



جامعة الموصل
كلية العلوم

تحضير وتشخيص معقدات جديدة لايونات Co^{2+} , VO^{2+} ,
 Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} مع أصباغ الآزو المشتقة من 2-أمينو
انثراكوينون و المركبات غير متجانسة الحلقة وتقييم فعاليتها البكتيرية

احمد عبد الستار داود العبيدي

رسالة ماجستير

علوم الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتورة تماضر حمدون محمود

ملخص البحث

تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص 30 معقد من معقدات الأزو الجديدة ذات الصيغة $[MLX_2]$ حيث $Cl^{-1}, SO_4^{-2} = X$ و $Cd^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}, VO^{+2} = M$

$[VO(NZ)]HSO_4$ و حضرت الليكاندات الأزوية (L) وهي [2-((8-هيدروكسي كوينولين-5-ايل)ثنائي أزيل)انتراسين 9، 10-ثنائي أون)] (HQA)، [2-((8-هيدروكسي-5-نايتروكوينولين-7-ايل)ثنائي أزيل)، 4، 9-ثنائي هايدروانتراسين 9، 10-ثنائي أون)] (NHZ)، [2-((2-أمينو-5-نايتروبريدين-4-ايل)انتراسين 9، 10-ثنائي أون)] (NPA)، 1-2-((6-أمينو بريدين-3-ايل)انتراسين 9، 10-ثنائي أون)] (APA)، [2-((إيميدازول-2-ايل)ثنائي أزيل)انتراسين 9، 10-ثنائي أون)] (IZA)، [2-((9، 10-ثنائي أوكسو 10، 9-ثنائي هايدروانتراسين-2-أيل)ثنائي أزيل)إيميدازول-4-ايل) بروبانويك] (HIA)، و حضرت الليكاندات بمفاعلة ملح الدايزونيوم ل 2-أمينو انثراكوينون مع عوامل الاقتران وهي: (8-هيدروكسي كوينولين)، (5-نايترو-8-هيدروكسي كوينولين)، (2-أمينو بريدين)، (5-نايترو-2-أمينو بريدين)، (إيميدازول)، والحامض الاميني هستدين. و حضرت المعقدات الفلزية من تفاعل هذه الليكاندات مع كلوريدات الايونات المذكورة وجميعها بنسبة 1:1 فيما عدا الفناديوم إذ أستخدم ملح الكبريتات فلز: ليكند. وقد تم فصل 30 معقداً بوصفها معقدات متعادلة، وقد شخّصت المعقدات المحضرة بتقنيات مختلفة وهي تقدير المحتوى الفلزي للمعقدات فضلاً عن التقدير الدقيق لعناصر C.H.N لليكاند NHZ, HQA والتوصيل الكهربائي للمعقدات كذلك استخدمت في التشخيص الأشعة تحت الحمراء والأطياف الألكترونية والحساسية المغناطيسية. وقد تم تقييم الفعالية البكتيرية لليكاندات HQA و NHZ ومعقداتها مع ثمانية أنواع من بكتريا كرام الموجبة والسالبة.

أثبتت نتائج التحليل الدقيق للعناصر C. H. N لقسم منها والمحتوى الفلزي صحة الصيغ المقترحة لهذه المركبات. وقد اكدت نتائج التوصيل المولاري الطبيعة غير الألكتروليتية لهذه المعقدات فيما عدا المعقد $[\text{VO}(\text{NZ})]\text{HSO}_4$ فقد تبين انه موصل بنسبة 1:1. كما بينت نتائج الأشعة تحت الحمراء أن الليكاندات الأزوية عملت كليكاندات ثنائية السن متعادلة فيما عدا الليكند NHZ إذ عمل كليكند ثلاثي السن احادي القاعدة وتتناسق مع الايونات الفلزية من خلال الأوكسجين الفينولية بعد ازالة بروتونها ومن خلال نتروجين مجموعة الأزو ونتروجين حلقة الكوينولين. أما الليكند HQA فقد تناسق من خلال نتروجين حلقة الكوينولين والاكسجين الفينولية. أما الليكند NPA فقد تناسق من خلال نتروجين مجموعة الأزو ونتروجين مجموعة الأمين. كما تناسقت الليكندات APA, IZA, HIA من خلال نتروجين الحلقة الأروماتية فضلاً عن نتروجين مجموعة الأزو. كما بينت نتائج الأشعة تحت الحمراء تناسق أيون الكبريتات بشكل ثنائي السن في كافة معقدات الفناديوم فيما عدا المعقد $[\text{VO}(\text{NZ})]\text{HSO}_4$ إذ لم ترتبط مجموعة الكبريتات، كما بينت عدم إنشغال الموقع ترانس بالنسبة للمجموعة $\text{V}=\text{O}$ وهذا ما يؤكد امتلاك معقدات الفناديوم بنية الهرم الرباعي القاعدة . بينت قياسات الحساسية المغناطيسية ان معقدات الفناديوم والكوبلت جميعها بارا مغناطيسية وتعود قيم العزم المغناطيسي لمعقدات الفناديوم الى وجود الكترون منفرد واحد. كما بينت قيم العزوم المغناطيسية لمعقدات الكوبلت أنها تعود الى بنية المربع المستوي لجميع المعقدات فيما عدا المعقد $[\text{Co}(\text{NZ})\text{Cl}]$ التي تشير الى بنية رباعي السطوح. تشير قيم العزوم المغناطيسية إلى إمتلاك معقدات النيكل أكثر من بنية في الحالة الصلبة تقع ما بين بنية المربع المستوي ورباعي السطوح . بينت نتائج الأطياف الإلكترونية حدوث اضطراب في الطيف الالكتروني لكافة المعقدات التي تأصرت فيها مجموعة الأزو مع الايون الفلزي وتمثل هذا الإضطراب بتغير ثابت الإمتصاص المولاري لكافة الحزم فضلاً عن حدوث ازالة حمراء أو زرقاء في مواقع معظم حزم الامتصاص، ومن المتوقع أن تمتلك كل من معقدات الخارصين والكادميوم بنية رباعي السطوح. وبينت

III

نتائج الفعالية الحيوية أن الليكاند NHZ له فاعلية حيوية عالية تجاه بكتريا كرام الموجبة والسالبة (36ملم) وأن لهذا الليكاند فاعلية أعلى من معقداته في حين أظهرت المعقدات $[Ni(NZ)Cl]$ و $[Co(NZ)Cl]$ و $[Cd(HQA)Cl_2]$ فعالية تثبيطية قليلة (1.1, 1.4, 1.6 ملم) على التوالي ضد البكتريا السالبة لصبغة كرام ، كما أظهرت المعقدات $[Co(NZ)Cl]$ و $[Zn(HQA)Cl_2]$ فعالية تثبيطية أعلى ضد بكتريا الموجبة لصبغة كرام (13,20 ملم) على التوالي.

**University of Mosul
College of Sciences**



**Preparation and Characterization of new
complexes for VO^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ions
with azo dyes derived from 2-amino-
anthraquinone and heterocyclic compounds and
evaluation of their bacterial activity**

Ahmad Abdul-Sattar D. Al-Obedi

M.Sc. Thesis In
Chemistry/Inorganic

Supervised by

Assist. Prof. Dr. Tamather Hamdoon Mahmood

Abstract

This study includes preparation and investigation of several new Vanadium (IV) Cobalt (II), Nickel(II), Zinc(II) and Cadmium(II) diazo complexes. The diazo ligands (HQA) 2-(8-hydroxyquinolin-5-yl)diazenyl anthracene -9,10- dione, (NHZ) 2-((8-hydroxy-5-nitroquinolin-7-yl) diazenyl) -4a,9a- dihydroanthracene-9,10-dione, (NPA) 2-((2-amino-5-nitropyridin -4-yl) diazenyl) anthracene-9,10-dione, (APA)2-((6-aminopyridin-3yl)diazenyl) anthracene -9,10-dione, (IZA) 2- ((1H-imidazol-2-yl)diazenyl) anthracene -9,10-dione, (HIA)2-amino-3-(2-((9,10-dioxo-9,10- dihydroanthracen-2-yl) diazenyl)-1H-imidazol-4-yl) propanoic acid. Were prepared by coupling reaction between 2-amino anthraquinone dizonium salt and a number of coupling agents including: 8-hydroxy quinolone, 5-nitro-8-hydroxy quinolone, 2-amino pyridine, 5-nitro-2-amino pyridine, Imidazole, Histidine. The prepared complexes have been characterized by various techniques as C.H.N analyses of some ligands and metal determination for Co (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II) complexes, molar conductivity infrared spectra, magnetic susceptibility measurements and electronic spectra.

About 30 complexes have been isolated as neutral complexes from slightly acidic solution, as supported by molar conductivity measurements, which indicate the non-ionic character of these complexes with the exception of $[\text{VO}(\text{NZ})]\text{HSO}_4$. The analytical data indicate (1:1) M:L ratio for the complexes. The infrared spectra is revealed that diazo ligands act as neutral bidentate ligands, except NHZ which acts as tridentate ligand, through the nitrogen of quinolone ring, azo nitrogen and the deprotonated phenolic oxygen, whereas, HQA co-ordinates through the phenolic oxygen and the nitrogen ring. The NPA ligand co-ordinates through nitrogen of azo group and amine group, whereas APA co-ordinates through nitrogen atoms of the azo group and pyridine ring. The IZA and HIZ ligands are co-ordinated through imidazole nitrogen and the azo group. The IR spectra for vanadium

complexes revealed that SO_4^{-2} group acts as bidentate ligand and the position trans to V=O group is not occupied in all V(IV) complexes with the exception of $[\text{VO}(\text{NZ})]\text{HSO}_4$.

The magnetic susceptibility measurements at room temperature show the paramagnetic nature of all complexes except those of all cadmium, zinc complexes which are diamagnetic. All cobalt(II) complexes are square planner with exception of $[\text{Co}(\text{NZ})\text{Cl}]$, While the μ_{eff} values for Ni(II) complexes indicate the square planner and tetra hydal geometries. Vanadium complexes indicates the presence only one single electron. The electronic spectra U.V and VIS. region indicates the formation of the change in the values of (ϵ) molar absorptivity coefficient as well as the red shift of the absorption bands. biological activity evaluation for HQA , NHZ ligand is tested against 8 types grams(positive and negative) dyes bacterial. NHZ ligand show high biological activity of its complexes with the exception of $[\text{Co}(\text{NZ})\text{Cl}]$ and $[\text{Zn}(\text{HQA})\text{Cl}_2]$ show high biological activity against grams positive bacterial, while the complexes $[\text{Ni}(\text{NZ})\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{NZ})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cd}(\text{HQA})\text{Cl}_2]$ show moderate activity against grams negative bacterial.