جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الموصل / كلية العلوم

قسم الكيمياء

تحضير، تشخيص و دراسة نظرية لبعض معقدات العناصر الانتقالية و غير الانتقالية مع ليكاندات مشتقة من البيريدين و البيرميدين و تقييم فعاليتها البكتيرية

خانزاد مسعود عبدالحميد فرحان

رسالة ماجستير

الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتورة ليلى جمعة نجم

الأستاذ المساعد الدكتور عطاالله محمد شيت محمود

١٤٤٧هـ 2025 م

الملخص

تتضمن هذه الدراسة تحضير أربعة وعشرون معقداً جديداً من تفاعل كلوريدات العناصر الفلزية الكروم(III) المنغنيز (II) ، الكوبلت (II) ، النيكل(II) ، النحاس(II) والخارصين(II)مع الليكاندات الخمسة المشتقة من البيريدين والبيرميدين وبنسب مولية ١:١ و ٢:١ ، وتم تشخيص المعقدات بعدة طرق طيفية مختلفة بعد تحضيرها من مفاعلة كلوريدات العناصر الثنائية و الثلاثية مع الليكاندات الخمسة المحضرة ، إذ ان الليكاندين الأول والثاني مشتقان من تفاعلات (الهيدرازينو بيريدين) و التي حضرت على مرحلتين : الخطوة الأولى يتضمن تفاعل معوضات البيريدين (6,2- ثنائي كلورو بيريدين) مع (الهيدرازين المائي) و الناتج (٢-هيدرازينو-٦-كلوروبيريدين) في الخطوة الثانية يتم مفاعلته مع(السلسالديهايد) لتحضير الليكاند الأول (L_1) و الليكاند الثاني(L_2) حضر من المادة نفسها التي حضرت في الخطوة الأولى لكن تم مفاعلته مع (٢-هيدروكسي-١-نفثالديهايد) أما الليكاندين الثالث (L_3) و الرابع (L_4) تم تحضيرهما من تفاعل معوضات البيريدين (٣-امينوبيريدين) و(٣-امينو-٢-كلوروبيريدين) مع (٢-هيدروكسي-١-نفثالديهايد) اما الليكاند الخامس(L_5) حضر من تفاعل معوضات البيرميدين(٢-امينوبيريميدين) مع (٢-هيدروكسي-١-نفثالديهايد) ، وتم تشخيص الليكاندات والمعقدات المحضرة بعدة قياسات طيفية مختلفة مثل ألاشعة تحت الحمراء (IR)، الأطياف الألكترونية (UV-Vis)، التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N)، الحساسية المغناطيسية، التوصيلية الكهربائيةالمولارية، وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H.NMR) والكاربون (^{13}C.NMR) لليكاندات، وبناءً إلى تلك الدراسات تم اقتراح الصيغ العامة لليكاندات والمعقدات المحضرة و كما موضح بالصورة التالية:

1. Ligand L1 ($C_{12}H_{10}ClN_3O$)

M = Cr(III): $[M(L1)(H_2O)Cl_3]$

M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II): $[M(L1)(H_2O)_2Cl_2]$

2. Ligand L2 ($C_{16}H_{12}ClN_3O$)

M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II): $[M(L2)(H_2O)_2Cl_2]$

M = Cu(II): $[M(L2)_2Cl_2]$

3. Ligand L3 ($C_{16}H_{12}N_2O$)

M = Cr(III): $[M(L3)(H_2O)Cl_3]$

M = Co(II): $[M(L3)Cl_2]$

M = Cu(II): $[M(L3)(H_2O)_2Cl_2]$

M = Zn(II): $[M(L3)_2Cl_2]$

4. Ligand L4 ($C_{16}H_{11}ClN_2O$)

M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II): $[M(L4)_2Cl_2]$

5. Ligand L5 ($C_{15}H_{11}N_3O$)

M = Mn(II), Cu(II), Zn(II): $[M(L5)(H_2O)_2Cl_2]$

M = Co(II), Ni(II): $[M(L5)Cl_2]$

ويستنتج من خلال الدراسات الطيفية أن الليكاندات سلكت سلوك ليكاندات ثنائية السن، والتناسق يتم من خلال ذرة النتروجين لمجموعة الآزوميثين وذرة الأوكسجين لمجموعة (OH) الفينولية، وتبين من خلال قياسات التوصيليةالكهربائية المولارية بأن جميع المعقدات غير الكتروليتية (غير موصلة) ، وكما اكدت قياسات الأطياف الالكترونية والعزوم المغناطيسية بأن اغلب المعقدات تتخذ بنية ثمانية السطوح ، في حين المعقدات ذات الصيغة $[Co(L_3)\ Cl_2]$ و $[M(L_5)\ Cl_2]$تمتلك بنية رباعي السطوح،فضلاً عن إجراء دراسة الحسابات النظرية باستخدام نظرية دالة الكثافة و اتضح من خلالها ان المعقدات الأكثر استقرارا هي معقد الكوبلت مع الليكاند الثاني و معقد النيكل مع الليكاند الخامس ويعتمد ترتيب إستقرارية المعقدات المحضرة على قيمة الدليل الالكتروفيلي الكروي (ω) حيث أنها كلما زادت تزداد الاستقراريه ، من جانب آخر تمت دراسة الإرتباط الجزيئي لليكاندين الثاني والخامس مع نوعين مختلفين من البروتينات و التي تحمل الرمز 3G75، و الثاني يحمل الرمز 1JIKواظهرت هذه الدراسة ان هنالك طاقة ارتباط جيدة بين البروتينات والليكاندات المدروسة ، وكما درست الفعالية المضادة للبكتريا لاربعة من الليكاندات المحضرة ولبعض معقداتهم وطبقت الفعالية البكتيرية على صنف من البكتريا الموجبة متمثلة(*Staphylococcus aureus*)، وصنف من البكتريا السالبة (*Escherichia coli*) وتبين ان المعقدات المحضرة لها فعالية تثبيطة جيدة جدا واعلى من الليكاند الحر.

Abstract

This study involves the synthesis of twenty-four new metal complexes obtained from the reaction of metal chlorides of chromium(III), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) with five ligands derived from pyridine and pyrimidine in 1:1 and 2:1 molar ratios, the prepared complexes were characterized by several spectroscopic techniques after being synthesized through the reaction of divalent and trivalent metal chlorides with the five prepared ligands,the first and second ligands were synthesized from reactions involving hydrazinopyridine derivatives, prepared in two steps, the first step included the reaction of substituted pyridine (2,6-dichloropyridine) with hydrazine hydrate to yield (2-hydrazino-6-chloropyridine), in the second step, this compound was reacted with salicylaldehyde to form the first ligand (L1), while the second ligand (L2) was obtained by reacting the same intermediate with (2-hydroxy-1-naphthaldehyde),the third (L3) and fourth (L4) ligands were synthesized from the reactions of substituted pyridines, (3-aminopyridine) and (3-amino-2-chloropyridine), respectively, with (2-hydroxy-1-naphthaldehyde),the fifth ligand (L5) was prepared from the reaction of substituted pyrimidine (2-aminopyrimidine) with (2-hydroxy-1-naphthaldehyde),the prepared ligands and their metal complexes were characterized using various spectroscopic and analytical techniques, including infrared (IR), electronic spectra (UV–Vis), elemental analysis (C.H.N), magnetic susceptibility, molar conductance, and proton and carbon nuclear magnetic resonance (^{1}H and ^{13}C NMR) spectra of the ligands, based on these studies, the following general formulas were proposed for the prepared complexes:

1. Ligand L1 ($C_{12}H_{10}ClN_3O$)

M = Cr(III): $[M(L1)(H_2O)Cl_3]$

M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II): $[M(L1)(H_2O)_2Cl_2]$

2. Ligand L2 ($C_{16}H_{12}ClN_3O$)

M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II): $[M(L2)(H_2O)_2Cl_2]$

M = Cu(II): $[M(L2)_2Cl_2]$

3. Ligand L3 ($C_{16}H_{12}N_2O$)

M = Cr(III): $[M(L3)(H_2O)Cl_3]$

M = Co(II): $[M(L3)Cl_2]$

M = Cu(II): $[M(L3)(H_2O)_2Cl_2]$

M = Zn(II): $[M(L3)_2Cl_2]$

4. Ligand L4 ($C_{16}H_{11}ClN_2O$)

M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II): $[M(L4)_2Cl_2]$

5. Ligand L5 ($C_{15}H_{11}N_3O$)

M = Mn(II), Cu(II), Zn(II): $[M(L5)(H_2O)_2Cl_2]$

M = Co(II), Ni(II): $[M(L5)Cl_2]$

Spectral studies revealed that the ligands behave as bidentate ligands, coordinating through the azomethine nitrogen and the phenolic oxygen atoms, molar conductance measurements indicated that all complexes are non-electrolytic (non-conductive), electronic spectra and magnetic moment measurements confirmed that most complexes adopt an octahedral geometry, except for $[Co(L3)Cl_2]$ and $[M(L5)Cl_2]$, which exhibit a tetrahedral geometry,theoretical calculations using Density Functional Theory (DFT) showed that the most stable complexes are the cobalt complex with ligand L2 and the nickel complex with ligand L5, the stability order of the synthesized complexes depends on the value of the global electrophilicity index (ω), where higher ω values correspond to greater stability,moreover, molecular docking studies of ligands L2 and L5 with two different proteins (PDB IDs: 3G75 and 1JIK) revealed good binding affinities between the studied ligands and the proteins, the antibacterial activities of four ligands and some of their complexes were also evaluated against Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative bacteria (*Escherichia coli*), the results showed that the synthesized complexes exhibited very good inhibitory activity, which was higher than that of the free ligands.

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

Synthesis, characterization and theoretical study of some transition and non-transition element complexes with pyridine and pyrimidine derived ligands and evaluation of their bacterial activity

Khanzad Masoud Abdulhameed Farhan

M.Sc. Thesis

Chemistry / Inorganic Chemistry

Supervised by

Asst. Prof. Dr. Layla Jumaa Najem
Asst. Prof. Dr. Attallah Mohammed Sheat Mahmood

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