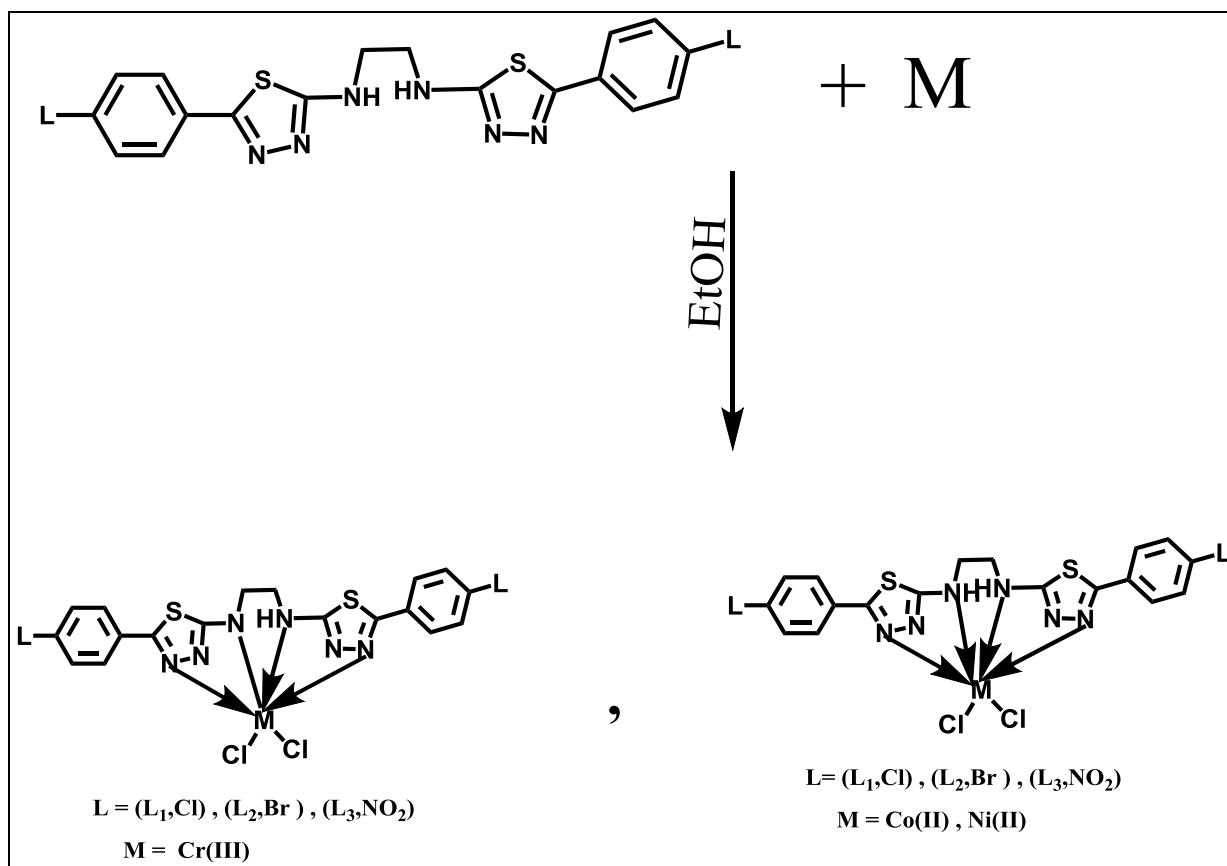
, [2.88 , {4H, C(9,10) H , S }]

جدول (2-2): الصفات الفيزيائية لليكاندات المحضرة.

NO	Compounds	M.P (C)	Molecular Formula	Molecular weight	Color	Yield%
1	L ₁	200-204	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ S ₂	449.37	Light Yellow	87
2	L ₂	218-220	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ N ₆ S ₂	538.28	Yellow	85
3	L ₃	223-225	C ₁₈ H ₁₄ N ₈ O ₄ S ₂	470.48	Dark Yellow	84

Synthesis of Complexes

4-2- تحضير المعقدات



مخطط (2-2) المعادلة العامة لتحضير المعقدات.

(1-4-2): تحضير معقدات الليكاند L_1

(1-1-4-2): تحضير المعقد $[C_1]$

Synthesis of Dichloro cobalt(II) N^1, N^2 -bis(5-(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadi azol-2-yl)ethane-1,2-diamine

أخذ (4.4 g , 0.01 mol) من L_1 المحضر أعلاه ويوضع في دورق سعة 50ml ويضاف له (30 ml) من الإيثانول لإذابته مع الحركة المستمرة وبعد الإذابة التامة يضاف له (2.37 g , 0.01 mol) من ملح ثنائي كلوريد الكوبلت سداسي الماء ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) إضافة تدريجية مع التحريك المستمر ويترك المزيج للتصعيد لمدة ساعتين مع التسخين بدرجة حرارة (30-40) وبعدها يبرد المزيج ونحصل على الراسب [114] ومن ثم إعادة بلورته باستخدام الإيثانول ، وتم التحقق من اكتمال سير التفاعل والتحقق من نقاوة المركبات بواسطة تقنية TLC .

وأظهر المعقد اللون الازرق ، درجة أنصهاره (242-245) . نسبته (85%) ، والصيغته الجزيئية $C_{18}H_{14}Cl_4CoN_6S_2$ ، وزنه الجزيئي (579.21g/mol)

تحليل العناصر (C,37.34) ، (H,2.45) ، (N,14.53) ، (S,11.06) ،

FT-IR ν (KBr cm^{-1}) (3267 cm^{-1}) ، (1602 cm^{-1}) ، (1060 cm^{-1}) ، (1139 cm^{-1}) ،¹

(314 cm^{-1}) ، (428 cm^{-1}) ، (480 cm^{-1}) ν (CsI cm^{-1}) .

Uv-visible (DMSO) : (317.5) ، (349.5) ، (680)

(2-1-4-2): تحضير المعقد [C₂]**Synthesis of Dichloro Nickel(II) N¹,N²-bis(5-(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine**

تمّ تحضير المعقدّ (C₂) بنفس طريقة تحضير المعقدّ (C₁) في الفقرة (1-1-4-2) لكن بأخذ (0.01 mol , 2.376 g) من ملح ثنائي كلوريد النيكل سداسي الماء (NiCl₂.6H₂O) بدلاً من ملح كلوريد الكوبلت سداسي الماء (CoCl₂.6H₂O) ،

وأظهر المعقد اللون الاخضر الفاتح ، درجة أنصهاره (240-242) ، النسبة (86%) ، صيغته الجزيئية C₁₈H₁₄Cl₄N₆NiS₂ وزنه الجزيئي (578.97 g/mol)

تحليل العناصر (C,37.45) ، (H , 2.45) ، (N , 14.54) ، (S , 11.05) ،

(FT-IR)

(1064 cm⁻¹) ، (1016 cm⁻¹) ، (1616 cm⁻¹) ، (3280 cm⁻¹) v (KBr cm⁻¹)
(464 cm⁻¹)

(298 cm⁻¹) ، (418 cm⁻¹) v (CsI cm⁻¹)

(1042.5) ، (332,5) ، (305.5) (DMSO) Uv-visible .

(3-1-4-2): تحضير المعقد [C₃]**Synthesis of Dichloro chromium (III) N¹,N²-bis(5-(4-chloro phenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine**

حضر المعقد (C₃) بنفس طريقة تحضير المعقد (C₁) في الفقرة (1-1-4-2) لكن بأخذ (2.6 g , 0.01 mol) من ملح ثلاثي كلوريد الكروم سداسي الماء (CrCl₃.6H₂O) بدلاً من ملح ثنائي كلوريد الكوبلت سداسي الماء (CoCl₂.6H₂O) .

وأظهر المعقد اللون اخضر غامق ، درجة أنصهاره (296-298) ، نسبته (89%) ، صيغته الجزيئية C₁₈H₁₃Cl₄CrN₆S₂ ، وزنه الجزيئي (571.26 g/mol) ،

تحليل العناصر (C, 37.83) ، (H , 2.28) ، (N , 14.72) ، (S , 11.20) ، (Cr , 9.08)

(FT-IR)

(KBr cm⁻¹) (3381 cm⁻¹) ، (1658 cm⁻¹) ، (1014 cm⁻¹) ، (1072 cm⁻¹) ، (497 cm⁻¹)

(CsI cm⁻¹) (393 cm⁻¹) ، (320 cm⁻¹)

(DMSO) Uv-visible (310) ، (324) ، (604)

(2-4-2): تحضير معقدات الليكاند L_2

(1-2-4-2): تحضير المعقد $[C_4]$

Synthesis of Dichloro cobalt(II) N^1,N^2 -bis(5-(4-bromophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine

أخذ (5.38 g , 0.01 mol) من (L_2) المحضر أعلاه ويوضع في دورق سعته 50ml ويضاف له (30 ml) من الأيثانول لإذابته مع الحركة المستمرة وبعد الإذابة التامة يضاف له (2.37 g , 0.01 mol) من ملح ثنائي كلوريد الكوبلت سداسي الماء $(CoCl_2.6H_2O)$ إضافة تدريجية مع التحريك المستمر ويترك المزيج للتصعيد لمدة ساعتين مع التسخين بدرجة حرارة (30-40) وبعدها يبرد المزيج ونحصل على الراسب ومن ثم إعادة بلورته باستخدام الأيثانول ، وتم التحقق من أكتمال سير التفاعل والتحقق من نقاوة المركبات بواسطة تقنية TLC.

وأظهر المعقد اللون الأزرق ، درجة أنصهاره (278-280) ، نسبته (81%) ، صيغته الجزيئية $C_{18}H_{14}Br_2Cl_2CoN_6S_2$ ، وزنه الجزيئي (668.11 g/mol) ،

تحليل العناصر (C , 32.37) ، (H , 2.11) ، (N , 12.56) . (S , 9.58) ،

(FT-IR)

ν (KBr cm^{-1}) (3346 cm^{-1}) ، (1641 cm^{-1}) ، (1064 cm^{-1}) ، (1139 cm^{-1}) ،

ν (CsI cm^{-1}) (453 cm^{-1}) ، (403 cm^{-1}) ، (306 cm^{-1})

Uv-visible (DMSO) : (299) (333.5) (678)

(2-2-4-2): تحضير المعقد [C₅]**Synthesis of Dichloro Nickel(II) N¹,N²-bis(5-(4-bromophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine**

حضّر المعقدّ (C₅) بنفس طريقة تحضير المعقدّ (C₄) المحضّر في فقرة (1-2-4-2) لكن بأخذ (2.37 g , 0.01 mol) من ملح ثنائي كلوريد النيكل سداسي الماء (NiCl₂.6H₂O) بدلاً من ثنائي كلوريد الكوبلت . سداسي الماء (CoCl₂.6H₂O) .

وأظهر المعقد اللون البني ، درجة أنصهاره (212-215) ، نسبته (84%) ، صيغته الجزيئية C₁₈H₁₄Br₂Cl₂N₆NiS₂ ، وزنه الجزيئي (667.87 g/mol) ، تحليل العناصر (C, 32.38) ، (H , 2.10) ، (N , 12.57) ، (S , 9.59) ،

(FT-IR)

(KBr cm⁻¹) /ν (3230 cm⁻¹) ، (1637 cm⁻¹) ، (1051 cm⁻¹) ، (1111 cm⁻¹) ، (487 cm⁻¹)

(CsI cm⁻¹) ν (416 cm⁻¹) ، (300 cm⁻¹)

(653) (318.5) ، (302.5) (DMSO) Uv-visible

(3-2-4-2): تحضير المعقد $[C_6]$ **Synthesis of Dichloro chromium (II) N^1, N^2 -bis(5-(4-bromophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine**

حضّر المعقد (C_6) بنفس طريقة تحضير المعقد (C_4) في فقرة (1-2-4-2) لكن بأخذ (2.6 g) 0.01 mol من ملح ثلاثي كلوريد الكروم سداسي الماء $(CrCl_3.6H_2O)$ بدلاً من ثنائي كلوريد الكوبلت سداسي الماء $(CoCl_2.6H_2O)$.

وأظهر المعقد اللون البني الغامق ، درجة أنصهاره (274-27)، نسبته (80%) ، صيغته الجزيئية $C_{18}H_{13}Br_2Cl_2CrN_6S_2$ ، وزنه الجزيئي (660.17 g/mol) ، تحليل العناصر (C, 32.76) ، (H , 2.02) ، (N , 12.24) ، (S , 9.68) ،

(FT-IR)

ν (KBr cm^{-1}) (3415 cm^{-1}) ، (1654 cm^{-1}) ، (1105 cm^{-1}) ، (1188 cm^{-1}) ، (478 cm^{-1})

ν (CsI cm^{-1}) (432 cm^{-1}) ، (320 cm^{-1})

(650) ، (308) ، (250.5) (DMSO) Uv-visible

(3-4-2): تحضير معقدات الليكند L_3 **(1-3-4-2): تحضير المعقد $[C_7]$** **Synthesis of Dichloro cobalt(II) N^1, N^2 -bis(5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine**

أخذ (4.70 g , 0.01 mol) من (L_3) المحضر أعلاه ويوضع في دورق سعته (50ml) ويضاف له (30 ml) من الأيثانول لأذابته مع الحركة المستمرة وبعد الاذابة التامة يضاف له (2.37 g , 0.01 mol) من ملح ثنائي كلوريد الكوبلت سداسي الماء ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) إضافة تدريجية مع التحريك المستمر ويترك المزيج للتصعيد لمدة ساعتين مع التسخين بدرجة حرارة (30-40) وبعدها يبرد المزيج ويرشح ونحصل على الراسب ثم يتم إعادة بلورته بأستخدام الأيثانول ، وتم التحقق من أكتمال سير التفاعل والتحقق من نقاوة المركبات بواسطة تقنية TLC .

وأظهر المعقد اللون الازرق الغامق ، درجة أنصهاره (260-262) . نسبته (85%) ، صيغته الجزيئية $C_{18}H_{14}Cl_2CoN_8O_4S_2$ ، وزنه الجزيئي (600.32g/mol) ،

تحليل العناصر فيه (C , 36.02) ، (H , 2.33) ، (N , 18.66) ، (S , 10.67) ،

(FT-IR)

(3493 cm^{-1}) ، (1656 cm^{-1}) ، (1082 cm^{-1}) ، (1128 cm^{-1}) ، (KBr cm^{-1})

(499 cm^{-1}) ، (466 cm^{-1}) ، (300 cm^{-1}) ، (CsI cm^{-1})

(677.5) (403.5) (301.5) ، (268.) (DMSO) Uv-visible

Synthesis of [C₈] (2-3-4-2): تحضير المعقد
N¹,N²-bis(5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl) ethane-1,2-diamine
Dichloro Nickel(II)

حضر بنفس طريقة تحضير المعقد (C₇) في الفقرة (1-3-4-2) لكن بأخذ (0.01 , 2.37 g mol) من ملح ثنائي كلوريد النيكل سداسي الماء (NiCl₂.6H₂O) بدلاً من ثنائي كلوريد الكوبلت سداسي الماء (CoCl₂.6H₂O) .

وأظهر المعقد اللون الاصفر ، درجة أنصهاره (217-220) ، نسبته (84%) ، صيغته الجزيئية C₁₈H₁₄Cl₂N₈NiO₄S₂ ، وزنه الجزيئي (600.08g/mol) ، تحليل العناصر (C, 36.05) ، (H , 2.32) ، (N , 18.65) ، (S , 10.66) ،

(FT-IR)

(KBr cm⁻¹) ν (3435 cm⁻¹) ، (1627 cm⁻¹) ، (1068 cm⁻¹) ، (1132 cm⁻¹) ،

(CsI cm⁻¹) ν (466 cm⁻¹) ، (437 cm⁻¹) ، (308 cm⁻¹)

Uv-visible (DMSO) (260.5) ، (346.5) (385.5).

Synthesis of

(3-3-4-2): تحضير المعقد [C₉]**Dichloro chromium (II) N¹,N²-bis(5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine**

تم تحضيره بنفس طريقة تحضير المعقد (C₇) في فقرة (1-3-4-2) لكن بأخذ (0.01 g , 2.6 mol) من ملح ثلاثي كلوريد الكروم سداسي الماء (CrCl₃.6H₂O) بدلاً من ثنائي كلوريد الكوبلت سداسي الماء (CoCl₂.6H₂O) .

وأظهر المعقد اللون الأصفر الغامق ، درجة أنصهاره (243-245) ، نسبته (88%) ، صيغته الجزيئية C₁₈H₁₃Cl₂CrN₈O₄S₂ وزنه الجزيئي (592.37 g/mol) ، تحليل العناصر (C, 36.52) ، (H , 2.20) ، (N , 18.93) ، (S , 10.81) ،

FT-IR

ν (KBr cm⁻¹) (3425 cm⁻¹) ، (1627 cm⁻¹) ، (1068 cm⁻¹) ، (1132 cm⁻¹) ،

ν (CsI cm⁻¹) (466 cm⁻¹) ، (405 cm⁻¹) ، (308 cm⁻¹)

Uv-visible (DMSO) (264) ، (354) .

جدول (3-2): يوضح الصفات الفيزيائية للمعقدات المحضرة (C₁-C₉).

No	Complexes	M.p	Molecular Formula	Molecular Weight	Color	Yield %
C ₁	[(H ₂ L ₁)CoCl ₂]	242-245	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ CoN ₆ S ₂	579.21	Blue	85
C ₂	[(H ₂ L ₁)NiCl ₂]	240-242	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₆ NiS ₂	578.97	Light green	86
C ₃	[(H ₁ L ₁)CrCl ₂]	296-298	C ₁₈ H ₁₃ Cl ₄ CrN ₆ S ₂	571.26	Dark green	89
C ₄	[(H ₂ L ₂)CoCl ₂]	278-280	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ CoN ₆ S ₂	668.11	Blue	81
C ₅	[(H ₂ L ₂)NiCl ₂]	212-215	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ N ₆ NiS ₂	667.87	Brown	84
C ₆	[(H ₁ L ₂)CrCl ₂]	274-276	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ Cl ₂ CrN ₆ S ₂	660.17	Dark brown	80
C ₇	[(H ₂ L ₃)CoCl ₂]	260-262	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ CoN ₈ O ₄ S ₂	600.32	Dark blue	85
C ₈	[(H ₂ L ₃)NiCl ₂]	217-220	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₈ NiO ₄ S ₂	600.08	yellow	84
C ₉	[(H ₁ L ₃)CrCl ₂]	243-245	C ₁₈ H ₁₃ Cl ₂ CrN ₈ O ₄ S ₂	592.37	Dark yellow	88

(2-5): دراسة الفعالية البايولوجية Study of The Biological Activity

شخصت الفعالية البايولوجية لبعض المركبات المحضرة بطريقة الانتشار بأستخدام نوعين من البكتريا المشخصة والمعزولة مختبرياً بأستخدام الاختبارات المجهرية والكيمو حيائية ، نوع من هذه البكتريا موجبة لصبغة كرام (Gr^{+ve}) هي (*S. aureus* ، *B. subtilis*) ، والأخرى سالبة لصبغة كرام (Gr^{-ve}) هي (*P. aeruginosa* ، *E.coli*) [72].

(2-5-1): تحضير المحاليل Preparation of

Solutions

استخدم (DMSO) لاذابة بعض المركبات المحضرة المراد اختبار الفعالية البايولوجية لها إذ حضر 5 تراكيز من هذه المركبات، التركيز الأول (50 mg/mL) والتركيز الثاني (25 mg/mL) والتركيز الثالث (12.5 mg/ml) والتركيز الرابع (6.25 mg/ml) والتركيز الخامس (3.125 mg/ml).

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

حضر وسط اكار مولر هنتون الزرعي (Mueller-Hinton agar) لدراسة الفعالية البايولوجية حسب تعليمات الشركة المجهزة له، إذ اذيب (38g) من مسحوق الوسط الزرعي في (1) لتر من الماء المقطر في دورق مخروطي وسخن المحلول حتى ذوبان الوسط الزرعي، بعد ذلك وضع المحلول في جهاز (Autoclave) لتعقيمه عند درجة حرارة $121^{\circ}C$ وضغط (1.5 par) ولمدة (15) دقيقة، يترك الوسط حتى يبرد، ثم يصب في أطباق ويترك حتى يتصلب.

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

توضع البكتريا في الوسط الزرعي بعدها تعمل حفر في هذه الأطباق بأستخدام الثاقب الفليني (borer Cork)، إذ يعقم هذا الثاقب بالكحول، ثم وضعت المحاليل المحضرة داخل الحفر بأستخدام (Micropipette) بعد ذلك وضعت الأطباق في الحاضنة لمدة (24) ساعة بدرجة حرارة $37^{\circ}C$ ، بعد ذلك تم قياس أقطار مناطق التثبيط (Inhibition Zone) للمركبات قيد الدراسة بأستعمال مسطرة ملمترية [73,74]

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results &

Discussion

Results and Discussion

3 - النتائج والمناقشة

(1-3): تشخيص الليكاندات

حضرت ثلاث من الليكاندات N^1, N^2 -bis(5-(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_1) ، N^1, N^2 -bis(5-(4-bromophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_2) ، N^1, N^2 -bis(5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_3) في نسبة جيدة (84 - 87%) وتم تقييم نقاوتها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

جميع الليكاندات المحضرة مستقرة في الهواء وقابلة للذوبان في المذيبات العضوية ولكنها غير قابلة للذوبان في الماء والجدول (1-3) يوضح الخصائص الفيزيائية وتحليل العناصر لليكاندات المحضرة.

ونتائج تحليل العناصر في تطابق جيد مع القيم المحسوبة من الصيغ الجزيئية المتوقعة ، وكذلك مدى درجة الانصهار لليكاندات المحضرة والتي تكون مسؤولة عن نقاوتها.

إذ تم تشخيص الليكاندات باستخدام طرق التحليل الطيفي (FT-IR , UV-VIS, ^1H NMR) وتم توضيح الصيغ الهيكلية لليكاندات المحضرة في مخطط (1-3).

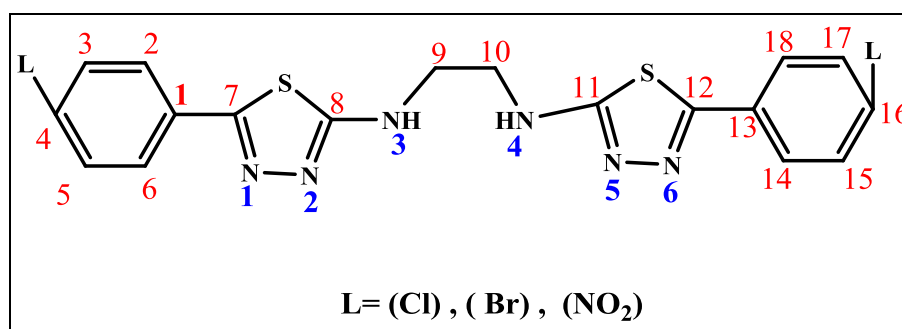
جدول (1-3) الخصائص الفيزيائية وتحليل العناصر لليكاندات المحضرة.

Com	Empericalcal formula	M.Wt	Yield %	Colour	m.p °C	Experimental (calcd) %			
						C	H	N	S
L_1	$C_{18}H_{14}Cl_2N_6S_2$	449.37	87	Light Yellow	200-204	48.11	3.13	18.17	14.24
L_2	$C_{18}H_{14}Br_2N_6S_2$	538.28	85	Yellow	218-220	40.17	2.61	15.62	11.90
L_3	$C_{18}H_{14}N_8O_4S_2$	470.48	84	Dark Yellow	223-225	45.99	3.01	23.82	13.62

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

Compound	H ₂ O	MeOH	EtOH	DMSO	DMF	C ₆ H ₆
L ₁	-	+	+	+	+	÷
L ₂	-	+	+	+	+	÷
L ₃	-	+	+	+	+	÷

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



مخطط (1-3) الصيغة الكيميائية للليكاندات المحضرة.

(2-3): الدراسات الطيفية للليكاندات

SPECTROSCOPIC STUDIES OF LIGANDS

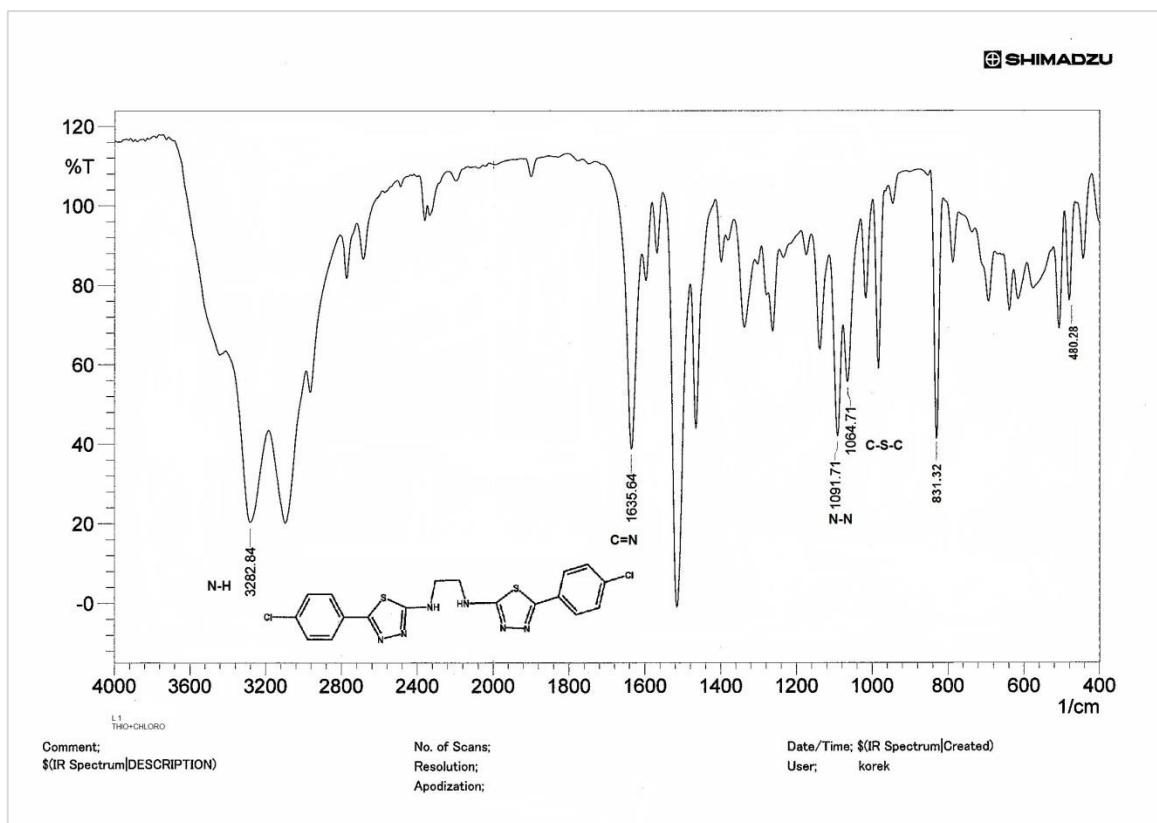
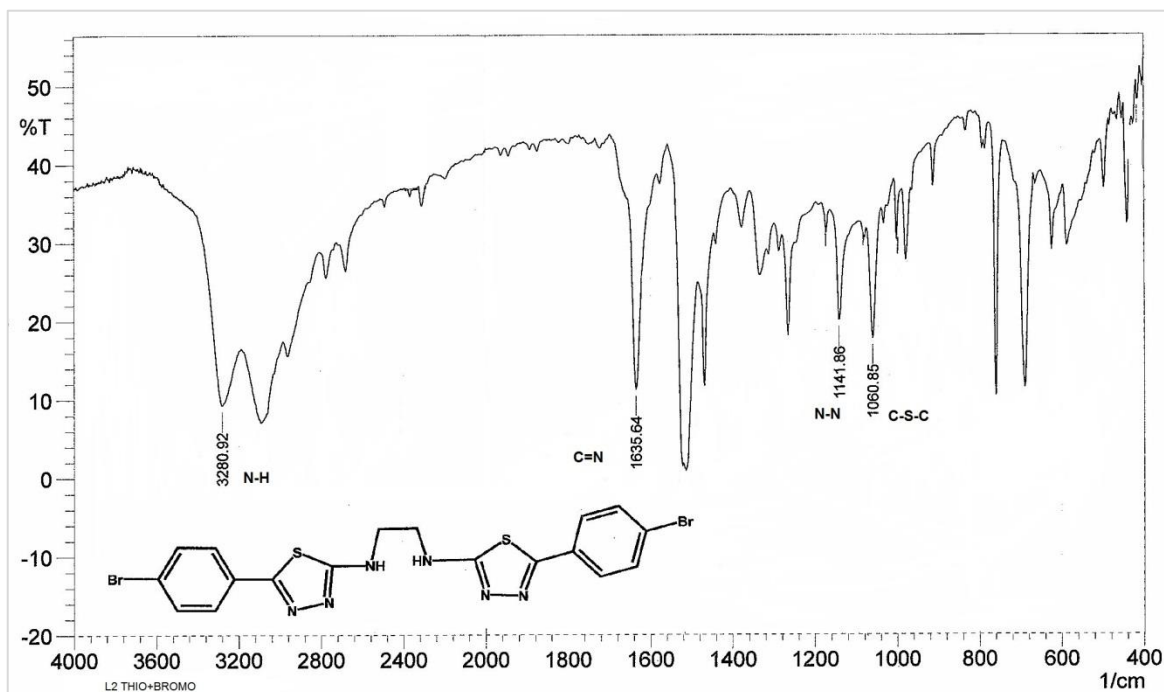
(1-2-3): أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة L_1 , L_2 , L_3

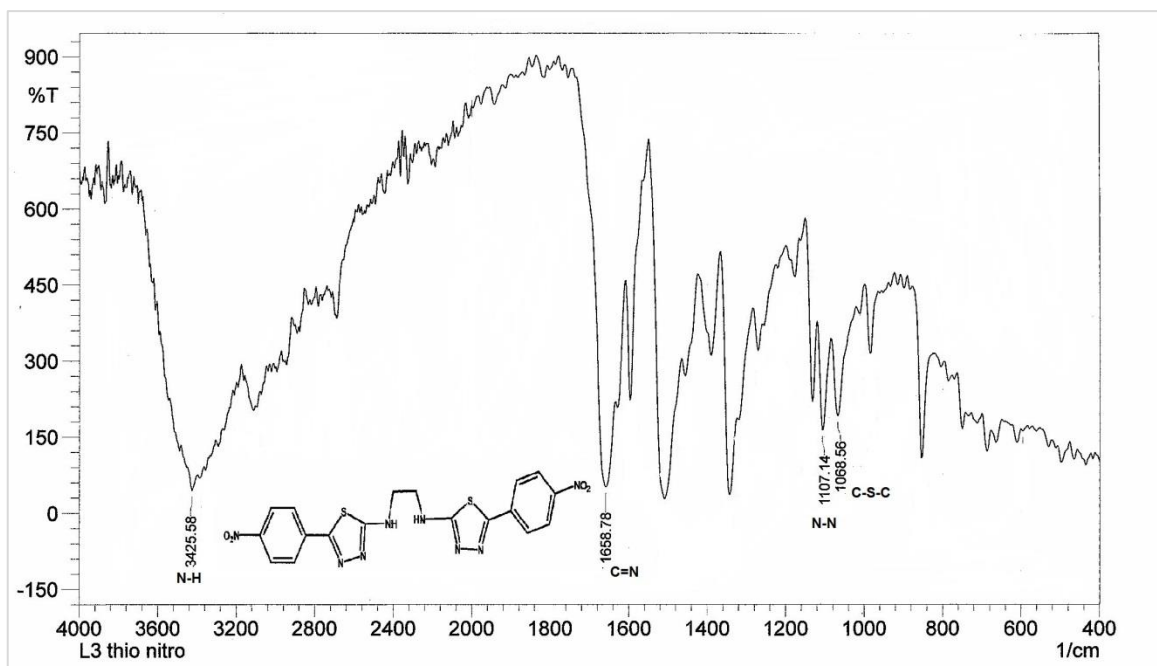
(FT-IR) SPECTRA FOR PREPARED LIGANDS

تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء في الحالة الصلبة لليكاندات المحضرة في حدود (400- 4000 cm^{-1}) ، حزم FT-IR الرئيسة لليكاندات مدرجة في الجدول (2-3) ، حيث أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزم أمتصاص عند المدى ($3425 - 3280\text{ cm}^{-1}$) تعود الى أصرة $\nu(\text{N-H})$ ، وحزم أمتصاص عند المدى ($1658 - 1635\text{ cm}^{-1}$) تعود الى أصرة $\nu(\text{C=N})$ ، و حزم أمتصاص عند المدى ($1068 - 1060\text{ cm}^{-1}$) تعود الى أصرة $\nu(\text{C-S-C})$ ، وكذلك حزمة أمتطاط حادة و واضحة عند المدى ($1141 - 1091\text{ cm}^{-1}$) تعود الى أصرة $\nu(\text{N-N})$. [76 ,75]

جدول (3-3) حزم FT-IR الرئيسة لليكاندات المحضرة.

Co.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-S-C})$	$\nu(\text{N-N})$
L_1	3282	1635	1064	1091
L_2	3280	1635	1060	1141
L_3	3425	1658	1068	1107

شكل (1-3) : طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للبيكاند L₁.شكل (2-3) : طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للبيكاند L₂.



شكل (3-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للليكاند L₃

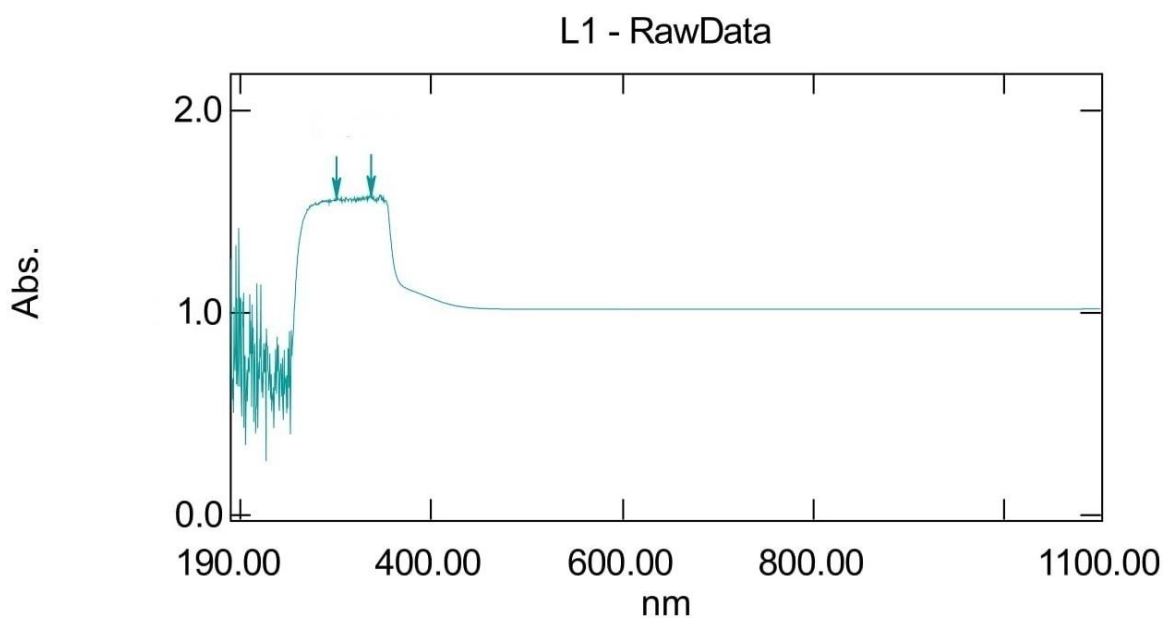
(2-2-3): طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية للليكاندات المحضرة L₁ , L₂ , L₃

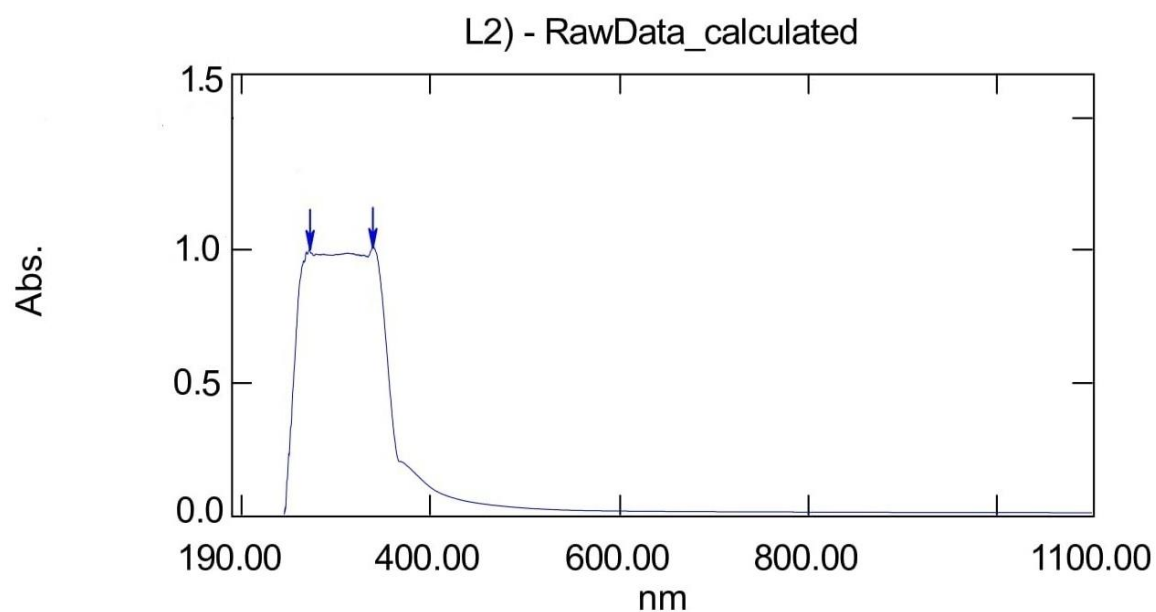
UV-Vis Spectra of ligands

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية قمم امتصاص عالية الشدة . الشكل (4-3), (5-3) (6-3) ، حيث تم تسجيل حزم امتصاص عند المدى (365-337.5 nm) والتي تعزى الى الانتقالات الالكترونية $\pi \rightarrow \pi^*$ وحزم امتصاص عند المدى (267 - 301 nm) تعود الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ الحزم مدرجة في الجدول (4-3). [77-79]

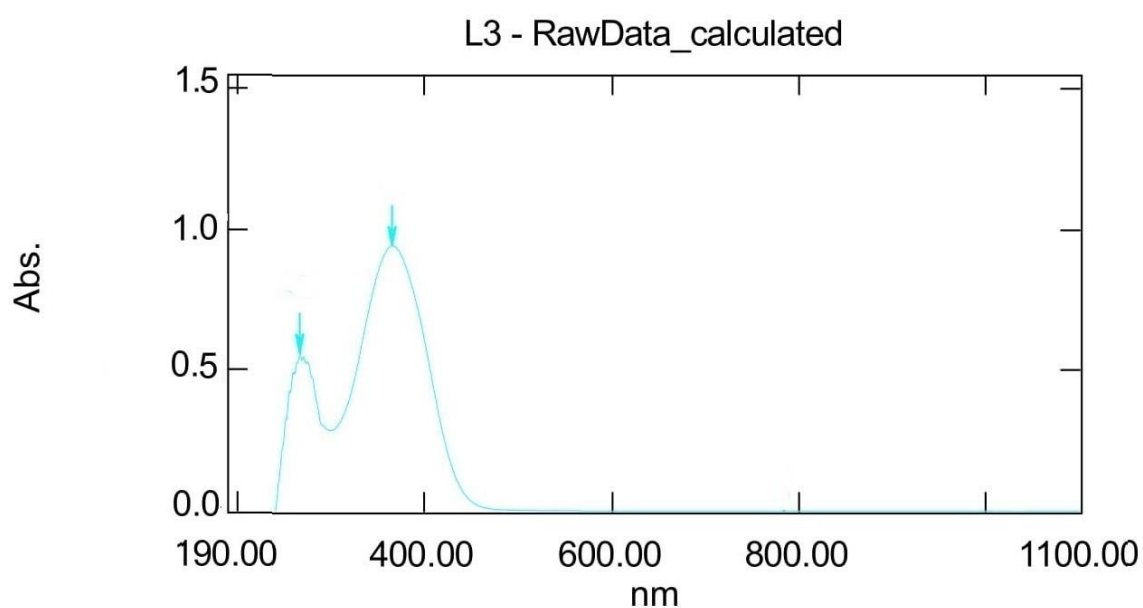
جدول (4-3) يوضح طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لليكانات

Comp.	Band Position λ nm	Wave number (cm ⁻¹)	Extinction coefficient $\epsilon_{\text{max}}(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Transitions Type
L₁	301 337.5	33222 29629	1500 1610	$\pi \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi^*$
L₂	272 339	36764 29498	1000 1100	$\pi \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi^*$
L₃	267 365	37453 27397	600 900	$\pi \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi^*$

(4-3): طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند L₁ في مذيب DMSO.



(5-3): طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند L_2 في مذيب DMSO.



(6-3): طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية لليكاند L_3 في مذيب DMSO.

(3-2-3): أطياف الرنين النووي المغناطيسي (NMR) لليكاندات

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Ligands

تم استخدام تقنية الـ (^1H NMR) لبيان وإثبات الصيغة التركيبية للمركبات المحضرة وتحديد نقاوتها ، ودعم صحة التراكيب البنائية المتوقعة للمركبات المحضرة باستخدام مذيب (DMSO- d_6) وقد تم قياس الإزاحات الكيميائية دلتا (δ) والتي يعبر عنها بوحدة (ppm) [75].

(1-3-2-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^1H NMR) لليكاند L_1

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H -NMR لليكاند L_1 ، الشكل (7-3)، والمقاس في الـ DMSO- d_6 الإزاحات الكيميائية التالية.

تعود الإزاحة الكيميائية ثنائية الانشطار عند (7.69 ppm) H aromatic (4H,d,C(3.5.15.17)H, $J=8\text{Hz}$) و الإزاحة الكيميائية ثنائية الانشطار عند (7.43 ppm) H aromatic (4H,d,C(2.6.14.18)H, $J=12\text{Hz}$) تعود الى بروتونات حلقتا البنزين ، وكذلك الإزاحة الكيميائية عند (3.31 ppm) تعود الى بروتون (2H,s,N(3,4) H) المرتبطة بحلقة 4,3,1 - ثايدايازول والإزاحة الكيميائية عند (2.81 ppm) (4H,s,C(9,10)H) التي تعود إلى بروتونات مجموعة (CH_2). والنتائج أعلاه خير دليل على تكون المركبات المحضرة [76] كما موضح في الجدول (5-3).

(2-3-2-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^1H NMR) لليكاند L_2

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H -NMR لليكاند L_2 ، الشكل (8-3)، والمقاس في الـ DMSO- d_6 الإزاحات الكيميائية التالية.

تعود الإزاحة الكيميائية ثنائية الانشطار عند (7.78 ppm) H aromatic (4H,d,C(3.5.15.17)H, $J=8\text{Hz}$) و الإزاحة الكيميائية ثنائية الانشطار عند (7.47 ppm) H aromatic (4H,d,C(2.6.14.18)H, $J=8\text{Hz}$) تعود الى بروتونات حلقتا البنزين ، وكذلك الإزاحة الكيميائية عند (3.41 ppm) تعود الى بروتون (2H,s,N(3,4) H) المرتبطة بحلقة 4,3,1 - ثايدايازول والإزاحة الكيميائية عند (2.76 ppm) (4H,s,C(9,10)H) التي تعود إلى بروتونات مجموعة (CH_2). والنتائج أعلاه خير دليل على تكون المركبات المحضرة كما موضح في الجدول.

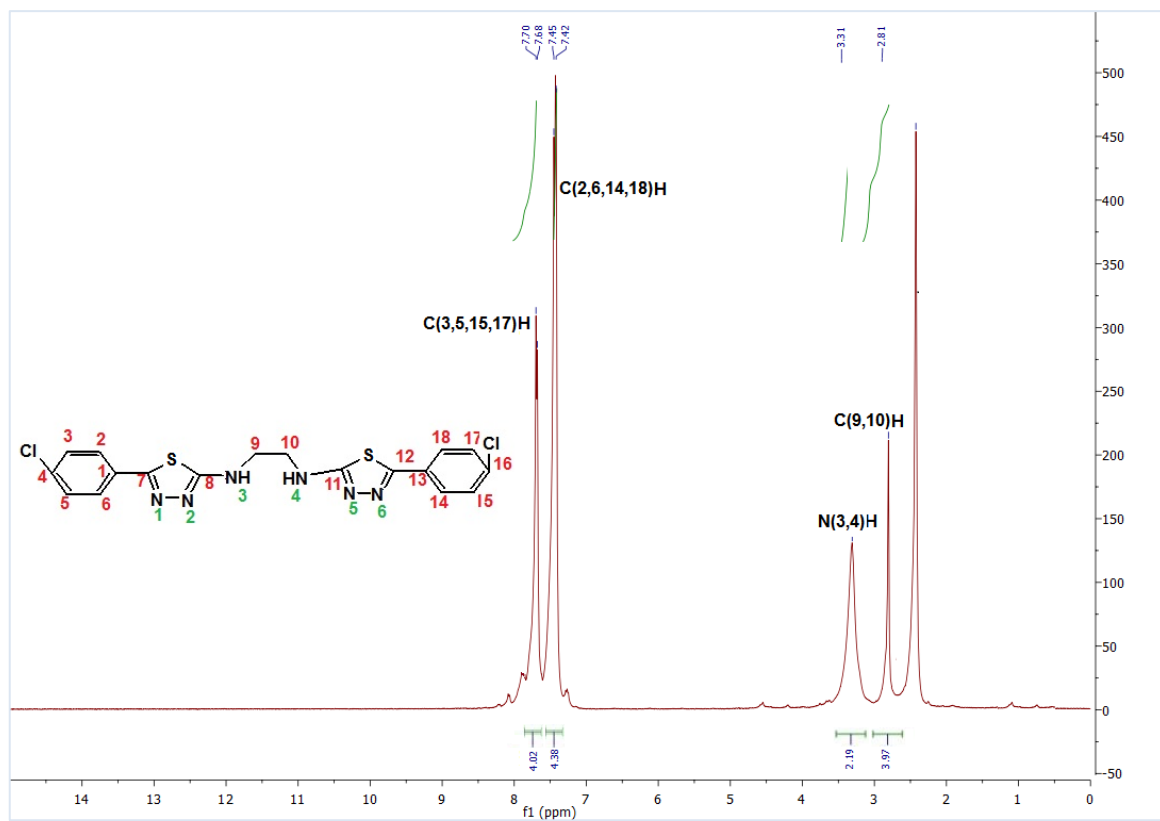
(3-3-2-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^1H NMR) للليكاند L_3

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H -NMR للليكاند L_3 ، الشكل (9-3)، والمقاس في الـ DMSO-d_6 الإزاحات الكيميائية التالية.

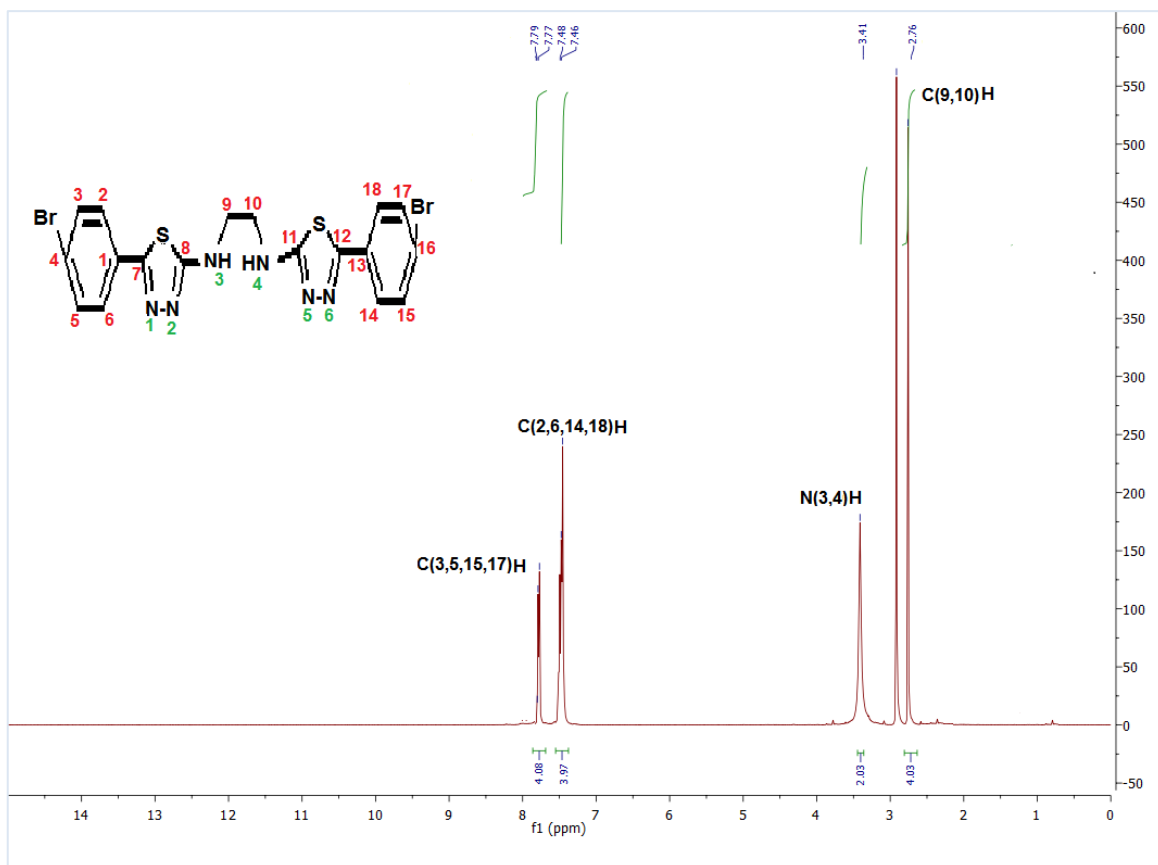
تعود الإزاحة الكيميائية ثنائية الانشطار عند (8.01 ppm) H aromatic (7.74 ppm) و (4H,d,C(3.5.15.17)H,J=16Hz) الإزاحة الكيميائية ثنائية الانشطار عند (7.74 ppm) H aromatic (4H,d,C(2.6.14.18)H,J=20Hz) تعود الى بروتونات حلقتا البنزين، وكذلك الإزاحة الكيميائية عند (3.36 ppm) تعود الى بروتون (2H,s,N(3,4) H) المرتبطة بحلقة 4,3,1 - ثيادايازول والإزاحة الكيميائية عند (2.88 ppm) (2H,s,C(9,10)H) التي تعود إلى بروتونات مجموعة (CH_2). والنتائج أعلاه خير دليل على تكون المركبات المحضرة كما موضح في الجدول.

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

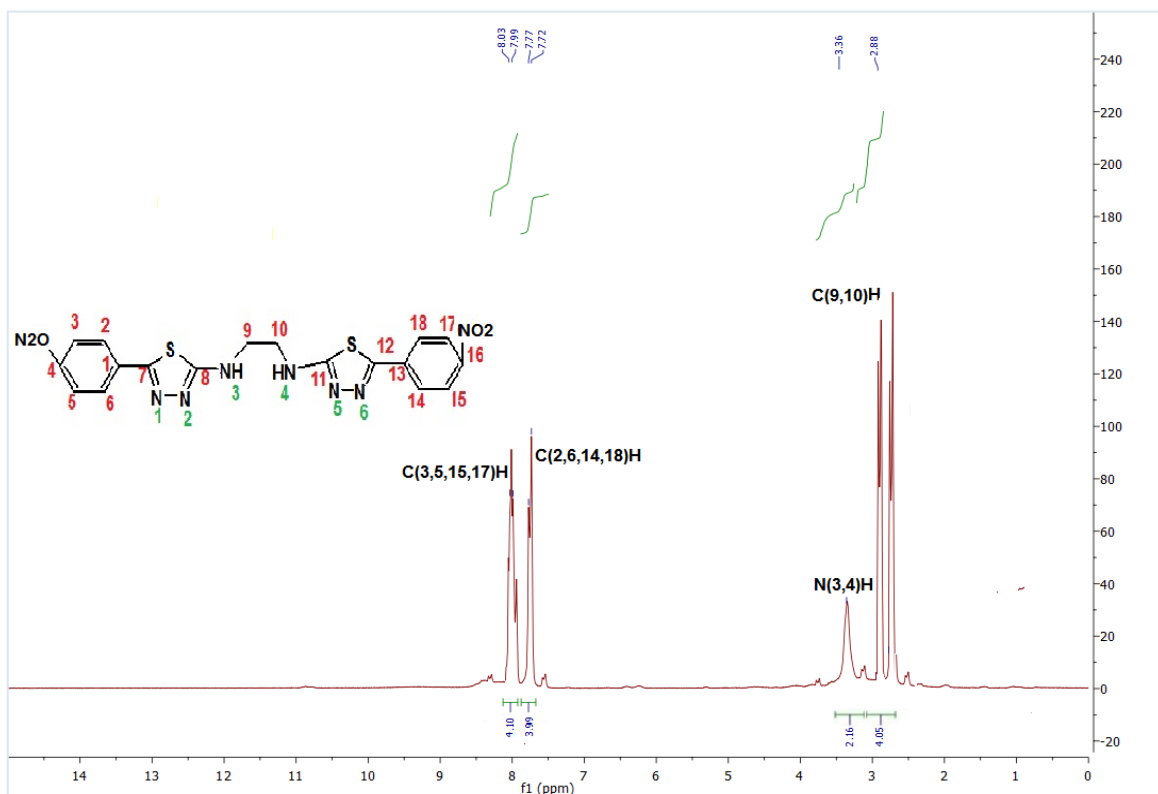
COM.	H Aromatic	NH	H Aliphatic
L_1	7.69(4H,d) $J=8\text{Hz}$ 7.43(4H,d) $J=12\text{Hz}$	3.31(2H,s)	2.81(4H,s)
L_2	7.78(4H,d) $J=8\text{Hz}$ 7.47(4H,d) $J=8\text{Hz}$	3.41(2H,s)	2.76(4H,s)
L_3	8.01(4H,d) $J=16\text{Hz}$ 7.74(4H,d) $J=20\text{Hz}$	3.36(2H,s)	2.88(4H,s)



شكل (7-3): طيف بروتون النووي المغناطيسي لليكاند L_1 والمقاس يمدب ال $DMSO-d_6$.



شكل (8-3) طيف بروتون النووي المغناطيسي لليكاند L_2 والمقاس يمدب ال $DMSO-d_6$



شكل (9-3): طيف بروتون النووي المغناطيسي لليكاند L_3 والمقاس يمدب ال $DMSO-d_6$.

(3-3): تحضير وتشخيص المعقدات (C₁-C₉)

تم تحضير المعقدات باستخدام نفس طريقة التحضير ، والتي تعتمد على إضافة كلوريد الفلز من [Co(II) , Ni(II) , Cr(II)] الى الليكاند بنسب مولية 1:1 (L:M) ، وتم إجراء التفاعل في الكحول الأيثيلي .

شخصت المعقدات المحضرة بواسطة مطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)، (¹H-NMR)، مطيافية الاشعة المرئية- فوق البنفسجية (Uv-vis) ، التوصيلية المولارية و التحليل الدقيق للعناصر الذي أظهر تطابق جيد مع القيم المحسوبة الجدول (3-6)، كما وتم اختبار قابلية الذوبان في عدد من المذيبات الجدول (3-7).

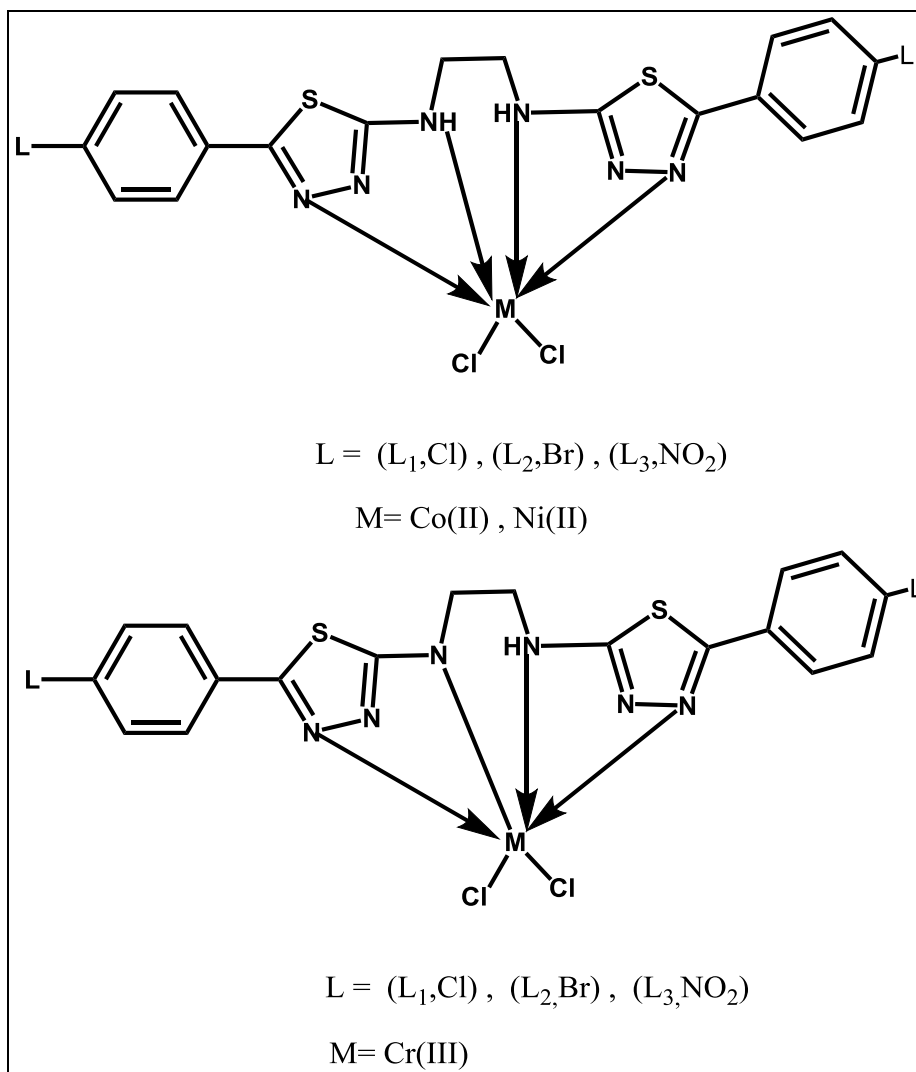
جدول (3-6) التحليل الدقيق والخصائص الفيزيائية للمعقدات.

Com	Empericalcal Formula	M.Wt amu	Yield %	Colour	m.p °C	Experimental (calcd) %			
						C	H	N	S
L ₁	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ S ₂	449.37	87	Light Yellow	200-204	48.12 48.11	3.15 3.14	18.71 18.70	14.25 14.27
C ₁	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ CoN ₆ S ₂	579.21	85	Blue	242-245	37.34 37.33	2.45 2.44	14.53 14.51	11.06 11.07
C ₂	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₆ NiS ₂	578.97	86	Light green	238-240	37.45 37.43	2.45 2.44	14.54 14.52	11.05 11.07
C ₃	C ₁₈ H ₁₃ Cl ₄ CrN ₆ S ₂	571.26	89	Dark green	296-298	37.83 37.85	2.28 2.29	14.72 14.71	11.20 11.22
L ₂	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ N ₆ S ₂	538.28	85	Yellow	218-220	40.17 40.16	2.63 2.62	15.62 15.61	11.90 11.91
C ₄	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ CoN ₆ S ₂	668.11	81	Blue	278-280	32.37 32.36	2.11 2.12	12.56 12.58	9.58 9.60
C ₅	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ N ₆ NiS ₂	667.87	84	Brown	212-215	32.38 32.37	2.10 2.11	12.57 12.58	9.59 9.60
C ₆	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ Cl ₂ CrN ₆ S ₂	660.17	80	Dark brown	273-276	32.76 32.75	2.02 1.98	12.24 12.23	9.68 9.71
L ₃	C ₁₈ H ₁₄ N ₈ O ₄ S ₂	470.48	84	Dark Yellow	223-225	45.99 45.95	3.01 3.00	23.83 23.82	13.62 13.63
C ₇	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ CoN ₈ O ₄ S ₂	600.32	85	Dark blue	260-262	36.02 36.01	2.33 2.35	18.66 18.67	10.67 10.68
C ₈	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₈ NiO ₄ S ₂	600.08	84	yellow	217-220	36.05 36.03	2.32 2.35	18.65 18.67	10.66 10.69
C ₉	C ₁₈ H ₁₃ Cl ₂ CrN ₈ O ₄ S ₂	592.37	88	Dark yellow	243-245	36.52 36.50	2.20 2.21	18.93 18.92	10.81 10.82

جدول (7-3) ذوبان المعقدات في مذيبات مختلفة.

Compound	H ₂ O	MeOH	EtOH	DMSO	DMF	C ₆ H ₆
L ₁	—	+	+	+	+	÷
C ₁	—	+	+	+	+	÷
C ₂	—	+	+	+	+	÷
C ₃	—	+	+	+	+	÷
L ₂	—	+	+	+	+	÷
C ₄	—	+	+	+	+	÷
C ₅	—	+	+	+	+	÷
C ₆	—	+	+	+	+	÷
L ₃	—	+	+	+	+	÷
C ₇	—	+	+	+	+	÷
C ₈	—	+	+	+	+	÷
C ₉	—	+	+	+	+	÷

قابل للذوبان (+) ، غير قابل للذوبان (-) ، متوسط الأذابة (÷)



مخطط (2-3): التركيب الكيميائي للمعقدات المحضرة.

(1-3-3): أطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقدات المحضرة

شخصت المعقدات المحضرة من خلال متابعة أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) لها ومقارنتها مع طيف (IR) لليكاندات (L_1 , L_2 , L_3) إذ لوحظ أنزياح بعض الحزم واختفاء بعضها مع ظهور حزم جديدة مع تغيير في شكل وشدة حزم أخرى ، وفيما يأتي دراسة دقيقة لأطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة (C_1 - C_9) .

(1-1-3-3): أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات $C_1.C_2.C_3$

أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الليكاند الأول L_1 (C_1-C_3) المتمثلة بالأشكال (10-3)، (12-3)، (3-14) حزم امتصاص عند المدى ($3381-3267\text{ cm}^{-1}$) تعود الى التردد الأمطاطي للأصرة $\nu(N-H)$ [75,76] والتي أزيحت الى ترددات أعلى وأقل مقارنة بالحزمة نفسها في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (3282 cm^{-1}) وحزم امتصاص بين المدى ($1602-1658\text{ cm}^{-1}$) تعود الى التردد الامطاطي للأصرة $\nu(C=N)$ والتي أزيحت الى ترددات أعلى وأقل عما هي في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (1635 cm^{-1}) والتغيير في شكل الحزمة وشدها يؤشر حدوث التناسق بين الايون الفلزي والليكاند [80] ، و حزم امتصاص بين المدى ($1014-1060\text{ cm}^{-1}$) تعود الى الاصرة $\nu(C-S-C)$ والتي أزيحت الى ترددات أقل مقارنة بالحزمة نفسها في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (1064 cm^{-1}) [81]. التردد الامطاطي للأصرة $\nu(N-N)$ عانى هو الآخر انزياح الى ترددات أعلى في طيف المعقدات المذكورة ، فظهر عند المدى ($1139-1064\text{ cm}^{-1}$) مقارنة بطيف الليكاند الحر عند (1091 cm^{-1}) وهذا يؤيد حصول التناسق بين الايون الفلزي والليكاند عن طريق نتروجين المجموعة ($N-N$) مع ملاحظة حصول تغيير في شكل الحزمة وشدها في طيف بعض المعقدات ، ان الازاحة الحاصلة للتردد الامطاطي $\nu(N-N)$ والتغير في شكل الحزمة وشدها يؤشر حصول التناسق بين الايونات الفلزي والليكاند كما ان الازاحة نحو ترددات أعلى تفسر طبيعة تأصر ضعيفة بين الايون الفلزي والليكاند عن طريق ذرة النتروجين المانحة للزوج الالكتروني [82] .

واخيراً أظهر طيف (IR) للمعقدات المذكورة ثلاث حزم جديدة المتمثلة بالأشكال (11-3) ، (13-3) ، (15-3) ، الحزمة الاولى عند المدى ($497-464\text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الامطاطي للأصرة $\nu(M-N)$ تؤيد حصول التناسق بين الايون الفلزي وذرة النتروجين N في المجموعة $\nu(N-N)$ الموجودة في حلقة الثايدايازول ، والثانية عند المدى ($428-393\text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الامطاطي للأصرة $\nu(M-N)$ المرتبطة بمجموعة المثيلين، والثالثة عند المدى ($320-298\text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الامطاطي للأصرة $\nu(M-Cl)$ ويؤشر ذلك الى حدوث التناسق بين الايون الفلزي والليكاند ويبين الجدول (3-5) أهم الحزم المميزة لأطياف (IR) للمعقدات المحضرة (C_1 , C_2 , C_3) وهذا يتوافق مع ما نشر في الادبيات والبحوث [83-85]

(2-1-3-3) أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات C_4 , C_5 , C_6

أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات (C_4 - C_6) المتمثلة بالأشكال (16-3) ، (18-3) ، (20-3) حزم أمتصاص عند المدى ($3415-3230\text{ cm}^{-1}$) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{N-H})$ والتي أزيحت الى ترددات أعلى وأقل مقارنة بالحزمة نفسها في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (3280 cm^{-1}) [75,76] وحزم أمتصاص بين المدى ($1654-1637\text{ cm}^{-1}$) تعود الى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{C=N})$ والتي أزيحت الى ترددات أعلى عما هي في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (1635 cm^{-1}) [80] والتغيير في شكل الحزمة وشدتها يؤشر حدوث التناسق بين الايون الفلزي والليكاند ، و حزم أمتصاص عند المدى ($1105-1051\text{ cm}^{-1}$) تعود الى الأصرة $\nu(\text{C-S-C})$ والتي أزيحت الى ترددات اعلى و أقل مقارنة بالحزمة نفسها في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (1060 cm^{-1}) [81]. التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{N-N})$ عانى هو الآخر انزياح الى ترددات أعلى في طيف المعقدات المذكورة ، فظهر عند المدى ($1111-1188\text{ cm}^{-1}$) مقارنة بطيف الليكاند الحر عند (1141 cm^{-1}) وهذا يؤيد حصول التناسق بين الايون الفلزي والليكاند عن طريق نتروجين المجموعة $\nu(\text{N-N})$ مع ملاحظة حصول تغيير في شكل الحزمة وشدتها في طيف بعض المعقدات ، ان الازاحة الحاصلة للتردد الامتطاطي $\nu(\text{N-N})$ والتغير في شكل الحزمة وشدتها يؤشر حصول التناسق بين الايونات الفلزية والليكاند كما ان الازاحة نحو ترددات أعلى تفسر طبيعة تأصر ضعيفة بين الايون الفلزي والليكاند عن طريق ذرة نتروجين المانحة للزوج الالكتروني [82] .

واخيراً أظهر طيف (IR) للمعقدات المذكورة ثلاث حزم جديدة المتمثلة بالأشكال (17-3) ، (19-3) ، (21-3) ، الحزمة الاولى عند المدى ($487-453\text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{M-N})$ تؤيد حصول التناسق بين الايون الفلزي وذرة النتروجين N في المجموعة $\nu(\text{N-N})$ الموجودة في حلقة الثايدايازول ، والثانية عند المدى ($432-403\text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{M-N})$ المرتبطة بمجموعة المثيلين ، والثالثة عند مدى عدد موجي ($320-300\text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{M-Cl})$ ويؤشر ذلك الى حدوث التناسق بين الايون الفلزي والليكاند ويبين الجدول (5-3) أهم الحزم المميزة لأطياف (IR) للمعقدات المحضرة (C_4 , C_5 , C_6) وهذا يتوافق مع ما نشر في الادبيات والبحوث [86-90] .

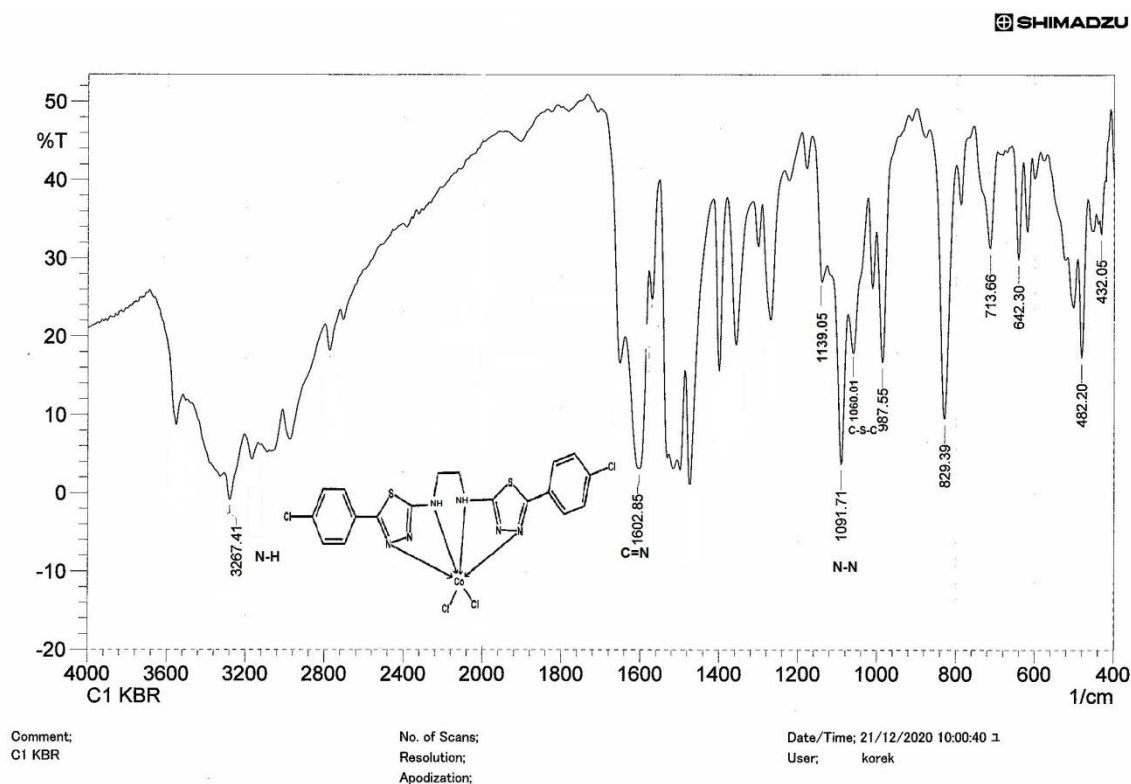
(3-1-3-3) أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات C_7 , C_8 , C_9

أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات (C_7 - C_9) المتمثلة بالأشكال (22-3) ، (24-3) ، (26-3) ، حزم أمتصاص عند المدى ($3493-3425 \text{ cm}^{-1}$) تعود الى التردد الأمتطاطي للأصرة ($\nu(\text{N-H})$) والتي أزيحت الى ترددات أعلى مقارنة بالحزمة نفسها في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (3425 cm^{-1}) [75,76]، وحزم أمتصاص بين المدى ($1656-1627 \text{ cm}^{-1}$) تعود الى التردد الأمتطاطي للأصرة ($\nu(\text{C=N})$) والتي أزيحت الى ترددات أقل عما هي في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (1658 cm^{-1}) [80]، والتغيير في شكل الحزمة وشدها يؤثر حدوث التناسق بين الايون الفلزي والليكاند ، و حزم أمتصاص عند المدى ($1082-1068 \text{ cm}^{-1}$) تعود الى الأصرة ($\nu(\text{C-S-C})$) والتي أزيحت الى ترددات أعلى مقارنة بالحزمة نفسها في طيف الليكاند الظاهر عند العدد الموجي (1068 cm^{-1}) [82] التردد الأمتطاطي للأصرة ($\nu(\text{N-N})$) عانى هو الآخر انزياح الى ترددات أعلى في طيف المعقدات المذكورة ، فظهر عند المدى ($1132-1128 \text{ cm}^{-1}$) مقارنة بطيف الليكاند الحر عند (1107 cm^{-1}) وهذا يؤيد حصول التناسق بين الايون الفلزي والليكاند عن طريق نتروجين المجموعة ($\nu(\text{N-N})$) مع ملاحظة حصول تغيير في شكل الحزمة وشدها في طيف بعض المعقدات ، ان الازاحة الحاصلة للتردد الأمتطاطي ($\nu(\text{N-N})$) والتغير في شكل الحزمة وشدها يؤثر حصول التناسق بين الايونات الفلزي والليكاند كما ان الازاحة نحو ترددات أعلى تفسر طبيعة تأصر ضعيفة بين الايون الفلزي والليكاند عن طريق ذرة نتروجين المانحة للزوج الالكتروني [82] .

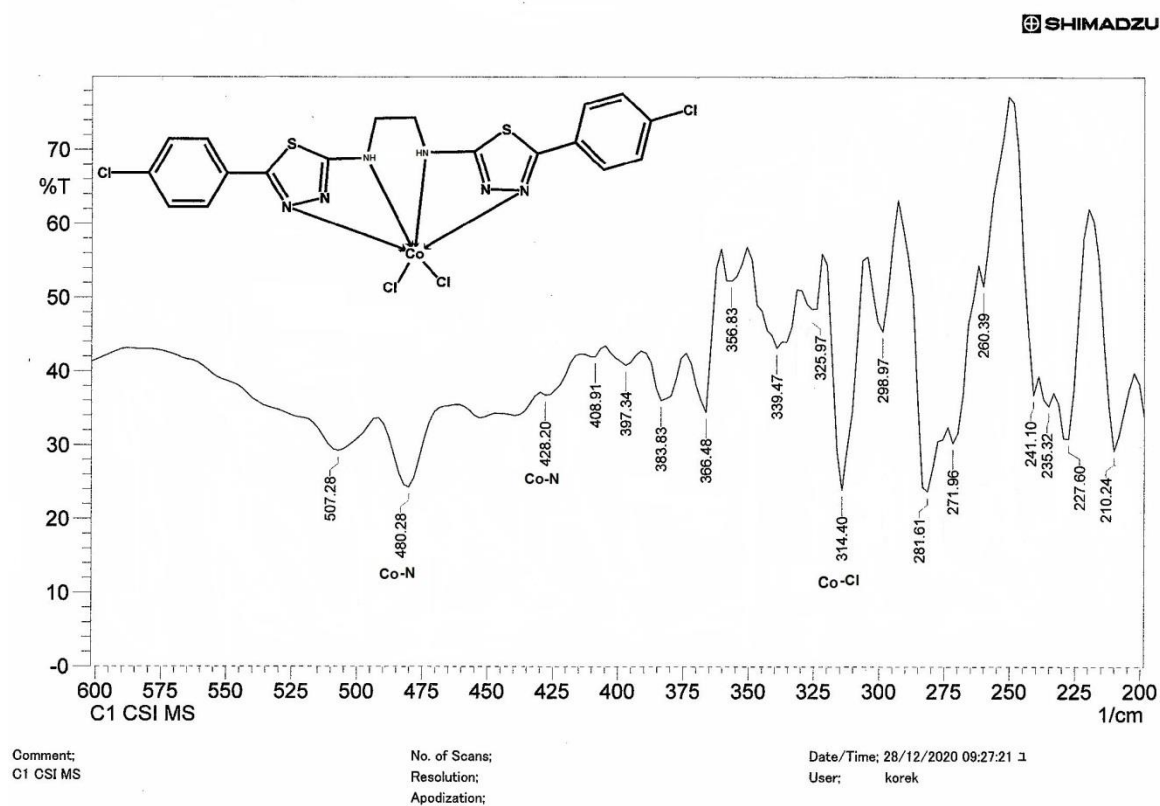
واخيراً أظهر طيف (IR) للمعقدات المذكورة ثلاث حزم جديدة المتمثلة بالأشكال (23-3) ، (25-3) ، (27-3) ، الحزمة الاولى عند المدى ($499-466 \text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الأمتطاطي للأصرة ($\nu(\text{M-N})$) تؤيد حصول التناسق بين الايون الفلزي وذرة النتروجين N في المجموعة ($\nu(\text{N-N})$) الموجودة في حلقة الثايدايازول ، والثانية عند المدى ($466-405 \text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الأمتطاطي للأصرة ($\nu(\text{M-N})$) المرتبطة بمجموعة المثيلين ، والثالثة عند مدى عدد موجي ($308-300 \text{ cm}^{-1}$) تعزى الى التردد الأمتطاطي للأصرة ($\nu(\text{M-Cl})$) ويؤشر ذلك الى حدوث التناسق بين الايون الفلزي والليكاند ويبين الجدول (3-5) أهم الحزم المميزة لأطياف (IR) للمعقدات المحضرة (C_4 , C_5 , C_6) وهذا يتوافق مع ما نشر في الادبيات والبحوث [86-90]

جدول (8-3): أهم الحزم المميزة للمعقدات في طيف (FT-IR)

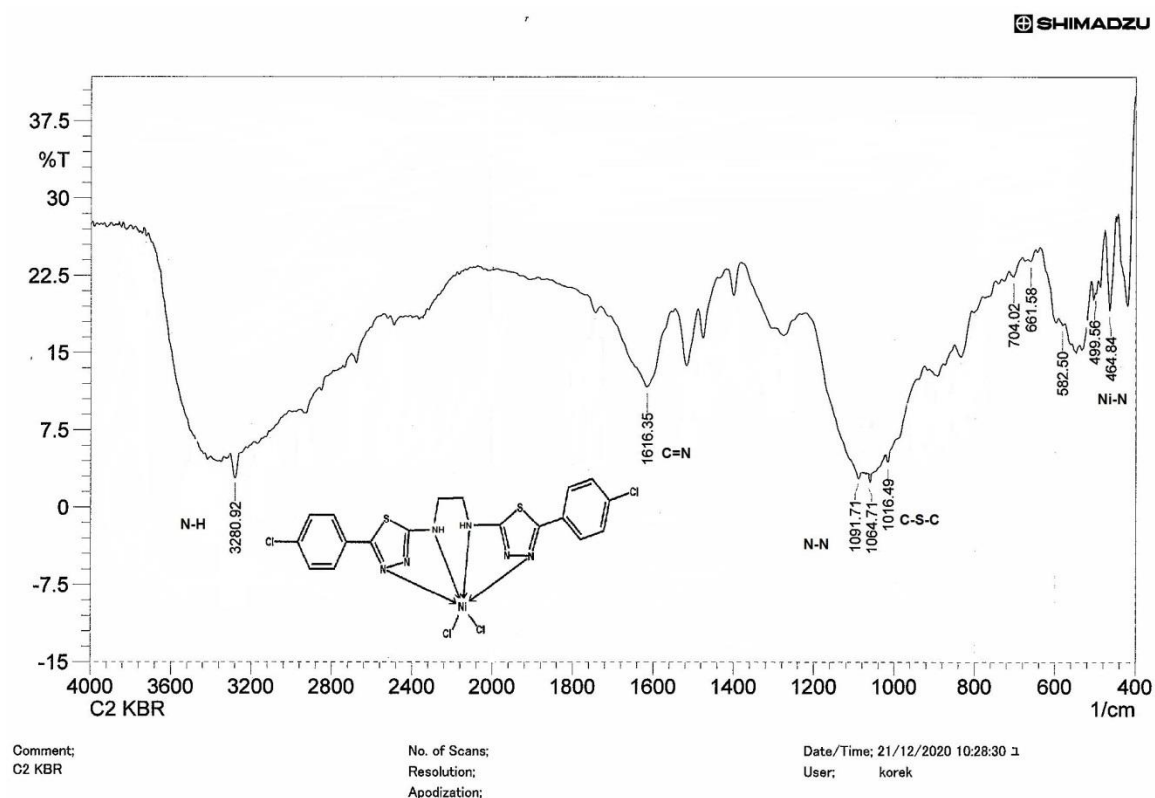
Co.	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-S-C})$	$\nu(\text{N-N})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-Cl})$
L ₁	3282	1635	1064	1091	----- —	-----
C ₁	3267	1602	1060	1139	480 428	314
C ₂	3280	1616	1016	1064	464 418	298
C ₃	3381	1658	1014	1072	497 393	320
L ₂	3280	1635	1060	1141	-----	-----
C ₄	3346	1641	1064	1139	453 403	306
C ₅	3230	1637	1051	1111	487 416	300
C ₆	3415	1654	1105	1188	478 432	320
L ₃	3425	1658	1068	1107	-----	-----
C ₇	3493	1656	1082	1128	499 466	300
C ₈	3435	1627	1068	1132	466	308
C ₉	3425	1627	1068	1132	466 405	308



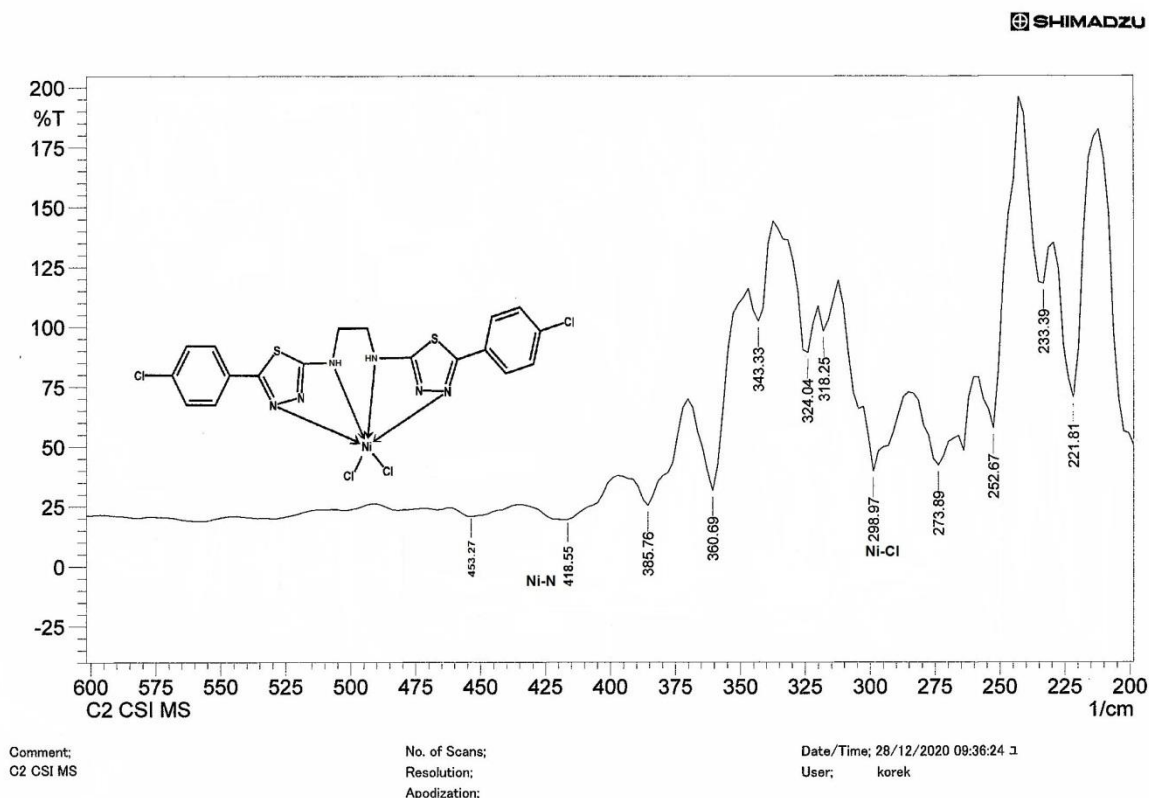
شكل (10-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_1 .



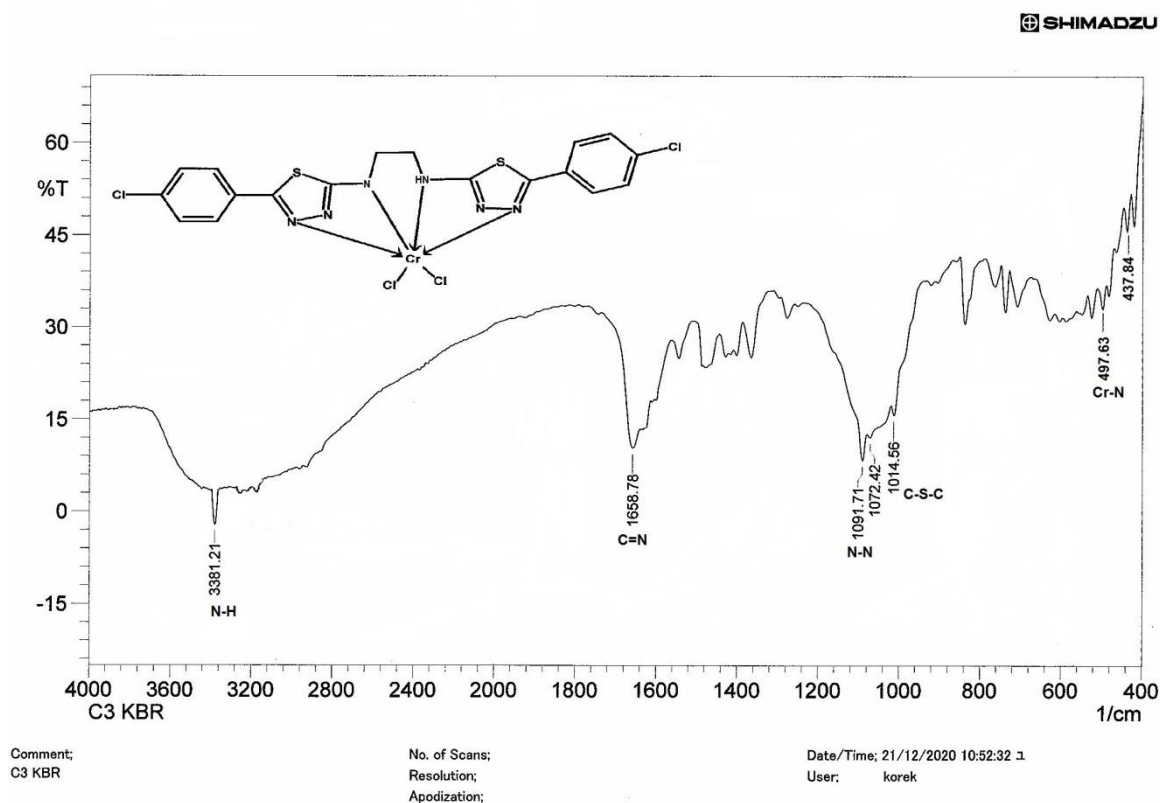
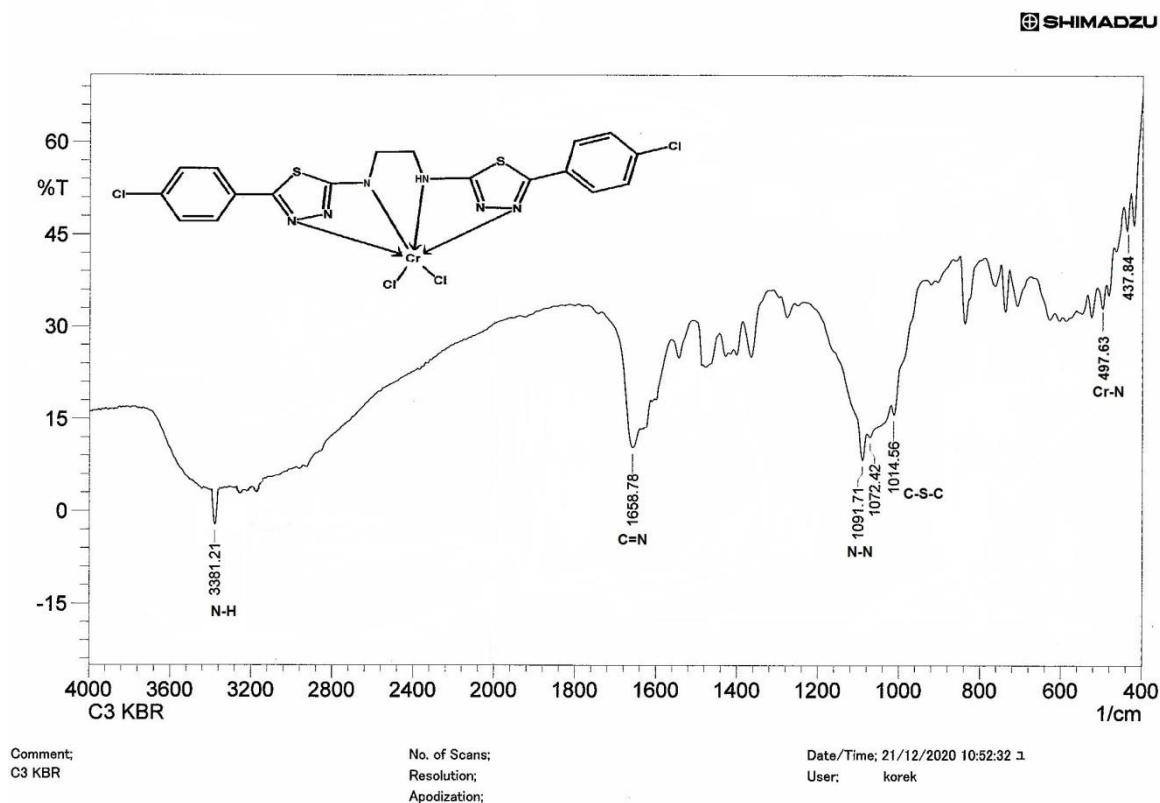
شكل (11-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_1 المقاس في CSI.

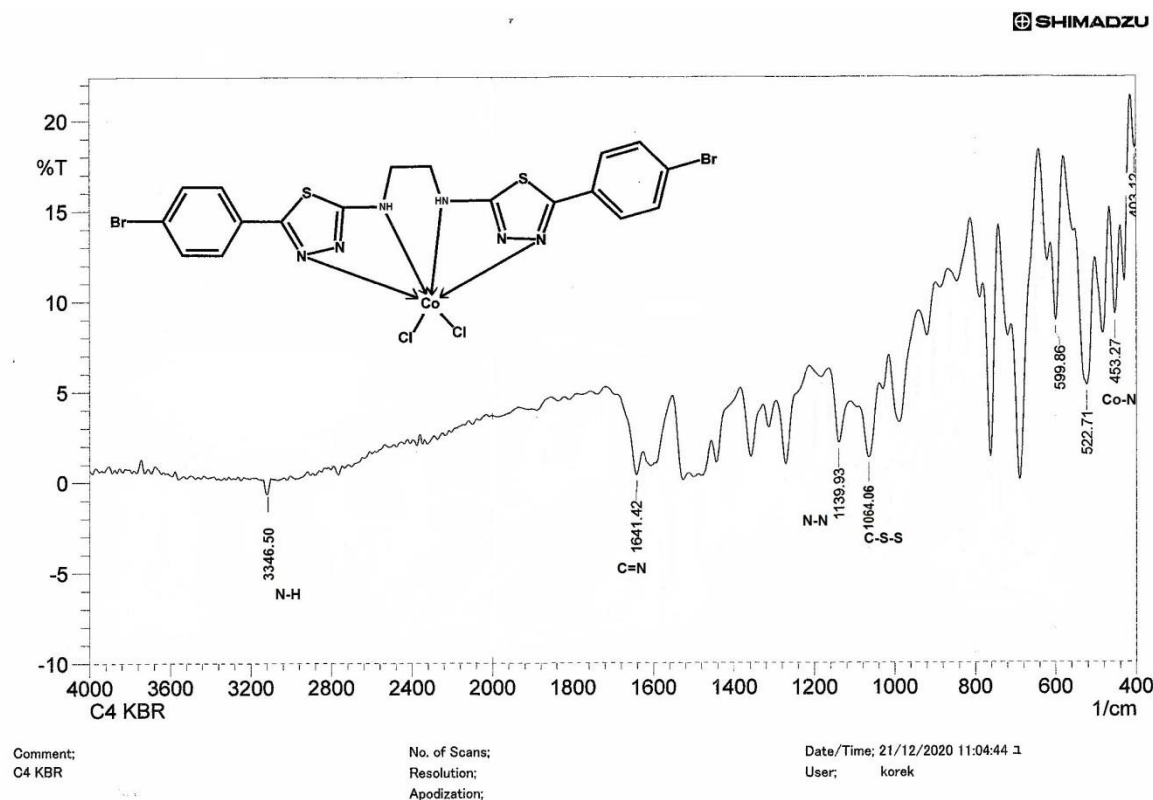
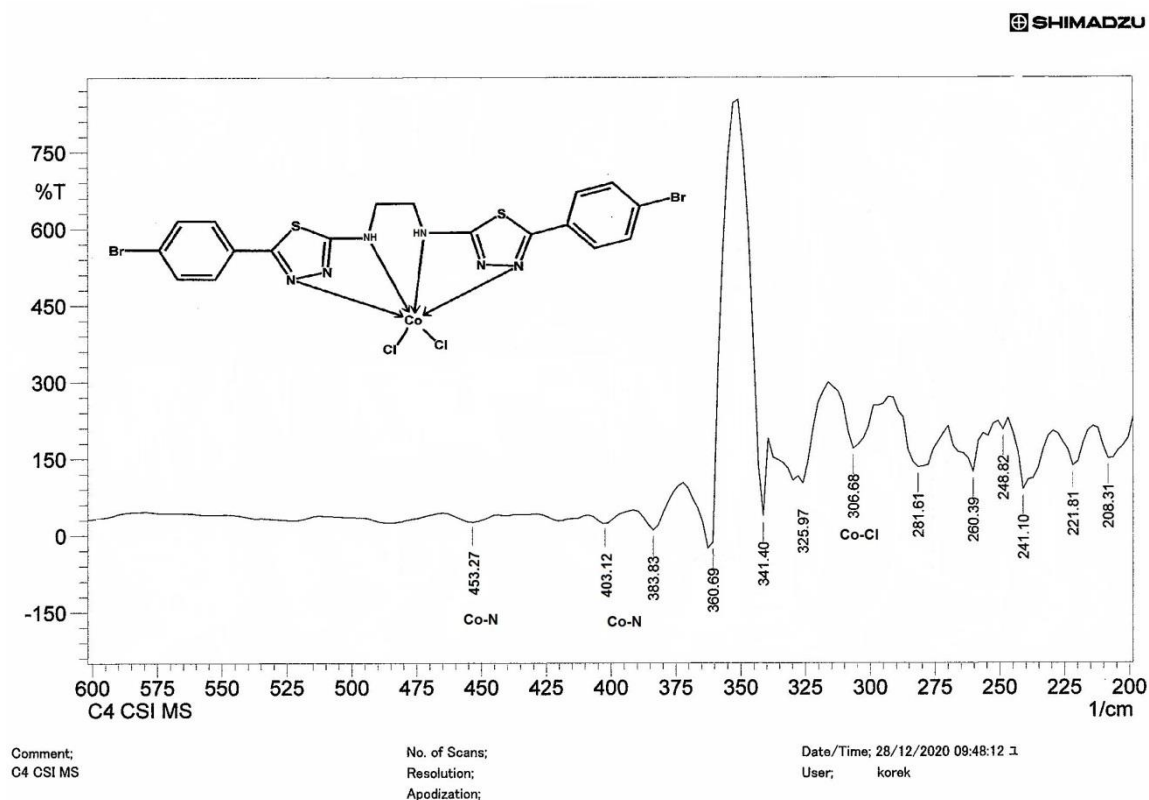


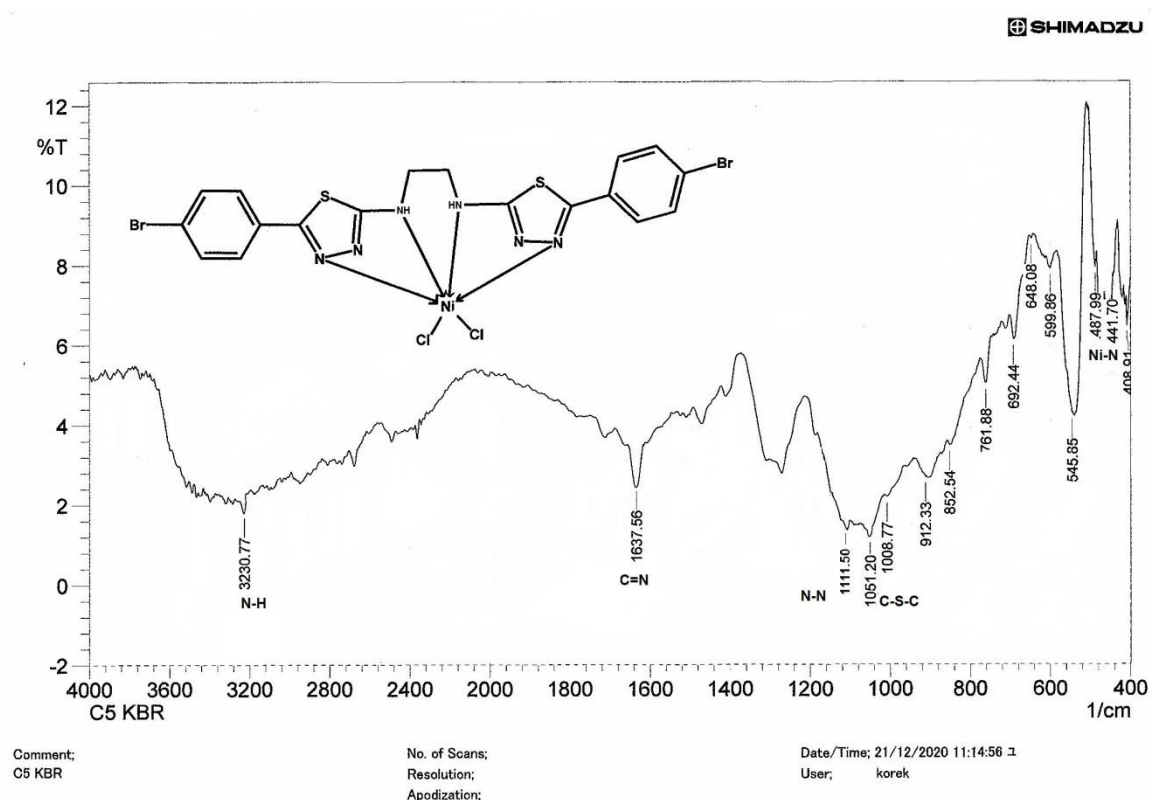
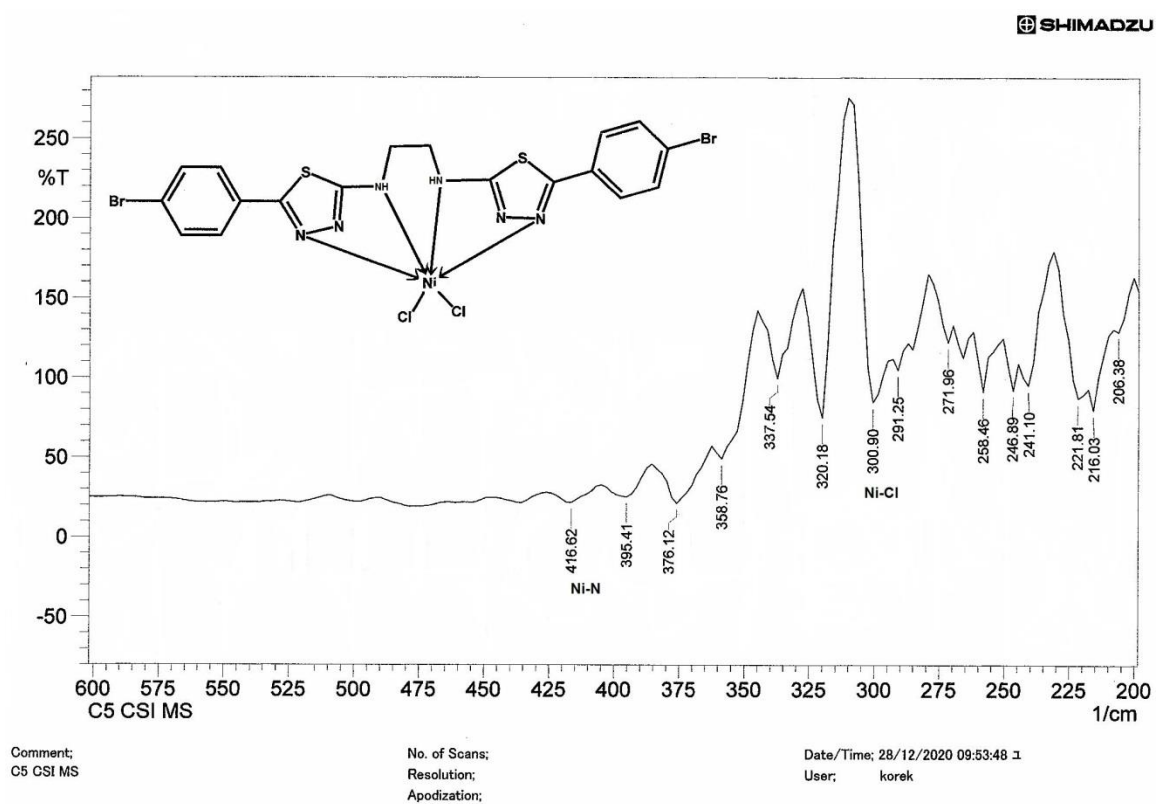
شكل (12-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_2 .

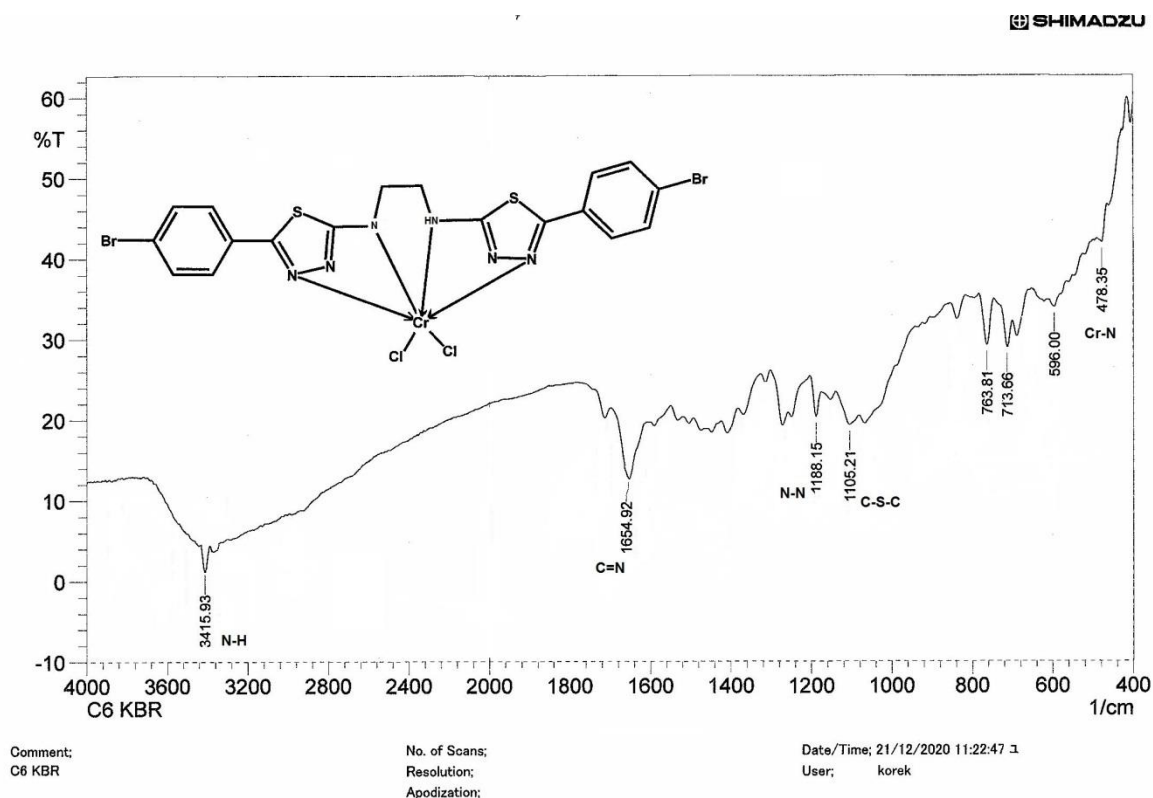


شكل (13-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_2 المقاس في CSI.

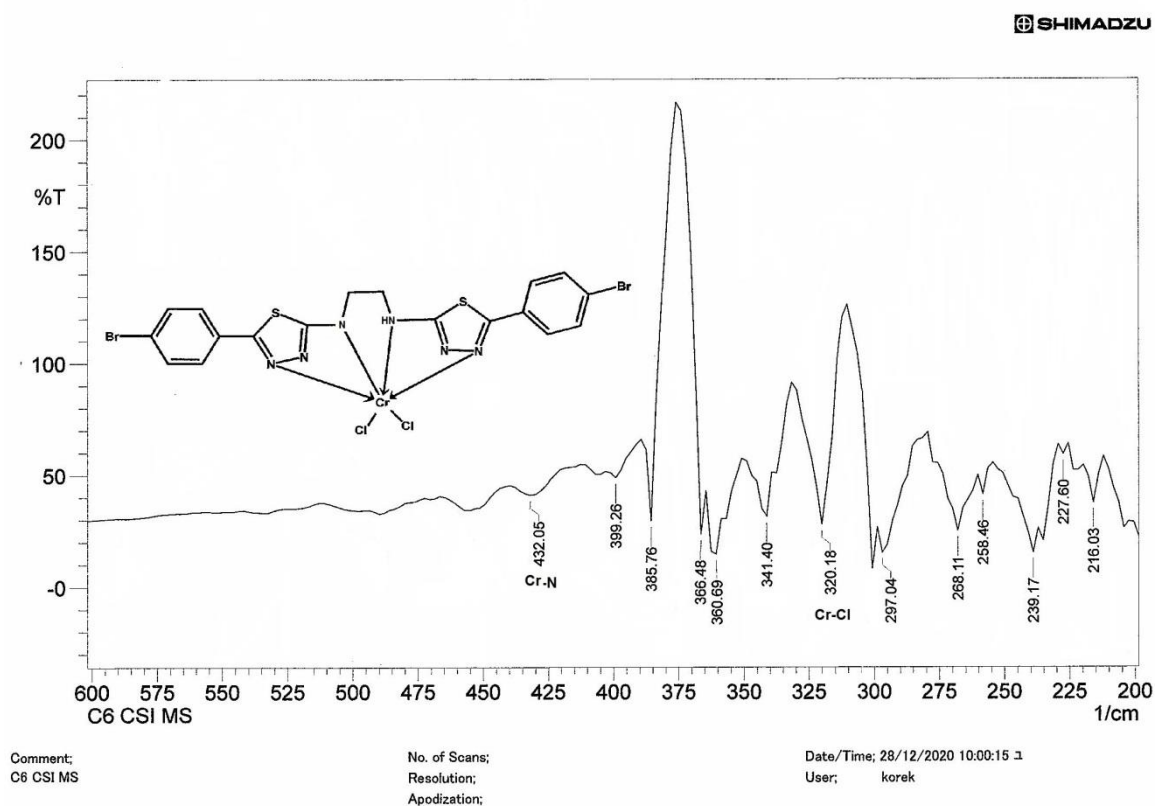
شكل (14-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_3 .شكل (15-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_3 المقاس في CSI.

شكل (16-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_4 .شكل (17-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_4 المقاس في CSI.

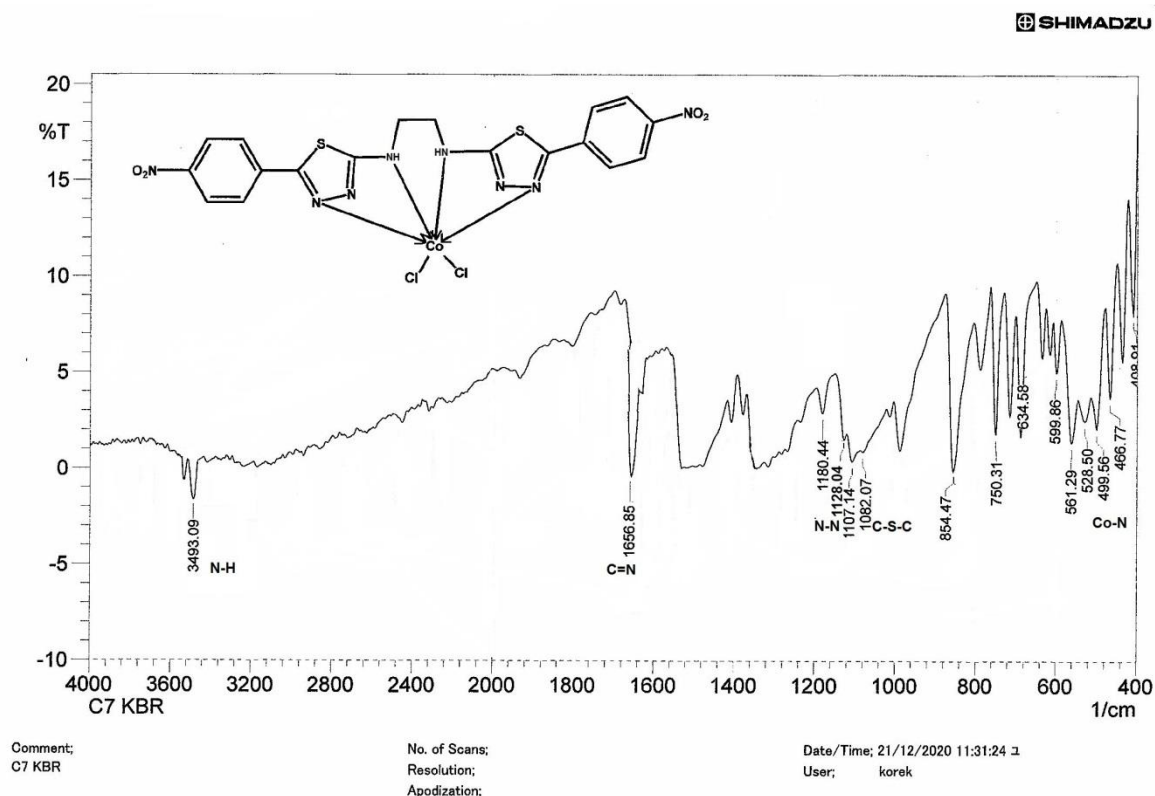
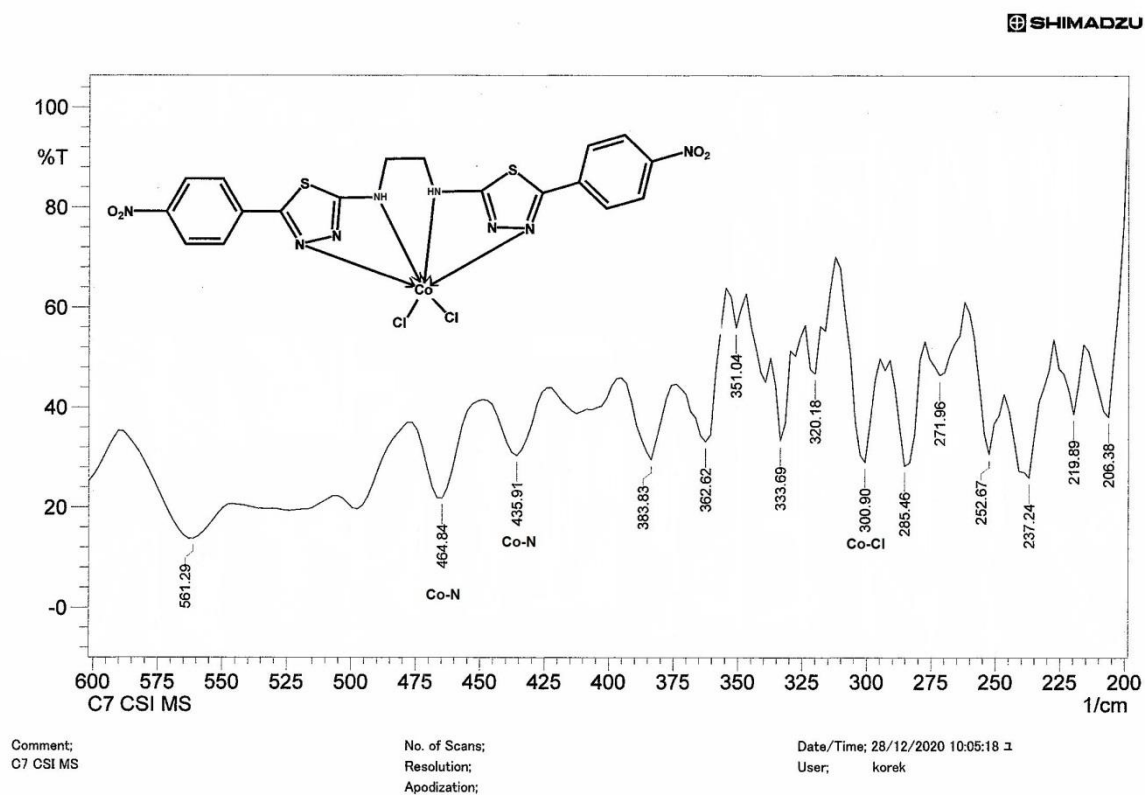
شكل (18-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_5 .شكل (19-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_5 المقاس في CSI.

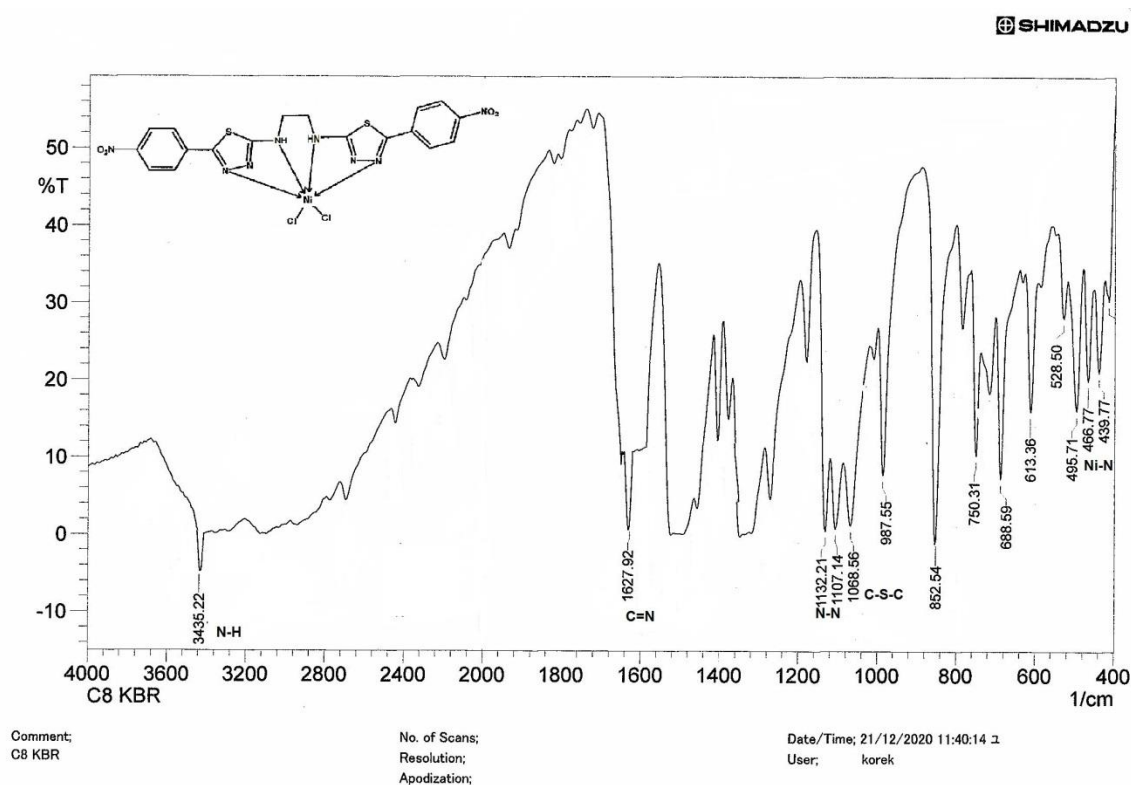


شكل (20-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_6 .

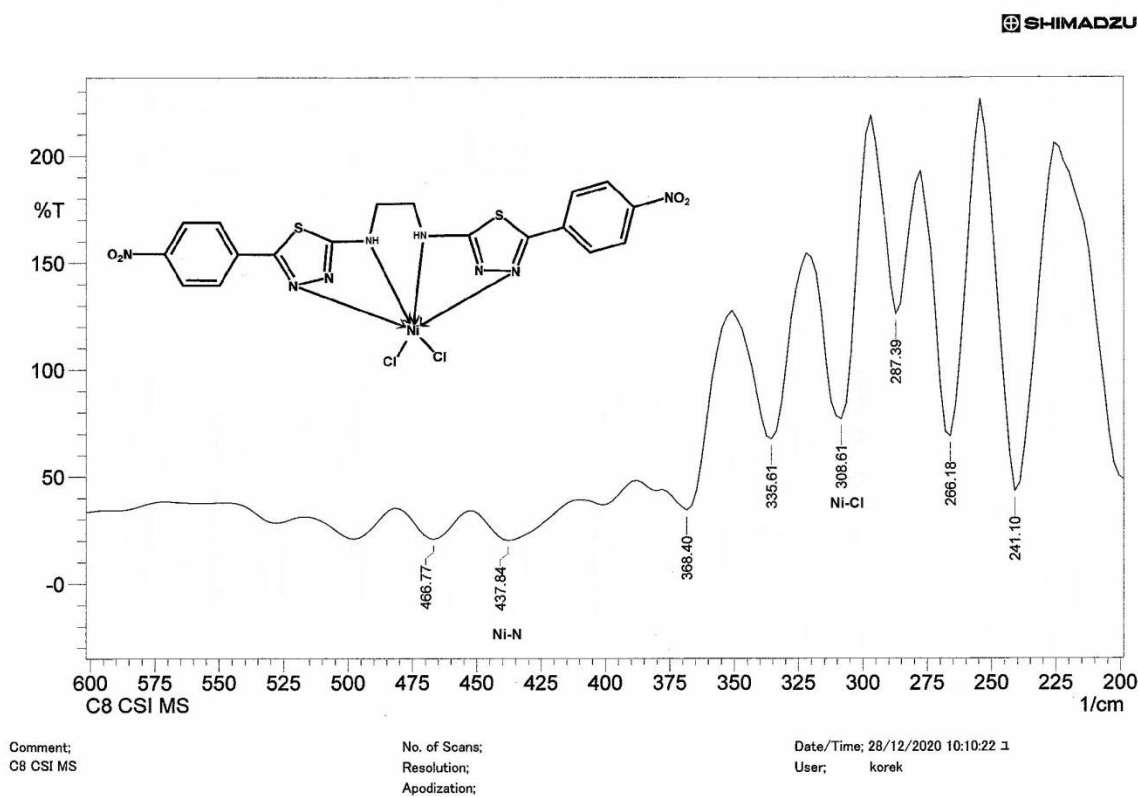


شكل (21-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_6 المقاس في CSI.

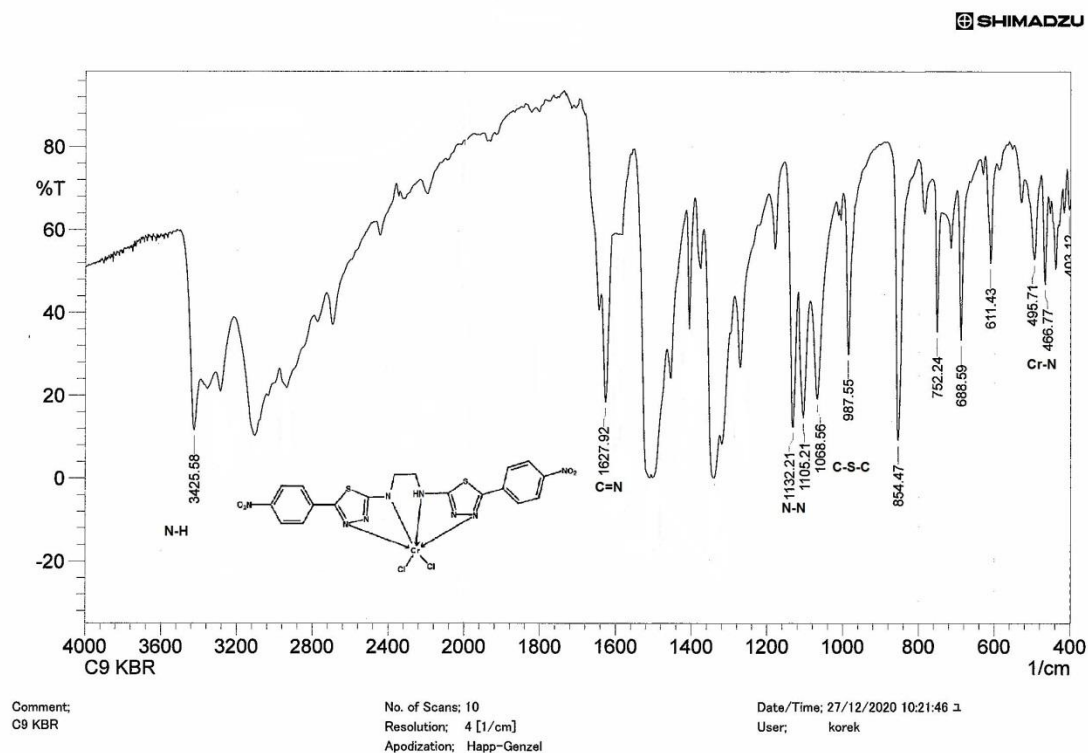
شكل (22-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_7 .شكل (23-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_7 المقاس في CSI.



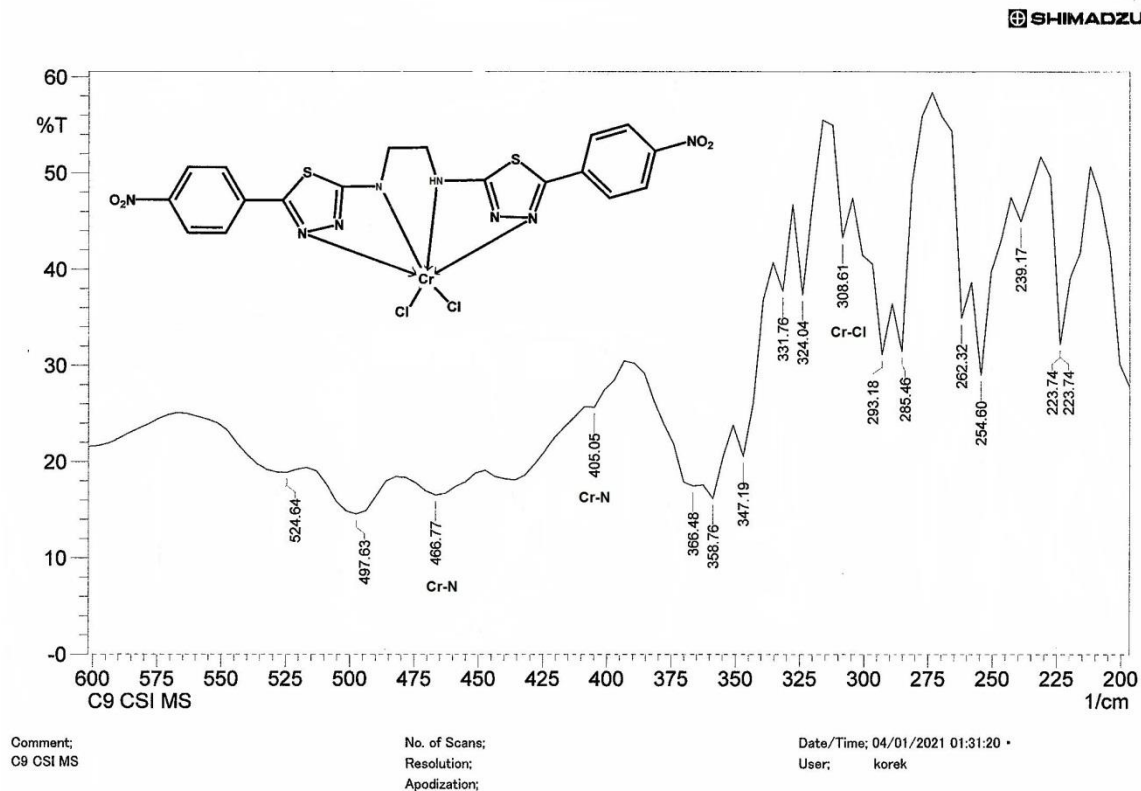
شكل (24-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_8 .



شكل (25-3): طيف الاشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_8 المقاس في CSI.



شكل (26-3): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_9 .



شكل (27-3): طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR للمعقد C_9 المقاس في CSI.

(3-3-2): أطيف الاشعة المرئية – الفوق البنفسجية لليكاند ومعقداته

U.v.-Vis Spectra of Ligands and Complexes

(3-3-1): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقدات L_1

اظهر طيف الاشعة UV-Vis لمعقدات الليكاند الاول L_1 (C_1 - C_3) المبينة في الاشكال (28-3)،(29-3)،(30-3) قمم امتصاص ضمن المدى (305.5-317.5 nm) تعزى الى الانتقال الالكتروني $\pi \rightarrow \pi^*$ والتي ازيحت الى طول موجي اقل مقارنة في الطيف الالكتروني في الليكاند الذي ظهر عند (301,337.5 nm) ان هذه الازاحة تؤيد حصول التناسق بيت الايونات الفلزية والليكاند [91,92] اما باقي الانتقالات فظهرت:

معقد (C_1) $[(H_2L_1)CoCl_2]$ الشكل (28-3) أظهر ثلاث قمم امتصاص اخرى، الاولى عند (317.5 nm) (31496 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1400\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) تعود الى $\pi \rightarrow \pi^*$ ، القمة الثانية ظهرت عند (349.5 nm) (2861 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1500\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) تعود الى انتقالات Charge transfer اما القمة الثالثة فظهرت عند (680 nm) (14705 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 70\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) تعود الى ${}^4T_{1g_f} \rightarrow {}^4A_{2g_f}$ ، ان هذه النتائج تتفق مع مع الدراسات السابقة لمعقدات Co(II) [93].

اما طيف الاشعة UV-Vis لمعقد (C_2): $[(H_2L_1)NiCl_2]$ الشكل (29-3) فقد اظهر قمة امتصاص اخرى عند (305.5 nm) (32733 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1800\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) وقمة عند (332.5 nm) (30075 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1900\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) تعود الى $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وقمة ثالثة عند (1042.5 nm) (9592 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 50\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) تعود الى انتقالات ${}^3A_{2g_f} \rightarrow {}^3T_{2g_f}$ ان هذه النتائج تتفق مع الدراسات السابقة لمعقدات Ni(II) [93].

وأظهر طيف الاشعة UV-Vis للمعقد (C_3): $[(H_1L_1)CrCl_2]$ الشكل (30-3) اظهر ثلاث قمم امتصاص الاولى عند الطول الموجي (310 nm) (3225 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 950\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) تعزى الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، والثانية عند الطول الموجي (324 nm) (30864 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 900\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) التي تعزى الى الانتقال الالكتروني Charge transfer، اما القمة الثالثة فقد ظهرت عند (604 nm) (16556 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 10\text{ L.M}^{-1}\text{.cm}^{-1}$) التي تعزى الى الانتقال الالكتروني ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ [93].

(2-2-3-3). طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقدات L_2

اظهر طيف الاشعة UV-Vis لمعقدات الليكاند الاول L_1 (C_4 - C_6) المبينة في الاشكال (31-3)، (32-3)، (33-3) قمم امتصاص ضمن المدى (333-250.5 nm) تعزى الى الانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$ والتي ازيحت الى طول موجي اقل مقارنة في الطيف الالكتروني في الليكاند الذي ظهر عند (339 nm) ان هذه الازاحة تؤيد حصول التناسق بيت الايونات الفلزية والليكاند [93,94] اما باقي الانتقالات فظهرت كالآتي:

معقد (C_4) صيغته $[(H_2L_2)CoCl_2]$ الشكل (31-3) اظهر ثلاث قمم امتصاص اخرى، الاولى عند (299 nm) (33444 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1000 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) تعود الى $\pi \rightarrow \pi^*$ ، القمة الثانية ظهرت عند (333.5 nm) (29985 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1000 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) تعود الى انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ اما القمة الثالثة فظهرت عند (678 nm) (14749 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 200 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) تعود الى ${}^4T_{1g_f} \rightarrow {}^4A_{2g_f}$ ، ان هذه النتائج تتفق مع مع الدراسات السابقة لمعقدات Co(II) . [93]

اما طيف الاشعة UV-Vis لمعقد (C_5): $[(H_2L_2)NiCl_2]$ الشكل (32-3) فقد اظهر قمتي امتصاص عند (302.5 nm) (33057 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1710 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) وقمة عند (318.5 nm) (31397 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1700 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) تعود الى $n \rightarrow \pi^*$ ، وقمة ثالثة عند (653 nm) (15313 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 1200 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) تعود الى انتقالات ${}^3A_{2g_F} \rightarrow {}^3T_{2g_F}$ ان هذه النتائج تتفق مع مع الدراسات السابقة لمعقدات Ni(II) . [93]

طيف الاشعة UV-Vis للمعقد (C_6): $[(H_1L_2)CrCl_2]$ الشكل (33-3) اظهر ثلاث قمم امتصاص الاولى عند طول الموجي (250.5 nm) (39920 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 800 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) تعزى الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، والثانية عند طول الموجي (308 nm) (32467 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 100 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) التي تعزى الى الانتقال الالكتروني ${}^4A_{2g_F} \rightarrow {}^4T_{1g_P}$ ، اما القمة الثالثة فقد ظهرت عند (622 nm) (16077 cm^{-1}) ($\epsilon_{\text{max}} = 20 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) التي تعزى الى الانتقال الالكتروني ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$. [93]

(3-2-3-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية لمعقدات L_3

اظهر طيف الاشعة UV-Vis لمعقدات الليكاند الاول L_1 (C_7-C_9) المبينة في الاشكال (34-3)، (35-3)، (36-3) قمم امتصاص ضمن المدى (268-260.5 nm) تعزى الى الانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$ والتي ازيحت الى طول موجي اعلى و اقل مقارنة في الطيف الالكتروني في الليكاند الذي ظهر عند (365 nm) ان هذه الازاحة تؤيد حصول التناسق بيت الايونات الفلزية والليكاند [93,94] اما باقي الانتقالات فظهرت ،

معقد (C_7) $[(H_2L_3)CoCl_2]$ الشكل (34-3) اظهر اربع قمم امتصاص اخرى ،الاولى عند (268 nm) $(\epsilon_{max} = 1010 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعود الى $\pi \rightarrow \pi^*$ ، القمة الثانية ظهرت عند (301.5 nm) $(\epsilon_{max} = 1000 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعود الى انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ والقمة الثالثة ظهرت عند (403.5 nm) $(\epsilon_{max} = 1030 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعود الى Charge transfer ، اما القم الرابعة فظهرت عند الطول الموجي

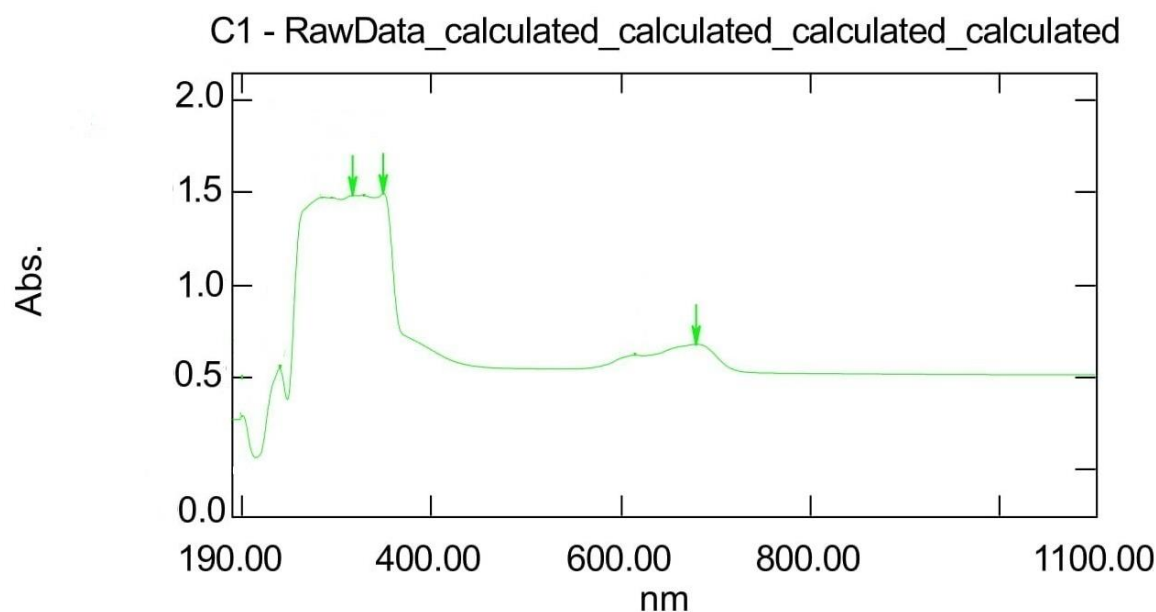
(677.5 nm) $(\epsilon_{max} = 100 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعود الى انتقالات ${}^4T_{1g_f} \rightarrow {}^4T_{2g_f}$ ، ان هذه النتائج تتفق مع الدراسات السابقة لمعقدات Co(II). [93].

اما طيف الاشعة UV-Vis لمعقد (C_8): $[(H_2L_3)NiCl_2]$ الشكل (35-3) فقد اظهر ثلاث قمم امتصاص عند (260.5 nm) $(\epsilon_{max} = 1200 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعود الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ وقمة عند (346.5 nm) $(\epsilon_{max} = 1020 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعود الى $n \rightarrow \pi^*$ ، وقمة ثالثة عند (386 nm) $(\epsilon_{max} = 200 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعود الى انتقالات ${}^3A_{2g_F} \rightarrow {}^3T_{1g_F}$ ان هذه النتائج تتفق مع مع الدراسات السابقة لمعقدات Ni(II). [93].

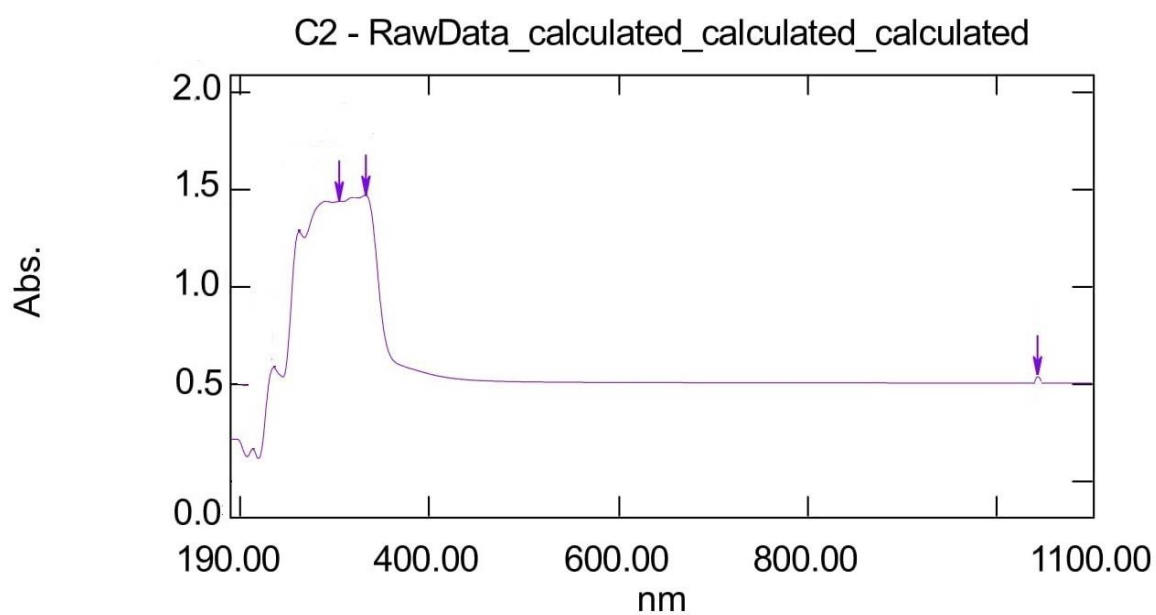
وأظهر طيف الاشعة UV-Vis للمعقد (C_9): $[(H_1L_3)CrCl_2]$ الشكل (33-3) قمتي قمم امتصاص الاولى عند الطول الموجي (264 nm) $(\epsilon_{max} = 600 L.M^{-1}.cm^{-1})$ تعزى الى انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، والثانية عند الطول الموجي (354 nm) (28248 cm) $(\epsilon_{max} = 200 L.M^{-1}.cm^{-1})$ التي تعزى الى الانتقال الالكتروني ${}^4T_{1g_p} \rightarrow {}^4A_{2g_g}$ ، [93].

جدول (9-3): طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقدات

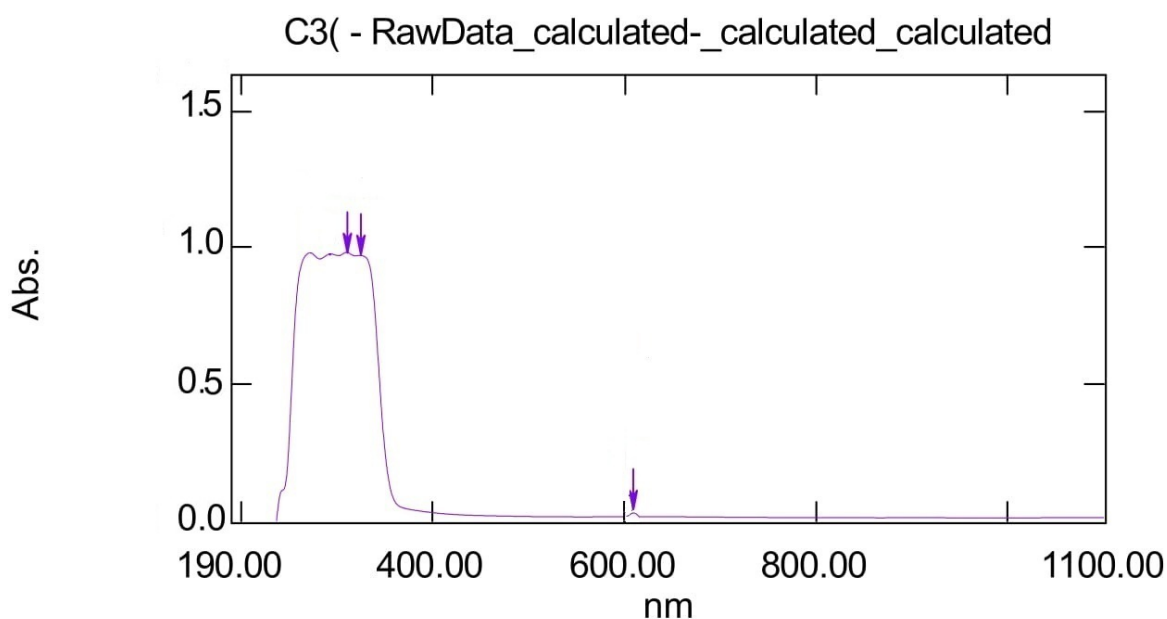
Complex	λ_{nm}	$\lambda \text{ cm}^{-1}$	$\sum \max$ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Assignment	Suggested geometry
L ₁	301 337.5	33222 29629	1500 1610	$\pi \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi$	-----
C ₁	317.5 349.5 680	31496 28612 14705	1400 1500 70	$n \longrightarrow \pi$ charge transfe ${}^4T_{1g_f} \longrightarrow {}^4A_{2g_f}$	octahedral
C ₂	305.5 332.5 1042.5	32733 30075 9592	1800 1900 50	$n \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi$ ${}^3A_{2g_f} \longrightarrow {}^3T_{2g_f}$	octahedral
C ₃	310 324 604	32258 30864 16556	950 900 10	$n \longrightarrow \pi$ charge transfe ${}^5E_g \longrightarrow {}^5T_{2g}$	octahedral
L ₂	339 272	29498 36764	1100 1000	$n \longrightarrow \pi^*$ $\pi \longrightarrow \pi$	-----
C ₄	299 333.5 678	33444 29985 14749	1000 1000 200	$\pi \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi$ ${}^4T_{1g_f} \longrightarrow {}^4A_{2g_f}$	octahedral
C ₅	302.5 318.5 653	33057 31397 15313	1710 1700 1200	$n \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi$ ${}^3A_{2g_f} \longrightarrow {}^3T_{1g_f}$	octahedral
C ₆	250.5 308 622	39920 32467 16077	800 100 20	$\pi \longrightarrow \pi^*$ ${}^4A_{2g_f} \longrightarrow {}^4T_{1g_p}$ ${}^5E_g \longrightarrow {}^5T_{2g}$	octahedral
L ₃	267 365	37453 27397	600 900	$n \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi$	-----
C ₇	268 301.5 403.5 677.5	37313 33167 24783 14760	1010 1000 1030 100	$\pi \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi$ charge transfer ${}^4T_{1g_f} \longrightarrow {}^4T_{2g_f}$	octahedral
C ₈	260.5 346.5 385.5	38387 28860 25940	1200 1020 200	$\pi \longrightarrow \pi^*$ $n \longrightarrow \pi$ ${}^3A_{2g_f} \longrightarrow {}^3T_{1g_f}$	octahedral
C ₉	264 354	37878 28248	600 200	$\pi \longrightarrow \pi^*$ ${}^4A_{2g_f} \longrightarrow {}^4T_{1g_p}$	octahedral



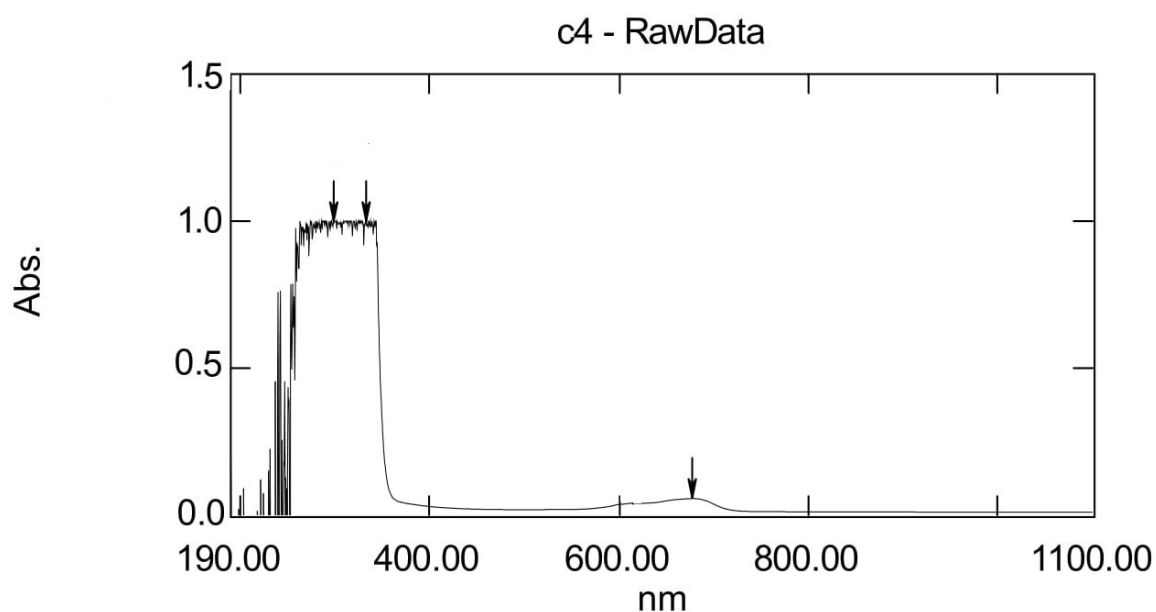
شكل (3-28): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_1 .



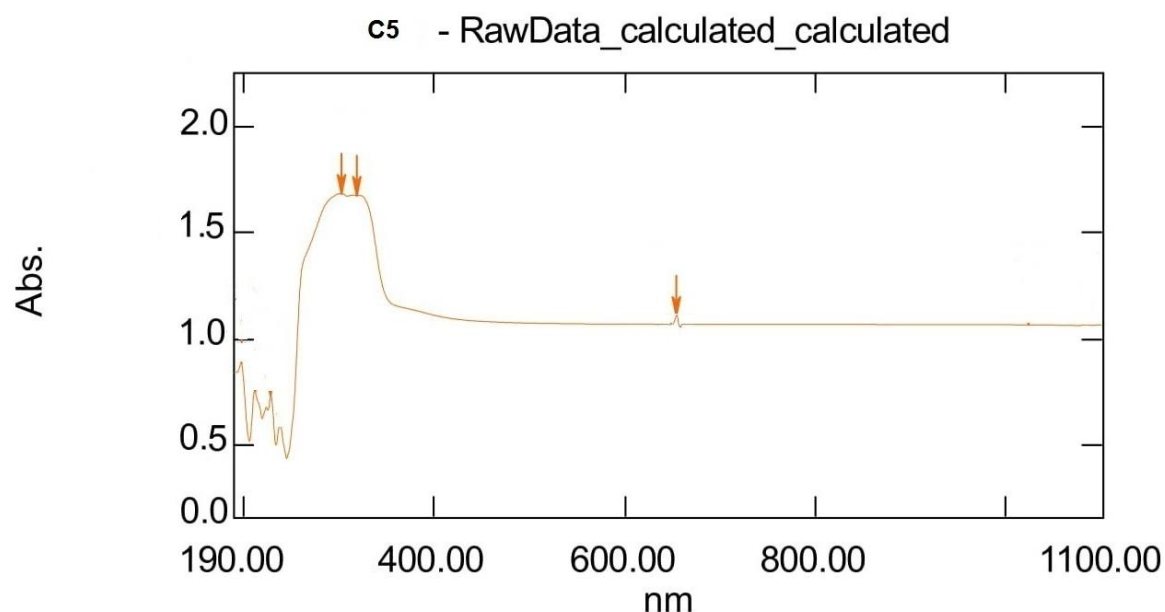
شكل (3-29): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_2 .



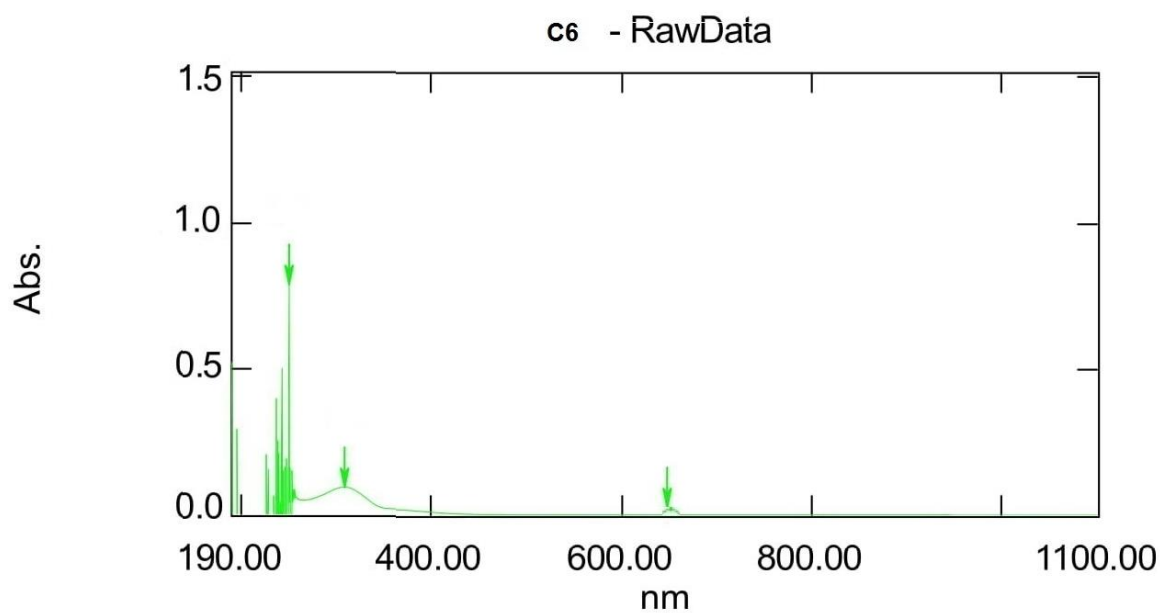
شكل(30-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_3 .



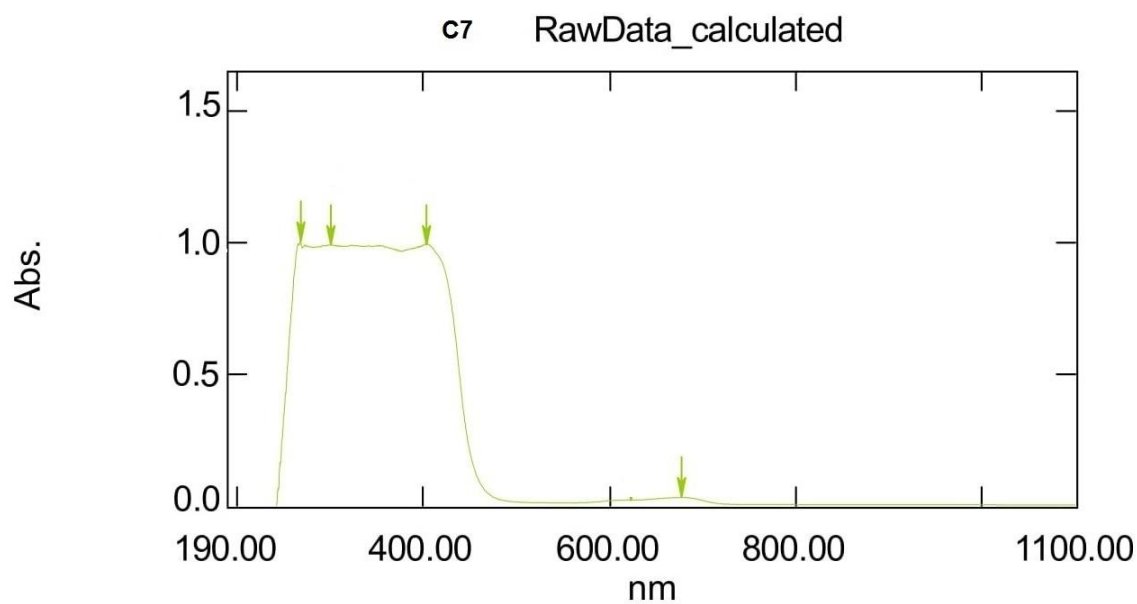
شكل(31-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_4 .



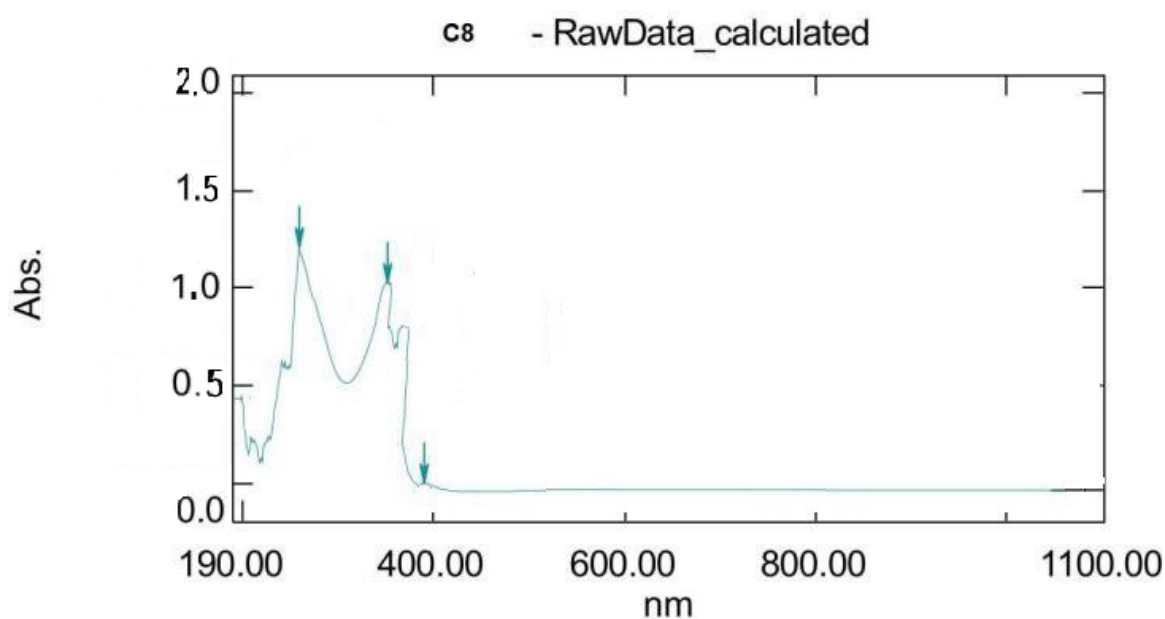
شكل (32-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_5 .



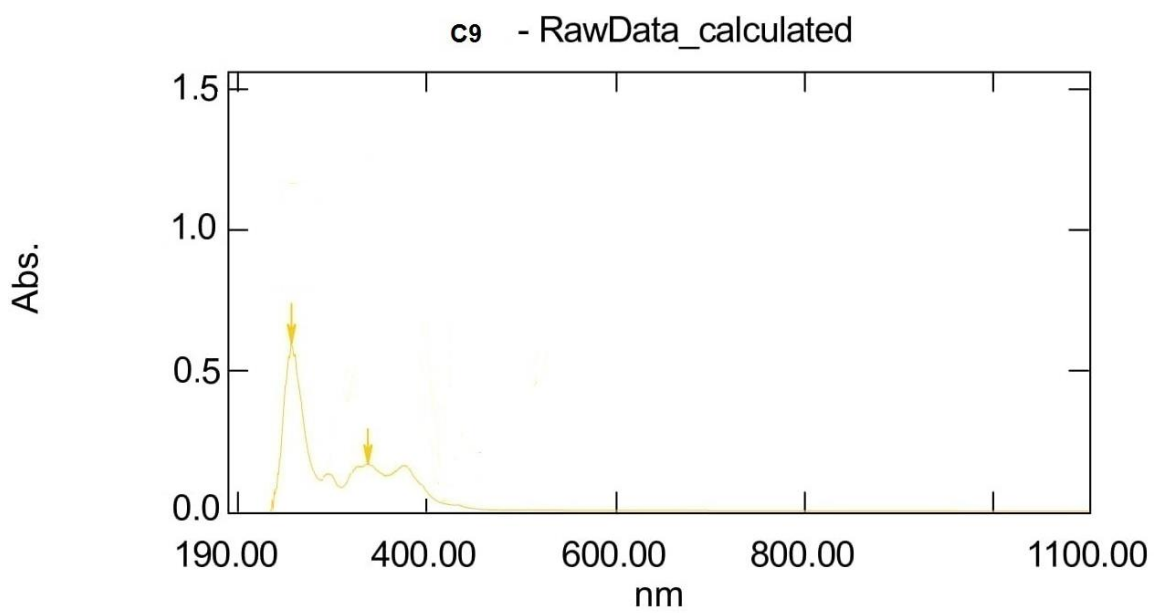
شكل (33-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_6 .



شكل(34-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_7 .



شكل(35-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_8



شكل(36-3): طيف الاشعة المرئية – فوق البنفسجية للمعقد C_9 .

(4-3): التوصيلية المولارية للمعقدات

Molar Conductivity of Complexes

تعتبر التوصيلية المولارية من التقنيات المهمة لتحديد الصفات الأيونية للمعقدات الفلزية في محاليلها . عملياً إذ لوحظ عند حساب التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات ، أن درجة التوصيل الكهربائي تتناسب طردياً مع الفصائل المشحونة الناتجة من أذابة المعقد في المحلول وتكون ذات قيمة واطئة مقارنة للصفر عندما لا يمتلك المعقد أي صفة أيونية في محلوله ، وكثير ما تستخدم المذيبات العضوية مثل سيانيد الميثيل و النيتروميثان و ثنائي مثيل يلفوكسايد (DMSO) وثنائي مثيل فورماميد (DMF) والايثانول وغيرها ، وذلك لأمتلاكها ثابت عزل عال ولزوجة واطئة ، أما بالنسبة للماء فيستثنى عادة بوصفه مذيباً في عملية قياس التوصيل المولاري في الكيمياء التناسقية بسبب تحلل المعقدات الكلتيية في الماء وفي بعض المرات او لصعوبة ذوبانها غالباً يبين الجدول قيم التوصيل المولاري في محاليل مختلفة [100,101] .

(10-3) قيم التوصيلية الكهربائية المولارية عند التركيز $10^{-3} \times 1$ 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 ال DMSO بتركيز (10^{-3}) مولاري في درجة حرارة المختبر . أظهرت المعقدات (C_1-C_9) قيم في المدى $(6-9 \text{ S.cm}^2.\text{mole}^{-1})$ وعليه تعد هذه المعقدات غير الكتروليتية (غير موصلة).

جدول (11-3) : قيم التوصيلية المولارية (Λ (S.cm².mole⁻¹) للمعقدات المحضرة في مذيب (DMSO) في تركيز 10^{-1} M

Co	المعقد	التوصيلية المولارية Λ (S.cm ² .mole ⁻¹)
C ₁	[(H ₂ L ₁)CoCl ₂]	7
C ₂	[(H ₂ L ₁)NiCl ₂]	6
C ₃	[(H ₁ L ₁)CrCl ₂]	5
C ₄	[(H ₂ L ₂)CoCl ₂]	6
C ₅	[(H ₂ L ₂)NiCl ₂]	8
C ₆	[(H ₁ L ₂)CrCl ₂]	9
C ₇	[(H ₂ L ₃)CoCl ₂]	5
C ₈	[(H ₂ L ₃)NiCl ₂]	7
C ₉	[(H ₁ L ₃)CrCl ₂]	6

(5-3): التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.C) Elemental Micro- Analyses

تم إجراء قياسات التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) لليكنيدات ومعداتها الفلزية المحضرة إضافة الى تحديد نسبة الايون الفلزي باستخدام تقنية الامتصاص الذري . تم مقارنة القيم العملية مع تلك المحسوبة نظرياً باستخدام الصيغ الكيميائية المقترحة لها. عند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بالقيم المحسوبة نظرياً لوحظ وجود تطابق كبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المضافة من الليكند : فلز والصيغ الكيميائية المقترحة لها.

جدول (12-3) نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) والخواص الفيزيائية لليكنيدات

ومعداتها الفلزية ، ونسبة كل فلز من الايونات الفلزية التي تضمنتها الدراسة

Co m	Empericalcal formula	M.Wt amu	Yiel d %	Colour	m.p °C	Experimental (calcd) %				
						C	H	N	S	M
L ₁	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₆ S ₂	449.37	87	Light Yellow	200- 204	(48.12) 48.11	(3.15) 3.14	(18.71) 18.70	(14.25) 14.27	-----
C ₁	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ CoN ₆ S ₂	579.21	85	Blue	242- 245	(37.34) 37.33	(2.45) 2.44	(14.53) 14.51	(11.06) 11.07	(10.16) 10.17
C ₂	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₄ N ₆ NiS ₂	578.97	86	Light green	238- 240	(37.45) 37.43	(2.45) 2.44	(14.54) 14.52	(11.05) 11.07	(10.15) 10.14
C ₃	C ₁₈ H ₁₃ Cl ₄ CrN ₆ S ₂	571.26	89	Dark green	300	(37.83) 37.85	(2.28) 2.29	(14.72) 14.71	(11.20) 11.22	(9.08) 9.10
L ₂	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ N ₆ S ₂	538.28	85	Yellow	218- 220	(40.17) 40.16	(2.63) 2.62	(15.62) 15.61	(11.90) 11.91	-----
C ₄	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ CoN ₆ S ₂	668.11	81	Blue	278- 280	(32.37) 32.36	(2.11) 2.12	(12.56) 12.58	(9.58) 9.60	(8.81) 8.82
C ₅	C ₁₈ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ N ₆ NiS ₂	667.87	84	Brown	212- 215	(32.38) 32.37	(2.10) 2.11	(12.57) 12.58	(9.59) 9.60	(8.80) 8.79
C ₆	C ₁₈ H ₁₃ Br ₂ Cl ₂ CrN ₆ S ₂	660.17	80	Dark brown	273- 276	(32.76) 32.75	(2.02) 1.98	(12.24) 12.23	(9.68) 9.71	(7.87) 7.88
L ₃	C ₁₈ H ₁₄ N ₈ O ₄ S ₂	470.48	84	Dark Yellow	223- 225	(45.99) 45.95	(3.01) 3.00	(23.83) 23.82	(13.62) 13.63	-----
C ₇	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ CoN ₈ O ₄ S ₂	600.32	85	Dark blue	260- 262	(36.02) 36.01	(2.33) 2.35	(18.66) 18.67	(10.67) 10.68	(9.81) 9.82
C ₈	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₈ NiO ₄ S ₂	600.08	84	yellow	217- 220	(36.05) 36.03	(2.32) 2.35	(18.65) 18.67	(10.66) 10.69	(9.77) 9.78
C ₉	C ₁₈ H ₁₃ Cl ₂ CrN ₈ O ₄ S ₂	592.37	88	Dark yellow	243- 245	(36.52) 36.50	(2.20) 2.21	(18.93) 18.92	(10.81) 10.82	(8.75) 8.78

(....) found العملي ، calc المحسوبة نظرياً

(6-3): قياسات الحساسية المغناطيسية

Magnetic Susceptibility Measurements

تعتبر قياسات الحساسية من التقنيات المتعلقة بالالكترونيات المنفردة ، حيث تعد من الطرق المهمة والبسيطة ، والتي تعطي معلومات عن طبيعة الليكنات المحيطة بالذرة المركزية (ضاغط أم غير ضاغط) وكذلك نوع التناسق للمعد المحضر . تعد النتائج المستحصلة من قيم الحساسية المغناطيسية مهمة ومكاملة مع بقية نتائج الوسائل التشخيصية الاخرى من أجل الوصول الى اقتراح الاشكال الهندسية للمعقدات [102]. إذا احتوت الذرة المركزية على ألكترون منفرد أو أكثر فالمعد سيعطي خواصاً باراً مغناطيسية ، أما عند عدم احتواء الذرة على الكترونات منفردة سيفسر ذلك بدوره الى ظهور الخواص الدايا مغناطيسية [103] تم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة في درجة حرارة 25C0 حيث يمكن حساب العزم المغناطيسي الفعال (μ_{eff}) من العلاقة الآتية:

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

أذ تمثل كل من

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة وتساوي } 298K$$

$$XA = \text{الحساسية الذرية المصححة من وجود الدايا مغناطيسية}$$

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

$$XA = XM - XD$$

$$XM = Xg \times M.wt$$

$$XM = \text{الحساسية المولارية}$$

$$Xg = \text{(الحساسية الغرامية) (الوزنية)}$$

$$XD = \text{معامل تصحيح الدايا مغناطيسي}$$

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

كما يحسب معامل التصحيح من العلاقة الآتية

$$D (g.atom^{-1}) = \text{عدد الايونات أو الذرات للعنصر} \times \text{قيمة ثابت باسكال التابعة له [104]}$$

كما جرى تصحيح للدايا مغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والايونات اللاعضوية وايونات الفلزات بأستعمال ثوابت باسكال [105].

$$X_D = [X_D(\text{core}) + X_D(\text{ligand}) + X_D(\text{counter ion})] \quad [106]$$

معاملات تصحيح للدايا مغناطيسية هي قيم متفق عليها، تسمى ثوابت باسكال جدول (3-11). [107]

جدول (3-13): ثوابت باسكال قيم الكاتيونات

Cation	$X_{Di}(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Co ⁺²	-12
Ni ⁺²	-12

(3-6-1): الحساسية المغناطيسية للمعقدات

تم حساب μ_{eff} العزم المغناطيسي الفعال للمعقد $[(\text{H}_2\text{L}_1)\text{CoCl}_2]$ كما يلي:

تم إجراء التفاعل بنسبة 1:1 (L:M) مول من الليكاند والمعقد لذلك تصبح معادلة X_D

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

$$X_D = [-12 \times 10^{-6} + 1(-0.00019074) + 2(-23.4 \times 10^{-6})] \text{ Emu mole}^{-1}$$

$$X_D = -0.00024954 \text{ Emu mole}^{-1}$$

$$X_g = 0.0293 \times 10^{-4}$$

$$X_M = M \times X_g$$

$$X_M = 579.21 \times 0.0293 \times 10^{-4}$$

$$X_M = 0.001697085$$

$$X_A = X_M - (-X_D)$$

$$X_A = X_M + X_D$$

$$X_A = 0.001697085 + 0.00024954$$

$$X_A = 0.001946625$$

$$X_A \cdot T = 0.001946625 \times 308\text{K}$$

$$X_A \cdot T = 0.599560592 \text{ K.mol}^{-1}$$

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

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{0.599560592}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828(0.77431298)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.1 \text{ B.M}$$

الجدول (14-3): نتائج قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات .

Complexes	$X_D(-1 \times 10^{-4})$	$X_g \times 10^{-4}$	$X_A \times 10^{-3}$	$X_A T$	$\mu \text{ B}$	الشكل الهندسي
$[(H_2L_1)CoCl_2]$	2.4954	0.0293	1.946625	0.599560592	2.24	Octahedral
$[(H_2L_1)NiCl_2]$	2.4954	0.0566	3.5265102	1.042192469	2.82	Octahedral
$[(H_2L_2)CoCl_2]$	1.1454	0.0360	2.519736	0.880953283	2.4	Octahedral
$[(H_2L_2)NiCl_2]$	1.1454	0.0623	4.276865	1.14772576	3.2	Octahedral
$[(H_2L_3)CoCl_2]$	2.1114	0.0370	2.432324	0.865537862	2.4	Octahedral
$[(H_2L_3)NiCl_2]$	2.1114	0.0720	4.531716	1.18142648	3.3	Octahedral

Biological Activity

(7-3): الفعالية البيولوجية

Microbiological Activity

(1-7-3): النشاط الميكروبيولوجي

تم فحص الليكندات والمعدقات الفلزية لمعرفة نشاطها الميكروبيولوجي ضد نوع من عزلة البكتريا الموجبة لصبغة كرام (G^+) وهي (*Staphylococcus aureus*) ونوع من عزلة البكتريا السالبة لصبغة كرام (G^-) وهي (*Escherichia Coli*) .

Anti-Bacterial Activity

(2-7-3): النشاط المضاد للبكتريا

النشاط المضاد للبكتريا لليكاندات ومعدقاتها

تم فحص الليكاندات مع معدقاتها ضد العزلات من البكتريا (G^-) سالبة (*Escherichia coli*) و (G^+) موجبة (*Staphylococcus aureus*) ، باستخدام طريقة أنتشار الأجار [108] . تمت مقارنة البكتريا بمحلول (Macfarland) ، تم اختيار هذه الأنواع من البكتريا لأهميتها الكبيرة في المجال الطبي لأنها تسبب العديد من الأمراض بأضافة الى قدرتها على مقاومة المضادات الحيوية والمواد الكيميائية العلاجية وانتشارها في صالات العمليات في المستشفيات . يمكن مناقشة النشاط العالي للمعدقات مقارنة بالليكاندات على أساس نظرية التناسق (Chelation Theory) ونموذج ال (Overtone) [109]، وفقاً لفرضية نظرية التناسق يمتلك المركب القدرة على التحرك عبر غشاء الخلية للكائن الحي . يكون هذا مرتبطاً بأنخفاض قطبية أيون الفلز ، من خلال المشاركة الجزئية لشحنة الفلز الموجبة مع مجموعات الذرات المانحة لليكاندات ، حيث تسهل هذه الخاصية المحبة للدهون المركب بعبور الطبقة الدهنية لنسيج الخلية ، يعتمد النشاط المضاد للبكتريا للمركبات المختلفة ضد الكائنات الحية المختلفة على [110,111]

1 / عدم نفاذية الخلايا الميكروبية

2 / اختلاف في الريبوسوم (Ribosome) للخلايا الميكروبية

أظهرت النتائج المبينة في الجدول أن المركبات التي تمت دراستها باستخدام خمسة تراكيز مختلفة (50 mg/ml) ، (25 mg/ml) ، (12.5 mg/ml) ، (6.25 mg/ml) ، (3.125 mg/ml) . تمتلك قدرة على تثبيط البكتريا المستعملة كما موضح في الأشكال وقد قورنت نتائج الفعالية التثبيطية للمركبات المختبرة مقابل DMSO نت النتائج التي تم الحصول عليها يمكن ادراج الأستنتاجات التالية

البكتريا (*Escherichia coli*)

أظهر المعقد C_4 و C_1 و C_7 في التركيز الأول (50 mg/ml) فعالية أقوى ضد هذا النوع في حين أن (C_2 , C_5 , C_6 , L_1, L_2, L_3) في التركيز الخامس (3.125 mg/ml) لم تعطي أي فعالية ضد هذا النوع من البكتريا ، والليكند L_1 لم يعطي أي فعالية في التركيز الثالث والرابع والخامس ضد هذا النوع من البكتريا ، أما باقي المعقدات فأعطت فعالية متوسطة ضد هذا النوع من البكتريا .

البكتريا (*Staphylococcus aureus*)

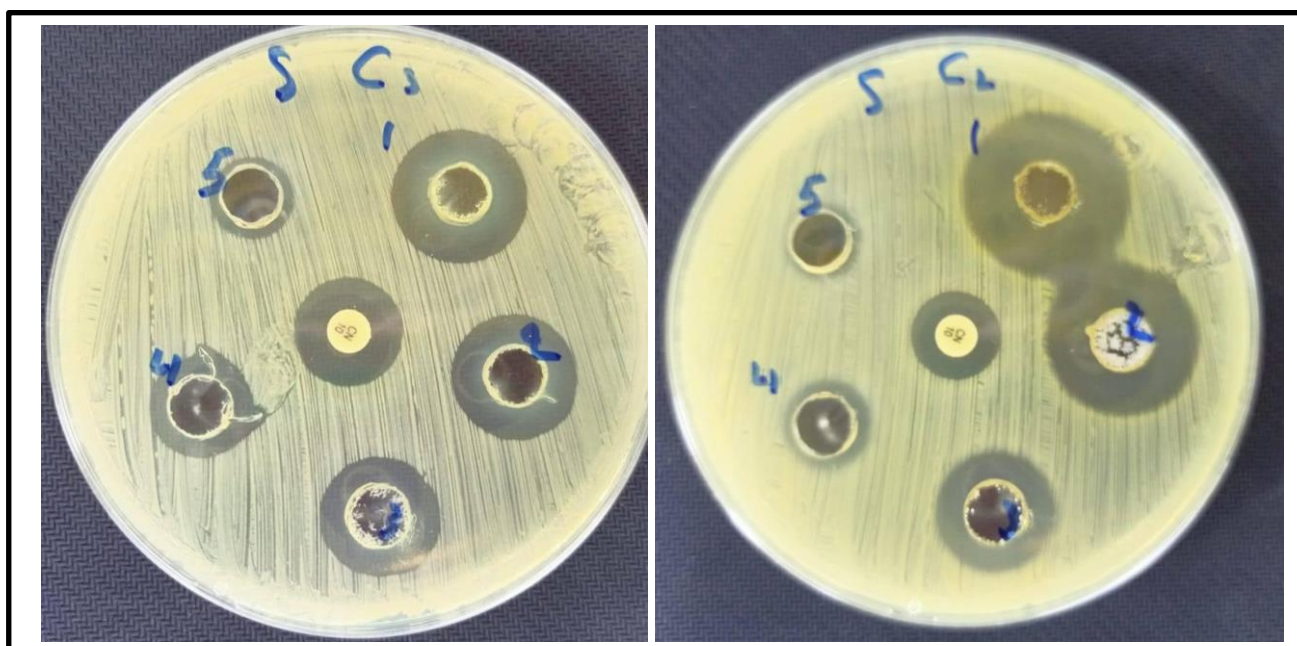
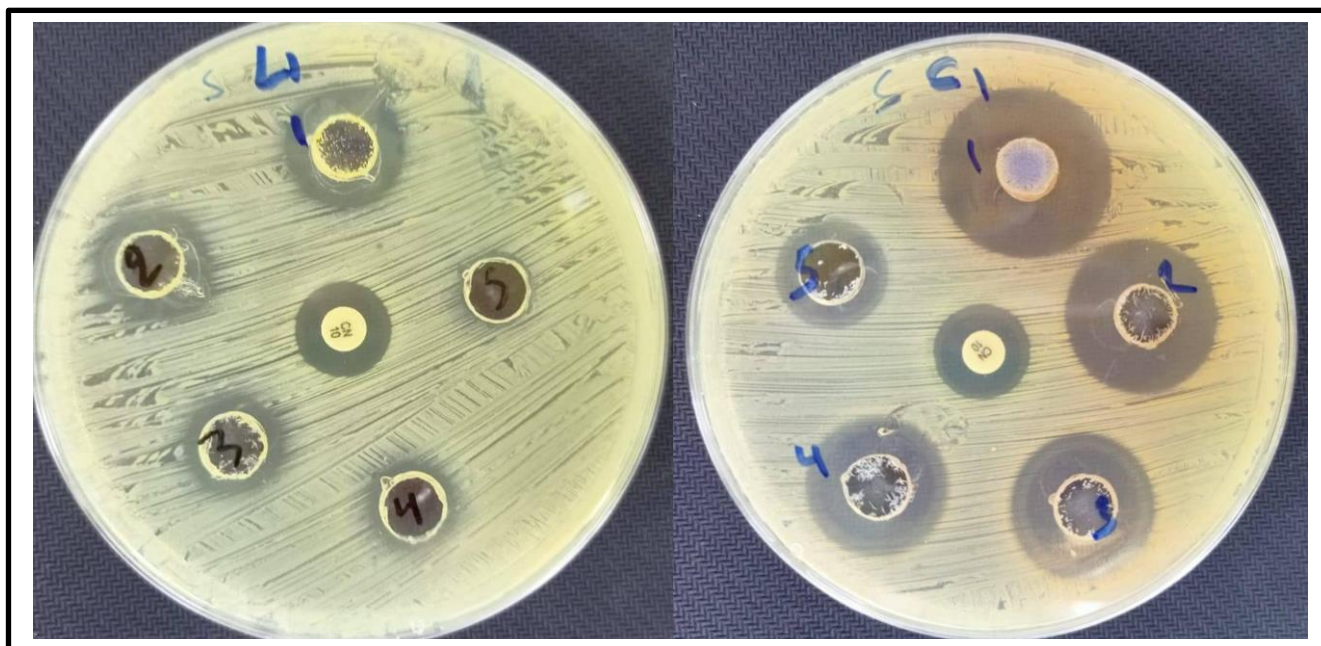
أظهر المعقد $[(H_2L_2)CoCl_2]$ فعالية جيدة ضد هذا النوع من البكتريا بينما باقي المعقدات والليكندات أظهرت فعالية متوسطة ضد هذا النوع من البكتريا في حين (L_2, L_1, C_8, C_5) في التركيز الخامس (3.125 MG/ML) لم تظهر أي فعالية ضد هذا النوع من البكتريا .

جدول (3-15) قيم الفعالية البيولوجية لبعض المركبات المحضرة ضد العزلات من البكتريا المرضية

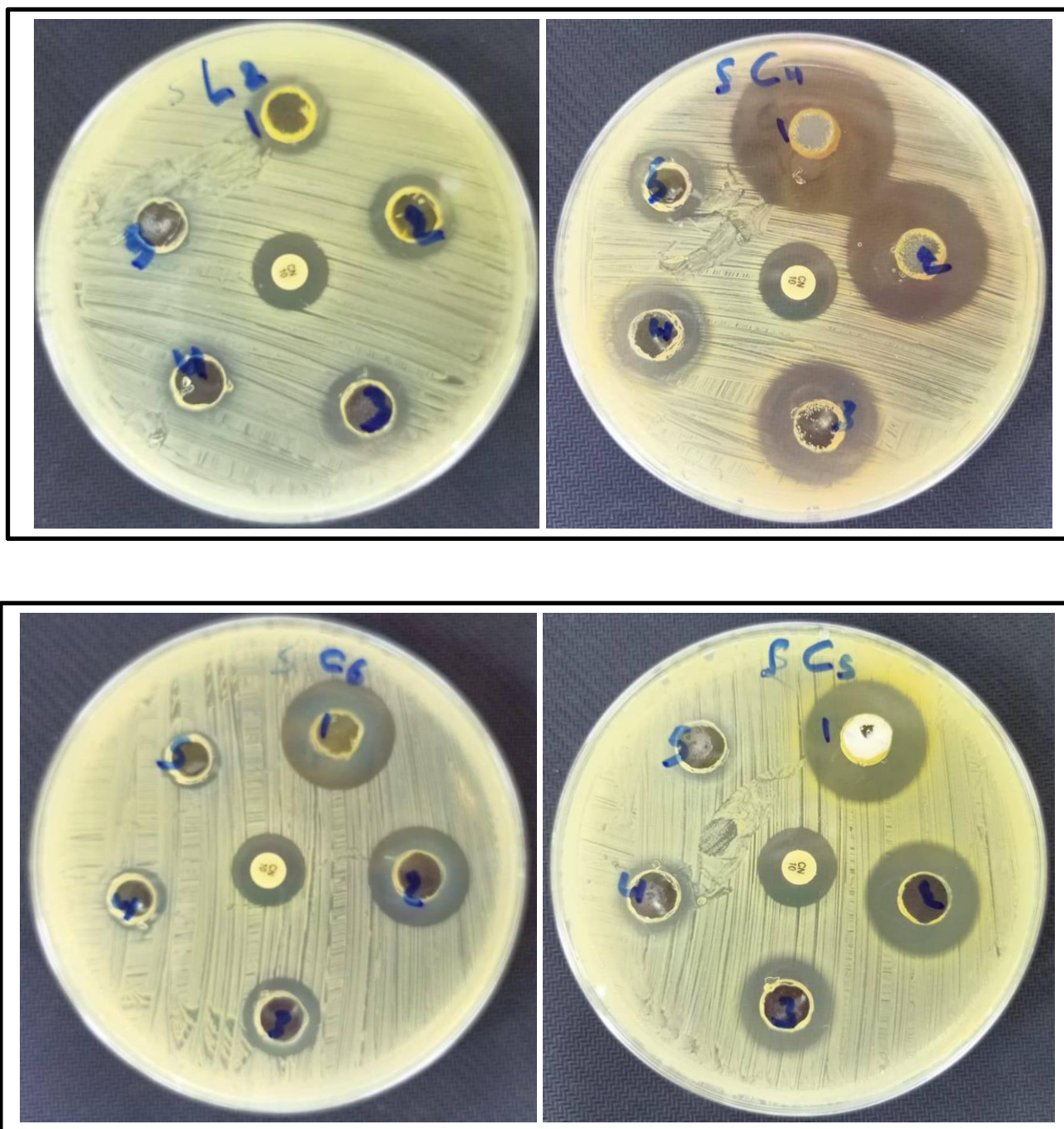
Compound	Concentration (mg/ml)	Zone of inhibition (mm)	
		<i>Staphylococcus aureus</i> (G+)	<i>Escherichia Coli</i> (G-)
L_1	50	17	17
	25	15	14
	12.5	14	-----
	6.25	12	-----
	3.125	-----	-----
C_1	50	25	28
	25	23	25
	12.5	21	23
	6.25	19	22
	3.125	16	20
C_2	50	25	27

	25	23	20
	12.5	18	17
	6.25	13	15
	3.125	11	-----
C ₃	50	20	20
	25	18	17
	12.5	17	15
	6.25	14	16
	3.125	12	15
L ₂	50	14	19
	25	15	19
	12.5	15	17
	6.25	11	13
	3.125	-----	-----
C ₄	50	30	30
	25	26	27
	12.5	22	24
	6.25	19	17
	3.125	14	13
C ₅	50	26	25
	25	21	23
	12.5	16	18
	6.25	14	14
	3.125	-----	-----
C ₆	50	20	21
	25	18	19
	12.5	14	16

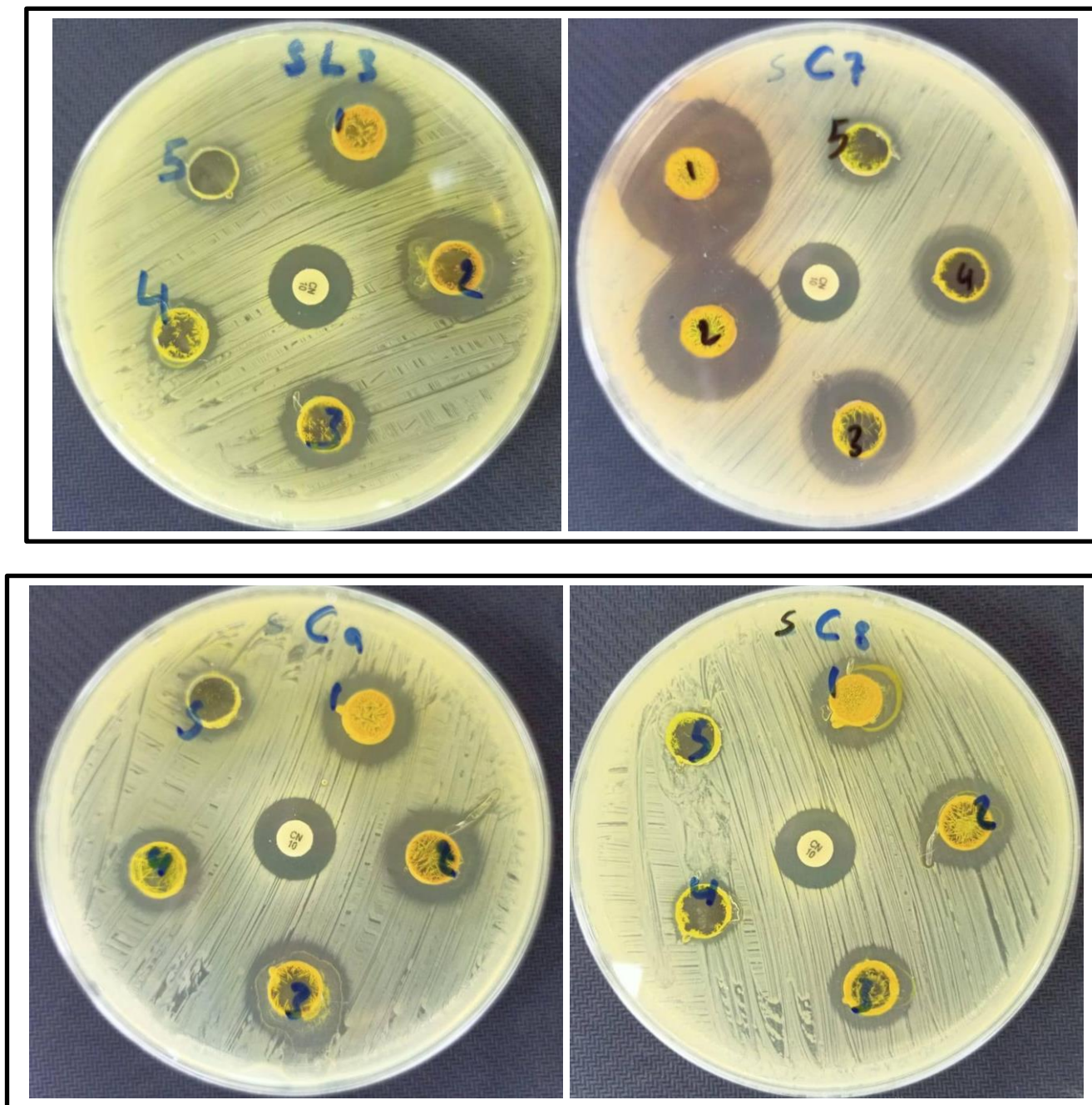
	6.25	11	18
	3.125	10	-----
L ₃	50	19	20
	25	18	17
	12.5	15	15
	6.25	12	14
	3.125	11	-----
C ₇	50	27	28
	25	24	24
	12.5	20	20
	6.25	17	18
	3.125	13	14
C ₈	50	17	20
	25	16	17
	12.5	14	15
	6.25	12	15
	3.125	-----	16
C ₉	50	16	27
	25	16	19
	12.5	17	16
	6.25	14	22
	3.125	13	27



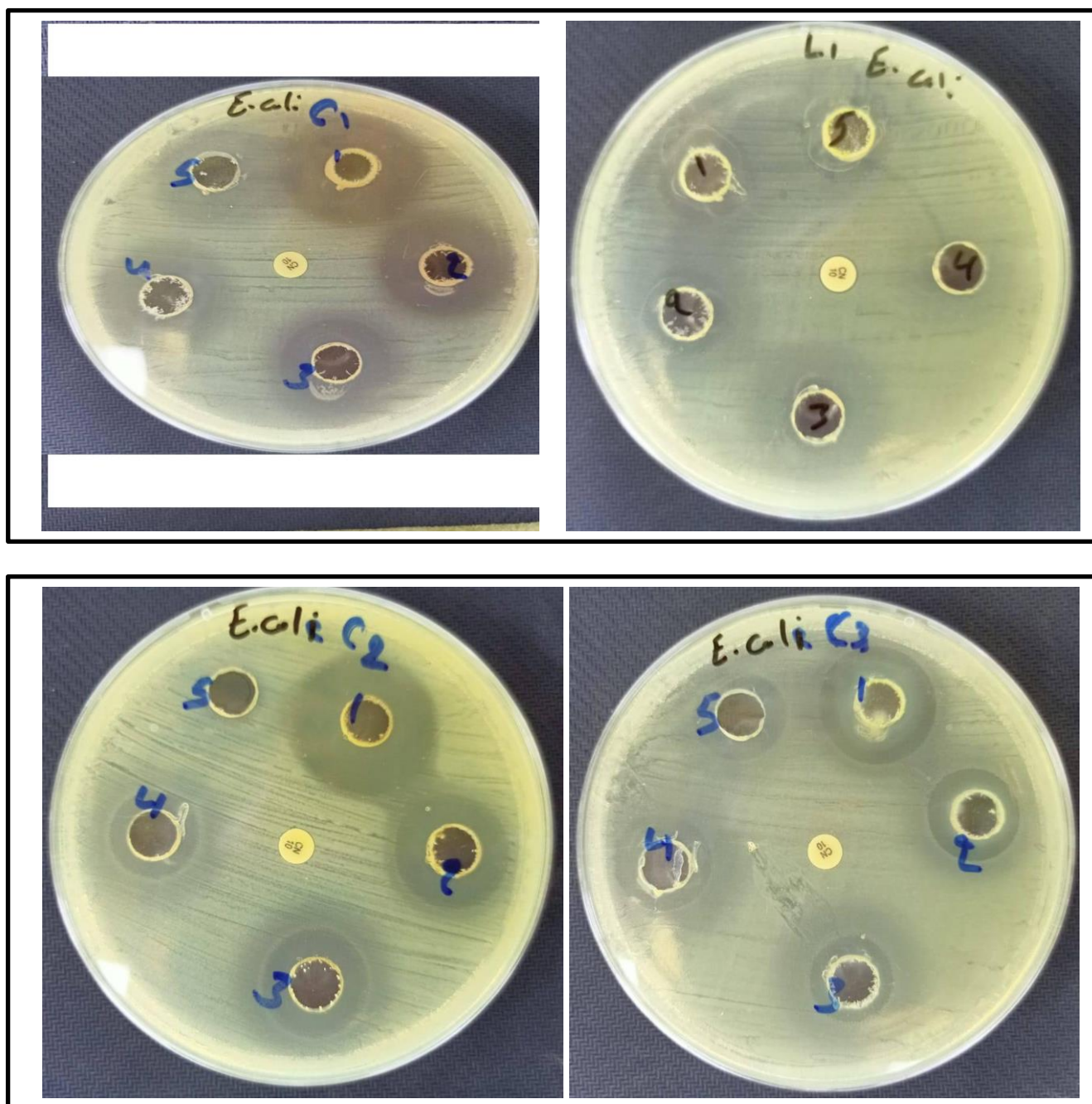
الشكل (37-3): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Staphylococcus aureus* لليكاند L_1 ومعقداته $[C_1, C_2, C_3]$



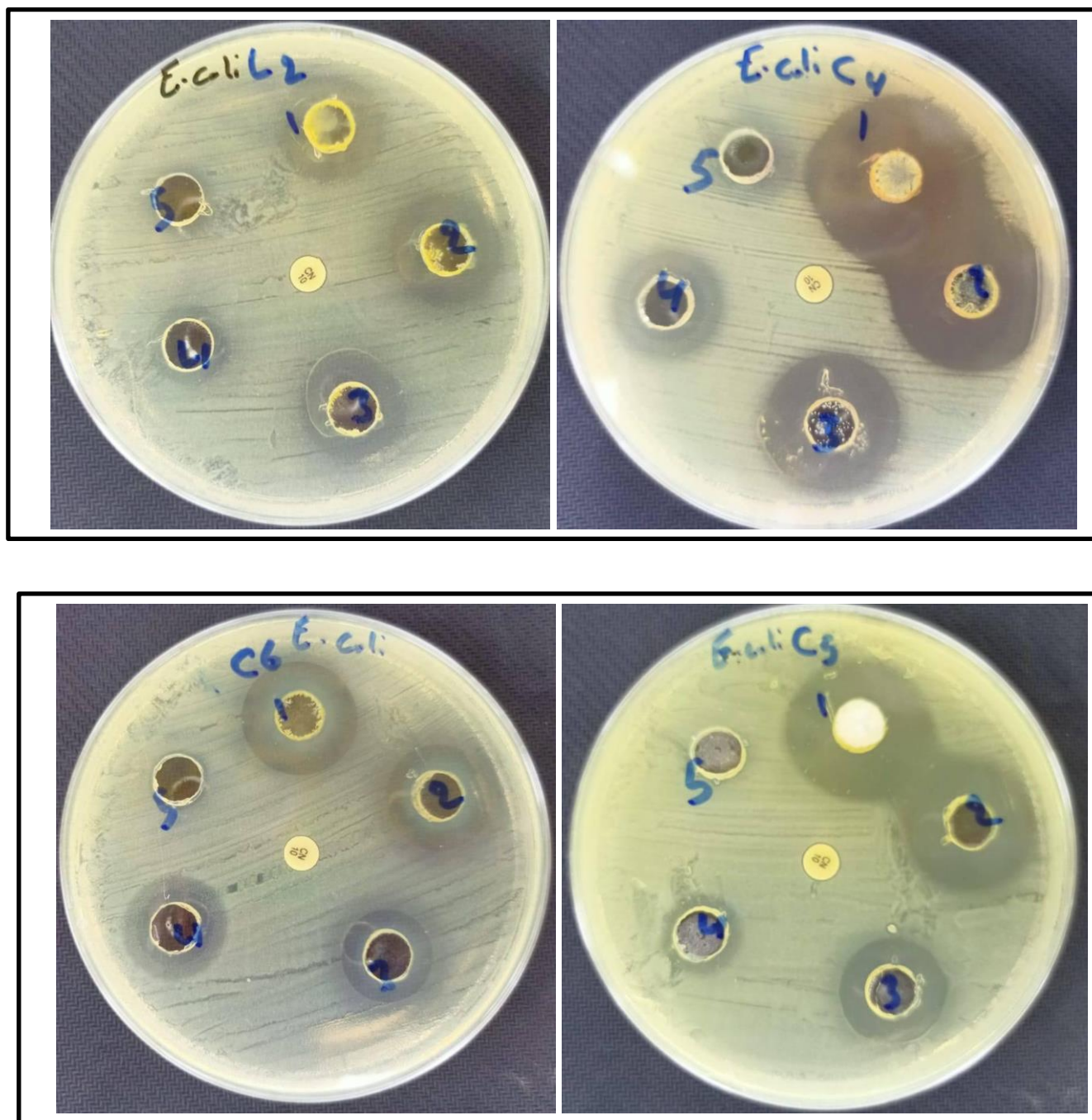
الشكل (38-3): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Staphylococcus aureus* للبيكاند L_2 ومعقداته $[C_4, C_5, C_6]$



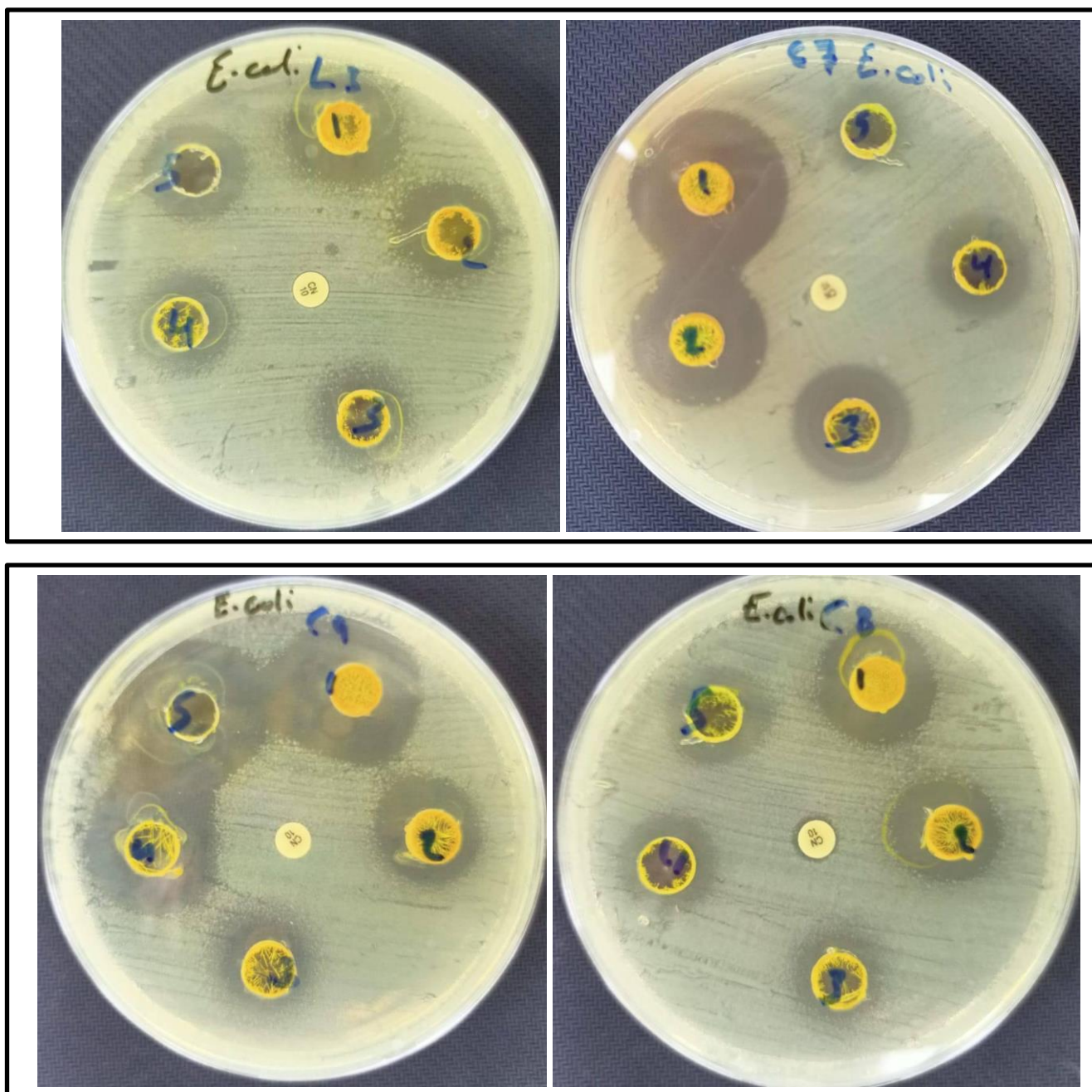
الشكل (3-39): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Staphylococcus aureus* لليكاند L_3 ومعقداته $[C_7, C_8, C_9]$



الشكل (3-40): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Escherichia coli* لليكاند L_1 ومعداته $[C_1, C_2, C_3]$



الشكل (3-41): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Escherichia coli* للبيكاند L_2 ومعداته $[C_4, C_5, C_6]$



الشكل (3-42): الفعالية المضادة للمركبات تجاه البكتريا *Escherichia coli* لليكاند L3 ومعداته [C₇, C₈, C₉]

Conclusions

الاستنتاجات

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

1- أطياف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات للمعقدات

أظهرت أطياف المعقدات حصول ازاحة في ترددات قمم امتصاصات المطية لكل من مجموعتي (C-S-C) والـ (N-N) مقارنة مع طيف الليكند الحر بالإضافة الى تسجيل قمم امتصاص جديدة تعود الى الاهتزازات المط لاصرة (M-N),(M-Cl) . تعزى هذه الازاحة في قمم الامتصاص وظهور القمم جديدة الى تناسق الليكند مع الايونات الفلزية من خلال ذرة النتروجين الموجودة في الحلقة الخماسية وذرة النتروجين الموجودة في المجموعة (N-H).

2-أطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية للمعقدات

UV-Vis Spectra of Complexes

1: الأطياف الإلكترونية لمعقدات (L_1) والتي بينت حزم امتصاص وعلى النحو التالي:

I: تم تسجيل حزم امتصاص ضمن المدى (305-332 nm) تعزى الى الانتقال الإلكتروني $n \rightarrow \pi^*$ والتي ازيحت الى طول موجي اعلى واقل مقارنة في الطيف الإلكتروني في الليكند الذي ظهر عند (301,337.5 nm) ان هذه الازاحة تؤيد حصول التناسق بين الايونات الفلزية والليكند.

II: أكدت القمم الإضافية المسجلة في المنطقة المرئية ان الاشكال الهندسية المقترحة تكون ثمانية السطوح لجميع المعقدات (والذي ايده قياسات الحساسية المغناطيسية). تتوافق قيم العزم المغناطيسي مع الاشكال الهندسية المقترحة.

2: الأطياف الإلكترونية لمعقدات L_2 والتي بينت حزم امتصاص وعلى النحو التالي:

I: تم تسجيل حزمة امتصاص ضمن المدى (302.5-333.5 nm) تعزى الى الانتقال الإلكتروني $n \rightarrow \pi^*$ والتي ازيحت الى طول موجي أقل مقارنة في طيف الإلكتروني لليكند L_2 الظاهر عند (339 nm)

II: أكدت القمم الإضافية المسجلة في المنطقة المرئية ان الاشكال الهندسية المقترحة تكون ثمانية السطوح تتوافق قيم العزم المغناطيسي مع الاشكال الهندسية المقترحة،

3: الأطياف الإلكترونية لمعقدات (L_3) والتي بينت حزم امتصاص وعلى النحو التالي:

I: تم تسجيل حزم امتصاص ضمن المدى (301.5-346 nm) تعزى الى الانتقال الالكتروني $n \rightarrow \pi^*$ والتي ازيحت الى طول موجي اعلى و اقل مقارنة في الطيف الالكتروني في الليكاند الذي ظهر عند (365 , 267 nm) ان هذه الازاحة تؤيد حصول التناسق بين الايونات الفلزية والليكاند.

II: أكدت القمم الإضافية المسجلة في المنطقة المرئية ان الاشكال الهندسية المقترحة تكون ثمانية السطوح لجميع المعقدات (والذي ايده قياسات الحساسية المغناطيسية). تتوافق قيم العزم المغناطيسي مع الاشكال الهندسية المقترحة. الجدول (3-6)

3- طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتون ^1H للمعقدات

أظهرت أطياف المعقدات حصول انزياح في الازاحة الكيميائية لبروتونات حلقتي البنزين الى ترددات اعلى واقل مقارنة مع التردد الظاهر في الليكاندات وكذلك بروتونات المجموعة CH_2 اظهرت انزياحا" الى ترددات اعلى واقل مقارنة مع الليكاندات ، ايضا بروتونات المجموعة NH اظهرت هي الاخرى انزياحا الى ترددات اعلى واقل مقارنة مع الليكاندات.

4- التوصيلية المولارية للمعقدات Molar Conductivity of Complexes

اظهرت نتائج ان جميع المعقدات غير موصلة (غير الكتروليتية) .

5 - 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) ، ، تطابقاً جيداً مع القيم المحسوبة مما يدعم الصيغ الكيميائية و الاشكال الهندسية المقترحة للمعقدات .

6- الحساسية المغناطيسية للمعقدات Magnetic Moments of Complexes

اظهرت نتائج الحساسية المغناطيسية ان جميع المعقدات المحضرة ذات صفة بارامغناطيسية .

Biological Activity

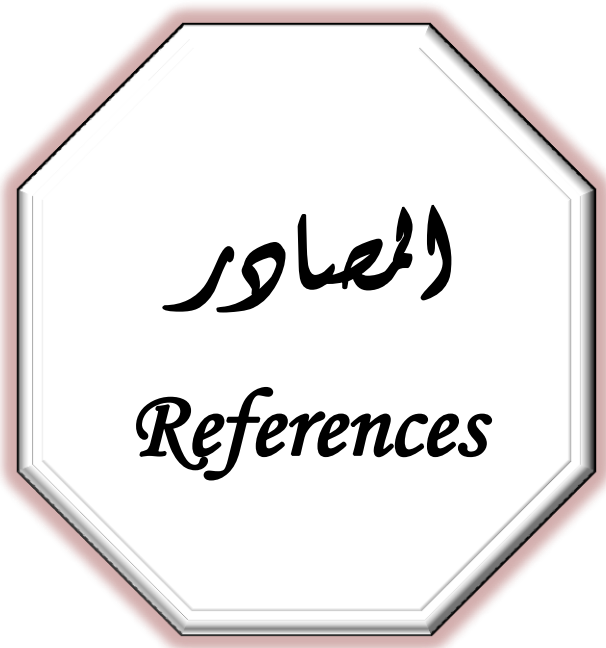
7 - الفعالية البيولوجية

درست الفعالية الحياتية لبعض المركبات المحضرة ضد نوعين من البكتيريا هي (*Staphylococcus aureus*) بصفتها موجبة لصبغة كرام (Gr^{+ve})، و (*Escherichia Coli*) بصفتها سالبة لصبغة كرام (Gr^{-ve})، إذ أظهرت المركبات ذات التركيز (50mg/ml) فعالية كبيرة ضد هذه البكتيريا أما المركبات ذات التركيز (3.125 mg/ml) بعضها أظهر فعالية جيدة إلى متوسطة بينما أظهرت بعض المركبات فعالية منخفضة ضد أنواع البكتيريا المذكورة اعلاه.

الدراسات المستقبلية

Prospective Studies

- 1- تحضير ليكاندات جديده مع معوضات جديدة مشتقه من الحوامض الكربوكسيلية و(Thiosemicarbazide) مع تحضير معقدات لها من خلال مفاعلتها مع بعض الايونات الفلزيه.
- 2- تحضير معقدات جديدة لليكاندات من خلال مفاعلتها مع عناصر السلسلة الانتقالية الثانية والثالثة لها من اهمية في المجالات الطبية والعلاجية مثل عنصري الرينيوم والكاديوم 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- Volkova, Y., Baranin, S., & Zavarzin, I. (2021). A3 Couplingz Reaction in the Synthesis of Heterocyclic Compounds. *Advanced Synthesis & Catalysis*,
- 2- Tiwari, D., & Narang, R. (2021). A review on microwave assisted synthesis, mechanism of action and structure activity relationship of 1, 3, 4-oxadiazole derivatives as anticancer agent. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, 9(1), 086-096
- 3- Desai, N., Shihory, N., Khasiya, A., Pandit, U., & Khedkar, V. (2021). Quinazoline clubbed thiazole and 1, 3, 4-oxadiazole heterocycles: synthesis, characterization, antibacterial evaluation, and molecular docking studies. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1-9
- 4- Belikov, M. Y., & Milovidova, A. G. (2021). Synthesis of heterocyclic compounds containing the 3, 3-dicyanoacrylamide fragment. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1-6
- 5- Beyzaei, H., Sargazi, S., Bagherzade, G., Moradi, A., & Yarmohammadi, E. (2021). -5 Ultrasound-Assisted Synthesis, Antioxidant Activity and Computational Study of 1, 3, 4-Oxadiazol-2- amines. *Acta Chimica Slovenica*
- 6- Modi, V., & Modi, P. (2012). Oxadiazole: Synthesis, characterization and biological activities. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 327-332.
- 7- Al-Mulla, A. (2017). A review: biological importance of heterocyclic compounds. *Der Pharma Chemica*, 9(13), 141-147

- 8-** Joule, J. A., and Mills, K. (2012). "Heterocyclic chemistry at a glance". 2nd ed, John Wiley and Sons. USA, 354-357

- 9-** Mustafa, Y. F. (2018). Synthesis, characterization and antibacterial activity of novel heterocycle, coumacine, and two of its derivatives. Saudi Pharmaceutical Journal, 26(6), 870-875

- 10-** Rahman, A. F. M., Murafuji, T., Yamashita, K., Narita, M., Miyakawa, I Mikata, Y., ... & Kamijo, S. (2018). Synthesis and antifungal activities of pyridine bioisosteres of a bismuth heterocycle derived from diphenyl sulfone. Heterocycles: an international journal for reviews and communications in heterocyclic chemistry, 96(6), 1037-1052.

- 11-** Hamdy, R., Elseginy, S. A., Ziedan, N. I., Jones, A. T., & Westwell, A. D. (2019). New Quinoline-Based Heterocycles as Anticancer Agents Targeting Bcl-2. Molecules, 24(7), 1274.

- 12-** Kaur, S., Kumari, P., Singh, G., Bhatti, R., & Singh, P. (2018). Design and Synthesis of Aza-/Oxa Heterocycle-Based Conjugates as Novel Anti-Inflammatory Agents Targeting Cyclooxygenase-2. ACS omega, 3(5), 5825-5845

- 13-** Fang, C., Lee, K. K., Nietupski, R., Bates, R. H., Fernandez-Menendez R., Lopez-Roman, E. M., ... & Fisher, S. (2018). Discovery of heterocyclic replacements for the coumarin core of anti-tubercular FadD32 inhibitors. Bioorganic & medicinal chemistry letters, 28(22), 3529-3533

- 14-** Sánchez, O., González, S., Higuera-Padilla, Á. R., León, Y., Coll, D., Fernández, M., ... & Castro, W. (2016). Remarkable in vitro anti-HIV activity of new silver (I)-and gold (I)-N-heterocyclic carbene complexes. Synthesis, DNA binding and biological evaluation. *Polyhedron*, 110, 14-23.
- 15-** Ur-Rehman, A., & Nafeesa, K. (2014). 1, 3, 4-OXADIAZOLE: Synthesis of Derivatives with Antioxidant & Enzyme Inhibition Activities. Lulu. com.
- 16-** De Oliveira, C. S., Lira, B. F., Barbosa-Filho, J. M., Lorenzo, J. G. F., Athayde-Filho, D., & Filgueiras, P. (2012). Synthetic approaches and pharmacological activity of 1, 3, 4-oxadiazoles: a review of the literature from 2000–2012. *Molecules*, 17(9), 10192-10231.
- 17-** Jia, X., Liu, Q., Wang, S., Zeng, B., Du, G., Zhang, C., & Li, Y. (2020). Synthesis, cytotoxicity, and in vivo antitumor activity study of parthenolide semicarbazones and thiosemicarbazones. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 28(13), 115557
- 18-** El-Shanbaky, H. M., El-Hameed, A., & Mohamed, M. S. (2021). Synthesis of Heterocyclic and Non-heterocyclic Compounds Derived from Novel 2-Furanones and Evaluation of their Anti-viral Activity. *Journal of Advanced Pharmacy Research*, 5(1), 202-210
- 19-** Santiago, P. H., Fujimori, M., Chagas, M. A., França, E. L., Honorio-França, A. C., & Gatto, C. C. (2020). Two Cu (I) complexes based on semicarbazone ligand: synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface and anticancer activity evaluation against human cell lines. *Structural Chemistry*, 31(1), 171-180
- 20-** Santana, A. C., Silva Filho, R. C., Menezes, J. C., Allonso, D., & Campos, V. R. (2021). Nitrogen-Based Heterocyclic Compounds: A Promising Class of Antiviral Agents against Chikungunya Virus. *Life*, 11(1), 16

- 21- Rane, R. A., Naphade, S. S., Bangalore, P. K., Palkar, M. B., Shaikh, M. S., & Karpoormath, R. (2014). Synthesis of novel 4-nitropyrrole-based semicarbazide and thiosemicarbazide hybrids with antimicrobial and anti-tubercular activity. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 24(14), 3079-3083
- 22- Hazem, R. M., Mohamed, A. A., Ghareb, N., Mehanna, E. T., Mesbah, N. M., Abo-Elmatty, D. M., & Elgawish, M. S. (2021). Anti-cancer activity of two novel heterocyclic compounds through modulation of VEGFR and miR-122 in mice bearing Ehrlich ascites carcinoma. *European Journal of Pharmacology*, 892, 173747
- 23- Nishat, N., Ahamad, T., Alshehri, S. M., & Parveen, S. (2010). Synthesis, characterization, and biocide properties of semicarbazide–formaldehyde resin and its polymer metal complexes. *European journal of medicinal chemistry*, 45(4), 1287-1294
- 24- Adediji, J. F., Adebayo, M. A., Afolayan, O. B., Oyeniran, Y. C., & Taiwo, O. F. (2013). Synthesis and antitubercular activities of Cu (II) metal complexes with some semicarbazide derivatives. *Pacific Journal of Science and Technology*, 14, 251-258.
- 25- Adediji, J. F., Amolegbe, S. A., Adewuyi, S., Akinremi, C. A., Oyeniran, Y. C., & Afolayan, B. O. (2013). Ligation of Fe (III) and Mn (II) Complexes by Bithiourea and Their Biological Activity. *International Scholarly Research Notices*, 2013.
- 26- More, M. S., Joshi, P. G., Mishra, Y. K., & Khanna, P. K. (2019). Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry*, 14, 100195
- 27- Raghav, N., & Kaur, R. (2017). A comparative account of sar studies of semicarbazones and thiosemicarbazones on cathepsins H and L. *Medicinal Chemistry Research*, 26(8), 1723-1734

- 28-** Perković, I., Tršinar, S., Žanetić, J., Kralj, M., Martin-Kleiner, I., Balzarini, J., ... & Zorc, B. (2013). Novel 1-acyl-4-substituted semicarbazide derivatives of primaquine– synthesis, cytostatic, antiviral and antioxidative studies. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 28(3), 601-610.
- 29-** Mahmoudi, F., Farhadi, S., Dusek, M., & Poupon, M. (2020). Synthesis, Spectroscopy and X-ray Crystallography Structure of Pyridine 4-Carbaldehyde Semicarbazone Schiff Base Ligand. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 3, 534-541
- 30-** Chan, Y. C., Ali, A. S. M., Khairuddean, M., & Quah, C. K. (2013). Synthesis, Spectral Characterization and Crystal Structure of 2-((3-Aminophenyl)(phenyl) methylene) hydrazinecarboxamide.
- 31-** Kaur, P. (2017). 1,3,4-Thiadiazole and its derivatives: a review on biological activities. *International Journal of Universal Pharmacy and Bio Sciences*, 6(3), 246-280.
- 32-** Katritzky, A. R., Ramsden, C. A., Joule, J. A., & Zhdankin, V. V. (2010). *Handbook of heterocyclic chemistry*. Elsevier.
- 33 -**Hirpara, S. B., Parikh, K. A., Merja, B. C., & Parekh, H. H. (2003). 2-Methoxy-5-methylphenyl thiosemicarbazide: A versatile molecule for the synthesis of thiadiazoles and imidazolinones possessing multiple biological activities, pp,1171 -1175.
- 34-** Azam, M. A., Kumar, B. R. P., Shalini, S., Suresh, B., Reddy, T. K., & Reddy, C. D. (2008). Synthesis and biological screening of 5-[[[(4, 6-disubstituted pyrimidine-2-yl) thio] methyl}-N-phenyl-1, 3, 4-thiadiazol-2-amines. *Indian journal of pharmaceutical sciences*, 70(5), 672.

- 35-**Kadam, S. S., Kabra, R. P., & Ganure, A. L. (2015). Thiadiazoles as anti-inflammatory agents: a review. International Journal of Current Pharmaceutical Sciences, 1(3), 207-215.
- 36-** Jain, A. K., Sharma, S., Vaidya, A., Ravichandran, V., & Agrawal, R. K. (2013). 1, 3, 4-Thiadiazole and its Derivatives: A Review on Recent Progress in Biological Activities. Chemical biology & drug design, 81(5), 557-576.
- 37-** Granadino-Roldan, J. M., Vukmirović, N., Fernandez-Gomez, M., & Wang, L. W. (2011). “The role of disorder on the electronic structure of conjugated polymers. The case of poly-2, 5-bis (phenylethynyl)-1, 3, 4 thiadiazole”. Physical Chemistry Chemical Physics, 13(32), 14500-14509.
- 38-** F. Hipler, R.A. Fischer and J. Muller, (2005), “Matrixisolation pyrolysis investigation of mercapto-functionalized 1,3,4-thiadiazoles thermal stability of thiadiazoleze lubricant additive” , Phys. Chem. Phys., 7(5), 731.
- 39-** Hu, Y., Li, C. Y., Wang, X. M., Yang, Y. H., & Zhu, H. L. (2014). 1, 3, 4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry. Chemical reviews, 114(10), 5572-5610.

- 40-** Lv, M., Liu, G., Jia, M., & Xu, H. (2018). Synthesis of matrinic amide derivatives containing 1, 3, 4-thiadiazole scaffold as insecticidal/ acaricidal agents. *Bioorganic chemistry*, 81, 88-92.
- 41-** Serban, G., Stanasel, O., Serban, E., & Bota, S. (2018). 2-Amino-1, 3, 4-thiadiazole as a potential scaffold for promising antimicrobial agents. *Drug design, development and therapy*, 12, 1545.
- 42-** Devi, E. R., Sreenivasulu, R., Rao, K. P., Nadh, R. V., & Sireesha, M. (2020). Novel 1, 3, 4-Thiadiazole Linked Amide Derivatives of Pteridone: Synthesis and Study of Anticancer Activities. *Letters in Organic Chemistry*, 17(1), 54-60.
- 43-** Saha, S. K., Mohiuddin, G., Paul, M. K., Gupta, S. P., Khan, R. K., Ghosh, S., & Pal, S. K. (2019). Polar Switching and Cybotactic Nematic Ordering in 1, 3, 4-Thiadiazole-Based Short-Core Hockey Stick-Shaped Fluorescent Liquid Crystals. *ACS Omega*, 4(4), 7711-7722.
- 44-** Altintop M D, Ciftci H I, Radwan M O, Sever B, Kaplancikli Z A, Ali T F S, Koga R, Fujita M, Otsuka M, Özdemir A. [2018]: Design, synthesis, and biological evaluation of novel 1,3,4-thiadiazole derivatives as potential antitumor agents against chronic myelogenous leukemia: Striking effect of nitrothiazole moiety. *Molecules*, 23, 59.

- 45- Kariyappa A K, Gurunanjappa P. [2016]:Design, synthesis and biological evaluation of 1,3,4- oxadiazoles/thiadiazoles bearing pyrazole scaffold as antimicrobial and antioxidant candidates. *Current Chemistry Letters*, 5, 109
- 46- Toan, V. N., Thanh, N. D., & Tri, N. M. (2021). 1, 3, 4-Thiadiazoline– coumarin hybrid compounds containing D-glucose/D-galactose moieties: Synthesis and evaluation of their antiproliferative activity. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103053.
- 47- Utecht-Jarzyńska, G., Mykhaylychenko, S. S., Rusanov, E. B., Shermolovich, Y. G., Jasiński, M., & Mlostoń, G. (2021). Highly fluorinated 2, 3-dihydro-1, 3, 4-thiadiazole derivatives via [3+ 2]-cycloadditions of tertiary thioamides with nitrile imines derived from trifluoroacetonitrile. *Journal of Fluorine Chemistry*, 242, 109702.
- 48- Taflan, E., Bayrak, H., Er, M., Karaoğlu, Ş. A., & Bozdeveci, A. (2019). “Novel imidazo [2, 1-b][1, 3, 4] thiadiazole (ITD) hybrid compounds: Design, synthesis, efficient antibacterial activity and antioxidant effects”. *Bioorganic chemistry*, (89), 102998.
- 49 - Muleta, F., Alansi, T., & Eswaramoorthy, R. Biological Activities of Semicarbazone, Thiosemicarbazone-Metal Complexes and Their Stability Constant
- 50 - Re fat, M., El-Metwaly, N., Yamany, Y. B., Althagafi, I., Hameed, A., Alharbi, A., ... & Al-Humaidi, J. Y. (2021).

Electrochemical synthesis for new thiosemicarbazide complexes, spectroscopy, cyclic voltammetry, structural properties, and in silico study. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(1), e6049.

51- Aguzue, O. C., Oviawe, A. P., Olajide, O. O., Afolayan, M. O., & Adedirin, O. (2021). Solvent-free Synthesis and Characterization of Cu (II), Co (II) and Ni (II) Complexes of 2-(3-phenylallylidene) thiosemicarbazide. *Journal of Science and Mathematics Letters*, 9(1), 11-18

52 Chandra, S., Gautam, S., Rajor, H. K., & Bhatia, R. (2015). Syntheses, spectroscopic characterization, thermal study, molecular modeling, and biological evaluation of novel Schiff's base benzil bis (5-amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol) with Ni (II), and Cu (II) metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 749-760

53- . Khan, M. H., Cai, M., Li, S., Zhang, Z., Zhang, J., Wen, X., ... & Yang, F. (2019). Developing a binuclear multi-target Bi (III) complex by optimizing 2-acetyl-3-ethylpyrazine thiosemicarbazides. *European journal of medicinal chemistry*, 182, 111616.

54- . Mlahi, M. R., El-Gammal, O. A., Abdel-Rhman, M. H., & AbdAl-Gader, I. M. (2019). Synthesis, characterization, DFT molecular modeling and biological studies of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes of new polydentate thiosemicarbazide. *Journal of Molecular Structure*, 1182, 168-180

55- Bharati, P., Bharti, A., Nath, P., Kumari, S., Singh, N. K., & Bharty, M. K. (2016). Square Planar Pd (II) Complexes Derived from 1-ethyl-3-phenylthiourea, 3-mercapto-4-methyl-1, 2, 4-triazole and 2-mercapto-5-methyl-1, 3, 4-thiadiazole: Syntheses, Spectral, Structural

Characterization and Photoluminescence Properties. *Inorganica Chimica Acta*, 443, 160-169

56- Karcz, D., Matwijczuk, A., Boroń, B., Creaven, B., Fiedor, L., Niewiadomy, A., & Gagoś, M. (2017). Isolation and spectroscopic characterization of Zn (II), Cu (II), and Pd (II) complexes of 1, 3, 4-thiadiazole-derived ligand. *Journal of Molecular Structure*, 1128, 44-50.

57- K.N.Thimmiah,G.T.Chandrappa,W.D.LLoyd,andC.Parkányi Inor. Chem.Acta, 107, 1 (1985).

58- Abdukhalilovna, K. S., Smetovich, T. B., Turdimurodovich, T. T., Anvarovich, Z. A., & Abdullaevna, A. D. (2019). Synthesis and investigation of coordination compounds of zinc and copper nitrates with 2-ethylthio-5-acetamido-1, 3, 4-thiadiazole. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, (3-4).

59- Yousef, T. A., Alduaij, O. K., Ahmed, S. F., El-Reash, G. A., & El-Gammal, O. A. (2016). Semi-and thiosemicarbazide Mn (II) complexes: Characterization, DFT and biological studies. *Journal of Molecular Structure*, 1119, 351-364.

60 - Kondori, T., Shahraki, O., Akbarzadeh-T, N., & Aramesh-Boroujeni, Z. (2021). Two novel bipyridine-based cobalt (II) complexes: synthesis, characterization, molecular docking, DNA-binding and biological evaluation. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 39(2), 595-609

61- Alkış, M. E., Keleştemür, Ü., Alan, Y., Turan, N., & Buldurun, K. (2021). Cobalt and ruthenium complexes with pyrimidine based schiff base: Synthesis, characterization, anticancer activities and

electrochemotherapy efficiency. *Journal of Molecular Structure*, 1226, 129402

62 - Amin, R. R., Gomma, A. A., Yamany, Y. B., & Refat, M. S. Thermal Studies for Co (II), Cu (II), Zn (II) and Sn (II) complexes of thiosemicarbazide (HTS).

63 - Kumar, P., Butcher, R. J., & Patra, A. K. (2020). Ternary Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes containing dipyrrophenazine and saccharin: Structures, reactivity, binding interactions with biomolecules and DNA damage activity. *Inorganica Chimica Acta*, 506, 119532

64- Kumar, S. M., Rajesh, J., Anitha, K., Dhahagani, K., Marappan, M., Gandhi, N. I., & Rajagopal, G. (2015). Synthesis, characterization, crystal structure and cytotoxic properties of thiosemicarbazide Ni (II) and Zn (II) complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 142, 292-302.

65- Refat, M. S., Belal, A. A. M., El-Deen, I. M., Hassan, N., & Zakaria, R. (2020). Synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial investigations of new mono and binuclear Cu (II), Co (II), Ni (II), and Zn (II) thiosemicarbazide complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1218, 128516

66- Zine, H., Rifai, L. A., Koussa, T., Bentiss, F., Guesmi, S., Laachir, A., ... & Faize, M. (2017). The mononuclear nickel (II) complex bis (azido-κN) bis [2, 5-bis (pyridin-2-yl)-1, 3, 4-thiadiazole-κ 2 N 2, N 3] nickel (II) protects tomato from *Verticillium dahliae* by inhibiting fungal growth and activating plant defences. *Pest management science*, 73(1), 188-197.

- 67-** Alias, M., Kassum, H., & Shakir, C. (2014). Synthesis, physical characterization and biological evaluation of Schiff base M (II) complexes. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 15, 28-34
- 68 -** Alkış, M. E., Keleştemür, Ü., Alan, Y., Turan, N., & Buldurun, K. (2021). Cobalt and ruthenium complexes with pyrimidine based schiff base: Synthesis, characterization, anticancer activities and electrochemotherapy efficiency. *Journal of Molecular Structure*, 1226, 129402
- 69-** Yousef, T. A., Alduaij, O. K., Ahmed, S. F., El-Reash, G. A., & El-Gammal, O. A. (2016). Structural, DFT and biological studies on Cr (III) complexes of semi and thiosemicarbazide ligands derived from diketo hydrazide. *Journal of Molecular Structure*, 1125, 788-799.
- 70-** El-Reash, G. M. A., El-Gammal, O. A., & El-Gamil, M. M. (2013). Structural, spectral, DFT, pH-metric and biological studies on Cr (III), Mn (II) and Fe (III) complexes of dithione heterocyclic thiosemicarbazide ligand. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104, 383-393
- 71-** Basher, N. A. (2020, November). Study of New Derivatives of 1, 3, 4-Thiadiazole and Its Complexes with chromium ion (Cr⁺³). In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 928, No. 5, p. 052003). IOP Publishing
- 72-** G. Garrity, J. T. Staley, D. R. , Boone, P. De Vos, M. Goodfellow, F. A. Rainey, K. H. Schleifer, *Bergey's Manual® Syst. Bacteriol.* **2005**, 49–65.
- 73 -** M. Balouiri, M. Sadiki, S. K. Ibnsouda, *J. Pharm. Anal.* **2016**, 6, 71–79.

- 74-** S. Guo, M. Y. F. Tay, K. T. Aung, K. L. G. Seow, L. C. Ng, R. W. Purbojati, D. I. Drautz-Moses, S. C. Schuster, J. Schlundt, *Food Control* 2019, 99, 89–97.
- 75-** Silverstein R. M., Webster F. X. and Kiemle D. J., (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed, *John Wiley & Sons, New York*.
- 76-** 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
- 77 -** 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.
- 78-** 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.
- 79-** 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.
- 80 -** Parrilha, G. L., da Silva, J. G., Gouveia, L. F., Gasparoto, A. K., Dias, R. P., Rocha, W. R., ... & Beraldo, H. (2011). Pyridine-derived thiosemicarbazones and their tin (IV) complexes with antifungal activity

against *Candida* spp. European journal of medicinal chemistry, 46(5), 1473-1482

81- Esmael, I. A., Ibraheem, N. F., & Ahmed, F. M. (2020). Studying the Effect of Nano Filler on Epoxy Properties used in storage tank Low Carbon Steel Protection. Journal of Petroleum Research and Studies, 10(4), 121-136

82 - Salam, M. A., Affan, M. A., Saha, R., Ahmad, F. B., & Sam, N. (2012). Synthesis, characterization and in vitro antibacterial studies of organotin (IV) complexes with 2-hydroxyacetophenone-2-methylphenylthiosemicarbazone (H₂ damp). Bioinorganic chemistry and applications, 201

83- 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

84 - 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

85- 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

- 86-** Karabasannavar, S., Allolli, P. R., & Kalshetty, B. M. (2017). Synthesis, Characterization, Antimicrobial, DNA cleavage, and Cytotoxicity Studies of Some Metal (II) Complexes of Tridentate Schiff Base Ligand: 2-hydroxy-3-((4-(4-phenylthiazol-2-yl) semicarbazide) methyl) Benzoic Acid. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 51, 490-501

- 87-** Gopinathan, H., & Arumugham, M. N. (2015). Larvicidal activity of synthesized copper (II) complexes against *Culex quinquefasciatus* and *Anopheles subpictus*. *Journal of Taibah University for Science*, 9(1), 27-33

- 88 -** Mohan, C., Sharma, K., & Kumari, S. (2015). Synthesis and structural studies of Schiff based metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. *Natural Science*, 3(5), 312-319

- 89-** Rai, B. K., Singh, V., Sinha, P., Vidyarthi, S. N., Sahi, S. B., & Pandey, A. (2014). Synthesis and characterization of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes with nitrogen-oxygen donor ligand. *Orient. J. Chem.*, 30, 1411-1415

- 90 -** Sarker, D., Karim, M. R., Haque, M. M., Zamir, R., & Asraf, M. A. (2019). Copper (II) complex of salicylaldehyde semicarbazone: Synthesis, characterization and antibacterial activity. *Asian Journal of Chemical Sciences*, 1-8

- 91-** Dong, X. Y., Kang, Q. P., Li, X. Y., Ma, J. C., and Dong, W. K. (2018) Structurally characterized solvent-induced homotrimeric cobalt (II) N₂O₂- donor bisoxime-type complexes. *Crystals*, 8(3), 139.

- 92-** 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
- 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
- 93-** Lever, A. P. (1984). Inorganic electronic spectroscopy. *Studies in physical and theoretical chemistry*
- 94 -** Choudhary, M. I., and Thomsen, W. J. (2001). *Bioassay techniques for drug development*. CRC Press
- 95 -** Al-Shemary, R. K., Atiyah, E. M., & Sadiq, A. M. (2016). Mixed-1, 10-phenanthroline with Mn (II), Cu (II), Co (II), Hg (II) and Ni (II) complexes Synthesis, Antimicrobial Activity and Spectroscopic Characterization of Binuclear Schiff Base. *Inter. J. Sc. Res*, 5, 1756-1763.
- 96 -** Thakur, R. K., Joshi, P., Baranwal, P., Sharma, G., Shukla, S. K., Tripathi, R., & Tripathi, R. P. (2018). Synthesis and antiplasmodial activity of glyco-conjugate hybrids of phenylhydrazono-indolinones and glycosylated 1, 2, 3-triazolyl-methyl-indoline-2, 3-diones. *European journal of medicinal chemistry*, 155, 764-771
- 97-** Ali, T. R., Jassim, S. A., & Ali, W. B. Synthesis and characterization of heterocyclic ligand derivatives from 5-amino-2-hydrazino-1, 3, 4-Thiadiazole and its complex with divalent cadmium.

- 98** - Tuncel, M. (2014). Synthesis and Characterization of Novel Polymer-Metal Complexes of Cu (II), Ni (II) and Co (II) Derived from Poly (4, 5-dihydroxy-2, 7-naphthalene Disulfonic Acid).
- 99** - October, J. (2015). *Novel Multinuclear complexes of Rh and Ru and their application in alkene hydroformylation* (Doctoral dissertation, Stellenbosch: Stellenbosch University).
- 100**- 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.
- 101**- 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.
- 102** - Housecroft, C. E., and Sharpe, A. G. (2008). Inorganic chemistry 3rd. Harlow: Pearson Education Limited
- 103**- 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
- 104**- Bain, G. A., and Berry, J. F. (2008). Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *Journal of Chemical Education*, 85(4), 532-336.
- 105**- Evans, D. F. (1974). A new type of magnetic balance. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 7(4), 247-249.
- 106**- 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.

107- 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.

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

109- 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

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

111- 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.

112 - Yousef, T. A., El-Reash, G. A., El-Gammal, O. A., & Sharaa, B. M. (2016). Characterization, quantum, antibacterial, antifungal and antioxidant studies on Hg (II) and Cd (II) complexes of allyl and ethyl thiosemicarbazides derived from 2-aminothiazole-4-yl acetohydrazide. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(1), 44-60.

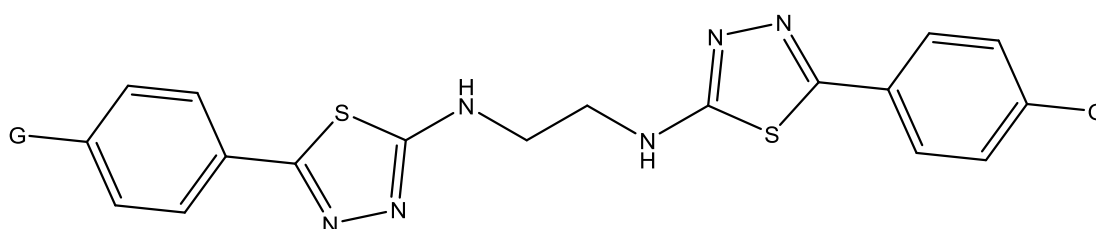
113- Shneshil M. K., (2017), Ultrasonic synthesis and anti-microbial screening of some 1,3,4-thiadiazole derivatives, *J global pharma technology*, 12(9), 91-95.

- 114-** Matysiak, A, Skrzypek, A, Niewiadomy, (2010). Synthesis and antifungal activity of novel 5-substituted 4-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)benzene-1,3-diols, Heteroat.Chem,21(7) 533-540

Summary

The aim of the project is, the synthesis and characterization three of new thiosemicarbazide ligands.

N^1,N^2 -bis(5-(4-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_1), N^1,N^2 -bis(5-(4-bromophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_2), N^1,N^2 -bis(5-(4-nitrophenyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl)ethane-1,2-diamine (L_3)



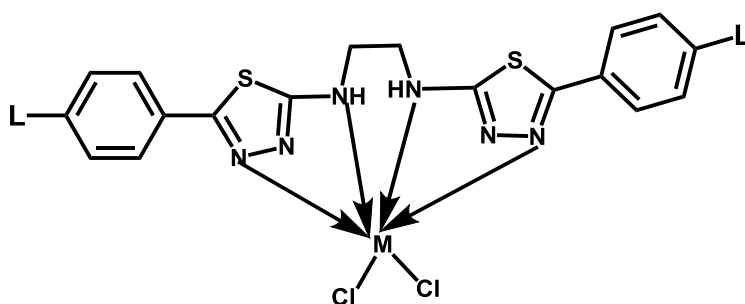
$G = (L_1, Cl), (L_2, Br), (L_3, NO_2)$

Also the work covers the reaction of some metal ions with the three ligand, complexes of the general formula $[(H_2L_1)MCl_2]$, $[(H_2L_2)MCl_2]$, $[(H_2L_3)MCl_2]$, $[(H_1L)CrCl_3]$ have been obtained.

Where : $[M =, Co (II), Ni (II)]$

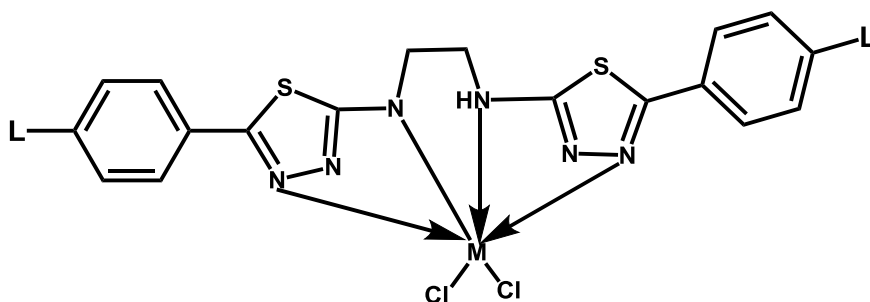
All compounds have been characterized as needed by spectroscopic methods [IR, UV-vis, H^1NMR , Atomic absorption (A.A)], element analysis, m.p and molar conductivity measurements. The conductivity measurements showed that all complexes are non-electrolyte.

The above study show the geometry around [Cr (III) , Co (II) , and Ni (II)] ion with the ligands is a octahedral. The biological activity of some synthesized compound were tested against two types of bacteria; gram positive (*Staphylococcus aureus*) and gram negative (*Escherichia Coli*) using the Disk Diffusion Method. Some compounds have shows good anti-bacterial effect.



$L = (L_1, Cl) , (L_2, Br) , (L_3, NO_2)$

$M = Co(II) , Ni(II)$



$L = (L_1, Cl) , (L_2, Br) , (L_3, NO_2)$

$M = Cr(III)$

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



**Synthesis, characterization and the
biological activity study for
thiosemicarbazide complexes with some
ions of transition elements.**

**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

Zainab Alaa Muneam

**B.Sc. Chemistry, College of Education for Pure Science,
University of Diyala (2018)**

Supervised by

Assit.Prof.Dr. Nasry Jassim Hussien

2021A.D

1443A.H.