



جامعة الموصل
كلية العلوم

تحضير وتشخيص معقدات جديدة لعدد من العناصر الانتقالية
وغير الانتقالية مع ليكاندات ثنائي الهيدرازون متعددة السن

أطروحة تقدم بها

أحمد عبد المحسن أحمد الدباغ

الى مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل وهي جزء من متطلبات نيل شهادة
الدكتوراه فلسفة

في

الكيمياء اللاعضوية

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتور

عبد الغني محمد الظاهر

المخلص

تضمنت الاطروحة تحضير وتشخيص سبعين معقدا من معقدات الكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) والارصين(II) والبلاديوم(II) والبلاتين(II) والذهب(III) بأستخدام عشرة ليكاندات عضوية من نوع بس_هيدرازون (Bis-hydrazone) وهي :

HDMBH= 2,5-hexanedion bis(4-methylbenzoyl hydrazone)

HDPH = 2,5-hexanedion bis(2-picolinoyl hydrazone)

HDTH = 2,5-hexanedion bis(2-thionyl hydrazone)

HDFH = 2,5-hexanedion bis(2-furoyl hydrazone)

DFMBH = 2,6-diformyl pyridine bis(4-methylbenzoyl hydrazone)

DFPH = 2,6-diformyl pyridine bis(2-picolinoyl hydrazone)

DFTH =2,6-diformyl pyridine bis(2-thionyl hydrazone)

BNAH = benzil bis(acetyl hydrazone)

BNPH = benzil bis(2-picolinoyl hydrazone)

BNTH = benzil bis(2-thionyl hydrazone)

وقد صنفت المعقدات الفلزية المحضرة الى ما يأتي :

1. المعقدات الفلزية ذات الصيغة العامة $[M(L-2H)(H_2O)_2]$ و $[Ni(BNAH-2H)]$ اذ أن $L = HDMBH, HDPH, HDTH, HDFH,$, حيث $[M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]$.(BNAH,BNPH,BNTH)

2. المعقدات الفلزية ذات الصيغة العامة $[M(L-2H)(H_2O)]$ اذ أن $[M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]$, حيث $(L=DFMBH,DFPH,DFTH)$.

3. المعقدات ذات الصيغة العامة $[M(L)Cl_2]$ اذ أن $[M= Pd(II), Pt(II)]$, حيث $L=HDMBH,HDPH,HDTH,HDFH,BNAH,BNPH,BNTH,DFMBH,DFPH,DFTH$

4. المعقدات ذات الصيغة العامة $[Au(L)Cl_3]$, (L=HDMBH,HDPH,HDTH,HDFH) , (BNAH,BNPH,BNTH,DFMBH,DFPH,DFTH)

دُرست الخواص الفيزيائية والكيميائية والطيفية لليكاندات والمعقدات المحضرة بواسطة تقانات قياس المحتوى الفلزي طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1H.NMR$) وطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U.V-Vis) والتوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S) وقياس نسبة الكلوريد .

أثبتت النتائج أن الليكاندات (HDMBH,HDPH,HDTH,HDFH,BNAH,BNPH,BNTH) تسلك سلوك رباعية السن ثنائية الشحنة السالبة (Bi-negative tetrtadentate) مع الايونات الفلزية الأتية $[M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]$, ويحدث التناسق بهيئة الأينول (enol form) ويكون التناسق من خلال ذرتي النتروجين لمجموعتي الأزوميثاين (C=N) وذرتي أوكسجين الاينوليتين (N_2O_2), إضافة الى ارتباط جزيئي ماء لينتج بنية سداسية التناسق حول الأيون الفلزي وتكون الصيغة العامة للمعقدات $[M(L-2H)(H_2O)_2]$, والشكل الهندسي المقترح هو ثماني السطوح (Octahedral), ماعدا المعقد $[Ni(BNAH-2H)]$ فقد بينت قياسات الحساسية المغناطيسية وقياسات الاطيف الالكترونية أن له قيمة عزم مغناطيسي مقارباً للصفر والشكل المقترح له هو مربع مستو (Square planar) .

اما الليكاندات (DFMBH,DFPH,DFTH) فتسلك سلوك خماسية السن ثنائية الشحنة السالبة (Bi-negative pentadentate) مع الايونات الفلزية الثنائية الأتية $[M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]$, ويحدث التناسق بهيئة الأينول (enol form) ويكون المنح من خلال ذرتي النتروجين لمجموعتي الأزوميثاين (C=N) وذرة النتروجين للبريدين وذرتي أوكسجين الاينوليتين (N_3O_2) , إضافة الى ارتباط جزيئة ماء لينتج بنية سداسية التناسق حول الأيون الفلزي وتكون المعقدات ذات الصيغة العامة $[M(L-2H)(H_2O)]$, ويكون الشكل المقترح هو ثماني السطوح (Octahedral) .

كما أن جميع الليكاندات سلكت سلوك ثنائية السن متعادلة الشحنة (Bidentate) مع الايونات الفلزية الأتية $[M= Pd(II), Pt(II)]$, ويحدث التناسق من خلال ذرتي النتروجين لمجموعتي

الازوميثاين (N,N) , إضافة الى أرتباط ذرتي كلور, لينتج بنية رباعية التناسق حول الأيون الفلزي وتكون المعقدات ذات الصيغة العامة $[M(L)Cl_2]$, ويكون الشكل المقترح هو مربع مستوي (Square planer) .

كما أن جميع الليكاندات سلكت سلوك ثنائية السن متعادلة الشحنة (Bidentate) مع أيون الذهب(III), ويحدث التناسق من خلال ذرتي النتروجين لمجموعتي الازوميثاين (N,N) , إضافة الى أرتباط ثلاث ذرات كلور, لينتج بنية خماسية التناسق حول الأيون الفلزي وتكون المعقدات ذات الصيغة العامة $[Au(L)Cl_3]$, ويكون الشكل المقترح هو هرم مربع القاعدة (Square based pyramid) .

تم تقييم الفعالية البايولوجية (المضادة للبكتريا) لليكاندات (HDTH,DFTH,BNTH) ومعقداتها مع أيونات البلاديوم (II) والبلاتين(II) والذهب(III) ضد نوع واحد من البكتيريا الموجبة الغرام (*Staphylococcus aureus*) وثلاثة أنواع من البكتيريا السالبة الغرام (*Escherichia coli*) و (*Pseudomonas acruginosa*) و (*Klebsiella pneumoniae*) وذلك باتباع طريقة (Bauer) وجماعته وهي طريقة الانتشار بالأقراص.

Abstract

This thesis involves the preparation and characterization of seventy new complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Pt(II), Au(III) using ten organic ligands of (Bis-hydrazone) as following :

HDMBH= 2,5-hexanedion bis(4-methylbenzoyl hydrazone)

HDPH = 2,5-hexanedion bis(picolinoyl hydrazone)

HDTH = 2,5-hexanedion bis(2-thionyl hydrazone)

HDFH = 2,5-hexanedion bis(2-furoyl hydrazone)

DFMPH = 2,6-diformyl pyridine bis(4-methylbenzoyl hydrazone)

DFPH = 2,6-diformyl pyridine bis(picolinoyl hydrazone)

DFTH = 2,6-diformyl pyridine bis(2-thionyl hydrazone)

BNAH = benzil bis(acetyl hydrazone)

BNPH = benzil bis(picolinoyl hydrazone)

BNTH = benzil bis(2-thionyl hydrazone)

The prepared complexes were classified into five categories :

1. Complexes have general formula $[M(L-2H)(H_2O)_2]$ $[Ni(BNAH-2H)]$

where: $[M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)]$,

where $(L=HDMPH, HDPH, HDTH, HDFH, BNAH, BNPH, BNTH)$

2. Complexes have general formula $[M(L-2H)(H_2O)]$ where: $[M=Co(II),$

$Ni(II), Cu(II), Zn(II)]$ where $(L=DFMPH, DFPH, DFTH)$

3. Complexes have general formula $[M(L)Cl_2]$ where : $[M= Pd(II), Pt(II)]$

where $(L=HDMPH, HDPH, HDTH, HDFH, BNAH, BNPH, BNTH,$

$DFMPH, DFPH, DFTH)$

4. Complexes have general formula $[Au(L)Cl_3]$,

where $(L=HDMPH, HDPH, HDTH, HDFH, BNAH, BNPH, BNTH, DFMPH, DFPH, DFTH)$

The physico-chemical properties of the synthesized complexes were studied on the basis of metal content of complexes, $^1H.NMR$, IR, UV-Vis spectroscopy, molar conductance ,magnetic susceptibility, elemental analysis (CHNS) and chloride content measurements .

The results show that the ligands (HDMBH, HDPH, HDTH, HDFH, BNAH, BNPH , BNTH) act as dinegative tetradentate ligands and the coordination

takes place with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions in the enolate form, through the azomethine nitrogen and two enolic oxygen atoms of bishydrazone, and two water molecules are also coordinated to the metal ions, suggesting a six-coordination environment (N_2O_4) around the metal(II) ions. The complexes have general formula $[M(L-2H)(H_2O)_2]$ and the proposed geometry is octahedral except the complex (30) $[Ni(BNAH-2H)]$ which its magnetic susceptibility and (UV-Vis) spectroscopy measurements showed that the complex may have square planar geometry.

The ligands (DFMBH, DFPH, DFTH) act as dinegative, pentadentate ligands and the coordination takes place with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions in the enolate form, through the two azomethine nitrogen, pyridine nitrogen and two enolic oxygen atoms of bishydrazone, and one water molecule is also coordinated to the metal ions, suggesting to be six-coordination donor environment (N_3O_3) around the metal(II) ions, the complexes have general formula $[M(L-2H)(H_2O)]$, and the proposed geometry is octahedral.

The results also showed that all ligands act as neutral bidentate ligands in their complexes with Pd(II) and Pt(II) ions, and the coordination takes through the two azomethine nitrogen atoms (N,N) of bishydrazone. The two chloride ions are also coordinated to the metal(II) ions, the complexes have general formula $[M(L)Cl_2]$, and the proposed geometry is square planar.

These ligands act also as neutral bidentate ligands in Au(III) complexes, and the coordination takes place also through the two azomethine nitrogen atoms (N,N) of bishydrazone, and three chloride ions are coordinated to the Au(III) ion, the complexes have general formula $[Au(L)Cl_3]$, and the proposed geometry is square based pyramid.

The antibacterial activity of the ligands (HDTH, DFTH, BNTH) and their complexes with Pd(II), Pt(II), Au(III) ions against one type of gram positive bacteria *Staphylococcus aureus* and three types of gram negative bacteria *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* and *Pseudomonas aeruginosa*, have been tested.

**University of Mosul
College of Science**



**Synthesis and Characterization of new complexes
of a number of transition and nontransition
elements with bishydrazones as a multidentate
ligand**

A thesis submitted

By

Ahmed Abd Ulmohsin Ahmed Al-Dabagh

To

**The Council of the College of Science University of Mosul
As A partial Fulfillment of the Requirement of the**

Ph.D. Degree

In

Inorganic Chemistry

Supervised by

Ass. Prof.Dr.

Abdul Ghany Mohammed Al-Daher

2019 A.D

1441 A.H
