جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الموصل / كلية العلوم

قسم الكيمياء

تحضير، تشخيص، دراسة كهروكيميائية وثرموداينميكة لبعض المعقدات الفلزية الجديدة المشتقة من 4-أمينو أنتي بايرين مع الأحماض الامينية وتقييم فعاليتها المضادة للبكتريا

براء عبد الخالق محمد المعاضيدي

رسالة ماجستير

الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

بإشراف

الأستاذ الدكتورة

صهباء علي أحمد السبعاوي

الأستاذ المساعد الدكتورة

فنار محمد إسماعيل الحيالي

1446هـ

2024 م

الملخص

تتضمن هذه الرسالة تَحضير وتشخيص عشرين معقداً جديداً من تفاعل أملاح الفلزات لكل من المنغنيز(II) الكوبلت(II) ، النيكل(II) ، النحاس(II) ، الخارصين(II) ، مع الليكاندات الأربعة المشتقة من المركب (4-aminoantipyrine) مع (p-nitro acetophenone) و(m-nitrobenzoylchloride)، وتكاثف قواعد شيف الناتجة مع أملاح بعض الاحماض الامينية منها الأساسية كـ الثريونين والليوسين، وغير الأساسية كـ الكلايسين. ويمكن ادراج الليكاندات الناتجة كالتالي:

L^1=Potassium 2-(((E)-1,5-dimethyl-4-(((E)-1-(4-nitrophenyl) ethylidene) amino)- 2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino) acetate. (K_4-AP-NO_2A-Gly)

L^2=Potassium 2-(((Z)-1,5-dimethyl-4-((E-1-(4-nitrophenyl) ethylidene) amino)-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino)-3-hydroxybutanoate. (K_4-AP-NO_2A-Thr)

L^3= Potassium 2-((E-1,5-dimethyl-4-((E-1-(4-nitrophenyl) ethylidene) amino)-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino)-4-methylpentanoate. (K_4-AP-NO_2A-Leu)

L^4=Potassium 2-((4-(((Z)-chloro(3-nitrophenyl) methylene) amino)-1,5-dimethyl -2phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino)-3-hydroxy butanoate. (K_4-AM-NO_2A-BCl-Thr)

وحضرت المعقدات الناتجة بنسب مولية (1:1) (فلز: ليكاند) شُخصَت الليكاندات والمعقدات المحضرة بالقياسات الطيفية للأشعة تحت الحمراء (IR) والأطياف الالكترونية(U.V) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وأطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H.NMR) لجميع الليكاندات. فضلاً عن قياسات الحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية. وأستناداً الى ذلك تم اقتراح الصيغ العامة لجميع المعقدات المحضرة كالتالي:

$[M(L^n) Cl]$ ، $[M(L^n)(H_2O)_m Cl]$ ، $[M(L^n)(H_2O)_m] Cl$

M = Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), m=1-3 , n=1- 4

استنتج من خلال الدراسة الطيفية للأشعة تحت الحمراء أن جميع الليكاندات المحضرة في دراستنا تسلك سلوك (ثلاثية السن) أحادية الشحنة السالبة من نوع N_2O، إذ يتم التناسُق مع الذرة المركزيّة من

خلال ذرتي النتروجِين العائدة لمجموعتي الآزوميثاين في الليكاندات وذرة الاوكسجين لمَجموعة الكاربوكسيل للحَامض الأميني على التوالي. كما أشارت قيم التوصيلية الكهربائية المولارية الى أن جميع المعقدات كانت موصلة (الكتروليتية) ماعدا معقدات الخارصين ومعقد النحاس ذي الصيغة $[Cu\,(L^1)\,(H_2O)_2Cl]$ إذ كانت غير موصلة (غير الكتروليتية). وإن الاشكال الهندسية المقترحة للمعقدات المحضرة كانت ثُمانية السطوح او رُباعية السطوح.

وأُجريت دراسة ثرموداينميكية لمعقدات الليكاند (L^2) والحامض الاميني الثريونين، لمعرفة كيفية حدوث التجمعات الأيونية للمعقدات في محاليلها. إذ تمت دراسة القيم الثرموداينميكية الحرارية باستخدام طرائق التوصيل الكهربائي، وذلك من خلال قياس التوصيلية لمحاليل الحامض الأميني ومعقداته المحضرة عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين (293-313)مطلقة في الماء المقطر والإيثانول. وباستخدام معادلة لي–ويتون تم تحليل النتائج والحصول على قيم التوصيلية المكافئة عند درجة التخفيف اللانهائية (Λ_o) وثابت التجمع الايوني (Ka) والمسافة بين الأيونات (R)، وقيم الأنحراف القياسي ($\delta\Lambda$). ومن الملاحظ أن قيم الانحراف القياسي كانت قليلة جداً مما يدل على أن الطريقة كانت ناجحة ويمكن استخدامها في حساب القيم الثرموداينميكية. وبأستخدام معادلة فانت هوف تم الحصول على القيم الثرموداينميكية، فثبت أن ΔG سالبة مما يعني أن التفاعل كان تلقائياً باتجاه حصول التفكك الأيوني، وΔH موجبة لأغلب المعقدات قيد الدراسة مما يعني أن تفكك الأيونات كان يحتاج الى حرارة (ماص للحرارة) وΔS موجبة لجميع المعقدات؛ وهذا يدل على زيادة العشوائية مع زيادة درجة الحرارة.

فضلاً عن إجراء دراسة حسابية نظرية بأستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT)؛ لليكاندات L^1 وL^2 معقداتها المحضرة في دراستنا، إذ تم استنتاج البنية الهندسية الأكثر استقراراً لهذه المعقدات. وأخيرا تم إجراء تقييم الفعالية المضادة للبكتريا باستخدام طريقة الحفر بالأكار، إذ أظهرت جميع الليكاندات والمعقدات المحضرة فعالية تثبيطية متفاوتة ضد أنواع البكتريا السالبة لصبغة كرام*Klebsiella pneumoniae* والموجبة لصبغة كرام *Bacillus subtilis* و*Staphylococcus aureus*.

ABSTRACT

This thesis includes the preparation and diagnosis of twenty new complexes of the reaction of metal salts to manganese (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), zinc (II), with the four ligands derived from the compound (4-aminoantipyrine) with the (p-nitro acetophenone), (m-nitrobenzoylchloride). The resulting Schiff bases condense with salts of some amino acids ,including essential such as threonine and leucine ,and non-essential such as glycine .The resulting ligands can be listed as follows:

L^1=Potassium 2-(((E)-1,5-dimethyl-4-(((E)-1-(4-nitrophenyl) ethylidene) amino)-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino) acetate. (K_4-AP-NO_2A-Gly)

L^2=Potassium 2-(((Z)-1,5-dimethyl-4-((E-1-(4-nitrophenyl) ethylidene) amino)-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino)-3-hydroxybutanoate. (K_4-AP-NO_2A-Thr)

L^3=Potassium 2-((E-1,5-dimethyl-4-((E-1-(4-nitrophenyl) ethylidene) amino)-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino)-4-methylpentanoate. (K_4-AP-NO_2A-Leu)

L^4=Potassium 2-((4-(((Z)-chloro(3-nitrophenyl) methylene) amino)-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-3H-pyrazol-3-ylidene) amino)-3-hydroxybutanoate. (K_4-AM-NO_2A-BCl-Thr)

The resulting complexes were prepared in molar ratios (1:1) (metal :ligand) and the prepared complexes were diagnosed by infrared spectroscopy (IR) , electron spectroscopy (U.V), microanalysis of elements (C.H.N) and proton spectra (^{1}H.NMR) For all ligands .In addition to measurements of magnetic sensitivity and molar electrical conductivity .Based on this ,the general formulas for all the prepared complexes were proposed as follows:

$[M(L^n) Cl]$ ، $[M(L^n) (H_2O)_m Cl]$ ، $[M(L^n) (H_2O)_m] Cl$

M = Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), m=1-3, n=1- 4

It was concluded from the infrared spectroscopy study that all the ligands prepared in our study behave as neutral tridentate N_2O type ,where coordination with the central atom is carried out through the two nitrogen atoms belonging to the azomethine group in the ligands and the oxygen atom of the amino acid carboxyl group respectively .The molar conductivity values also indicated that all

the complexes were conductive (electrolytic) except for the complexes Zinc and copper complex with a stick [Cu (L^1) $(H_2O)_2Cl$] They were non-conductive (non-electrolytic). The proposed geometries for the prepared complexes range from octahedral to tetrahedral.

A thermodynamic study of the Ligand complexes (L^2) and Threonine amino acid was conducted to find out how the ionic clusters of the complexes occur in their solutions .Thermodynamic values were studied using electrical conduction methods by measuring the conductivity of amino acid solutions and complexes prepared at different temperatures ranging from (293-313) K in distilled water and ethanol .Using the Lee-Wheaton equation ,the results were analyzed and equivalent conductivity values were obtained at the infinite degree of dilution(Λ_o) and the ion pool constant (Ka) the distance between ions(R) and the standard deviation values ($\delta\Lambda$) It is noted that the standard deviation values were very few , which indicates that the method was successful and can be used in calculating thermodynamic values. Using the Vant Hoff equation ,thermodynamic values were obtained ,and it was proved that ΔG is negative ,which means that the reaction was spontaneous towards ionic dissociation, ΔH is positive for most of the complexes under study ,which means that the dissociation of ions required heat(endothermic), ΔS positive for all complexes and this indicates an increase in randomness with increasing temperature. In addition to conducting some theoretical computational study using the density function theory (DFT) of some ligands and complexes prepared in our study ,where the most stable geometric structure of some complexes was deduced .Finally ,the evaluation of antibacterial efficacy was carried out using the Akar drilling method ,where all the ligands and complexes prepared showed varying inhibitory efficacy against Cram-negative bacteria type. *Klebsiella pneumoniae* and positive to the tincture of Cram *Bacillus subtilis, Staphylococcus aureus*.

The Republic of Iraq

Ministry of Higher Education

and Scientific Research

University of Mosul / College of Science

Department of Chemistry

Synthesis، Characterization ،Electrochemical and Thermodynamic Study of Some New Metallic Complexes Derived From 4- Amino Antipyrine with Amino Acids and Evaluation of Their antibacterial Activity

Baraa Abdul-khaliq Mohammed Al-maadidy

MSc Thesis

Chemistry / Inorganic Chemisty

Supervised by

Prof.Dr.Sahbaa Ali Ahmed AL-sabaawi

Assist.Prof.Dr.Fanar Mohammed Esmail AL-Healy

1446 A.H. **2024 A.D.**