جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل / كلية العلوم
قسم الكيمياء

تحضير، تشخيص ودراسة نظرية لمعقدات قواعد شيف مشتقة من 8,1- ثنائي أمينونفثالين

نور نزار بكر توفيق

رسالة ماجستير في

الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

بإشراف

الأستاذ المساعد
الدكتورة خنساء شاكر نعمة الله النعمة

الأستاذ المساعد
الدكتورة شيماء هاشم عبد الرحمن الهلالي

1447هـ
2025 م

الخلاصة

تتضمن هذه الدراسة تحضير مجموعة من الليكندات الجديدة أحادية السن وثلاثية السن من صنف قواعد شيف و تحضير معقداتها أحادية النوى مع بعض الأيونات الفلزية الانتقالية وغير الانتقالية وأعتمدت الدراسة على محورين بحثيين هما:

المحور الأول: تضمن تحضير الليكندين (L^1=(VA-DAN) و L^2=(ONB-DAN) عبر التفاعل التكثيفي لمول واحد من المركب الأميني الأساسي(1,8-diaminonaphthalene)(DAN) مع مول واحد من(Veratraldehyde)(VA) أو (*o*-Nitrobenzaldehyde)(ONB) على التوالي

L^1=8-((3,4-diamethoxybenzylidene)aminonaphthalene-1-amine).

L^2=8-((*o* -nitrobenzylidene)aminonaphthalene-1-amine).

تبع ذلك تحضير معقدات الليكندين المدرجين أعلاه وبنسبة مولية (2:1) (فلز :ليكند)، وكانت الصيغ العامة المقترحة للمعقدات المحضرة كالتالي:

1- $[M(VA\text{-}DAN)_2Cl_2]$; M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II).

2- $[M(ONB\text{-}DAN)_2Cl_2]$; M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II).

المحور الثاني: تضمن تحضير الليكندين (L^3=(2-AP-DAN) و L^4=(ISA-DAN) عبر التفاعل التكثيفي لمول واحد من المركب الأميني الأساسي (1,8-diaminonaphthalene)(DAN) مع مول واحد من (2-Acetylpyridine)(2-AP) أو (Isatin)(ISA) على التوالي

L^3=1,8-bis((E)-1-(Pyridine-2-yl)ethylidene amino) naphthalene.

L^4=1,8-bis((E)-2-Oxoindolin-3-ylideneamino) naphthalene.

تبع ذلك تحضير معقدات الليكندين المدرجين أعلاه وبنسبه موليه (1:1) (فلز :ليكند)، وكانت الصيغ العامة المقترحة للمعقدات المحضرة كالتالي:

1- (a): $[M(2\text{-}AP\text{-}DAN)(H_2O)Cl_2]$; M=Co(II),Cu(II),Zn(II).

(b): [M(2-AP-DAN)Cl]Cl; M=Ni(II),Cd(II).

2- $[M(ISA\text{-}DAN)(H_2O)Cl_2]$; M=Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II).

شخصت الليكندات المحضرة بالتقنيات التالية: طيف الأشعة تحت الحمراء (FT.IR)، طيف الأشعة المرئية والفوق البنفسجية (UV.VIS)، التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)، طيف الرنين النووي والمغناطيسي(^{1}H-NMR و^{13}C-NMR)، طيف الكتلة (Mass Spectrum) لمعرفة التركيب الجزيئي

لليكندات المحضرة وطريقة تناسقها عند تكوين المعقدات وأستخدمت التقنيات آنفة الذكر فضلا عن قياسات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية وطيف الإمتصاص الذري (AAS) وحيود الأشعة السينية للمسحوق (PXRD) وإستنادا إلى نتائج تلك التقنيات تم إقتراح الصيغ العامة ومعرفة البنية الهندسية للمعقدات المحضرة.

وأشارت قيم التوصيلية المولارية لجميع معقدات المحور الأول إلى أنها غير موصلة (غير الكتروليتية) وتم إقتراح بنية رباعي السطوح لجميعها، كذلك معقدات المحور الثاني صنفت على أنها غير موصلة (غير الكتروليتية) وتم إقتراح بنية ثماني السطوح لجميعها بإستثناء المعقدين ذي الصيغة

[Ni(2-AP-DAN)Cl]Cl و [Cd(2-AP-DAN)Cl]Cl كانا موصلين (الكتروليتيين) وبنسبة (1:1) وتم إقتراح بنية رباعي السطوح لهما.

فضلا عن إجراء دراسة حسابية نظرية بإستخدام نظرية الكثافة الدالية (DFT) لجميع الليكندات المحضرة ومعقداتها لحساب عدد من المواصفات الثرموديناميكية وحساب طاقتي HOMO(طاقة أعلى أوربيتال مشغول و LUMO (طاقة أوطأ أوربيتال غير مشغول) والفجوه الطاقية وإستنتاج البنية الهندسية الأكثر إستقرارا لهذه المركبات المحضرة.

وأيضا تم إجراء تقييم الفعالية المضادة للبكتريا للمركبات المحضرة ضد نوعين من البكتريا، النوع الأول البكتريا الموجبة لصبغة كرام (*Staphylococcus aureus*) والنوع الثاني البكتريا السالبة لصبغة كرام (*Eschericha coli*) بإستخدام طريقة الحفر بالآكار وأظهرت النتائج فعالية تثبيطية متفاوتة تراوحت بين تثبيط معدوم ونشاط ضعيف إلى متوسط بالمقارنة مع المضاد الحيوي (Amoxicillin) وأخيرا تم تقييم الفعالية المضادة للأكسدة لليكندات المحضرة ومعقداتها لكل من Ni(II),Co(II) و Cu(II) بإستخدام إختبار 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazayl (DPPH) إذ سجلت الليكندات (ONB-DAN),(VA-DAN) و (ISA-DAN) و معقدات النيكل (II) أعلى نشاط مضاد للأكسدة مقارنة بحامض الأسكوربيك.

Abstract

This study involves the synthesis of a series of novel mono- and tridentate Schiff base ligands and the preparation of their corresponding mononuclear complexes with selected transition and non transition metal ions. The research was carried out along two main Rows:

First Row:

It included the synthesis of the ligands L^1 = (VA-DAN) and L^2 = (ONB-DAN) via condensation reactions between one mole of the base amine compound (1,8-diaminonaphthalene) and one mole of either Veratraldehyde or *o*-Nitrobenzaldehyde, respectively:

L^1: 8-((3,4-dimethoxybenzylidene)amino)naphthalene-1-amine).

L^2: 8-((*o* -nitrobenzylidene)amino)naphthalene-1-amine).

Subsequently, their metal complexes were synthesized in a (1:2) molar ratio (metal:ligand). The proposed general formulas of the resulting complexes were as follows:

1- $[M(VA\text{-}DAN)_2Cl_2]$; M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II).

2- $[M(ONB\text{-}DAN)_2Cl_2]$; M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II).

Second Row:

It involved the synthesis of the ligands L^3 = (2-AP-DAN) and L^4 = (ISA-DAN) via condensation of one mole of 1,8-diaminonaphthalene with one mole of either 2-Acetylpyridine or Isatin, respectively:

L^3: 1,8-bis((E)-1-(pyridin-2-yl)ethylideneamino)naphthalene.

L^4: 1,8-bis((E)-2-oxoindolin-3-ylideneamino)naphthalene.

Their metal complexes were also prepared in a (1:1) molar ratio (metal:ligand), and the proposed general formulas were:

1. (a) $[M(2\text{-}AP\text{-}DAN)(H_2O)Cl_2]$; M = Co(II), Cu(II), Zn(II)
   (b) [M(2-AP-DAN)Cl]Cl; M = Ni(II), Cd(II)
2. $[M(ISA\text{-}DAN)(H_2O)Cl_2]$; M = Co(II),Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)

The synthesized ligands were characterized using several techniques: Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), UV-Visible spectroscopy,

elemental analysis (C.H.N), proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR), and mass spectrometry. These techniques helped determine the molecular structure of the ligands and their coordination behavior in metal complexation. Additional characterization tools included magnetic susceptibility, molar conductivity measurements, atomic absorption spectroscopy (AAS), and powder X-ray diffraction (PXRD). Based on the obtained data, general formulas and the most probable geometrical structures of the complexes were proposed.

Molar conductivity values indicated that all first-axis complexes were non-electrolytes, and a tetrahedral geometry was proposed for all. Second-axis complexes were also mostly non-electrolytic with proposed octahedral geometries, except for [Ni(2-AP-DAN)Cl]Cl and [Cd(2-AP-DAN)Cl]Cl, which showed (1:1) electrolyte behavior and were proposed to have tetrahedral geometries.

A theoretical computational study based on Density Functional Theory (DFT) was conducted for all ligands and their complexes to calculate thermodynamic parameters, HOMO and LUMO energies, the energy gap, and the most stable geometrical structures.

Furthermore, the antibacterial activity of the synthesized compounds was evaluated against two types of bacteria: Gram-positive *Staphylococcus aureus* and Gram-negative *Escherichia coli*, using the agar well diffusion method. The results showed variable inhibitory activities ranging from no inhibition to weak or moderate activity when compared to the standard antibiotic (Amoxicillin).

Finally, the antioxidant activity of the ligands and their complexes with Ni(II), Co(II), and Cu(II) was assessed using the DPPH radical scavenging method. Ligands (ONB-DAN), (VA-DAN), and (ISA-DAN), along with Ni(II) complexes, exhibited superior antioxidant activity compared to ascorbic acid.

The Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Mosul University / College of Science
Department of Chemistry

Synthesis, Characterization and Theoretical Studies of Schiff Bases Complexes Derived From 1,8-Diaminonaphthalene

Noor Nazar Baker Tawfiq

M.Sc. Thesis in
Chemistry / inorganic Chemistry

Supervised by

Assist. Prof. Dr.
Khanssa Shakir Neamatallah Al-Nama

Assist. Prof. Dr.
Shymaa Hashim Abdulrahman Alhelaly

1447 A.H. **2025 A.D.**