جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير وتشخيص عدد من معقدات العناصر الانتقالية ثنائية التكافؤ مع مزيج من الليكاندات الحاوية على النتروجين والاوكسجين كذرات مانحة ودراسة الفعالية البايولوجية لها

فريال علي محمد رمضان

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

الاستاذ المساعد

الدكتورة علياء صباح محمد عمر

1446 هـ

2024 م

الملخص

تضمنت الرسالة تحضير وتشخيص نوعين من الليكاندات ومعقداتها الفلزية حيث حضر النوع الاول من الليكاندات ($PhDm_2$) , ($PrDm_2$) من التفاعل المباشر بين الدايميدون ومركبات ثنائية الأمين (3,1- بروبان ثنائي أمين ،4,1- فنلين ثنائي أمين) وبنسب مولية (1:2)

حيث

($PrDm_2$) =3,3'-(propane-1,3diylbis(Azanediyl)bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one)

($PhDm_2$) =3,3'-(1,4-phenylenebis(Azanediyl)bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one)

اما النوع الثاني من الليكاندات (Ph_2Dm_2),(Pr_2Dm_2) ، فحضر من تفاعل النوع الاول من الليكاندات المحضرة مسبقاً مع مركبات ثنائية الأمين 3,1- بروبان ثنائي أمين ،4,1- فنلين ثنائي أمين) وبنسب مولية (1:1) (ليكند: مركب ثنائي الامين) باستخدام حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد والايثانول كمذيب في تحضير كلا النوعين وباستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC للتأكد من سير التفاعل

حيث

(Pr_2Dm_2) = (1*Z*,6*Z*,11*E*,17*E*)-9,9,19,19-tetramethyl-2,6,12,16-tetraazatricyclo[15.3.1.$1^{7,11}$] docosa-1,6,11(22),17(21)-tetraene

(Ph_2Dm_2) = (3^1z,3^2E,7^1E,7^3Z)-3^5,3^5,3^7,3^7-tetramethyl-2-4-6-8-tetraaza-1,5(1,4) dibenzena-3,7 (1,3) -dicyclohexanacyclooctaphane-3^2,7^1-diene

وتم تحضير صنفين من المعقدات:

1- معقدات أحادية النواة التي حضرت بالنسبة المولية (1:1:1) ليكند:فلز :ليكند من التفاعل ما بين ($PrDm_2$) , ($PhDm_2$) كليكند أولي مع أملاح كلوريدات العناصر الانتقالية Fe(II) , Co(II) , Ni(II) و Cu(II) ، مع مركبات المتفورمين(Met) و 8-هيدروكسي كوينولين(8-hq) كليكندات

ثانوية ، وتم الحصول على معقدات ذات الصيغة العامة :

$[M(L)(Met)]Cl_2.mH_2O$, $[M(L)(8\text{-}hq)]Cl_2.nH_2O$

M= Fe(II), Co(II) , Ni(II), Cu(II)

L= $(PrDm_2)$, $(PhDm_2)$

m=1−2 , n=0−3 ,

2− معقدات أحادية النواة حضرت من مفاعلة الليكندين (Pr_2Dm_2) (Ph_2Dm_2)، مع املاح كلوريدات العناصر الانتقالية Fe(II) , Co(II) Ni(II), و Cu(II) وبنسبة مولية (1:1) فلز: ليكند وتم الحصول على معقدات ذات الصيغة العامة $[M(L)(H_2O)_2]Cl_2$

إذ ان M= Fe(II), Co(II) , Ni(II), Cu(II)

L= (Pr_2Dm_2) , (Ph_2Dm_2)

واتخذت جميع المعقدات المحضرة الشكل الهندسي ثماني السطوح

وقد شخصت هذه الليكندات ومعقداتها باستخدام الطرائق الكيميائية والفيزيائية منها درجات الانصهار ،طيف الأشعة تحت الحمراء (FT.IR)،الأشعة فوق البنفسجية المرئية(Uv/vis)، طيف الرنين النووي المغناطيسي(^{1}H-NMR)، طيف الكتلة،التحليل الدقيق للعناصر(C.H.N)،الامتصاص الذري وكذلك التحاليل الحرارية (TGA,DTA,DSC)، قياس الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية وأيضا دراسة الخواص المظهرية والنانوية بالمجهر الالكتروني الماسح (SEM) .

وقد بينت القياسات أن الليكندين $(PrDm_2)$,$(PhDm_2)$ في معقدات الصنف الأول يتناسقان بشكل رباعي السن من خلال ذرتي النتروجين في β−اينامينون وذرتي الأوكسجين، أما الليكاندات الثانوية (Met),(8-hq)، فتتناسق بشكل ثنائي السن من ذرات النتروجين والأوكسجين ليكون تناسق الأيون المركزي سداسيا في معقدات الصنف الأول جميعها ذات الشكل الهندسي ثماني السطوح .

أما معقدات الصنف الثاني فيتناسق فيه(Pr_2Dm_2) , (Ph_2Dm_2) بشكل رباعي السن من خلال ذرتي النتروجين لل β−اينامينون وذرتي النتروجين في الازوميثين ، مع جزيئتي ماء ليصبح التناسق حول كل ايون مركزي سداسيا ويعطي الشكل الهندسي ثماني السطوح .

وقد دلت نتائج قياسات التوصيلية المولارية ان معقدات الصنفين الأول والثاني الكتروليتية بنسبة (1:2) ، وأشارت نتائج القياسات المغناطيسية إلى أن كل المعقدات تمتلك صفة البارا مغناطيسية ما عدا المعقد (17) الذي يحمل صفة الدايا مغناطيسية، وبشكل يعزز الأشكال الهندسية المقترحة .

وقد تمت دراست الفعالية البايولوجية لليكاندات ومعقداتها المحضرة باستعمال طريقة التثبيط وبتركيزيين M(10^{-2},10^{-3}) لأربعة انواع من البكتيريا(سالبة، موجبة) ونوع واحد من الفطريات وأظهرت المعقدات تأثيراً كبيراً لهذه الانواع .

Abstract

The thesis included the preparation &characterization of two types of ligands and their metal complexes. The first type of ligands ($PhDm_2$) , ($PrDm_2$) was prepared from the direct reaction between dimidone and diamine compounds (1,3-propane diamine, 1,4-phenylene diamine) in molar ratios (2:1) where

($Pr\ Dm_2$)= 3,3'-(propane-1,3diylbis(Azanediyl)bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one)

($Ph\ Dm_2$)= 3,3'-(1,4-phenylenebis(Azanediyl)bis(5,5-dimethylcyclohex-2-en-1-one)

As for the second type of ligands (Pr_2Dm_2) , (Ph_2Dm_2), it was prepared from the reaction of the first type of previously prepared ligands with diamine compounds (1,3-propane diamine 1,4-phenylene diamine) in molar ratios (1:1) (ligand: diamine compounds) using glacial acetic acid as a catalyst &ethanol as a solvent in the preparation of both types and using the thin layer chromatography TLC technique to ensure the course of the reaction

Where

(Pr_2Dm_2) = (1*Z*,6*Z*,11*E*,17*E*)-9,9,19,19-tetramethyl-2,6,12,16-tetraazatricyclo[15.3.1.1^{7,11}] docosa-1,6,11(22),17(21)-tetraene

(Ph_2Dm_2)= (3^1z,3^2E,7^1E,7^3Z)-3^5,3^5,3^7,3^7-tetramethyl-2-4-6-8-tetraaza-1,5(1,4) dibenzena-3,7 (1,3)-dicyclohexanacyclooctaphane-3^2,7^1-diene

:Two types of complexes were prepared

1-Mononuclear complexes that were prepared in the molar ratio (1:1:1) ligand:metal:ligand from the reaction between ($PrDm_2$) , ($PhDm_2$) as a primary lig&with chloride salts of Transition elements Fe(II), Co(II), Ni(II) &Cu(II), with metformin (Met) and 8-hydroxyquinoline(8-hq) as secondary ligands, and complexes with the general formula were obtained: $[M(L)(8\text{-}hq)]Cl_2.nH_2O$, $[M(L)(Met)]Cl_2.mH_2O$ where:

M= Fe(II), Co(II)), Ni(II), Cu(II)

L= ($PrDm_2$) , ($PhDm_2$)

m=1-2, n=0-3,

2- Mononuclear complexes were prepared by the reaction of ligands (Pr_2Dm_2),(Ph_2Dm_2), with the chloride salts of the transition elements Fe(II), Co(II), Ni(II) &Cu(II) in a molar ratio of (1:1) metal:ligand and Complexes were obtained Since with the general formula: $[M(L)(H_2O)_2]Cl_2$

M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)

L= (Pr_2Dm_2), (Ph_2Dm_2)

All the prepared complexes took the octahedral geometric shape

These ligands and their complexes were characterized using chemical &physical methods including melting points, infrared spectroscopy (FT.IR), ultraviolet/visible (Uv/vis), nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR), mass spectrum, elemental microanalysis (C.H.N), atomic absorption as well as thermal analyses (TGA, DTA, DSC), measuring magnetic susceptibility &molar electrical conductivity as well as studying the morphological &nanoscale properties using a scanning electron microscope (SEM) .

Measurements have shown that the ligands ($PhDm_2$), ($PrDm_2$) in the first class complexes coordinate in a tetradentate manner through the two nitrogen atoms in β-enaminon and the two oxygen atoms, while the secondary ligands (Met), (8-hq) coordinate in a bidentate manner from the nitrogen and oxygen atoms so that the coordination of the central ion becomec hexacoordinate in all .the first class complexes with an octahedral geometric shape

As for the second class complexes (Pr_2Dm_2), (Ph_2Dm_2) coordinates in a tetradentate manner through the two nitrogen atoms of β-enaminon and the two nitrogen atoms in azomethine, with two water molecules so that the coordination around each central ion becomes hexacoordinate, giving an octahedral geometric shape .

The results of molar conductivity measurements showed that the complexes of the first and second classes are electrolytic in a ratio of (2:1), and the results of magnetic measurements indicated that all complexes have paramagnetic properties except for complex (17) which has diamagnetic properties, in a way that enhances the proposed geometric shapes.

The biological activity of the ligands and their complexes prepared using the inhibition method was studied at two concentrations (10^{-2},10^{-3}) M for four types of bacteria (negative, positive) and one type of fungi, and the complexes showed a significant effect on these types .

.

University of Mosul

College of Education

For pure Science

Synthesis and characterization of some divalent transition metal complexes with mixed ligands containing nitrogen and oxygen as donor atoms &study of its biological activity

+

Feryal Ali Mohammed Ramadan

M.Sc.Thesis

Chemistry

By

Supervised

Assist. Prof .

Dr.Alyaa Sabah Mohammed Omar

2024 A. 1446 A. H