جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الموصل / كلية العلوم

قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص بعض من معقدات العناصر الانتقالية والخارصين مع قواعد شف ودراستها نظرياً مع تقييم فعاليتها المضادة للبكتريا

نهى عامر مصطفى العبيدي

رسالة ماجستير

الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

بإشراف

الأستاذ الدكتورة صهباء علي أحمد السبعاوي

1446هـ

2024 م

الملخص

تتضمن الرسالة تحضير عشرين معقداً جديداً للأيونات الفلزية المنغنيز(II)، الكوبلت(II)، النيكل(II) ،النحاس(II) والخارصين(II) ، وتشخيصها بطرائق طيفية وفيزيائية مختلفة بعد تحضيرها من مفاعلة كلوريدات هذه الفلزات الثنائية مع اربع ليكاندات مشتقة من تفاعلات الهيدرازون والتي حضرت على مرحلتين من تفاعل معوضات البنزالديهايد(N,N–ثنائي مثيل بنزالديهايد او 2–كلوروبنزالديهايد) مع الهيدرازين المائي و الهيدرازايدات الناتجة (MHdi-MeA) و(ClBH) في الخطوة الثانية تم مفاعلتها مع الايثايل أستيت لتحضير الليكاند (4-Di NHy) والليكاند (2-ClBHy) الاول والثاني على التوالي أما الليكاند الثالث (4-NDi-MeHyVn) والرابع(2-ClBHyVan) تم تحضيرهما من تفاعل الهيدرازونات(MHdi-MeA) و(ClBH) مع الفانيلين. والحصول على الهيدرازونات والتي حضرت منها معقدات فلزية بنسب مولية (2:1) (فلز: ليكاند)، شخصت الليكاندات والمعقدات المحضرة بالقياسات الطيفية للأشعة تحت الحمراء (IR) ، والأطياف الألكترونية (UV-Vis) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) ، والحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية المولارية, وأطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H.NMR) لليكاندات ، كما شخصت أيضاً بواسطة تقانات تحليل المحتوى الفلزي بطريقة الامتصاص الذري ، واستنادا إلى تلك الدراسات اقترحت الصيغ العامة التالية للمعقدات المحضرة:

1. معقدات الليكاند الاول امتلكت الصيغ التالية:

إذ ان: M= Mn (II) و Co (II) و Zn (II) $[M(L_1)_2Cl_2]$

إذ ان: M = Ni(II) و Cu $[M(L_1)_2(H_2O)Cl]Cl$

2. معقدات الليكاند الثاني امتلكت الصيغ التالية:

إذ ان : M = Mn(II) و Co(II) و Zn(II) $[M(L_2)_2Cl_2]$

إذ ان : M = Ni(II) و Cu(II) $[M(L_2)_2]Cl_2$

3. معقدات الليكاند الثالث امتلكت الصيغ التالية:

إذ ان: M = Mn (II) و Cu (II) و Zn (II) $[M(L_3)_2(H_2O)_3Cl]Cl$

إذ ان: M = Ni (II) و Co (II) $[M(L_3)_2 (H_2O)_2Cl_2]$

4. معقدات الليكاند الرابع امتلكت الصيغ التالية:

إذ أن: Mn(II)=M $[M(L_4)_2(H_2O)_2Cl_2]$

إذ ان: Cu (II) = M و Co (II) $[M(L_4)_2Cl_2]$

إذ ان: Ni (II) = M و Zn (II) $[M(L_4)_2(H_2O)Cl]Cl$

فضلاً عن قياس حيود الأشعة السينية للمسحوق لعدد من الليكاندات وبعض من معقداتها المحضرة، وإجراء حسابات نظرية باستخدام الكثافة الدالية حول الاستقراريه للمركبات المحضرة. ويستنتج من خلال الدراسات الطيفية للأشعة تحت حمراء أن الليكاندين (L_1,L_2) سلكا في معقداتهما سلوك ليكاندات ثنائية السن، اذ كان عدد من معقدات هذه الليكاندات غير الكترولية، والبعض الاخر الكترولية، والتناسق يتم من خلال ذرة النتروجين لمجموعة الآزوميثين وذرة الأوكسجين لمجموعة الكاربونيل لليكاند الهيدرازون وبنسبة (2:1) (فلز: ليكاند).

أما الليكاندين (L_4, L_3) فقد سلكا في معقداتها سلوك ليكاندات أحادية السن، وتبين أن قسماً من معقداتها الكترولية والقسم الاخر غير الكترولية والتناسق يتم من خلال ذرة النتروجين لمجموعة الآزوميثين في الليكاند وبنسبة (2:1) (فلز: ليكاند).وطبقاً للقياسات الكيميائية والفيزيائية المختلفة وقياسات الأطياف الالكترونية والعزوم المغناطيسية فضلاً عن قياسات حيود الأشعة السينية للمسحوق لبعض المعقدات المحضرة تبين أن الآيونات الفلزية تأخذ الأعداد التناسقية (4, 6)، وأن قسماً من المعقدات سداسية التناسق تتخذ بنية ثمانية السطوح وثمانية السطوح المشوهة، في حين المعقدات رباعية التناسق تتخذ بنية المربع المستوي ورباعي السطوح. فضلاً عن إجراء دراسة الحسابات النظرية باستخدام الكثافة الدالية والتي اعطت معلومات عن استقرارية معقدات الليكاندين(L_1 وL_3) ، من جانب آخر تمت دراسة الأرتباط الجزيئي لليكاندين (L_1 وL_3) مع نوعين من الانزيمات البكتيرية، والتي تحمل الرمز 1HSK، والانزيم الثاني يحمل الرمز 1Q1Y ، واظهرت هذه الدراسة ان هنالك ألفة ارتباط جيدة بين الانزيمات والليكاندات المدروسة ، وفي النهاية تمت دراسة الفعالية البيولوجية لليكاندات المحضرة ولبعض من معقداتها وطبقت الفعالية البكتيرية على صنفين من البكتريا الموجبة لصبغة كرام مثل (*Bacillus subtilis*,*Staphylococcus aureus*) وصنف من البكتريا السالبة لصبغة كرام *Klebsiella aureus* ، وأظهرت الدراسة ان المعقدات المحضرة تمتلك قدرة تثبيط متفاوتة.

Abstract

Twenty new complexes of the metallic elements Manganese(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) were prepared and characterized by different spectroscopic and physical methods after their preparation from the reaction of chlorides of these binary metals with four ligands derived from hydrazone reactions prepared in two stages from the reaction of benzaldehyde compensators (N,N-dimethylbenzaldehyde or 2-chlorobenzaldehyde) with aqueous hydrazine and the resulting hydrazides (MHdi-MeA and ClBH) in the second step were reacted with ethylacetate to prepare ligand (4-Di NHy) and

(2-ClBHy) L_1 and L_2, respectively, while ligand L_3 (4-NDi-MeHyVn) and L_4 (2-ClBHyVan) were prepared from the reaction of hydrazones (MHdi-MeA and ClBH) with vanillin. To obtain the hydrazones from which metal complexes were prepared in molar ratios (1:2) (metal:ligand), the prepared ligands and complexes were characterized by infrared (IR), UV-Vis spectroscopy, elemental analysis (C.H.N.), magnetic susceptibility, molar electrical conductivity, and proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) spectra of ligands, and also characterized by atomic absorption metal content analysis techniques. Based on these studies, general formulas for the prepared complexes were proposed, and the prepared complexes possess the general formulas:

1. The complexes of the first ligand had the following formulas:

   $[M(L_1)_2Cl_2]$ When the: M = Mn (II), Co (II),and Zn(II).

   $[M(L_1)_2 (H_2O)Cl]Cl$ When the: M = Ni (II) and Cu (II).

2. The complexes of the second ligand had the following formulas:

   $[M(L_2)_2Cl_2]$ When the: M=Mn (II), Co (II) and Zn(II).

   $[M(L_2)_2]Cl_2$ When the: M=Ni (II) and Cu (II).

3. The complexes of the third ligand had the following formulas:

   $[M(L_3)_2(H_2O)_3Cl]Cl$ When the: M =Mn (II), Cu (II) ,andZn(II).

   $[M(L_3)_2 (H_2O)_2 Cl_2]$ When the: M = Co (II) and Ni (II).

4. The complexes of the fourth ligand had the following formulas:

$[Mn(L_4)_2(H_2O)_2]Cl_2$; $[M(L_4)_2Cl_2]$ When the: M = Co (II) and Cu (II).

$[M(L_4)_2(H_2O)Cl]Cl$ When the: M = Ni(II) and Zn(II).

Powder X-ray diffraction measurements of a number of prepared ligands and some of their complexes and theoretical calculations using the density function around the stability of the prepared compounds.

It is concluded through the infrared spectroscopic studies that the ligands (L_1,L_2)wired in their complexes in the form of bidentate ligands, as a number of complexes of these ligands were non-electrolytic and others electrolytic, and the coordination is done through nitrogen atom for the azomethine group and the oxygen atom for the carbonyl group of the hydrazone ligand in a ratio of (1:2) (metal: ligand). As for L_3 and L_4 ligands have been characterized as monomeric ligands, with some of their complexes being electrolytic and others non-electrolytic, and the coordination is through the nitrogen atoms of the azomethine group of the ligand in a (2:1) ratio (metal: ligand).

According to the aforementioned chemical and physical measurements, electronic spectra, magnetic moments and powder X-ray diffraction measurements of some of the prepared complexes, it was found that the metal ions take the coordination numbers (6, 4) and that some of the hexagonal complexes take the octahedral and deformed octahedral structure, while the tetrahedral complexes take the planar square and tetrahedral structure. In addition to performing theoretical calculations using the density function, which gave information about the stability of the first and third ligand complexes, on the other hand, the molecular docking of the first and third ligand was studied with two types of bacterial enzymes, the first enzyme bearing the symbol 1HSK, and the second enzyme bearing the symbol 1Q1Y, and this study showed that there is a good binding energy between the enzymes and the studied ligands.

Finally, the biological efficacy of the prepared ligand and some of its complexes was studied and the bacterial efficacy was applied to two classes of Gram-positive bacteria such as *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* and class of Gram-negative bacteria *Klebsiella aureus* and the study showed that the complexes have a good inhibition ability higher than the prepared ligand.

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

Synthesis and Characterization of Some Transition Metals and Zinc Complexes with Schiff bases and their theoreticl study with Evaluation of Their antibacterial Activity

Nuha Amer Mustafa Al-Obaidi

M.Sc. Thesis

Chemistry / Inorganic Chemistry

Supervised by

Prof. Dr. Sahbaa Ali Ahmed Al-Sabaawi

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