جامعة الموصل

كلية العلوم

تحضير وتشخيص بعض معقدات ايونات العناصر Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II) مع ليكاندات الهايدرازونات وتقييم فعاليتها البكتيرية

ظفر عبد الغني عمر الحبيطي

رسالة ماجستير

علوم الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتور

عبد الغني محمد الظاهر

١٤٤٠ هـ **٢٠١٩ م**

الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير ست ليكاندات هيدرازونية وذلك بتكاثف 4-مثيل بنزويل هيدرازين او أسيتايل هيدرازين او بيكولينويل هيدرازين مع كل من2-هيدروكسي-٤-ميثوكسي اسيتوفينون او٢-بنزويل بيريدين.

درست تفاعلات الليكاندات 2-هيدروكسي-٤-ميثوكسي اسيتوفينون -٤-مثيل بنزويل هيدرازون (AMBH) و٢-بنزويل بيريدين-٤-مثيل بنزويل هيدرازون (BMBH) و ٢-هيدروكسي-٤-ميثوكسي اسيتوفينون أسيتايل هيدرازون (AAH) و ٢-بنزويل بيريدين أسيتايل هيدرازون (BAH) و ٢-بنزويل بيريدين بيكولينويل هيدرازون (BPH) و 2-هيدروكسي-٤-ميثوكسي اسيتوفينون بيكولينويل هيدرازون (APH) مع الاملاح (كلوريدات وخلات) للأيونات الفلزية Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) وباستخدام نسب مولية (فلز : ليكاند) مختلفة وقد تم فصل ثمانية وثلاثين معقداً جديداً من هذه التفاعلات.

تم تشخيص هذه المعقدات بواسطة قياسات التوصيلية المولارية وقياسات المغناطيسية والبيانات الطيفية لأطياف (UV-Vis, IR) بالإضافة الى القياسات التحليلية (التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N وتحليل نسبة الفلز بطريقتي (الامتصاص الذري أو التسحيح) بالإضافة إلى تحليل نسبة الكلوريد في معقدات الكلوريدات) وقد دلت هذه القياسات على ان الليكاندين AMBH وAAH سلكا بوصفهما ليكاندين ثلاثيي السن متعادلين في معقديهما مع كلوريد النيكل(II) $[Ni(L)(H_2O)Cl_2]$ L=AAH,AMBH وقد تناسقتا من خلال ذرة اوكسجين مجموعة الكاربونيل وذرة اوكسجين مجموعة الهيدروكسيل الفينولية ونيتروجين مجموعة الأزوميثين بينما سلكا بوصفهما ليكاندين ثلاثيي السن احاديي الشحنة السالبة (منزوعة البروتون) في المعقدات المتعادلة لجميع معقدات خلات الايونات الفلزية وبالصيغة العامة $[M(L\text{-}H)_2].nH_2O$ حيث

M= Co(II), Ni(II),Cu(II) ,Zn(II), n=0,1,2

L-H (الليكاند منزوع البروتون) والذي تناسق مع الايون الفلزي من خلال ذرة الاوكسجين مجموعة الكاربونيل وذرة اوكسجين الفينوكسية ونيتروجين مجموعة الأزوميثين.

الليكاندات BMBH وBAH وBPH سلكت أيضا بوصفها ليكاندات ثلاثية السن متعادلة وتناسقت من خلال ذرة أوكسجين مجموعة الكاربونيل ونيتروجين مجموعة الأزوميثين ونيتروجين حلقة البيريدين في جميع معقدات كلوريدات الايونات الفلزية المحضرة

$[M(L)(H_2O)Cl_2]$ M= Co(II), Ni(II) and $[M(L)Cl_2]$, M= Cu(II), Zn(II)

كما سلكت بوصفها ليكاندات ثلاثية السن أحادية الشحنة السالبة (منزوعة البروتون) في المعقدات المتعادلة لجميع معقدات خلات الايونات الفلزية وبالصيغة العامة $[M(L\text{-}H)_2].nH_2O$ حيث

M=Co(II), Ni(II),Cu(II), Zn(II), n=0,1,2 والتي تناسقت مع الايون الفلزي من خلال ذرة الاوكسجين الاينولية ونيتروجين مجموعة الأزوميثين ونيتروجين حلقة البيريدين.

أما الليكاند (APH) فسلك بوصفه ليكاند ثلاثي السن أحادي الشحنة السالبة وقد تناسق مع الأيون الفلزي من خلال ذرة الاوكسجين الفينوكسية وذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين ونيتروجين حلقة البيريدين في جميع معقدات خلات الفلز (المنزوعة البروتون) $[M(L\text{-}H)_2].nH_2O$

M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), n=0

استناداً إلى ما ذكر أعلاه وإلى نتائج التحاليل الكيميائية والقياسات الفيزيائية المختلفة فقد اقترحت التراكيب التالية للمعقدات المحضرة:

- تركيب خماسي التناسق (ثنائي الهرم المثلثي او هرم مربع القاعدة) اقترح للمعقدات :

$[M(L)Cl_2]$, M= Cu(II) ,Zn(II); L= BMBH, BAH , BPH

- تركيب ثماني السطوح لكل من المعقدات الاتية:

$[M(L)(H_2O)Cl_2]$ L=AMBH , AAH ; M= Ni(II).

L=BMBH ,BAH ,BPH M= Co(II), Ni(II).

$[M(L\text{-}H)_2].nH_2O$ L= AMBH, BMBH, AAH, BAH, APH, BPH.

M= Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II).n= 0,1 or 2.

وقد بينت دراسة الفعالية التثبيطية لليكاندات المحضرة و معقداتها مع Cu(II) و Zn(II) ضد نوعين من البكتريا موجبة الغرام (*Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis*) وستة أنوع من البكتيريا سالبة الغرام (*Salmonella typhi , Aeromonas , Klebsiella Escherichia coli Pseudomonas acruginosa and Morganella morganii*) ان الليكاندات إما غير فعالة أو قليلة الفعالية تجاه البكتريا المستخدمة في حين بعض من معقداتها مع النحاس(II) و الخارصين(II) كان لها فعالية تثبيطية اكبرمن الليكاندات وتعتبر متوسطة بالمقارنة مع المضاد الحيوي Ceftriaxone.

University of Mosul
College of Science

Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity Evaluation of some Co(II), Ni(II),Cu(II) and Zn(II) Complexes with Hydrazones Ligands

Dhufr A. Omer Alhubaity

M. Sc. Thesis
Chemistry/Inorganic

Supervised by
Asst. Prof. Dr. A .G . M . Al- Daher

2019 A.D. **1440A.H.**

Abstract

Six hydrazone ligands have been synthesized by condensation of 4-methyl benzoyl hydrazine , acetyl hydrazine or picolinoyl hydrazine with 2- hydroxy -4-methoxy acetophenone or 2-benzoyl pyridine.

The reaction of 2- hydroxy -4-methoxy acetophenone 4- methyl benzoyl hydrazone (AMBH), 2-benzoyl pyridine-4-methyl benzoyl hydrazone (BMBH), 2-hydroxy-4-methoxy acetophenone acetyl hydrazone (AAH), 2-benzoyl pyridine acetyl hydrazone (BAH), 2-benzoyl pyridine picolinoyl hydrazone (BPH), 2-hydtoxy-4-methoxy acetophenone picolinoyl hydrazone (APH), with various salts (chlorides and acetates) of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) using different metal: ligand molar ratios? were carried out. Thirty eight new complexes were isolated and characterized by molar conductance, magnetic susceptibility, spectral (IR, UV-Vis) data and analytical measurements [including elemental analysis (CHN), metal analysis (by different analytical methods: atomic absorption and titrimetry) and chloride analysis]. These measurements indicated that: The ligands AMBH and AAH act as neutral tridentate ligands in their nickel(II) chloride complexes, $[Ni(L)(H_2O)Cl_2]$, L= AMBH, AAH, coordinated to nickel(II) ions through the carbonyl group oxygen, phenolic hydroxyl group oxygen and azomethine nitrogen atoms, while they act as monobasic tridentate ligand in the neutral (deprotonated) complexes $[M(L\text{-}H)_2]$ $.nH_2O$, M=Co(II); Ni(II), Cu(II), Zn(II); n=0, 1, or 2; L= AMBH, AAH, coordinating through the carbonyl group oxygen, phenolate oxygen and azomethine nitrogen atoms.

The ligands BMBH, BAH and BPH behaved as neutral tridentate in their metal(II) chloride complexes $[M(L)(H_2O)Cl_2]$, M= Co(II), Ni(II) and $[M(L)Cl_2]$, M= Cu(II), Zn(II)], L= BMBH, BAH, BPH, coordinated to the metal (II) ions through the carbonyl group oxygen, the azomethine nitrogen and the pyridine ring nitrogen atoms , but thy act as monobasic tridentate ligand in the neutral (deprotonated) complexes $[M(L\text{-}H)_2].nH_2O$, M=Co(II), Ni(II),Cu(II), Zn(II), n=0,or 1, L= BMBH, BAH, BPH, coordinating through the enolic oxygen, azomethine nitrogen and pyridine ring nitrogen atoms.

The ligand APH behaved as monobasic tridentate, in all their deprotonated complexes $[M(L\text{-}H)_2].n\ H_2O$, M=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), n=0 or 1; L= APH. coordinated through the phenolate oxygen, azomethine nitrogen and pyridine nitrogen atoms

The proposed structures on the basis of the above mentioned physico-chemical studies were:-

- Five coordination environment around the metal (II) ions (trigonal bipyramidal or square pyramidal) was suggested for the complexs: $[M(L)Cl_2]$, M= Cu(II) ,Zn(II); L= BMBH, BAH , BPH

- Octahedral geometry for the complexes:
$[M(L)(H_2O)Cl_2]$ L=AMBH , AAH ; M= Ni(II).
L=BMBH ,BAH ,BPH M= Co(II), Ni(II).

$[M(L\text{-}H)_2].nH_2O$; L= AMBH, BMBH, AAH, BAH, APH, BPH.
M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). n=0, 1, or 2.

The antibacterial evaluation of the ligands and their Cu(II) and Zn(II) complexes against two types of gram-positive (*Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis*) and six types of gram-negative bacteria (*Salmonella typhi, Aeromonas, Klebsiella, Escherichia coli, Pseudomonas acruginosa and Morganella morganii*) showed that, in general, the ligands were either inactive or have low activity, while some of the complexes were of medium activity (more active than free ligands) with respect to the antibiotic Ceftriaxone.