جامعة الموصل
كليـة العلـوم

تحضير وتشخيص معقدات
Zn(II),Cu(II),Ni(II),Co(II)
مع قواعد شيف رباعية السن N_2O_2 غير المتماثلة
والمشتقة من 8,1- ثنائي امينونفثالين وتقييم فعاليتها المضادة للبكتريا

إسراء مؤيد يونس الندى

اطروحة دكتوراه
في الكيمياء اللاعضوية

بإشراف
الأستاذ المساعد
الدكتورة خنساء شاكر نعمة الله النعمة

١٤٤٠هـ ٢٠١٩م

الخلاصة

حُضرّت عشرة ليكندات جديدة من نوع قواعد شيف غير المتماثلة بواسطة تكثيف-1,8 diaminonaphthalene مع Salicylaldehyde و(2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde أو5-bromosalicylaldehyde أو2-hydroxyacetophenone أو-1-2-hydroxy (naphthaldehyde أو 1,8-diaminonaphthalene مع -2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde و(5-bromo benzaldehyde أو2-hydroxyacetophenone أو2-hydroxy-1-naphthaldehyde)أو1,8-diaminonaphthalene مع 2-hydroxy acetophenone و5-bromobenzaldehyde أو2-hydroxy-1-naphthaldehyde)أو1,8- diaminonaphthalene مع 5-bromobenzaldehyde و2-hydroxy-1-naphthaldehyde وهذه الليكندات هي

H_2L^1=2-((1Z)-(8-(2-hydroxy benzylidene amino)naphthalene -1-ylimino) methyl)-6-methoxy phenol.

H_2L^2=4-bromo-2-((1Z)-(8-(2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino) methyl) phenol.

H_2L^3=2-(E)-1-(8-((Z)-2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino) naphthalene-1-ylimino)ethyl)phenol.

H_2L^4=1-((8-((Z)-2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino) methyl)naphthalene-2-ol.

H_2L^5=4-bromo-2-((1Z)-(8-(2-hydroxy-3-methoxy benzylidene amino) naphthalen-1-ylimino) methyl) phenol.

H_2L^6=2-((8-((E)-1-(2-hydroxy phenol)ethylidene amino) naphthalene-1-ylimino)- 6-methoxy phenol.

H_2L^7=1-((1Z)-(8-(2-hydroxy-3-methoxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino)methyl) naphthalene-2-ol.

H_2L^8=1-((E)-(8-((E)-1-(2-hydroxy phenyl)ethylidene amino) naphthalene-1-ylimino) methyl) naphthalene-2-ol.

H_2L^9=4-bromo-2-((Z)-(8-((E)-1-(2-hydroxy phenyl) ethylidene amino) naphtha −len-1-ylimino)methyl phenol.

H_2L^{10}=1-((E)-(8-(5-bromo-2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino)methyl) naphthalene-2-ol.

كما تضمنت الدراسة تحضير سبعين معقدا جديدا من معقدات Zn(II),Cu(II),Ni(II),Co(II) احادية النوى من خلال مفاعلة كلوريدات الفلزات مع ليكندات قواعد شيف وبنسبة مولية(١:١) (فلز : ليكند)

وحُضـــِّرت مركبات مختلطة ايضا لتلك المعقدات وذلك من خلال مفاعلتها مع بردين وبنسبة مولية(١:٢) (بردين: فلز) وشُخـــِّصت المعقدات بواسطة التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وتحليل نسبة الفلز بطريقة الامتصاص الذري. التي اثبتت التركيب الكيميائي المقترح لتلك المعقدات كما استخدمت تقنيات فيزوكيميائية مختلفة لتحديد تراكيبها المحتملة .وقُيـــِّمت الفعالية المضادة للبكتريا لـH_2L^6,H_2L^8 ومعقداتهما.

ودَلـــَّت قياسات التوصيلية المولارية وقياسات المغناطيسية والبيانات الطيفية لأطيافI.R، UV-Vis و ^{1}H- NMR مجتمعة على أن الليكندات سلكت بوصفها ليكندات رباعية السن ثنائية الشحنة السالبة نوع N_2O_2 وقد تناسقت مع الايون الفلزي من خلال ذرات نتروجين مجموعة الازوميثين وذرات الأوكسجين الفينولية منزوعة البروتون واعتمادا على القياسات الفيزوكيميائية اقتُرحت التراكيب الآتية للمعقدات المحضرة.

١-معقدات رباعية التناسق

في هذا النوع من المعقدات تتخذ الايونات الفلزية شكل المربع المستوي اما معقدات Zn(II) تتخذ شكل رباعي السطوح وهي معقدات متعادلة غير موصلة للكهربائية وصيغتها العامة[ML^n]

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

L^n = H_2L^1,H_2L^2,H_2L^3,H_2L^4,H_2L^5,H_2L^6,H_2L^7,H_2L^8,H_2L^9,H_2L^{10}

٢-معقدات سداسية التناسق:

في هذا النوع من المعقدات تَتـــَّخذ الأيونات الفلزية شكل ثماني السطوح وان هذه المعقدات متعادلة غير موصلة للكهربائية وصيغتها العامة[$ML^n(py)_2$].

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

$L^n = H_2L^1, H_2L^2, H_2L^3, H_2L^4, H_2L^5, H_2L^6, H_2L^7, H_2L^8, H_2L^9, H_2L^{10}$

وكشفت دراسة الفعالية التثبيطية لليكندين H_2L^8 وH_2L^6 ومعقداتهما ضد البكتريا الموجبة (*Staphylococcus aureus*) والسالبة(*Pesudomona aeruginosas,Escherichia Coli, Aeromonas,Klebsella, Salmonella styphi,Morganella Morganii*) عن ان الليكندان ليس لها فعالية تذكر تجاه البكتريا المستخدمة في حين أن فئةً معقداتهما كانت لها فعالية متوسطة بالمقارنة مع المضاد الحيوي(Ceftriaxone).

University of Mosul
College of Sciences

Preparation and Characterization of Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II) Complexes with Unsymmetrical TetradentateN_2O_2 Schiff Bases Derived from1,8-Diamino Naphthalene and Evaluation of Antibacterial Activity

Esraa Moaid Unise AL-Nidaa

Doctor's degree

In

Inorganic Chemistry

Supervised by
Assist. Prof. Dr. Khansaa Shakir Numat alla Al-nama

1440 A.H. **201٩ A.D.**

Abstract

Ten new unsymmetrical Schiff base ligands have been prepared by condensation of 1,8-diaminonaphthalene with salicylaldehyde and(2-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde or 2-hydroxyacetophenone or 5-bromobenzaldehyde or 2-hydroxy-1-naphthaldehyde) or1,8-diaminonaphthaldehyde with 2-hydroxy-3-methoxy benzaldehyde and(2-hydroxyacetophenone or 5-bromobenzaldehyde or 2-hydroxy-1-naphthaldhyde) or1,8-diaminonaphthaldehyde with 2-hydroxy acetophenone and(5-bromobenzaldehyde or 2-hydroxy-1-naphthaldehyde) or1,8-diaminonaphthaldehyde with 5-bromobenzaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde.The prepared ligands

H_2L^1=2-((1Z)-(8-(2-hydroxy benzylidene amino)naphthalene -1-ylimino) methyl)-6-methoxy phenol.

H_2L^2=4-bromo-2-((1Z)-(8-(2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino) methyl) phenol.

H_2L^3=2-(E)-1-(8-((Z)-2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino) naphthalene-1-ylimino)ethyl)phenol.

H_2L^4=1-((8-((Z)-2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino) methyl) naphthalene-2-ol.

H_2L^5=4-bromo-2-((1Z)-(8-(2-hydroxy-3-methoxy benzylidene amino) naphth-alen-1-ylimino) methyl) phenol.

H_2L^6=2-((8-((E)-1-(2-hydroxy phenol)ethylidene amno) naphthalene-1-ylimino)-6-methoxy phenol.

H_2L^7=1-((1Z)-(8-(2-hydroxy-3-methoxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino)methyl) naphthalene-2-ol.

H_2L^8=1-((E)-(8-((E)-1-(2-hydroxy phenyl)ethylidene amino) naphthalene-1-ylimino) methyl) naphthalene-2-ol.

H_2L^9=4-bromo-2-((Z)-(8-((E)-1-(2-hydroxy phenyl) ethylidene amino) naphtha – len-1-ylimino)methyl phenol.

H_2L^{10}=1-((E)-(8-(5-bromo-2-hydroxy benzylidene amino) naphthalene-1-ylimino)methyl) naphthalene-2-ol.

The work in this study also deals with preparation of seventy new mononuclear complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) which prepared from the reaction of these metal chloride with Schiff base ligands in(1:1) (Ligand :Metal)

molar ratio. Mixed compounds of these complexes have been also prepared by reaction of these complexes with pyridine in (1:2) (complex: py) molar ratio.

These complexes have been characterized by elemental analysis (C.H.N) metal analysis by atomic absorption, which confirms their chemical composition.

Various physiochemical techniques were used to predict their possible structures, the antibacterial activity of H_2L^6 and H_2L^8 and their complexes were also tested.

The molar conductivity and magnetic measurement results and spectral(IR,UV-Vis,^{1}H-NMR) data indicated that the ligands act as dibasic tetradentate ligands type N_2O_2 coordinated to the metal ions through the azomethine nitrogen and deprotonated phenolic oxygen atoms.

The proposed structures on the basic of the above mentioned detail study were:

1-Tetra-coordinated complexes:

In this type of complexes the metal ion have square planer geometry whereas tetrahedral geometry in Zn(II) complexs and indicate that these complexes are neutral and non-electrolyte, they have general formula: [M L^n]

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

L^n=H_2L^1,H_2L^2,H_2L^3,H_2L^4,H_2L^5,H_2L^6,H_2L^7,H_2L^8,H_2L^9,H_2L^{10}

2-Hexa -coordinated complexes

In this type of complexes the metal ions have an octahedral geometry and indicate that all complexes are neutral and non-electrolyte they have general formula: [M $L^n(py)_2$]

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

L^n=H_2L^1,H_2L^2,H_2L^3,H_2L^4,H_2L^5,H_2L^6,H_2L^7,H_2L^8,H_2L^9,H_2L^{10}

The antibacterial study of the H_2L^6 and H_2L^8 and their complexes against positive bacteria(*staphylococcus aureus*)and negative bacteria(*Escherichia coli, Pesudomonas aeruginosa,Morganella Morganii,Salmonella styphi,Klebsella ,Aeromonas*) showed that the ligands were inactive, while some complexes were of medium activity with respect to the antibiotics ceftriaxone.