



كلية التربية للعلوم الصرفة
كيمياء



تحضير وتشخيص طيفي ودراسة الصفات الحرارية والفعالية البايولوجية لبعض المعقدات المشتقة من قاعدة شف والبنزاميدazol المشتقة من ٤- مثيل اورثو فنلين ثنائي أمين

مجلس كلية التربية

الكيمياء

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير

زهير علي عبد النبي

بكالوريوس كيمياء 2000

أ.م.د. جبار صالح هادي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالَ يَا سُبْحَانَ رَبِّيَ الْعَظِيمِ

عَلَّمَنَا الْقُرْآنَ بِالْحَمْدِ

صَبْرًا وَاللَّيْلُ الْعَالِي

- الآية ()

قرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة نؤيد بأننا قرأنا الرسالة الموسومة " تحضير وتشخيص طيفي ودراسة الصفات الحرارية والفعالية البايولوجية لبعض المعقدات المشتقة من قاعدة شف والبنزاميدازول المشتقة من ٤- مثيل فنلين ثنائي أمين" المقدمة من قبل الطالب (زهير علي عبد النبي) استكمالاً لمتطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء. وبعد إجراء المناقشة وجدت اللجنة الممتحنة أن الرسالة مستوفية لمتطلبات الدرجة وعليه توصي اللجنة بقبول الرسالة وبتقدير (امتياز) .

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د.فارس جاسم محمد

الدرجة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة البصرة – مركز علوم البحار

التاريخ : / / 2013

عضو اللجنة

التوقيع

الاسم : د. علي كريم عبد الحسن

الدرجة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ميسان – كلية العلوم

التاريخ : / / 2013

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم : د.عهد جبار عبيد

الدرجة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان: جامعة البصرة – كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2013

عضو اللجنة (مشرف)

التوقيع:

الاسم : د. جبار صالح هادي

الدرجة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة البصرة – كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2013

مصادقة عمادة الكلية

بناءً على الصلاحية المخولة لنا نصادق على ما جاء في قرار اللجنة أعلاه

التوقيع :

الاسم : د. أمين عبد الجبار السلمي

الدرجة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة البصرة - كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : / / 2013

توصية الأستاذ المشرف

أقر بأن إعداد هذه الرسالة قد تم تحت إشرافي في قسم الكيمياء / كلية التربية للعلوم الصرفة / جامعة البصرة وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع :

: جبار صالح هادي

: العلمية

: كلية التربية /

: التاريخ : / / 2013

توصية رئيس القسم

استنادا إلى التوصية أعلاه أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع :

:

: العلمية

: كلية التربية /

: التاريخ : / / 2013

الأهداء

الى خاتمة المرسلين واهل بيته الطيبين الطاهرين

.... النبي الاكرم محمد (صلى الله عليه واله وسلم)

.... أبي وأمي

الى القلوب التي غمرتني بالعطف والمحبة والحنان

.... اخوتي واخواتي

الى سندي وعزتي

.... زوجتي

الى من منحني المحبة والدعم والوفاء

.... أحبتي غدير وياسين

الى ثمرة فؤادي

الى ... كل من يشاركني فرحتي

.... اهدي جهدي المنواضع

زهير

سائرا وبقدره
ما سر ما شرا

أما أفراد عائلتي فتقف كلمات الشكر عاجزه امام صبرهم وتحملهم طيلة فترة بحثي .

زهير

قائمة المحتويات

I	
	-
1	1.1
2	2.1.1 العوامل المؤثرة على تخليق قواعد شف
3	3.1.1 أستقرارية قواعد شف
4	4.1.1 معقدات العناصر الأنتقالية مع قواعد شف
7	5.1.1 قواعد شف المشتقة من أورثوفالين ثنائي أمين
10	6.1.1 قواعد شف المشتقة من أورثوفالين
16	2.1 البنزاميدازول
18	1.2.1 تفاعلات التكتيف ألديهيد - أمين
21	2.2.1 أهمية مركبات البنزاميدازول
22	3.2.1 معقدات العناصر الأنتقالية المشتقة من البنزاميدازول
	-
26	1.2 المواد الكيماوية المستخدمة
27	2.2 الأجهزة والتقنيات المستخدمة
27	1.2.2 قياس درجات الأنصهار
27	2.2.2 كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة
27	3.2.2 أطياف
27	4.2.2 أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{HNMR}$ و $^{13}\text{CNMR}$
27	5.2.2 أطياف الكتلة
28	6.2.2 التوصيلية المولارية
28	7.2.2 جهاز الأمتصاص الذري اللهب

28	8.2.2 التحليل الحراري الوزني (TG/DTG)
28	3.2 طرق التحضير
28	1.3.2 تحضير الليكاندات
28	1.1.3.2 تحضير الليكاند Z_1
29	2.1.3.2 تحضير الليكاند Z_2
29	2.3.2 تحضير المعقدات
29	1.2.3.2 تحضير معقد Z_1Zn
29	2.2.3.2 تحضير معقد Z_1Co
30	3.2.3.2 تحضير معقد Z_1Cu
30	4.2.3.2 تحضير معقد Z_1Ni
30	5.2.3.2 تحضير معقد Z_1Pb
31	6.2.3.2 تحضير معقد Z_1Cd
31	7.2.3.2 تحضير معقد Z_2Cu
31	8.2.3.2 تحضير معقد Z_2Zn
32	9.2.3.2 تحضير معقد Z_2Cd
32	4.2 تقدير الفلزات
32	5.2 قياس الفعالية البيولوجية
-	
34	1.3 الليكاند Z_1 ومعقداته
35	1.1.3 مطيافية تحت الحمراء للمركب Z_1
37	2.1.3 مطيافية الكتلة للمركب Z_1
38	3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي (1H NMR) لليكاند Z_1
39	4.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون (^{13}C NMR) لليكاند Z_1

-	
43	5.1.3 تشخيص معقدات الليكاند Z_1
43	1.5.1.3 مطيافية تحت الحمراء
51	2.5.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات
56	3.5.1.3 التوصيلية المولارية للمعقدات
57	4.5.1.3 التحليل الحرارية الوزنية للمعقدات
66	6.1.3 حساب الدوال الترموديناميكية
72	2.3 الليكاند Z_2 ومعقداته
73	1.2.3 مطيافية تحت الحمراء للمركب Z_2
75	2.2.3 مطيافية الكتلة للمركب Z_2
76	3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{HNMR}$) للليكاند Z_2
76	4.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون ($^{13}\text{CNMR}$) للليكاند Z_2
79	5.2.3 تشخيص معقدات الليكاند Z_2
79	1.5.2.3 مطيافية تحت الحمراء
83	2.5.2.3 مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{HNMR}$) $Z_2\text{Zn}$
83	3.5.2.3 التوصيلية المولارية للمعقدات
83	4.5.2.3 تقدير نسبة الفلزات في المعقدات
85	5.5.2.3 التحليل الحرارية الوزنية للمعقدات
90	6.2.3 حساب الدوال الترموديناميكية للمعقدات
93	3.3 الفعالية البيولوجية
93	1.3.3 الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة
99	

قائمة الأشكال

36	Z ₁ طيف تحت الحمراء للمركب
38	Z ₁ طيف الكتلة لليكاند
40	Z ₁ طيف ¹ HNMR (200 MHz) لليكاند
41	DMSO-d ₆ Z ₁ طيف ¹ HNMR (500 MHz) لليكاند
42	Z ₁ طيف ¹³ CNMR (50 MHz) لليكاند
45	Z ₁ Zn طيف تحت الحمراء لمعدد الخارصين
46	Z ₁ Ni طيف تحت الحمراء لمعدد النيكل
47	Z ₁ Cu طيف تحت الحمراء لمعدد النحاس
48	Z ₁ Co طيف تحت الحمراء لمعدد الكوبلت
49	Z ₁ Pb طيف تحت الحمراء لمعدد الرصاص
50	Z ₁ Cd طيف تحت الحمراء لمعدد الكاديوم
52	Z ₁ Zn الخارصين طيف ¹ HNMR (500 MHz)
53	Z ₁ Ni لمعدد النيكل طيف ¹ HNMR (300 MHz)
54	Z ₁ Cd لمعدد الكاديوم طيف ¹ HNMR (500 MHz)
55	Z ₁ Zn الخارصين طيف ¹³ CNMR (75 MHz)
63	Z ₁ Co TG/DTG يمثل منحنى التحليل الحراري
63	Z ₁ Ni TG/DTG يمثل منحنى التحليل الحراري
64	Z ₁ Cu TG/DTG يمثل منحنى التحليل الحراري
64	Z ₁ Zn TG/DTG يمثل منحنى التحليل الحراري
65	Z ₁ Pb TG/DTG يمثل منحنى التحليل الحراري
65	Z ₁ Cd TG/DTG يمثل منحنى التحليل الحراري
68	Z ₁ Co Z ₁ Ni Coats-Redfern للمعددين (22-3)

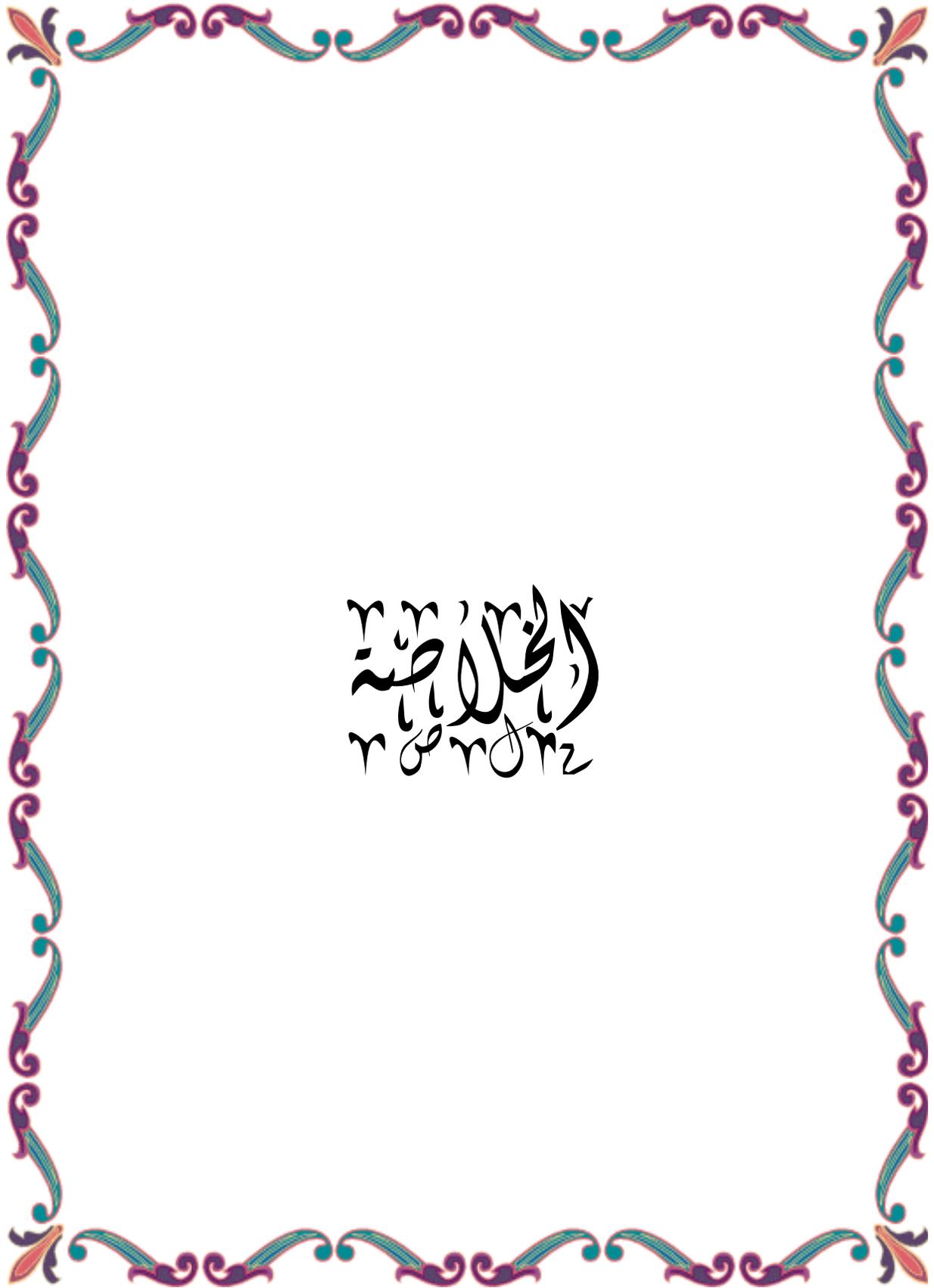
69	Z ₁ Ni Z ₁ Zn	Coats-Redfern للمعقدين	(23-3)
70	Z ₁ Cu Z ₁ Cd	Coats-Redfern للمعقدين	(24-3)
71	Z ₁ Pb	Coats-Redfern	(25-3)
74		طيف تحت الحمراء للمركب Z ₂	(26-3)
75		طيف الكتلة للليكاند Z ₂	(27-3)
77	DMSO-d ₆ Z ₂	طيف ¹ H NMR (500 MHz) للليكاند	(28-3)
78	DMSO-d ₆ Z ₂	طيف ¹³ C NMR (75 MHz) للليكاند	(29-3)
80		طيف تحت الحمراء لمعقد الخارصين Z ₂ Zn	(30-3)
81		طيف تحت الحمراء لمعقد النحاس Z ₂ Cu	(31-3)
82		طيف تحت الحمراء لمعقد الكاديوم Z ₂ Cd	(32-3)
84	Z ₂ Zn	طيف ¹ H NMR (500 MHz) الخارصين	(33-3)
88	Z ₂ Cu	يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG	(34-3)
89	Z ₂ Zn	يمثل منحنى التحليل الحراري TG	(35-3)
89	Z ₂ Cd	يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG	(36-3)
91	Z ₂ Cd Z ₂ Cu	Coats-Redfern للمعقدين	(37-3)
92	Z ₂ Zn Z ₂ Cd	Coats-Redfern للمعقدين	(38-3)
95	Z ₁	يوضح منطقة التثبيط لنمو بكتريا S.aureus	(39-3)
96	Z ₂	يوضح منطقة التثبيط لنمو بكتريا S.aureus	(40-3)
97	Z ₁	يوضح منطقة التثبيط لنمو بكتريا E.Coli	(41-3)
98	Z ₂ Z ₁ Ni	يوضح منطقة التثبيط لنمو بكتريا E.Coli	(42-3)

قائمة الجداول

26	(1-2) المواد الكيماوية المستخدمة والصيغة العامة والشركات المجهزة لها
33	(2-2) الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة
34	(1-3) الصيغة التركيبية والتسمية للليكاند المحضر Z_1
35	(2-3) يوضح أهم الحزم لأطياف الأشعة تحت الحمراء للليكاند Z_1 ومعقداته
42	(3-3) يبين الأزاحة الكيماوية لكل ذرة كربون للمركبين Z_1 Z_1Zn
44	(4-3) يوضح النسبة المئوية للفلزات في المعقدات المحضرة
62	(5-3) قيم التحاليل الحرارية الوزنية لمراحل التفكك لمعقدات الليكاند Z_1
67	(6-3) قيم الدوال الترموديناميكية لمراحل التفكك الحراري لمعقدات الليكاند Z_1
72	(7-3) الصيغة التركيبية والتسمية للليكاند المحضر Z_2
73	(8-3) يوضح أهم الحزم لأطياف الأشعة تحت الحمراء للليكاند Z_2 ومعقداته
78	(9-3) يبين الأزاحة الكيماوية لكل ذرة كربون للليكاند Z_2
88	(10-3) قيم التحاليل الحرارية الوزنية لمراحل التفكك لمعقدات الليكاند Z_2
90	(11-3) قيم الدوال الترموديناميكية لمراحل التفكك الحراري لمعقدات الليكاند Z_2
94	(12-3) يبين منطقة التثبيط (mm)

قائمة المختصرات

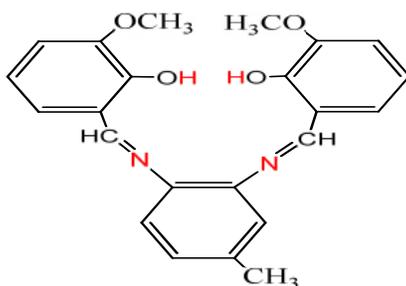
G.C.C	Gawlamd Chemical Company
B.D.H	British Drug House
R.D.H	Riedel – De Haen AG Seelze – Hannover
M.P.	Melting Point
TLC	Thin Layer Chromatography
FT-IR	Infrared Spectra
¹ H NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
¹³ C NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance
MS	Mass Spectra
EI	Electron Impact Ionization
A.A.S	Atomic Absorption Spectroscopy
eV	Electro Volte
Hz	Hertz
	Chemical Shift
ppm	Part Per Million
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulphoxide
TMS	Tetra methyl Silane
	Degree Celsius
	Molar Conductance
C	Molar Concentration
K	Specific Conductance
G	Conductance
A()	Cell Constant
TGA	Thermo gravimetric Analysis
DTG	Drevitives Thermo gravimetric
A(TGA)	Arrhenius factor
R	Gas constant
E	Activation energy
	Heating rate
Z ₁	6,6`-(4-methyl-1,2-phenylene) bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis (2-methoxyphenol)
Z ₂	2-(1H-indol-3-yl)-5-methyl-1H-benzo[d]imidazole



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي جَعَلَ مِنَ
النَّارِ سَمُوكًا
وَالَّذِي جَعَلَ
الْقَمَرَ نُجُومًا
وَالَّذِي جَعَلَ
النَّجْمَ وَالْقَمَرَ
نُجُومًا
وَالَّذِي جَعَلَ
النَّجْمَ وَالْقَمَرَ
نُجُومًا

الخلاصة

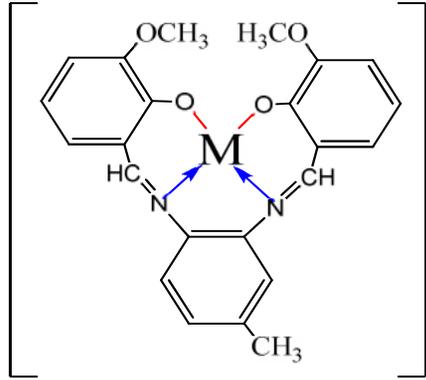
حضر الليكاند (Z_1) من نوع قاعدة شف من تفاعل التكتيف بين - مثيل أورثوفنلين ثنائي أمين و الأورثوفنلين بنسبة مولية 2:1 . شخص الليكاند المحضر باستخدام مطيافية تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي ($^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$) ومطيافية الكتلة . حضرت معقدات للخارصين II والنيكل II والكاديوم II . شخصت المعقدات المحضرة بواسطة تقدير نسبة الفلزات ومطيافية تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي ($^{13}\text{CNMR}$, $^1\text{HNMR}$) وقياس التوصيلية المولارية ودراسة التحاليل الحرارية الوزنية . تمت مقارنة بين أطياف تحت الحمراء لليكاند والمعدقات وطيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{HNMR}$) لليكاند مع معقدات Zn Ni Cd ما تؤكد النتائج أن الليكاند المحضر يسلك كليكاند رباعي السن من نوع ONNO عبر اشتراك ذرتي الأوكسجين في مجموعتي OH زالة البروتون في عملية تكوين المعقد .



ن قيمة التوصيلية المولارية المقاسة للمعدقات في محلول DMF بتركيز 10^{-3}M تتراوح بين 0.2 و 34.1 ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) ن هذه القيم الواطئة تشير إلى ن محاليل المعقدات ذات طبيعة غير الألكتروليئية .

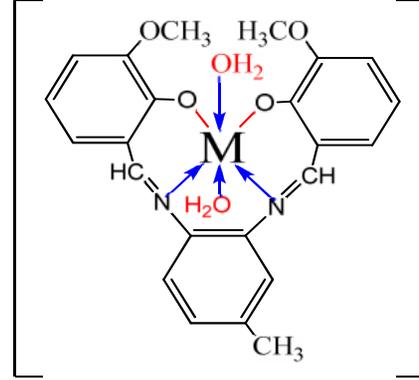
رارية للمعدقات المحضرة في جو من النتروجين بمدى حراري $20-800^\circ\text{C}$.

المحضرة مستقرة إلى حد ما وتبدأ بالتفكك الحراري عبر فقدان جزيئات ماء التبلور في المرحلة الأولى ويعقبها في المرحلة الثانية فقدان جزيئات ماء المتناسقة مع أيون الفلز أما المتبقي من عملية التفكك الحراري كنتاج نهائي عبارة عن أوكسيد الفلز.



M=Cu, X=1

.XH₂O



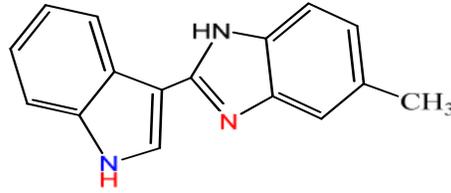
.XH₂O

M= Co, X=2
M= Ni, X=1
M= Pb, Zn, Cd, X= Zero

2-Substituted benzimidazole

وحضر أيضاً في هذه الدراسة الليكاند (Z₂)

- مثيل اورثوفنلين ثنائي أمين مع الأندول - -كاربوكسليدهايد .



شخص الليكاند المحضر باستخدام مطيافية تحت الحمراء ومطيافية الكتلة والرنين النووي المغناطيسي

(¹³CNMR, ¹HNMR) كذلك حضرت معقدات فلزية للخارصين II والكادميوم II

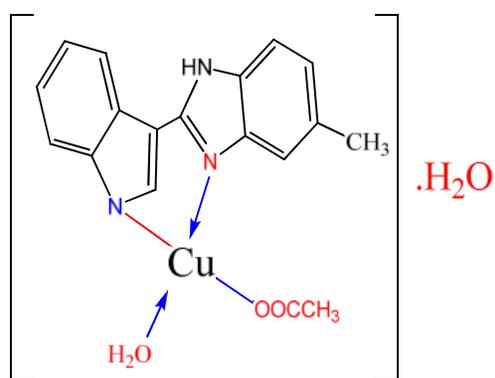
المعقدات المحضرة بواسطة تقدير نسبة الفلزات ومطيافية تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي (¹HNMR)

لمعقد الخارصين وقياس التوصيلية المولارية ودراسة التحاليل الحرارية الوزنية . ذ تظهر النتائج المسجلة من

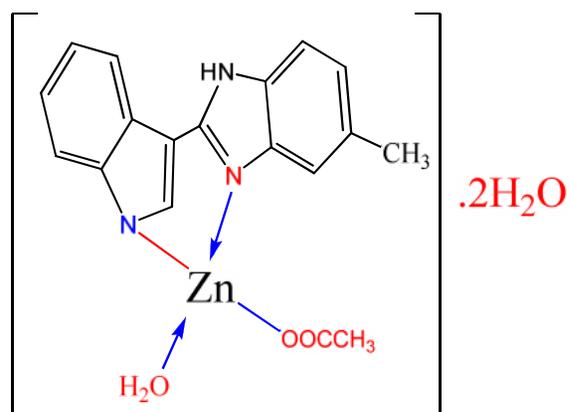
مطيافية تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي تناسق الليكاند المحضر مع أيونات الفلزات ويسلك سلوك ليكاند

سن من خلال ذرة النتروجين في حلقة أميدازول لمجموعة C=N NH الأندولية بعد

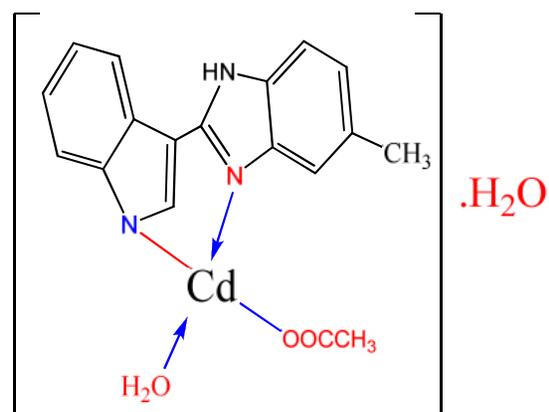
وأيضاً تشير نتائج التوصيلية المولارية المقاسة على الطبيعة غير الألكتروليتية لمحاليل المعقدات



Z_2Cu



Z_2Zn



Z_2Cd

ودرسـت الفعالية البايولوجية للمركبات المحضرة ضد جنسي البكتريا *S.aureus* *E.coli* باستخدام طريقة agar well diffusion . ظهرت معقدات Z_2Cd Z_2Cu Z_2Zn فعالية بايولوجية أعلى مقارنة مع الليكاند Z_2 .

حسبت طاقة التنشيط (E) ومعامل أرينوس (S^{-1}) لكافة مراحل التفكك لجميع المعقدات المحضرة بأستخدام طريقة Coats – Redfern كما حسبت الدوال الترموديناميكية (H S G) باستخدام العلاقات الرياضية

الفصل الأول
حان ما حان حان ما حان

المقدمة
حان ما حان

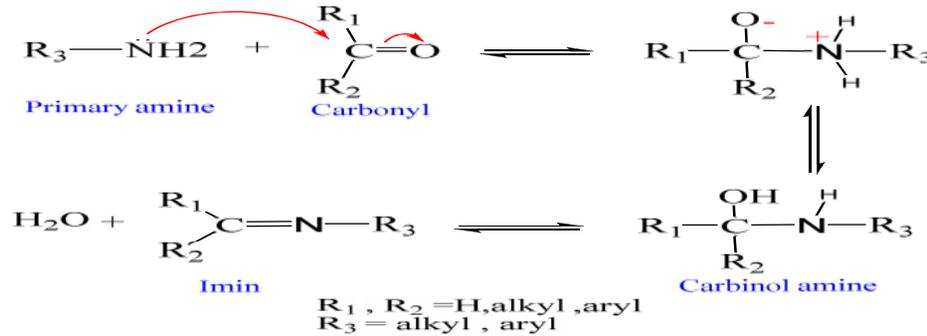
المقدمة

1.1 قواعد شف

1864 (1)HugoSchiff التكتيف المباشر بين الأمينات الأولية مع مركبات الكربونيل (ألدهايد أو كيتون). ق هذه التسمية على المركبات العضوية التي تحتوي في تركيبها على والنتروجين بأصرة مزدوجة(2).

تسمى هذه نسبة الى المركبات المشتقة منها مثل الأنيلات المشتقة من الأنيلين والبنزيلات المشتقة من البنزألدهايد. بالأيزوميثينات نسبة الى مجموعة الأيزوميثين (-CH=N-) وأيضاً يطلق عليها أينايمينونات وأيمينات. شف المشتقة من الألداهيدات ينات ومن الكيتونات بالكت أيمين(3).

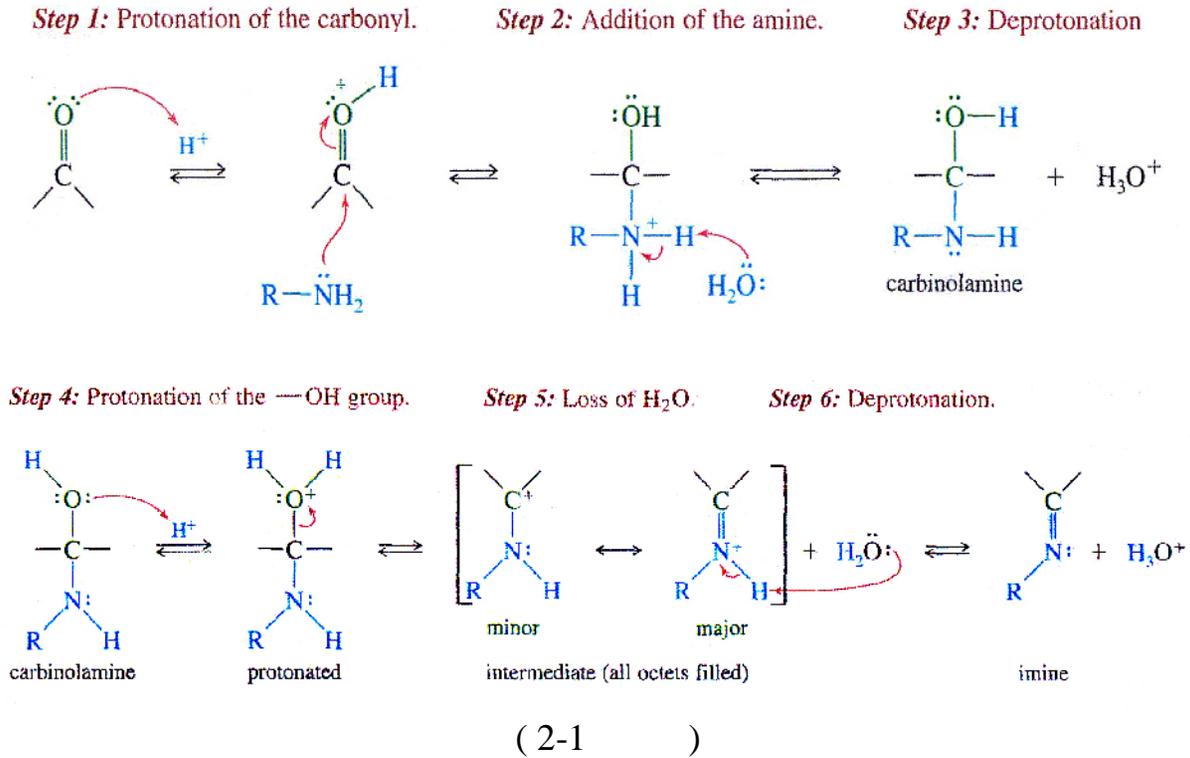
تتميز هذه المركبات بسهولة التحضير المركبات الكربونيلية (ألدهايد أو كيتون) مع الأمينات الأولية بـ ق أكثرها شيوعاً " هي طريقة التكتيف المباشر بين حامضية) ومذيبات مختلفة وتنتج هذه المركبات من خلال حذف جزيئة الماء وتكوين مجموعة الأيمين (-C=N-) ويحدث التفاعل بوجود عامل مساعد أو بدونه في بعض الأحيان. ويسلك التفاعل غير الميكانيكية(2) الأتية (1-1).



(1-1)

" ما يحفز التفاعل بأضافة قطرات من حامض معدني كحامض الهيدروكلوريك(4) الكبريتيك(5) حامض الخليك الثلجي(6). ودرست الميكانيكية المحفزة بالحامض من قبل العديد من الباحثين وفسرت على أن الحامض يهب بروتون لمجموعة الكربونيل لتكوين أيون الكربونيم الذي تكون فيه ذرة الكربون كربونيل أكثر الكتروليفية) للمهاجمة النيوكليوفيلية (الأمين) هذه السريعة.

هي خطوة إزالة البروتون من المركب الوسيطى كاربينول أمين الذى يكون غير مستقر عادة سرعان ما يفقد جزيئة ماء وتكوين الأيمين⁽²⁾. يسلك التفاعل المحفز بالحامض الميكانيكية⁽⁷⁾ التالية (2-1) .



2.1.1 العوامل المؤثرة على تخليق قواعد شف

هناك على تحضير قواعد شف منها :-

• الدالة الحامضية (pH)

النتروجين في المركبات الأمينية على غرار الأمونيا ذات صفات قاعدية نيوكليوفيلياً بسبب وجود مزدوج الألكتروني غير متأصر على ذرة النتروجين. تخضع المركبات الأمينية لعملية البرتنة وتكوين الأيون $R-\overset{\ominus}{N}H_3$ الذى يفتقر بدوره مزدوج الألكتروني غير هذه النيوكليوفيلي يؤثر سير يكون بطيئاً يحدث

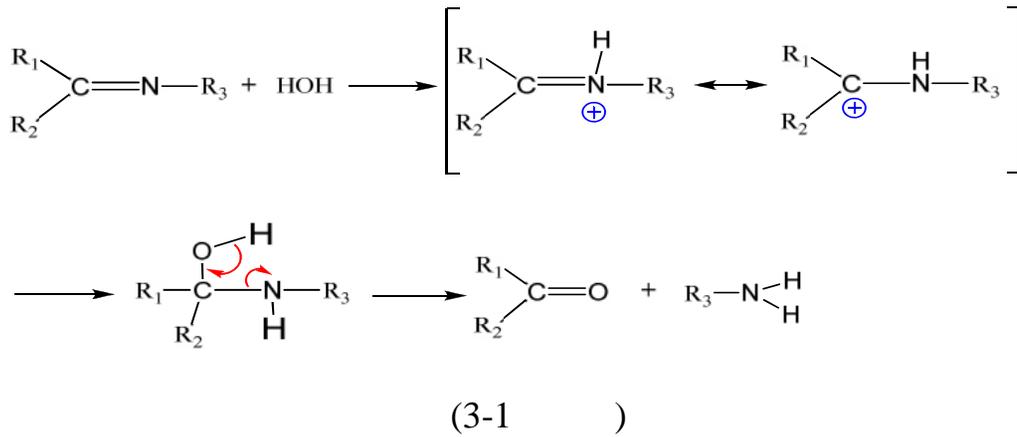
الوسط شديد القاعدية فن التفاعل يمكن أن يعاق وذلك لعدم وفرة البروتونات التي تعمل على تحفيز مجموعة الهيدروكسيل من المركب الوسطي كاربينول أمين وهذا يؤدي الى عدم تكوين الأيمين لذلك يفضل جراء التفاعل عند دالة حامضية تتراوح بين 4 6 (8).

• التأثيرات الألكترونية والفراغية

عند مقارنة سرعة التفاعل الألديهيد والكيتون يلاحظ أن الألديهيدات تتفاعل بمعدل اسرع من الكيتونات (2) وذلك بسبب كون مركز التفاعل في الألديهيد أقل أعاقه فراغية مقارنة بالكيتون زيادة على الألكيل أو الأريل المجاورة لذرة الكربون كاربونيل كيتون تهب كثافتها الألكترونية ليها ما يجعل ذرة كاربون كاربونيل كيتون أقل ألكتروفيلية أقل عرضة للمهاجمة النيوكليوفيلية مقارنة مع الألديهيدات (8,9).

3.1.1 أستقرارية قواعد شف

ستقرارية هذه المركبات على نوع الأمين والكاربونيل المستخدم. تتميز قواعد شف المشتقة من المركبات الأروماتية بكونها مركبات صلبة وذات ستقرارية عالية بسبب امتلاكها نظام التعاقب أو الرنين. قواعد شف المشتقة من المركبات الألفاتية تتميز بكونها الأروماتية فأن قواعد شف الألفاتية غير مستقرة في المحاليل المائية الوسطي غير مستقر كاربينول أمين الذي يتجزء بدوره الى الكاربونيل (ألديهيد كيتون) والأمين كما موضح في الميكانيكية (10) الأتية (3-1).



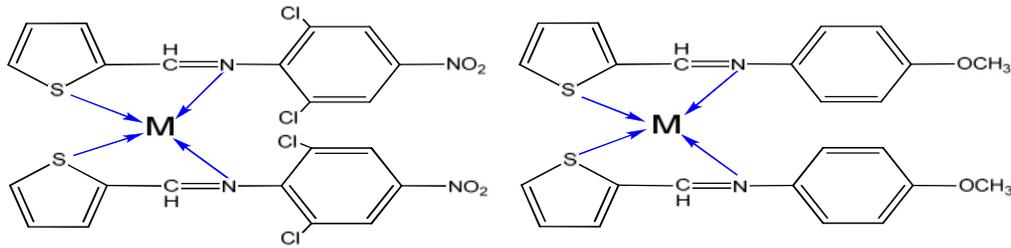
4.1.1 معقدات العناصر الانتقالية مع قواعد شف

أسهمت قواعد شف في التطور الكبير في مجال الكيمياء التناسقية^(11,12) وحظيت بهتمام كبير من قبل الباحثين لاسيما استخدامها كمركبات كيليتية. تعد قواعد شف من الليكاندات المهمة التي تمتاز بقدرتها على منح الألكترونات ودخولها في التناسق مع عدد كبير من الفلزات وذلك من خلال منحها المزدوج الألكتروني غير مشارك على ذرة نتروجين في مجموعة الأزوميثين. أن هذه المركبات بإمكانها زيادة عدد تناسقها مع حتوائها على ذرات مانحة أخرى مثل الكبريت والأوكسجين والنتروجين وذلك يعتمد على طبيعة الليكاند والأيون الفلزي. أكتسبت هذه المركبات أهمية كبيرة من خلال تطبيقاتها في مجالات مختلفة حيث أستخدمت في المجال الطبي والصناعي وفي مجال الكيمياء التحليلية^(9,13).

بكتريا⁽¹⁴⁾ والفطريات⁽¹⁵⁾ والفايروسات⁽¹³⁾ والأورام السرطانية⁽¹⁷⁾.

ففي الدراسة التي أجراها الباحثان Gupta Mishra⁽¹⁸⁾ بتحضير معقدات فلزية Co(II) VO (II)

Zn(II) Cu(II) Fe(II) قواعد شف ثنائية السن المشتقة من Thiophenecarboxaldehyde من 4-anisidine 2,6-dichloro-4-nitroaniline بنسبة مولية 2:1 (ليكاند) وبأستخدام الميثانول كمذيب (1-1) . الفعالية البيولوجية حيث هرت المركبات فعالية ضد البكتريا والفطريات وكذلك كمبيدات



(1-1)

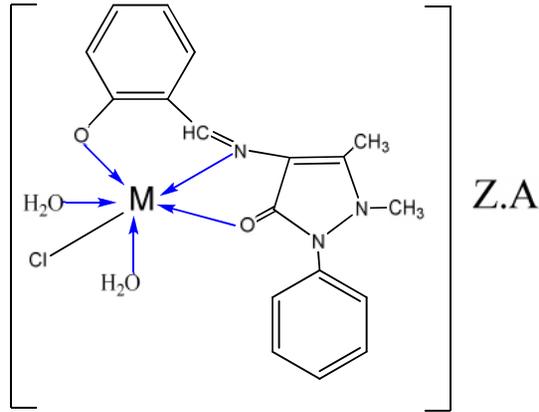
Mashaly وجماعته⁽¹⁹⁾ بتحضير قواعد شف ثلاثية السن المشتقة من تفاعل Salicylaldehyde

Fe(II) Zn(II) Ni(II) Cu(II) وبنسبة مولية

4-amino antipyrine

الفينولي

(2-1) وبوجود هيدروكسيدالايثيوم الذي يعمل الفعالية البيولوجية كمضاد للبكتريا والفطريات. (deprotenation) (: ليكاند) 1:1



:

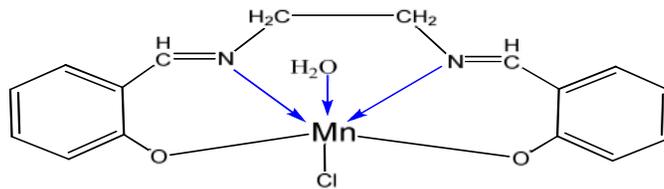
M=Fe,Z=Cl,A=1/2H₂O
M=Zn,Z=zero,A=1/2H₂O

M= Ni,Z=zero,A=H₂O
M =Cu,Z=A=zero

(2-1)

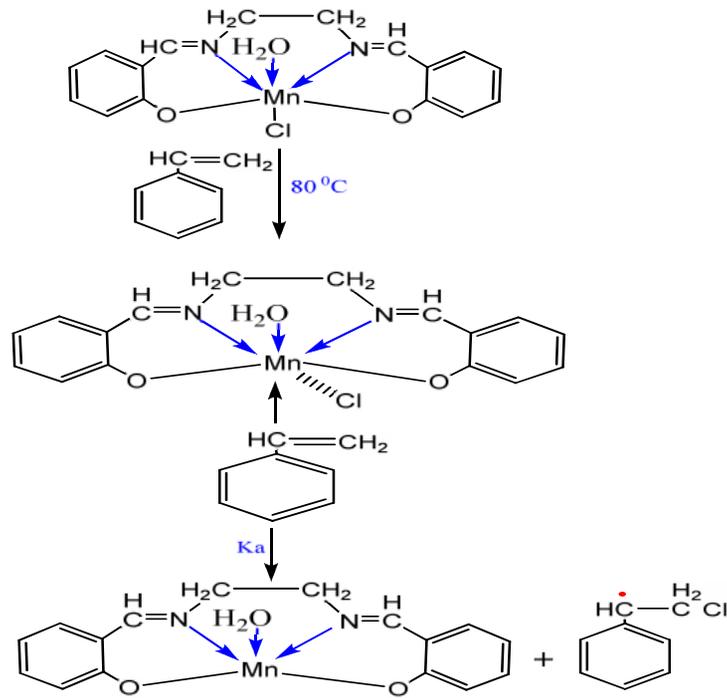
Maroof⁽²⁰⁾ معقد المنغنيز لقاعدة شف رباعية السن المشتقة من تكاثف Salicylaldehyde

(3-1) Ethylenediamine .



(3-1)

استخدم المعقد كبادئ حراري لبلورة البولي ستايرين (4-1) .



(4-1)

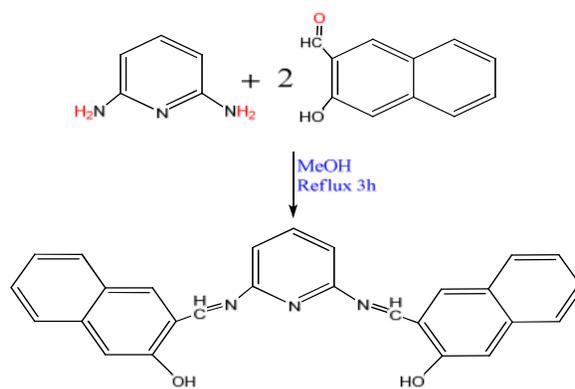
قاعدة شف خماسية السن المشتقة من تفاعل

Gupta وجماعته⁽²¹⁾

استخدام الميثانول كمذيب وصعد المزيج 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde 2,6-diaminoPyridine

. درست الخاصية الانتقائية لقاعدة شف المحضرة ووجدوا أنها تمتلك انتقائية عالية رجاعي"

لأيون الرصاص الثنائي (5-1) .

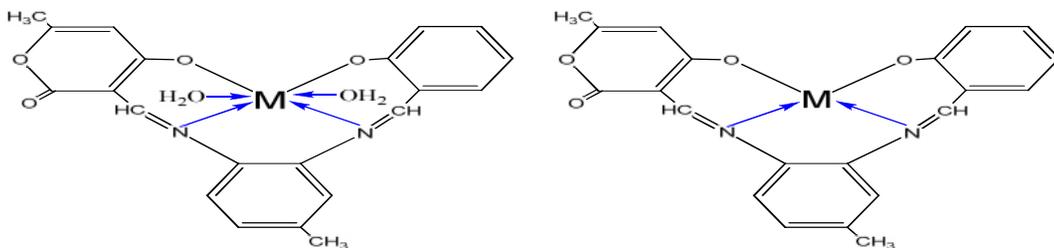


(5-1)

5.1.1 قواعد شف المشتقة من أورثوفلين ثنائي أمين

يعتبر أورثوفلين أمين (1,2-diamino benzene) من الأمينات الأروماتية المهمة المستخدمة بتخليق العديد من المركبات الحلقية غير . يمتلك أيزومران هما ميتافنلين أمين وبار فنلين أمين . لهذه الأيزومرات استخدامات متعددة البار والميتا فنلين ثنائي أمين مقاومة كيميائية واستقرار " حراري " عالي" . يستخدم البارافنلين ثنائي أمين الأنابيب المطاطية في محطات الوقود كمضاد للأكسدة يدخل في صناعة الدرع الواقي من الرصاص الذي يستخدمه الأورثوفلين ثنائي أمين يستخدم في الزراعة كمبيدات للفطريات و في عمليات التعدين زالة الكبريت من خاماته. تتميز قواعد شف المشتقة من الأمينات الأروماتية بسهولة التحضير والاستقرارية متلاكها تأثير التعاقب أو الرنين بين المزدوج الألكتروني غير مشارك على ذرة النتروجين جذبت هذه المركبات اهتمام العديد من الباحثين بسبب تطبيقاتها الواسعة في فروع الكيمياء المختلفة منها الكيمياء الحيوية والعضوية والتحليلية والصناعية^(3,22) .

Mundeï وجماعته⁽²³⁾ قاعدة شف رباعية السن المشتقة من 4-Methyl-o-Phenylene Dehydro acetic acide Salicylaldehyde -diamine وبنسبة مولية (1:1:1) فلزية لـ Cu(II) Ni(II) Co(II) Mn(II) Fe(II) لقاعدة شف وبنسبة مولية 1:1 (: ليكاند) 7.5 8.5 محلول كحولي للأمونيا (10%) وصعد المزيج أرجاعي . من خلال الدراسات الطيفية أقتراح الشكل الهندسي لمعقد النيكل والنحاس مربع مستوي. بينما (4-1) تمتلك المعقدات فعالية مضادة للبكتريا والفطريات.



M=Co,Mn,Fe

M=Cu ,Ni

:

(4-1)

Salicylaldehyde o-Phenylenediamine

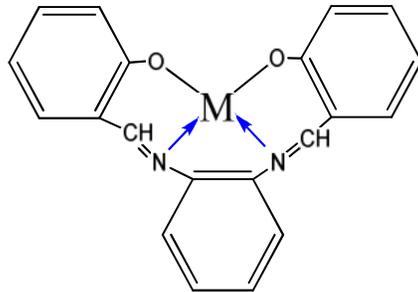
Liu وجماعته⁽²⁴⁾

بطريقة { Pb(II) ,Sn(II) ,Cd(II) Fe(II),Ti(II), }

مولية (2:1)

الأكسدة الكهروكيميائية في محلول أسيتونايتريل وبنسبة مولية 1:1 (ليكاند) وضعت الفلزات كأنود للخلية

الآتية : Pt(-) / CH3CN + Ligand/ M(+)



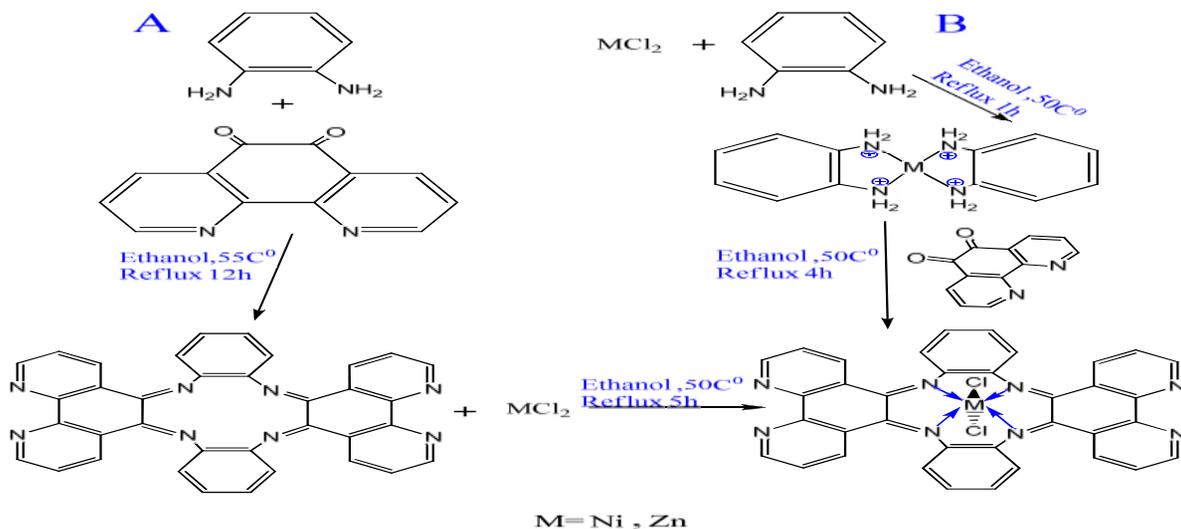
M=Ti,Fe,Cd,Sn,P

(5-1)

Woubie⁽²⁵⁾ بتحضير معقدات النيكل (II) والخرصين (II)

(Direct method)A بالطريقة المباشرة 1,10-Phenanthroline-5,6-dione o-Phenylenediamine

وبالطريقة القالبية (Alternative template)B وبنسبة مولية 1:1 (ليكاند) (6-1)



(6-1)

o-Phenylene- template من تكاثف المشتقة من معقدات فلزية لقاعدة شف المشتقة من تكاثف o-Phenylene- template (26) Kleij وجماعته

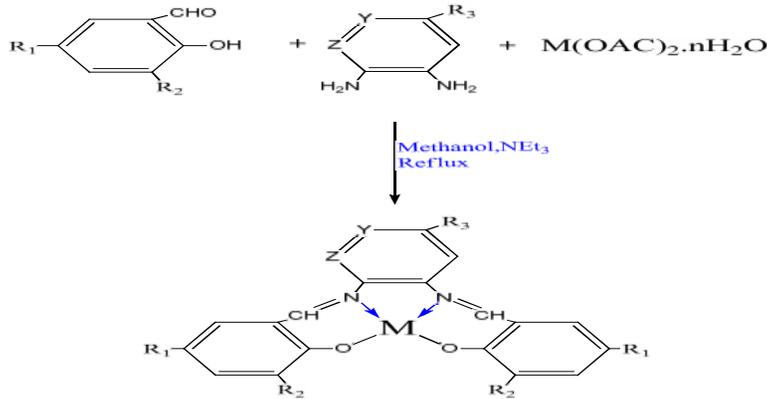
Charvin and Nickel template

Salicylaldehyd

-diamine

(7-1) . أيثايل أمين

الدالة الحامضية بـ



$R_1 = R_2 = t\text{-Bu}_4, R_3 = \text{Cl}, Y = Z = \text{C}, M = \text{Zn}$
 $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}_4, R_3 = \text{CF}_3, Y = Z = \text{C}, M = \text{Zn}$
 $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}_4, R_3 = \text{Ome}, Y = Z = \text{C}, M = \text{Zn}$
 $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{CF}_3, Y = Z = \text{C}, M = \text{Ni}$

(7-1)

Raman وجماعته (27) معقدات فلزية للنحاس النيكل المنغنيز الكاديوم

4-Amino antiPyrin o-Phenylenediamine من تفاعل المشتقة من أوكسيد الفناديوم لقاعدة شف المشتقة من تفاعل o-Phenylenediamine و4-Amino antiPyrin

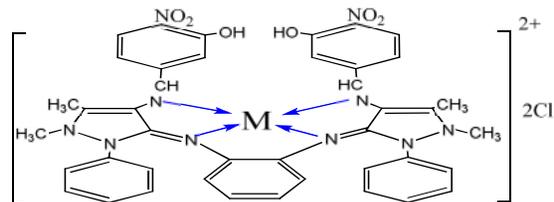
تمتلك الشكل الهندسي مستوي ماعدا معقد الفناديوم فله شكل مربع هرمي. درست الفعالية البيولوجية

المعقدات فعالية ضد البكتريا والفطريات أضافة

النيكل

المعقدات فعالية ضد البكتريا والفطريات أضافة

(6-1) أظهرت فعالية عالية بتحطيم جزيئة DNA .



(6-1)

6.1.1 قواعد شف المشتقة من أورثوفانلين

الفانلين (4-Hydroxy-3-Methoxy benzaldehyde) من المركبات الطبيعية واسعة الا
60% منها تستخدم كمضافات للمشروبات والمواد الغذائية وكذلك تدخل في صناعات مختلفة منها صناعة
العطور والمستحضرات الصيدلانية وايضاً كمثبطات للتآكل ومحفزات لبلمرة Methacrylate⁽²⁸⁾.

الأورثو فانلين (2-Hydroxy-3-Methoxy benzaldehyde) من المركبات العضوية الطبيعية المسد

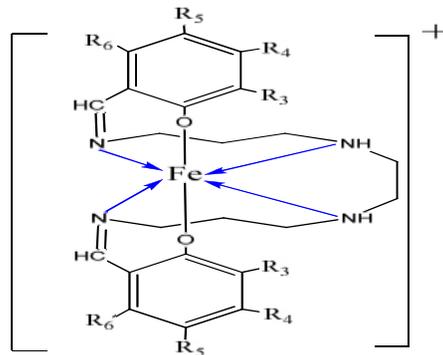
يعد Ferdinand Tiemann⁽²⁹⁾ 1876.

Francis Noelting " لتقنيته عام 1910⁽³⁰⁾. يمتلك المركب ثلاث مجاميع وظيفية

هي (ألدهايد فينول أيثر) يكسبه أهمية كبيرة في مجالات متعددة يدخل في صناعة الأصباغ⁽³¹⁾
المستحضرات الصيدلانية بسبب متلاكه فعالية ضد البكتريا والفطريات⁽³²⁾. كما أن ليكاندات قواعد شف الحاوية
على ذرات واهبة كالنتروجين والأكسجين والكبريت لعبت دوراً مهماً في تطور الكيمياء التناسقية^(33,34)
أكتسبت قواعد شف ومعقداتها المشتقة من الأورثو فانلين اهتمام كبير من قبل الباحثين.

ففي الدراسة التي أجراها الباحث Goldberg وجماعته⁽³⁵⁾ لمعقدات الحديد(III) الألمنيوم(III)

الأنديوم(III) الكاليوم(III) لقواعد شف سداسية السن المشتقة من تفاعل النترأمين مع مشتقات السلسلديهايد.
أظهرت أن الحديد و الكاليوم (7-1) يمتلك فعالية ضد طفيلي الملاريا .



(7-1)

(III)

(36) Boghaei Baniyaghoob

التداخل بين

Salicylaldehyde

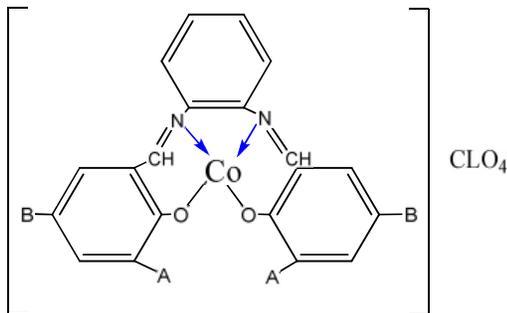
o-Phenylenediamine

4:1 (H₂O : Ethanol)

ثوابت التكوين الحركية بـ

Dopamine " طيفي "

. (8-1) 30°C



	A	B
1-	OCH ₃	H
2-	H	NO ₂
3-	H	Br

(8-1)

خارصين (II)

Canpolat وجماعته⁽³⁷⁾ بتحضير معقدات الكوبلت (II) النيكل (II)

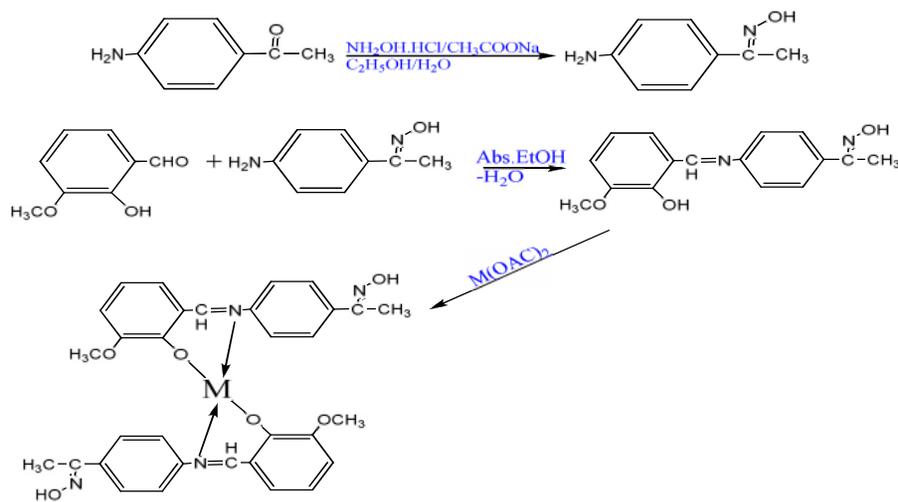
استخدام الأيثانول كمذيب

p-aminoacetophenoneoxime o-Vanillin

(II)

. (8-1)

P-Toluene Sulfonic acid

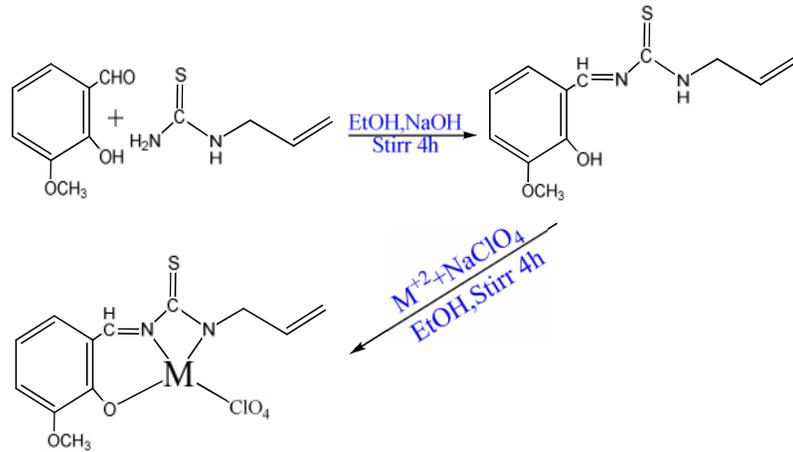


(8-1)

بين Santha Rizwana⁽³²⁾ ن الفعالية البيولوجية لـ خارصين (II) (II)

النیکل (II) o-Vanillin N-AllylThiourea بنسبة مولية 1:1

الأيثانول كمذيب وقطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم (9-1) هرت فعالية عالية ضد البكتريا والفطريات .

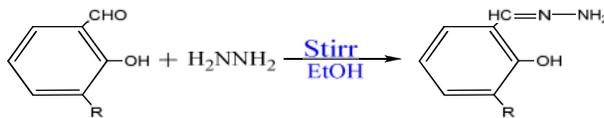


(9-1)

Sousa⁽³⁸⁾ بتحضير مشتقات جديدة للـ Benzo-15-crown-5ether

5 دقائق الى محلول أيثانولي (الهيدرازين (80%))

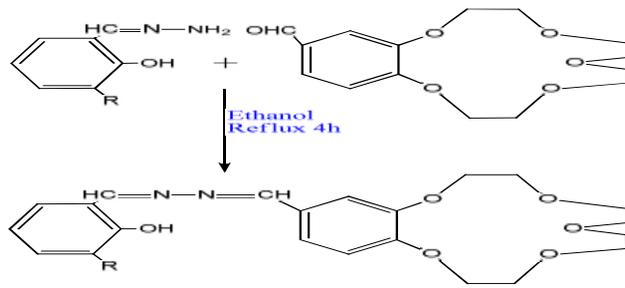
يحتوي على o-Vanillin مع التحريك المستمر (10-1) .



R= H , OCH₃

(10-1)

(11-1) 4'-formyl-benzo-15-crown-5 ether .



(11-1)

Unver وجماعته⁽³⁹⁾ الخاصة التوتيرية لقاعدة شف المشتقة من تكائف o-Vanillin

2-Fluoroaniline وها طيفيد " بأستخدام مذيبات قطبية وغيرقطبية مختلفة.

(-OH) الفينولية تكون متعادلة مع NaOH وهذا يؤكد ن قاعدة شف المحضرة تكون بهيئة الأينول ما يثبت ذلك

ظهور (-OH) الفينولية في طيف الرنين النووي المغناطيسي (12-1).

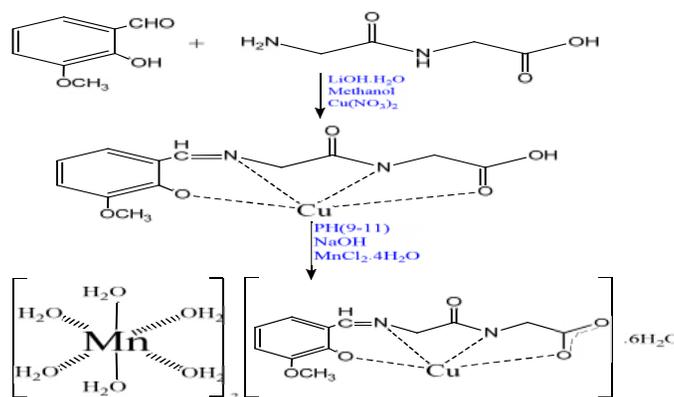


(12-1)

Lei وجماعته⁽⁴⁰⁾ معقدات تناسقية جديدة (عضوية- لعضوية) الجزء الموجب للمعقد هو

هو معقد النحاس لقاعدة شف المحضرة من تفاعل $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$

o-Vanillin Glycylglycine بوجود هيدروكسيد الليثيوم في محلول ميثانولي (13-1).



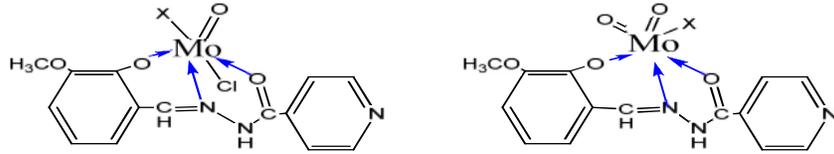
(13-1)

Thankamani Nair⁽⁴¹⁾ الصفات الحرارية والفعالية البيولوجية لمعقدات أوكسيد

o-Vanillin

المولبيديوم (V) وثنائي أوكسيد المولبيديوم (VI)

Isonicotinoyl hydrazide استخدام الميثانول كمذيب. ذ أظهرت المعقدات أستيقرارية عند درجة حرارة 240°C . ن معقد أوكسيد المولبيديوم أكثر فعالية بايولوجية كمضاد بكتيري من معقد ثنائي أوكسيد المولبيديوم. الدراسات الطيفية أن الشكل الهندسي للمعقدات ثنائي السطوح مشوه (9-1).



:



(9-1)

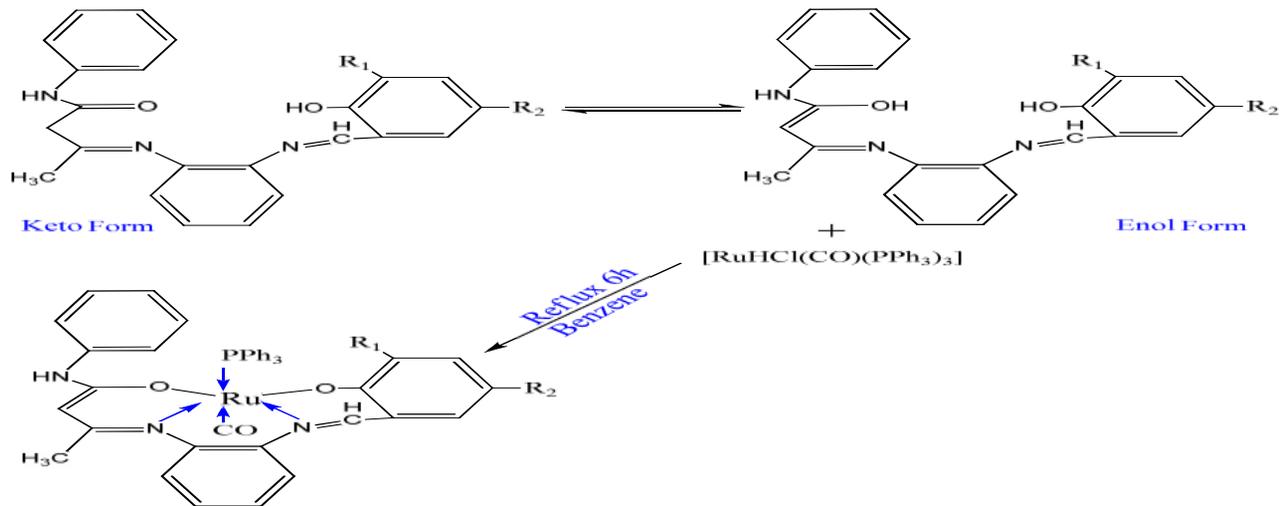
Priya⁽⁴²⁾ معقدات للروثينيوم (II) أحادية النواة مع قاعدة

o-Phenylenediamine ليكاندات أحدهما Acetoacetanilide (o-Vanillin)

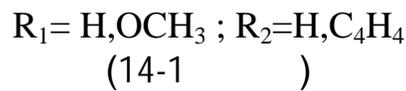
Salicylaldehyde (o-Hydroxyacetophenone) وبينت الدراسات الطيفية أن الشكل الهندسي

(14-1). كذلك أظهرت المعقدات فعالية بايولوجية أكبر من الليكاندات

المشتقة منها كمضادات للبكتريا والفطريات.



-:

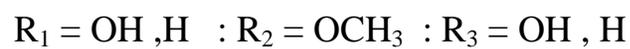
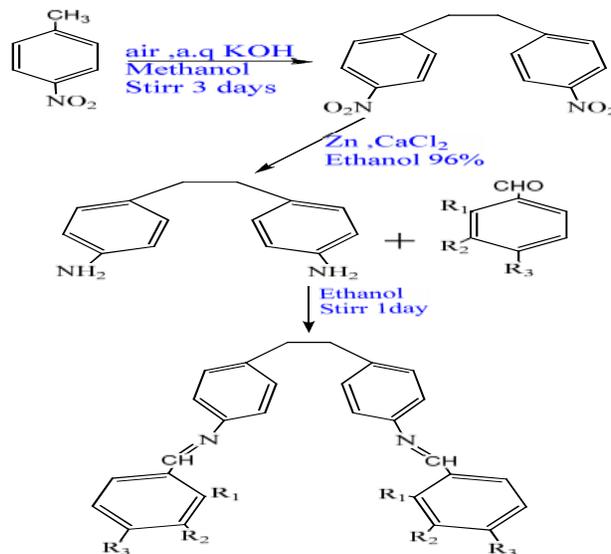


p-Vanillin o-Vanillin

Mahmoodi وجماعته⁽⁴³⁾

(15-1) 4,4'-Diaminobibenzene

بصرية (optical sensors).

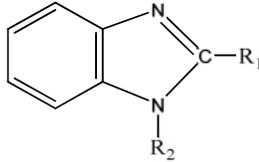


:

(15-1)

2.1 البنزاميدازول

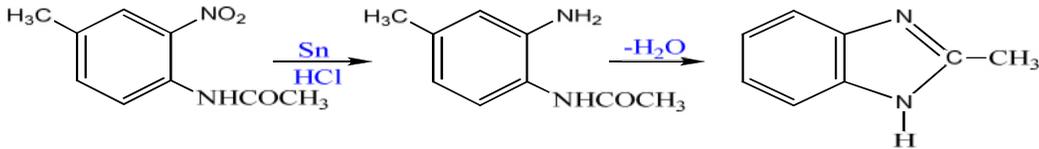
تطلق هذه التسمية على المركبات العضوية الأروماتية غير المتجانسة التي يحتوي تركيبها على حلقتي البنزين والأميدازول وتعرف بالصيغة العامة الآتية :



:

R₂, R₁ : هيدروجين أو مجموعة ألكيلية أو أريلية أو حلقات غير متجانسة .

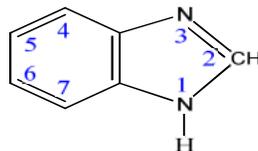
حضرت هذه المركبات لأول مرة عام 1872 Hoebercker⁽⁴⁴⁾ وذلك عن طريق اختزال المركب (2-Nitro-4-methylacetanilide) باستخدام فلز القصدير في الوسط الحامضي كما في المخطط (16-1) .



(16-1)

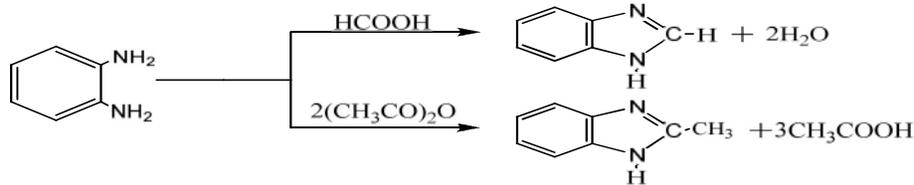
1877م استخدم لأول مرة الألدبيهايدات في تخليق هذا النوع من المركبات من خلال تفاعلات التكثيف مع أورثو فنلين ثنائي أمين وأجري التفاعل بدرجة 120-160 ° Ladenburg⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾ . خلقت العديد من مشتقات البنزاميدازول المعوضة⁽⁴⁸⁾ (10-1) أدناه يوضح نظام

الترقيم المتبع لمواقع التعويض على الذرات في جزيئة البنزاميدازول .



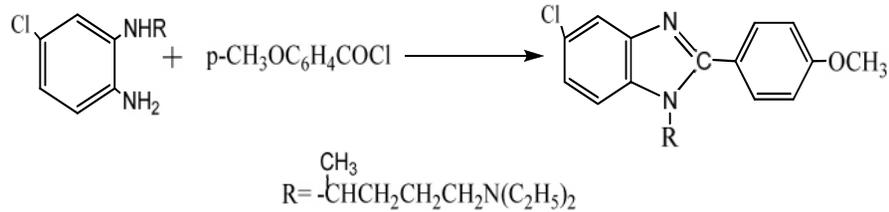
(10-1)

تتميز مركبات البنزاميدازول بتنوع طرائق تحضيرها أكثرها شيوعاً هي تفاعلات التكثيف الأورثوفنلين ثنائي أمين مع الحوامض الكربوكسيلية^(49,50) ذ تتفاعل أغلب الحوامض الكربوكسيلية بسرعة تحت التقطير رجاعي معطياً حصيلة عالية من البنزاميدازول وأيضاً حضرت مع الحوامض الكربوكسيلية اللامائية (17-1).



(17-1)

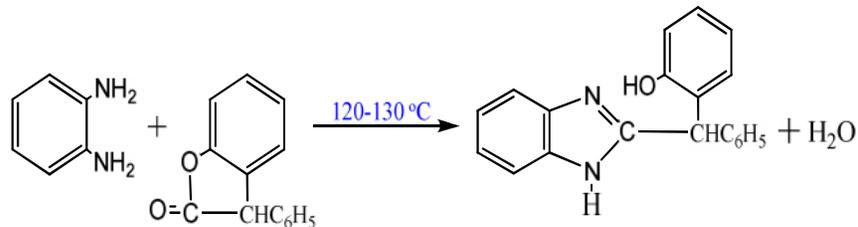
حضرت أيضاً مع الأسترات وأميدات والكيتونات وكلوريد الحامض العضوي⁽⁵¹⁾ (18-1).



(18-1)

درست لأول مرة تفاعلات التكثيف للأورثوفنلين ثنائي أمين مع لاكتونات مختلفة كحولية وفينولية من قبل

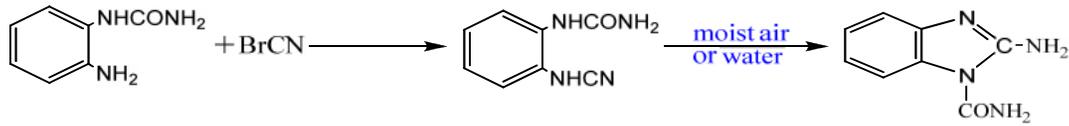
Schutz Bistrzycki⁽⁵²⁾ (19-1).



(19-1)

Pellizzari⁽⁵³⁾ على مشتقات البنزاميدازول من خلال معاملة أورثوأمينوفنيل يوريا مع برومو

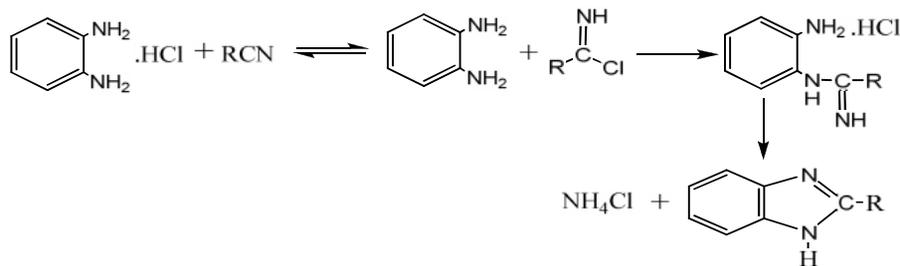
سيانيد بوجود الماء أو الهواء الرطب المركب الناتج غير مستقر يتحلل لتكوين 2-amino benzimidazole (20-1) .



(20-1)

Wanger Holljes⁽⁵⁴⁾ تفاعلات التكتيف مع المركبات الحاوية على مجموعة النتريل في الوسط

(21-1) .



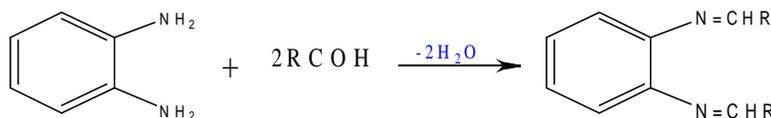
(21-1)

كذلك تحضر من تفاعلات التكتيف مع الألديهيدات (55-57) يمكن تفصيل هذا النوع من التفاعلات كما يأتي:-

1.2.1 تفاعلات التكتيف ألديهيد - أمين

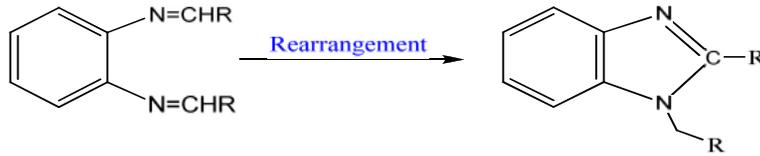
Amine-Aldehyde Condensation Reaction

تتكاثر الألديهيدات الأروماتية والألفاتية مع أورثوفلين ثنائي أمين من خلال حذف جزيئة ماء وتكوين مجموعة الأيمين ويطلق عليها بقاعدة شف أيضا" كما هو موضح بالمخطط^(58,59) (22-1) .



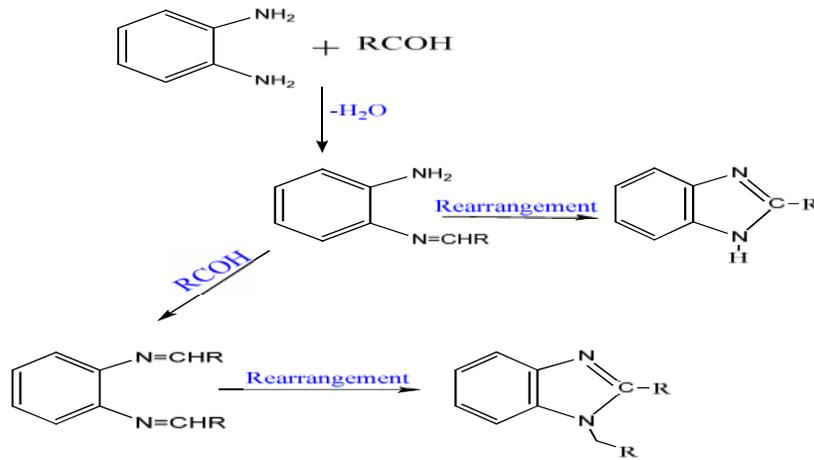
(22-1)

ن قاعدة شف المتكونة تكون غير مستقرة وتعاني من عملية عادة الترتيب وتكوين حلقة داخلية تعرف بالأميدازول⁽⁵⁹⁾ ويعزى ذلك الى الأكسدة الهوائية وخاصة عند ظروف التجربة (التسخين بوجود الهواء). نحصل على البنزاميدازول أيضاً بوجود عوامل مساعدة أخرى مثل أملاح الفلزات^(51,55) (23-1).



(23-1)

Ledenburg لأول مرة من تحضير هذا النوع من المركبات باستخدام تفاعل الألددهايد مع أورثوفنيلين ثنائي أمين وبنسبة مولية 1:2 و من مساوى هذه الطريقة في ذلك الوقت الحصول على مزيج من البنزاميدازول أحادي وثنائي التعويض وبحصيلة منخفضة⁽⁴⁵⁾ (24-1^(55,58)).



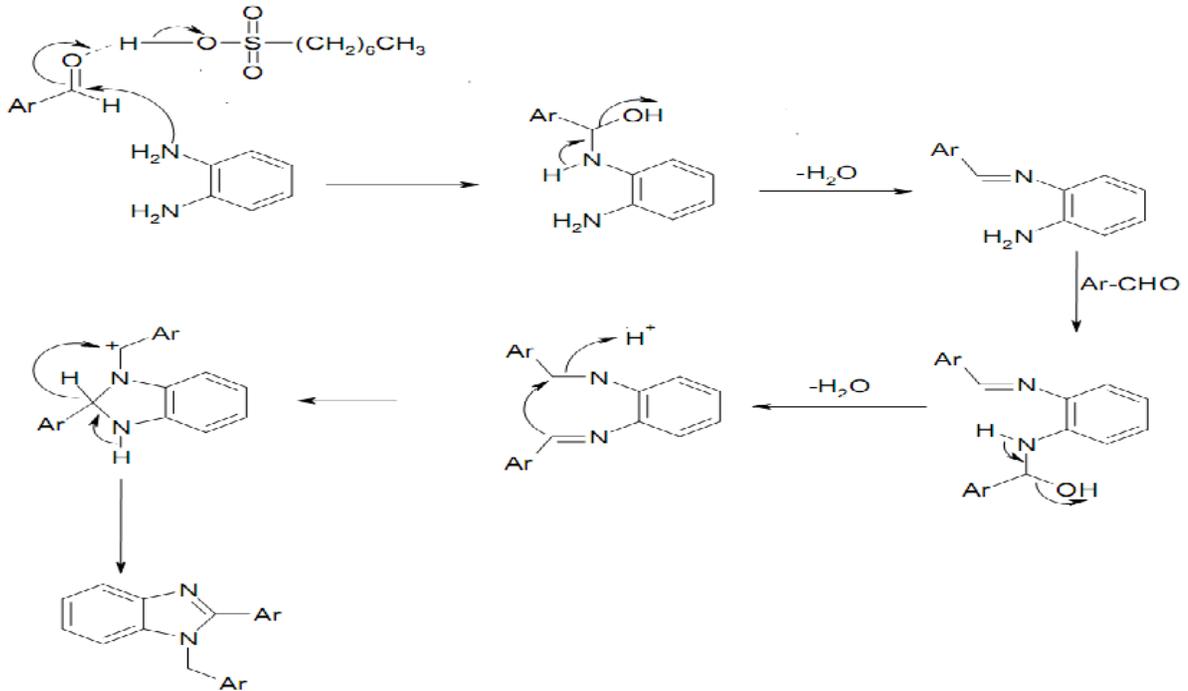
(24-1)

Hinsberg^(59,60) فحضر مركبات البنزاميدازول ثنائية التعويض كنتاج رئيسي من خلال تفاعلات التكتيف للألددهايدات الألفاتية مع الأورثوفنيلين ثنائي أمين. ن كلا مساري التفاعل ممكن أن يحدث في حالة تفاعل جزيئين من الألددهايد بنسبة مولية 1:2 وذلك يعتمد على نوع المذيب وزمن التفاعل ونوعية العوامل المساعدة ونوع الألددهايد المستخدم في التفاعل⁽⁵⁵⁾ أما عند تفاعل جزيئة واحدة من الألددهايد وبنسبة مولية 1:1 ن التفاعل يتجه باتجاه تكوين البنزاميدازول أحادي التعويض لذلك أهتم الباحثون بتطوير طرائق تخليق

البنزاميدازول للوصول الى تفاعل سريع وأكثر أنتقائية وحصيلة عالية من المادة الناتجة (45,55,57) مساعدة مختلفة منها :-

• التحفيز بالحامض Acid Catalysed

يحفز هذا النوع استخدام حوامض مختلفة منها الحامض الأميني L-Proline (55,61) تكون تأصر هيدروجيني بين بروتون الحامض مع ذرة الأوكسجين في مجموعة الكربونيل لدهايد مما يجعل ذرة كربون كربونيل لدهايد أكثر ألكتروفيلية وهذا يعمل على تسهيل المهاجمة النيوكليوفيلية من قبل الأمين وتكوين مجموعة الأمين وتليها عملية عادة الترتيب لتكوين البنزاميدازول. ويسلك التفاعل المحفز بالحامض الميكانيكية (63) الآتية :-



(25-1)

• التحفيز باستخدام أملاح الفلزات Metal Salt Catalysts

تستخدم أملاح العناصر الانتقالية مثل $^{(64)}\text{In}(\text{OTf})_3$ $^{(65)}\text{Bi}(\text{OTf})_3$ $^{(66)}\text{Zn}(\text{OAc})_2$ $^{(55)}\text{Cerium Ammonium Nitrate}(\text{CAN})$ $^{(45)}\text{SbCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ في تحفيز هذا النوع من التفاعلات وفسرت ميكانيكية التحفيز على أن الفلزات أوربیتال d فارغ مما يسهل من استقبال المزدوج الألكتروني غير المشارك على ذرة أوكسجين كربونيل أديهايد وهذا بدوره يجعل المهاجمة النيوكليوفيلية من قبل الأمين أكثر فعالية على ذرة كربون كربونيل أديهايد لتكوين مجموعة الأمين البنزاميدازول ^(45,55,57).

2.2.1 أهمية مركبات البنزاميدازول

لمركبات البنزاميدازول استخدامات واسعة في المجال الصناعي تزيد من ترطيب الألياف النسيجية وتليينها وكذلك تستخدم مركبات البنزاميدازول الحاوية على مجموعة السلفون في عملية صباغة المنسوجات أمينوبنزاميدازول تمتلك خاصية الفلورة لذلك تدخل في صناعة الأحبار الخاصة بكتابة العلامات غير المرئية 2-Mercaptobenzimidazole يدخل في صناعة الصور الفوتوغرافية وكمواد مضادة للأكسدة في صناعة المطاط وكمتحسسات في التغيرات التي تطرأ على الفلزات وتدخل بعض مشتقات البنزاميدازول في صناعة الزيوت الخاصة لطلاء البشرة لحمايتها من أشعة الشمس. البنزاميدازول أهمية كبيرة في النظام البيولوجي ^(45,55-57,67) لأمتلاكها تركيباً يشابه إلى حد كبير التركيب الكيمياوي للقاعدة النتروجينية البيورين التي تدخل في تركيب جزيئة DNA . N-Ribosyl -dimethylbenzimidazole دور مهم وفعال كليكند محوري للكوبلت في فيتامين $^{(48,56)}\text{B}_{12}$. لذلك حظيت هذه المركبات بأهتمام الباحثين وحضرت العديد من مشتقات البنزاميدازول التي لها أثر كبير في المجال الطبي وصناعة العقاقير الصيدلانية. ذ تدخل نواة البنزاميدازول في تركيب العديد من الأدوية Abendazole Mebendzole المستخدمة في معالجة الأمراض التي تسببها الطفيليات الداخلية التي تصيب ^(48,56) . ولهذه المركبات طيف واسع في المجال البيولوجي مثل مشتقات Ciprofloxacin Norfloxacin اع مختلفة من الجراثيم والفطريات ^(56,67) . البنزاميدازول فعالية ضد أنواع مختلفة من الفيروسات ^(55,68) واستخدمت كمضادات فعالة لأمراض مختلفة منها

(69) المضخم للخلايا HCMV (48) وكمضادات للحساسية (55) و (57) و أن بعض مركبات البنزاميدازول (70) وأيضاً ضد الفيروس (45,48) (48,55) واستخدامها كمضادات فعالة ضد الأورام (57,68,70) والأورام السرطانية (55,67,71) وفيروس نقص المناعة (48,68,70) HIV .

3.2.1 معقدات العناصر الانتقالية المشتقة من البنزاميدازول

تمتاز مركبات البنزاميدازول بقابليتها على تكوين معقدات مع العناصر الانتقالية المختلفة . تعزى هذه القابلية الى مساهمة ذرة النتروجين في حلقة الأמידازول بالمزدوج الألكتروني غير المشارك وتكوين الأصرة التناسقية وكما أن لهذه المركبات القابلية على زيادة عدد تناسقها عبر أحتوائها على ذرات مانحة أخرى مثل الأوكسجين والنتروجين والكبريت . حازت مركبات البنزاميدازول على دور مهم وفعال في الكيمياء الطبية (56,72) المركبات الحاوية على نواة البنزاميدازول ضمن تركيبها تمتلك طيفا " في المجال البيولوجي (45,48,71) وفي صناعة المستحضرات الصيدلانية (48,56) . ففي المجال البيولوجي استخدمت كمضادات فعالة ضد البكتريا (56,67,68) والفطريات (56) والأورام والأورام السرطانية (56,71) .

o-Phenylenediamine

(56)

حضرت مشتقات للبنزاميدازول من قبل Radha

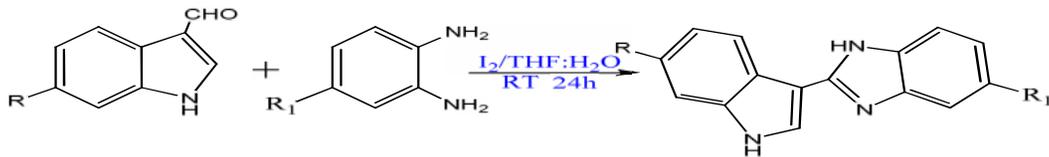
1:1 كمذيب واليود كعامل مساعد

(THF : H₂O)

3-Indolcarboxaldehyde

24 ساعة وأظهرت دراسة الفعالية البيولوجية للمركبات المحضرة فعالية مضادة

للبيكتريا والفطريات (26-1) .



R= H , Br , OCH₃

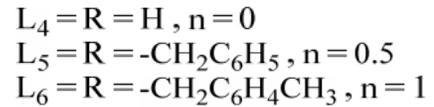
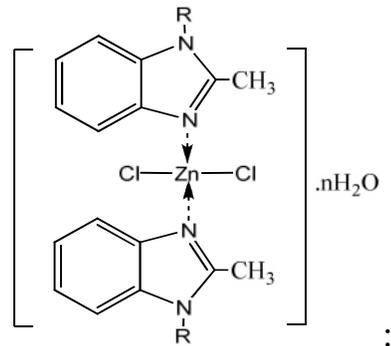
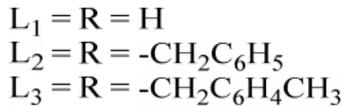
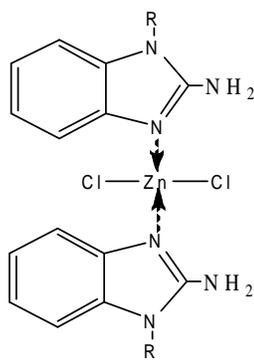
R₁= H , NO₂ , Cl , Br

(26-1)

Kuzmanovic وجماعته⁽⁶⁷⁾ معقدات فلزية للفضة (I) خارصين (II) و النيكل (II) (II)

2-Aminobenzimidazole وبنسبة مولية 2:1 (: ليكاند) باستخدام الأيثانول كمذيب ودرسوا الفعالية البايولوجية كمضادات بكتيرية ووجدوا أن لمعقد خارصين فعالية عالية مقارنة بمعقد الفضة الذي لم يظهر أي فعالية.

في دراسة أخرى للباحث نفسه وآخرون⁽⁶⁸⁾ حضر فيها معقدات لخارصين (II) مع مشتقات البنزاميدازول بنسبة مولية 2:1 (: ليكاند) ذ درسوا العلاقة بين أختلاف المجاميع المعوضة على حلقة الأميدازول والفعالية البايولوجية كمضادات بكتيرية حيث ظهرت فعالية عالية لمعقد خارصين مع الليكاند 1-(4-Methylbenzyl)-2-aminobenzimidazole (11-1)



(11-1)

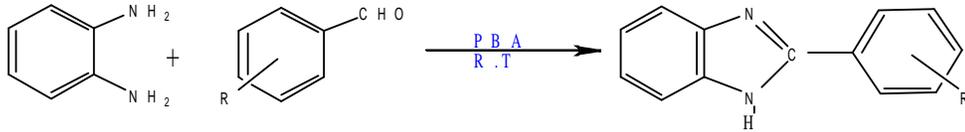
Kapoor Kumar⁽⁴⁵⁾ مركبات البنزاميدازول المعوضة من تفاعل o-Phenylenediamine

ألديهيدات أروماتية مختلفة باستخدام تقنية المايكرويف و كلوريد الأنثيمون/ألومينيا كعامل مساعد وبينوا وجود أنتقائية عالية لتكوين البنزاميدازول ثنائي التعويض (27-1) .



(27-1)

Goswami وجماعته⁽⁵⁷⁾ حضروا مركبات البنزاميدازول المعوضة بتفاعل o-Phenylenediamine و Benzaldehyde المعوض بنسبة مولية 1:1 باستخدام الأيثانول كمذيب و Phenylboronicacid (28-1).

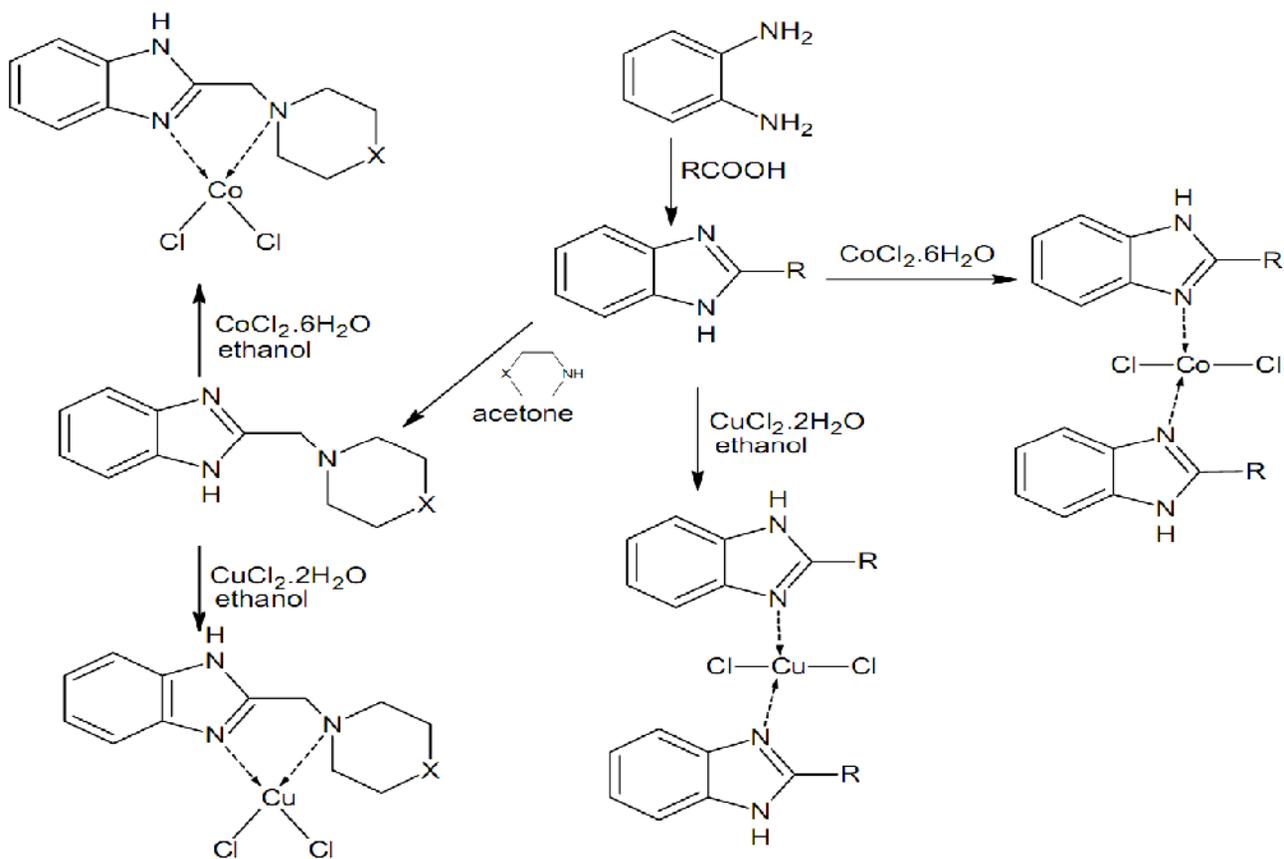


:

R = 2-Cl, 2-Br, 2-OH, 3-NO₂, 3,4-(OCH₃)₂, 4-Cl, 4-NO₂, 4-OCH₃, 4-CN, 4-H, 5-Br

(28-1)

Azam وجماعته⁽⁷¹⁾ أن تحضير المعقدات الفلزية للنحاس (II) بنسب مولية مختلفة (II) مع مركبات البنزاميدازول المعوضة المشتقة من تفاعل الحوامض الكربوكسيلية مع o-Phenylenediamine لها فعالية بايولوجية كمضادات للأورام السرطانية إذ أظهر معقد النحاس فعالية تثبيطية لنمو الخلايا السرطانية من نوع MCF-7 عند تركيز 20μM (29-1).



:

$\text{X} = \text{CH}_2, -\text{CHCH}_3, \text{O}$

$\text{R} = -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{SH}, -\text{S CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}_2\text{Cl}$

(29-1)

الفصل الأول
في بيان ما في
الكتاب من
الآيات والقرآن

الجزء الأول
من كتاب
الغناء

1.2 المواد الكيميائية المستخدمة

يبين الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة في تحضير المركبات والصيغة العامة لها والشركات المجهزة.

الجدول (1-2) المواد الكيميائية المستخدمة و الصيغة العامة والشركات المجهزة لها

الشركة المجهزة	الصيغة العامة	المادة
MERCK	$C_7H_{10}N_2$	- يل أورثوفالين أمين
	CH_3Cl	
Aldrich	C_9H_7NO	- - كاربوكسليدهايد
Fluka	$(CH_3CH_2)_2O$	أيثايل أثير
	$CHO-N(CH_3)_2$	يل فورمامايد
	$Cu(CH_3COO)_2.H_2O$	المائية
	$C_8H_8O_3$	أورثوفالين
	$Pb(CH_2COO)_2$	
	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	الخاصين المائية
R.D.H	$Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$	خلات الكاديوم المائية
Scharlau	CH_3CH_2OH	الأيثانول المطلق
	HNO_3	حامض النتريك
B.D.H	H_2SO_4	حامض الكبريتيك
	$NiCl_2.6H_2O$	كلوريد النيكل
	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	المائية
G.C.C	$(CH_3)_2SO$	يل سلفوكسايد

2.2 الأجهزة والتقنيات المستخدمة :

1.2.2 قياس درجة الانصهار M.P

قيست الانصهار للمركبات المحضرة باستخدام جهاز Thermo fisher .

2.2.2 كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC

استخدمت هذه التقنية لمتابعة سير التفاعلات وللاختبار نقاوة المواد الناتجة باستخدام صفائح الألمنيوم نوع Silica gel 60F254 (Aluminium) المجهز من شركة Merck وظهرت الصفائح باستخدام مصباح البنفسجية (U.V lamp) Black-Ray B-100 A او باستخدام بخار اليود .

3.2.2 أطياف تحت الحمراء (FT-IR Spectra)

سجلت أطياف تحت الحمراء للمركبات المحضرة باستخدام جهاز SHIMADZU FTIR-8400S على هيئة قرص بروميد البوتاسيوم في المنطقة $(4000-400)cm^{-1}$ سجلت الأطياف في الشركة العامة للبتر وكيمياءويات .

4.2.2 أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون 1H NMR و ^{13}C NMR

سجلت أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون باستخدام جهاز BRUCKER-500MHz وأخذت القياسات بدرجة حرارة الغرفة بـ DMSO كمذيب وTMS في جامعة تربيت طهران- إيران . كما سجلت أطياف بعض المركبات في مركز البحوث المياه والبيئة والمناطق الجافة- ل البيت- باستخدام جهاز نوع BRUCKER 300 $300 MHz$ $75 MHz$ لنظير الكربون). DMSO كمذيب وTMS . وأيضاً سجلت أطياف بعض المركبات باستخدام جهاز نوع Gemine $200 MHz$ $50 MHz$ لنظير الكربون) والكلوروفورم كمذيب و TMS جهاز نوع Western Cape - جنوب أفريقيا .

5.2.2 أطياف الكتلة (Mass Spectrometry) MS

سجلت أطياف الكتلة استخدام جهاز نو Agilent Technologies- 5975C بتقنية EI الكترونية مقدارها (70ev) في جامعة تربيت مدرس- طهران- إيران .

6.2.2 التوصيلية المولارية (Λ_m) Molar Conductance

قيست التوصيلية المولارية لمحاليل المركبات المحضرة بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) DMF كمذيب بدرجة حرارة الغرفة باستخدام جهاز نوع W.T.W- conductivity meter LBR meter القياسات في جامعة البصرة / كلية العلوم .

7.2.2 جهاز الأمتصاص الذري اللهبى A.A.S

قيست الأمتصاصية للمركبات المحضرة باستخدام جهاز نوع Buck 210BGP في مديرية بيئة البصرة.

8.2.2 التحليل الحراري الوزني (TG/DTG)

سجلت التحاليل الحرارية باستخدام جهاز نوع Perkin Elmer في جامعة صنعتي أمير كبير- واحد ميرشاه- ايران وتحت النتروجين بمعدل جريان 20 ml/min وبمعدل تسخين $10^\circ\text{C}/\text{min}$ من درجة حرارة $20-800^\circ\text{C}$ وبأستخدام جفنة من البلاتين.

3.2 طرائق التحضير

1.3.2 تحضير الليكاندات

حضرت الليكاندات Z_1 Z_2 من خلال التكتيف المباشر بين - يل فنلين ثنائي أمين مع أورثو فانلين و - - كاربوكسليديهايد .

1.1.3.2 تحضير الليكاند Z_1

حضر الليكاند Z_1 10 (1.52 gm) من أورثوفانلين المذاب بـ 15مل أيثانول مطلق مع 5 (0.61gm) - يل أورثوفنلين أمين المذاب بـ 10مل أيثانول مطلق مع قطرتين من حامض الكبريتيك⁽⁵⁾ كعامل مساعد في دورق دائري سعته 50مل مجهز بمكثف.سخن مزيج التفاعل بدرجة 70°C مع التحريك المستمر وبعد مرور 5 دقائق يلاحظ تكون راسب برتقالي اللون. يترك مزيج التفاعل 30 دقيقة مع التحريك المستمر. رشح المزيج وهو ساخن وغسل الراسب بالأيثانول⁽²²⁾

70°C وأعيدت بلورته بالأيثانول وكان الناتج صفائح برتقالية اللو حصيلية التفاعل 80%

أنصهار الليكاند 180-181°C .

2.1.3.2 تحضير الليكاند Z₂

حضر الليكاند Z₂ 10 (1.45 gm) - - كاربوكسلديهايد المذاب بـ 15 أيثانول
5 (0.61 gm) - يل أورثوفنلين أمين المذاب بـ 10 مل أيثانول مطلق مع قطرتين
من حامض الكبريتيك كعامل مساعد في دورق دائري سعته 50 مل مجهز بمكثف. سخن مزيج التفاعل
80°C مع التحريك المستمر. ضافة محلول الأمين الى الأليدهايد تغير لون المحلول الى
اللون الأسود ثم تدريجياً الى اللون البرتقالي المحمر مع ظهور راسب واضح. ترك مزيج التفاعل لمدة ساعتين
مع التحريك المستمر ودرجة الحرارة 80°C. TLC. رشح المزيج وهو
وغسل الراسب بالأيثانول الساخن والأثير⁽²²⁾
بأستخدام مزيج من DMF:H₂O (1:10) حصيلية التفاعل 70% وأعيدت بلورته
الليكاند 235°C.

2.3.2 تحضير المعقدات

1.2.3.2 تحضير معقد Z₁Zn

حضر المعقد Z₁Zn 1 (0.390 gm) من الليكاند Z₁ 20 مل أيثانول مطلق
1 (0.219 gm) الخارصين 20 مل أيثانول الساخن في دورق دائري سعة
100 مل مجهز بمكثف. إضافة محلول الفلز الى محلول الليكاند نلاحظ تكون راسب أصفر اللون. صعد
المزيج أرجاعياً (Reflux) فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول الساخن⁽⁷³⁾.
الحصيلية 88% درجة انصهار المعقد < 300°C .

2.2.3.2 تحضير معقد Z₁Co

حضر المعقد Z₁Co 1 (0.390 gm) من الليكاند Z₁ 20 مل أيثانول المطلق
1 (0.291 gm) 20 مل أيثانول في دورق دائري سعة
100 مل مجهز بمكثف. ضافة محلول الفلز الى محلول الليكاند تغير لون المحلول الى اللون الأسود.

المزيج رجاعياً " لمدة ساعتين مع التحريك المستمر. فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول ثم بالأيثير⁽¹⁹⁾ .
الحصيلة 37% درجة الأنصهار المعقد < 300°C .

3.2.3.2 تحضير معقد Z_1Cu

20 مل أيثانول	Z_1 من الليكاند (0.390 gm)	1	Z_1Cu
20 مل أيثانول الساخن في دورق دائري سعة 100 مل مجهز بمكثف.		(0.199 gm)	1

ضافة محلول الفلز الى محلول الليكاند تغيير لون المحلول الى اللون البني الغامق. صعد المزيج أرجاعياً (Reflux) . فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول .
الحصيلة 40% درجة الأنصهار 279-280°C .

4.2.3.2 تحضير معقد Z_1Ni

20 مل أيثانول	Z_1 من الليكاند (0.390 gm)	1	Z_1Ni
20 مل أيثانول الساخن في دورق دائري سعة 100 مل مجهز بمكثف.		(0.237 gm)	1

ضافة محلول الفلز الى محلول الليكاند تغيير لون المحلول الى اللون البني المسود. صعد المزيج رجاعياً " (Reflux) يلاحظ تكون راسب بني محمر فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول
الحصيلة 49%
280°C .

5.2.3.2 تحضير معقد Z_1Pb

20 مل أيثانول	Z_1 من الليكاند (0.390 gm)	1	Z_1Pb
100 مل مجهز		(0.08 gm)	2

من هيدروكسيد الصوديوم⁽³²⁾ . يسخن المحلول بدرجة حرارة 70°C 30 دقيقة. الدالة الحامضية (pH) (9-8.5) .
يضاف الى المحلول 1 (0.325gm) 20 مل أيثانول الساخن
محلول الفلز الى محلول الليكاند تغيير لون المحلول الى اللون البرتقالي الغامق. صعد المزيج رجاعياً " (Reflux) لمدة ساعتين يلاحظ تكون راسب برتقالي غامق فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول الساخن
الحصيلة 81% درجة أنصهار المعقد < 300°C .

6.2.3.2 تحضير معقد Z_1Cd

Z_1Cd 1 (0.390 gm) من الليكاند Z_1 20 مل أيثانول
 2 (0.08 gm) من هيدروكسيد الصوديوم في دورق دائري سعة 100 مل مجهز
 . يسخن المحلول بدرجة حرارة $70^\circ C$ 30 دقيقة. الدالة الحامضية (pH) (9-8.5) .
 يضاف الى المحلول 1 (0.266 gm) من خلات الكادميوم الذائبة بـ 20 مل أيثانول الساخن
 ضافة محلول الفلز الى محلول الليكاند تغير لون المحلول تدريجياً الى اللون الأصفر . بعد المزيج رجاعي "
 (Reflux) لمدة ساعة يلاحظ تكون راسب أصفر. فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول
 الحصييلة 80% هار المعقد $< 300^\circ C$.

7.2.3.2 تحضير معقد Z_2Cu

Z_2Cu 1 (0.247gm) من الليكاند Z_2 20 مل أيثانول مطلق
 1 (0.199 gm) 20 مل أيثانول الساخن في دورق دائري
 100 مجهز بمكثف . ضافة محلول الفلز الى محلول الليكاند تغير لون المحلول الى اللون الأسود.
 بعد المزيج رجاعي " (Reflux) . فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول
 الحصييلة 70% درجة أنصها $< 300^\circ C$.

8.2.3.2 تحضير معقد Z_2Zn

Z_2Zn 1 (0.247 gm) من الليكاند Z_2 20 مل أيثانول مطلق
 1 (0.219 gm) 20 مل أيثانول الساخن في دورق دائري سعة
 100 مل مجهز بمكثف . بعد المزيج رجاعي " (Reflux) . فصل الراسب بالترشيح وغسل
 عدة مرات بالأيثانول الساخن
 الحصييلة 30% درجة أنصهار $< 300^\circ C$.

9.2.3.2 تحضير معقد Z_2Cd

1 Z_2Cd 1 من الليكاند Z_2 (0.247 gm) 20 مل أيثانول
 1 (0.266 gm) من خلات الكادميوم الذائبة بـ 20 مل أيثانول الساخن .
 محلول الفلز الى محلول الليكاند نلاحظ تغير لون المحلول الى اللون البني. سعد المزيج رجاعياً " (Reflux)
 فصل الراسب بالترشيح وغسل عدة مرات بالأيثانول الساخن .
 الحصييلة 25% و درجة أنصهار المعقد $< 300^{\circ}C$.

4.2 تقدير الفلزات Metal determination

استخدام جهاز الأمتصاص الذري اللهبى وذلك بأخذ 0.01 gm
 وأذابتها في 5 مل حامض النتريك المركز. يسخن المحلول الى أن يصبح محلول رائق. يخفف المحلول الى 25
 ويأخذ 1 مل من المحلول ويخفف الى 50 مل في قنينة حجمية سعة 50 مل بالماء المقطر الخالي من الأيونات⁽²⁵⁾ .

5.2 قياس الفعالية البايولوجية

أتبعت طريقة Agar Well diffusion^(74,75) لقياس الفعالية البايولوجية عبر تنشيط مزارع الخلايا البكتيرية
 ذ يحضر الوسط الزراعي Nutrient Agar ويضاف في أطباق ويترك ليحف لمدة
 15-20 min تنشر البكتريا المنشطة (0.1 ml) Nutrient Agar ثم يثقب الوسط
 الزراعي بواسطة الثاقب الفليني وتضاف المادة المحضرة المراد قياس فعاليتها البايولوجية (0.1ml)
 24 $37^{\circ}C$. سجلت القياسات في جامعة البصرة /

ويوضح الجدول (2 - 2) الصفات الفيزيائية وحصيلة التفاعل للمركبات المحضرة .

جدول (2 - 2) الخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة

رمز المركب	الصيغة الجزيئية والوزن الجزيئي	الشكل والحالة الفيزيائية	اللون	درجة الانصهار °C	زمن التفاعل ساعة	الحصيلة %	Λ Ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹
Z ₁	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₄ 390			181-180	1/2	80	-
Z ₁ Zn	[Zn(L)(H ₂ O) ₂] 489			300	1	88	0.2
Z ₁ Ni	[Ni(L)(H ₂ O) ₂].H ₂ O 500			d 280	1	49	9.81
Z ₁ Cu	[Cu(L)].H ₂ O 469			280-279	3	40	0.573
Z ₁ Co	[Co(L)(H ₂ O) ₂].2H ₂ O 519			300	2	37	34.1
Z ₁ Pb	[Pb(L)(H ₂ O) ₂] 631			300	2	81	10.93
Z ₁ Cd	[Cd(L)(H ₂ O) ₂] 536			300	1	80	17.1
Z ₂	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ 247			235 d	2	70	-
Z ₂ Zn	[Zn(L)(H ₂ O)(CH ₃ COO)].2H ₂ O 424			300	6	30	3.2
Z ₂ Cd	[Cd(L)(H ₂ O)(CH ₃ COO)]. H ₂ O 453			300	4	25	4.6
Z ₂ Cu	[Cu(L)(H ₂ O)(CH ₃ COO)]. H ₂ O 404			300	3	70	6.1

الفصل الثاني والثمانون
في بيان ما في كتابنا من

الكتاب والكتاب
في بيان ما في كتابنا من

النتائج والمناقشة

اشتملت الدراسة على تحضير نوعين من الليكاندات Z_1 و Z_2 - مثل اورثو فنلين ثنائي أمين و معقداتها وشخصت المركبات المحضرة مطيافياً وبالاستعانة بالتقنيات الأخرى. سنتناولها بالتفصيل كما يأتي :-

1.3 الليكاند Z_1 ومعقداته

حضر في هذه الدراسة الليكاند Z_1 - مثل اورثوفنلين ثنائي أمين مع الأورثوفنلين وبنسبة مولية 2:1 ذ تميز التفاعل بسرعه وسهولة فصله والحصيلة الإنتاجية العالية من خلال تكوين راسب برتقالي ينفصل مباشرة بعد مرور دقائق على سير التفاعل. ويبين الجدول (1-3) يغة التركيبية والتسمية بحسب نظام IUPAC كما يبين الجدول (2-2) بعض الصفات الفيزيائية وحصيلة المركبات المحضرة " عن أوزانها الجزيئية.

يتميز المركب المحضر بأنه غير ذائب في الهكسان والميثانول والأيثانول وثنائي أثير في حين يذوب في كل من الكلوروفورم والأسيتون والبنزين والداي كلوروميثان وDMF وDMSO .

شخص الليكاند المحضر بمطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي ومطيافية الكتلة.

جدول (1-3) الصيغة التركيبية والتسمية لليكاند المحضر Z_1

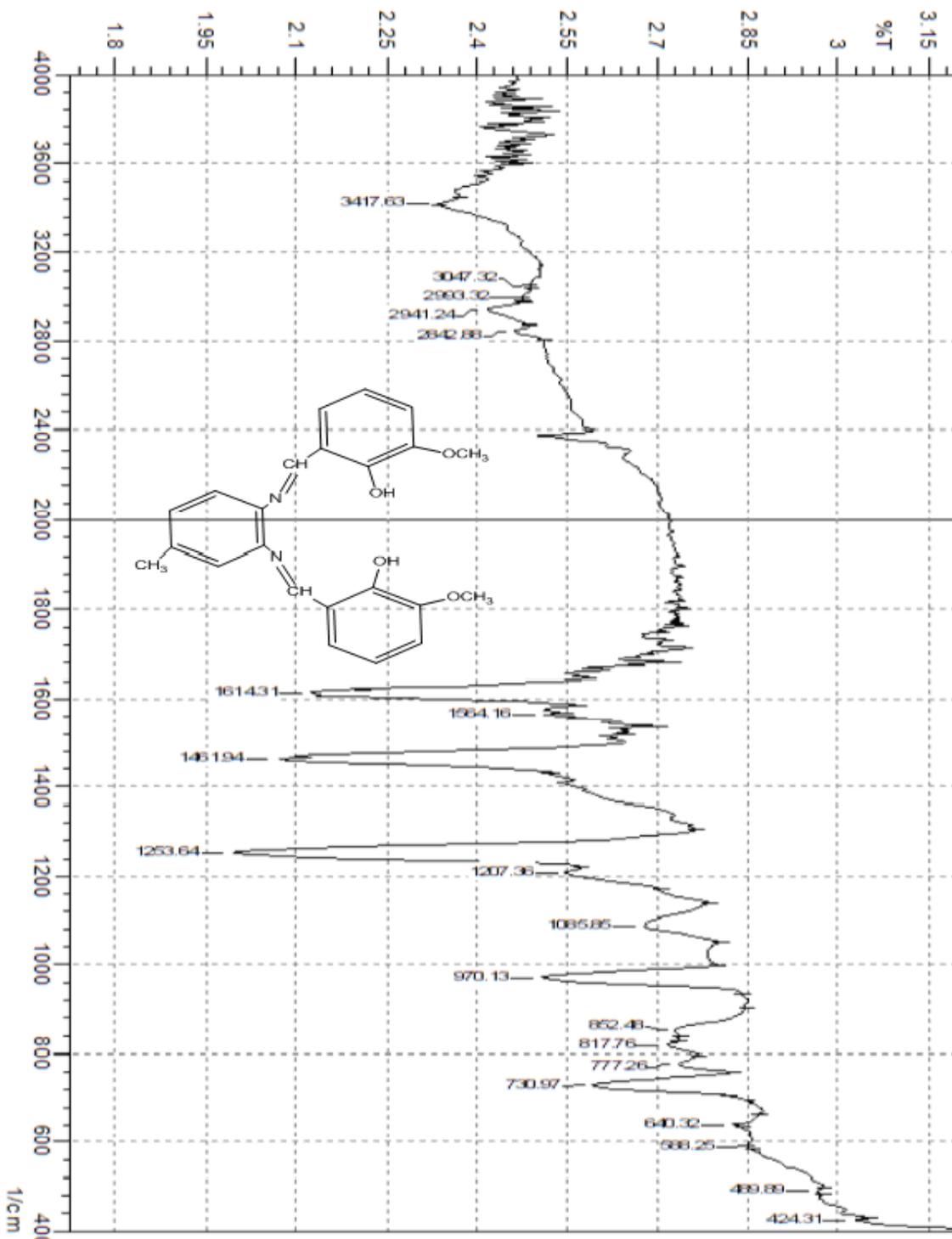
رمز الليكاند	التسمية حسب نظام IUPAC	التركيب الجزيئي
Z_1	6,6`-(4-methyl-1,2-phenylene) bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(2-methoxyphenol)	

1.1.3 مطيافية تحت الحمراء للمركب Z_1 :-

يشير طيف تحت الحمراء (1-3) Z_1 الى ظهور حزمة قوية تعود الى التذبذب الأتساعي لمجموعة الأيمين عند 1614cm^{-1} (4,6,24) وهذا يؤكد تكوين قاعدة شف إضافة الى ذلك ظهور حزمة التذبذب الأتساعي لمجموعتي الهيدروكسيل عند 3417cm^{-1} وكذلك ظهور حزمة قوية جدا 1253cm^{-1} (37) C-O. يوضح الجدول (2-3) أهم الحزم في طيف تحت الحمراء لليكاند.

جدول (2-3) يوضح أهم الحزم لأطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند Z_1 ومعقداته

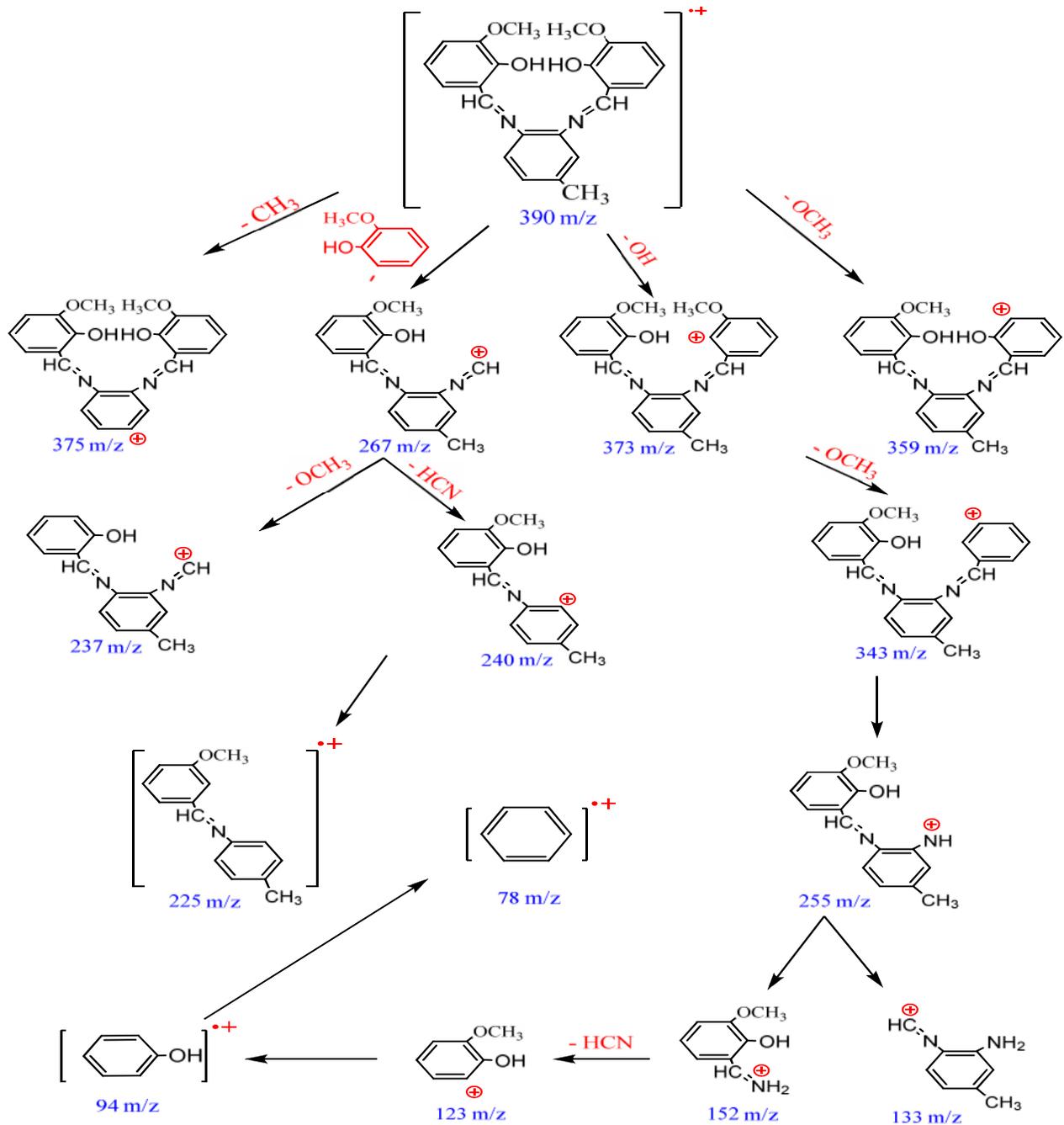
Compound	OH (cm^{-1})	C-H Arom. (cm^{-1})	C-H Alph. (cm^{-1})	-HC=N- (cm^{-1})	C-O (cm^{-1})
Z_1	3417 Phenolic	3047	2941 2842	1614	1253
$Z_1\text{Zn}$	3413 H_2O	3047	2914 2829	1606	1240
$Z_1\text{Ni}$	3390 H_2O	3047	2931 2840	1606	1249
$Z_1\text{Cu}$	3506 H_2O	3049	2923 2833	1600	1244
$Z_1\text{Co}$	3259 H_2O	3049	2947 2839	1606	1245
$Z_1\text{Pb}$	3431 H_2O	3047	2920 2829	1612	1232
$Z_1\text{Cd}$	3429 H_2O	3049	2921 2833	1616	1230



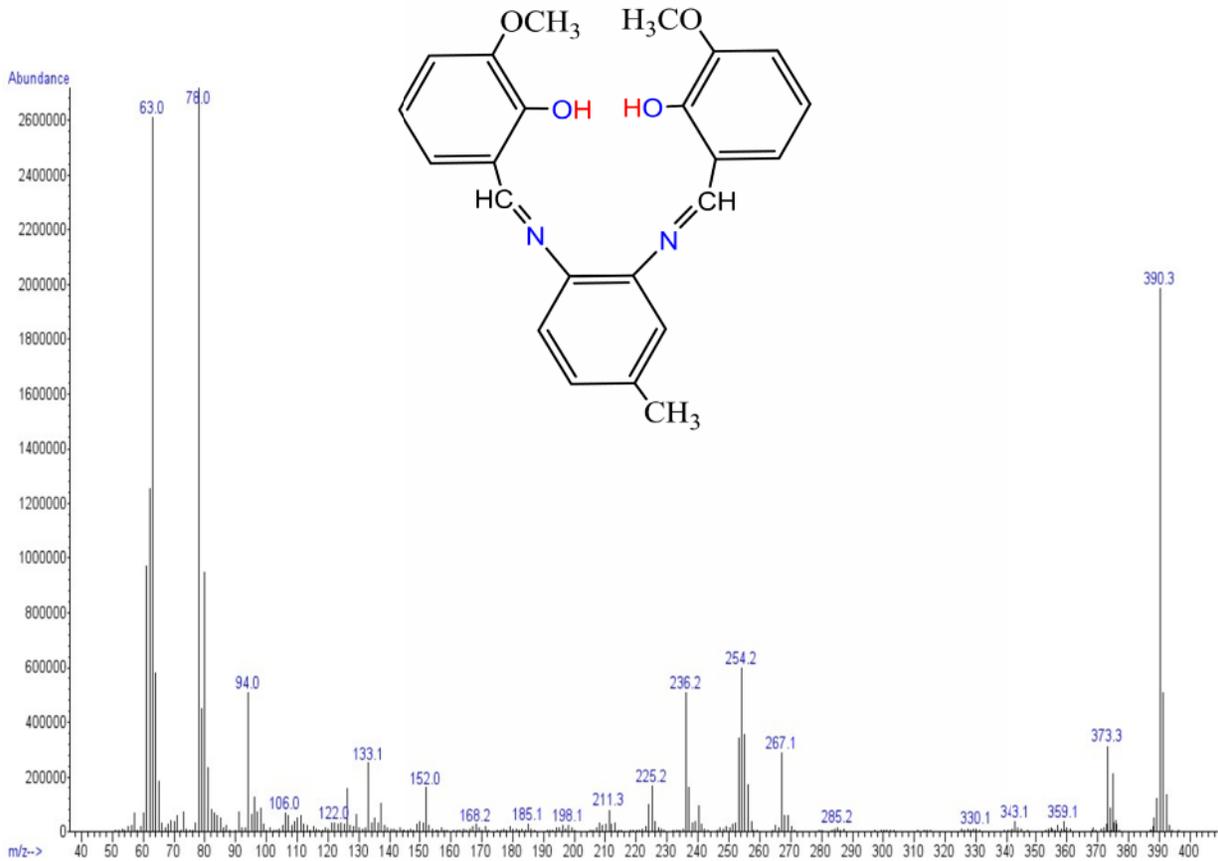
شكل رقم (1-3) طيف تحت الحمراء للمركب Z₁

2.1.3 مطيافية الكتلة للمركب Z₁ :-

يبين طيف الكتلة لليكاند (2-3) ظهور ذروة الأيون الجزيئي عند 390 m/z بوفرة نسبية 69% تتفق مع الصيغة المقترحة الناتجة من تكاثف - مثل اورثوفنلين ثنائي أمين مع الأورثوفنلين بنسبة مولية 2:1 وكذلك ظهور ذروة الأيون الأساس عند 78 m/z ويبين المخطط (1-3) أهم الأيونات الظاهرة في طيف الكتلة .



المخطط (1-3) يوضح تكوين بعض الأيونات المهمة لليكاند Z₁



شكل رقم (2-3) طيف الكتلة للمركب Z_1

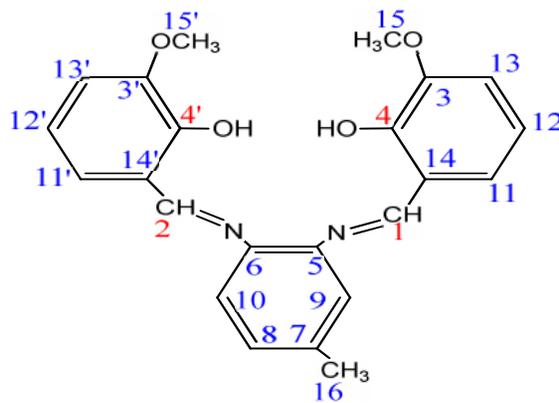
3.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$) للبيكاند Z_1

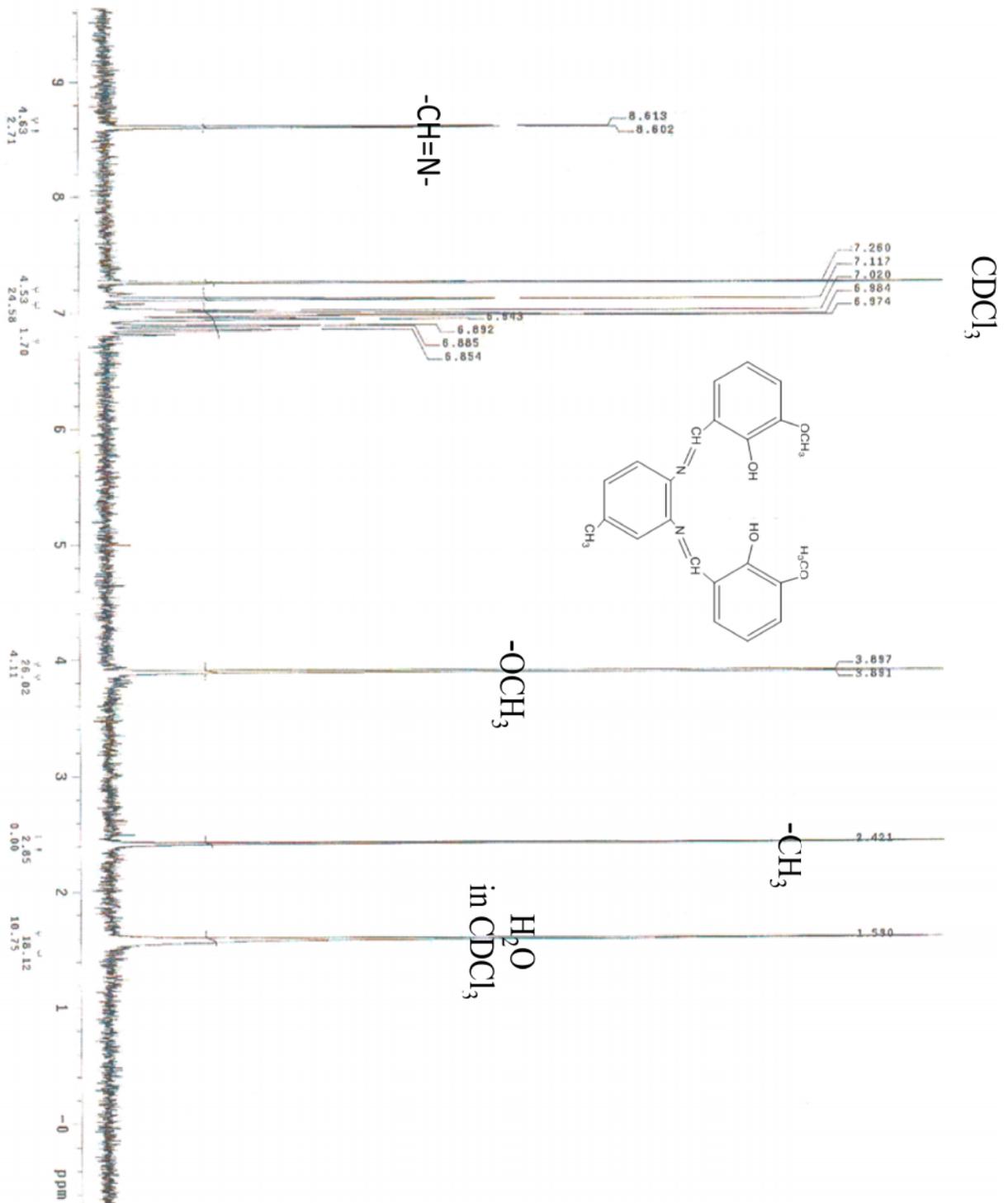
سجل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (3-3) في الكلوروفورم كذيب وباستخدام جهاز (200MHz) إشارة بروتوني مجموعة الأزوميثين ظهرت عند $8.60, 8.61^{(4,76)}$ ppm في حين

ظهرت إشارة بروتوني مجموعة الهيدروكسيل OH متداخلة مع بروتونات الحلقة الأروماتية. أعيد تسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (3-4) باستخدام جهاز (500MHz) DMSO-d₆ كمذيب. ظهور بروتونات مجموعتي OH (27) ppm = 12.99, 13.11 ن هذا الأخذ عند تغيير المذيب يعزى الى أن البروتونات الحامضية مثل (OH, NH, SH) تتغير الازاحة الكيميائية لها بتغيير المذيب والتركيز ودرجة الحرارة إضافة الى تركيب المركب (77). كما يلاحظ ظهور إشارة أحادية تكافئ بروتوني مجموعة الأزوميثين عند 8.91 ppm = أما إشارة بروتونات الحلقة الأروماتية فتظهر في المنطقة ما بين 6.89 - 7.39 ppm وظهور شاريتين متقاربتين عند 3.80, 3.81 ppm . أما مجموعة الميثوكسي فظهرت كإشارة أحادية عند 2.3 ppm .

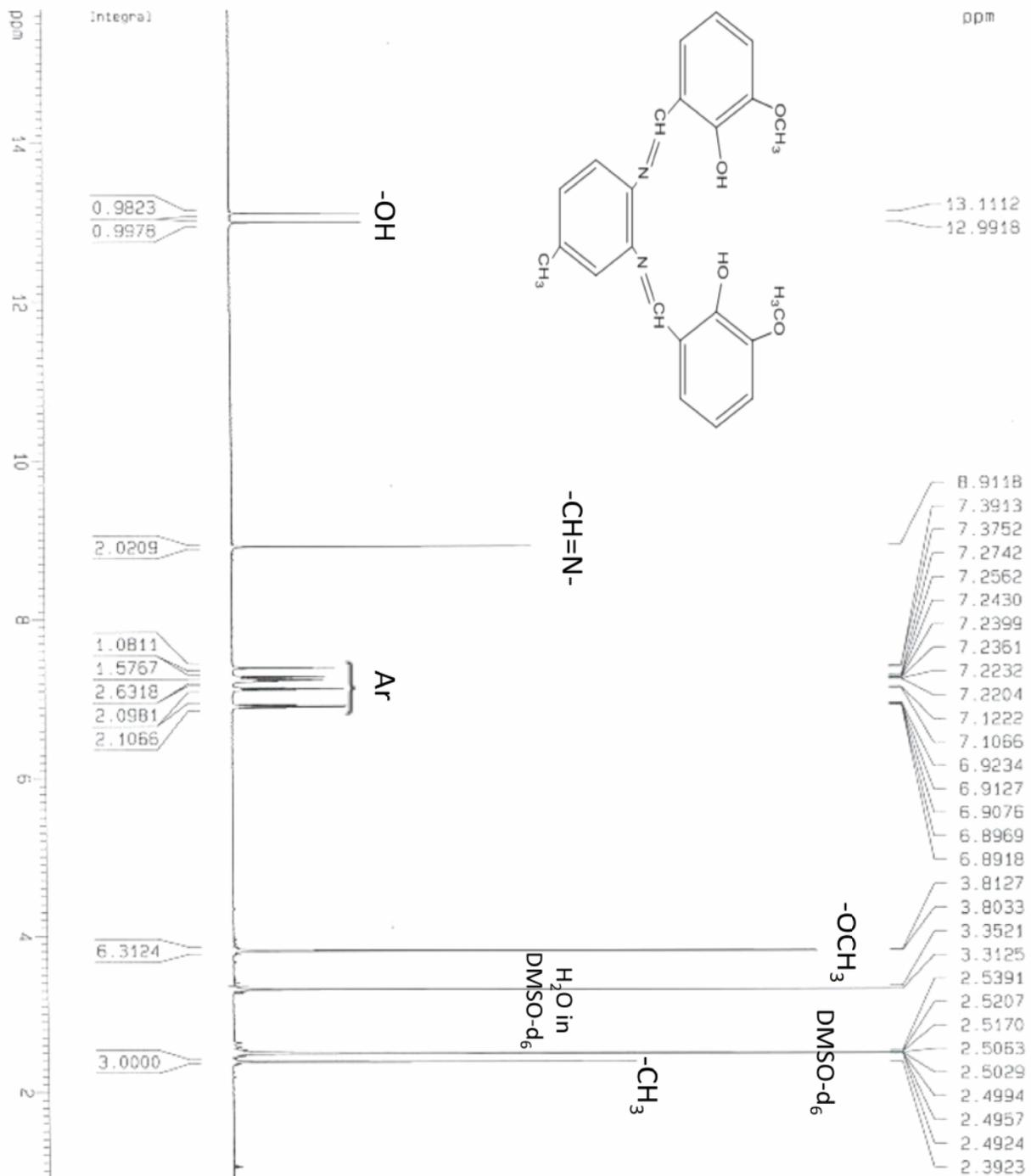
4.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون ¹³CNMR للليكاند Z₁

سجل طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون للليكاند Z₁ (3-5) 50MHz في مذيب CDCl₃ . تميز بظهور شارتي ذرتي الكربون لمجموعة الأزوميثين عند 163.52 = ppm 164.18 (78,79) . شارتي ذرات الكربون الأروماتية ظهرت في المنطقة 114-151 ppm = إشارة مجموعتي الميثوكسي فظهرت عند 56.14 ppm = وأشارة مجموعة الميثيل للمعلومات الطيفية أعلاه فن التركيب المقترح للليكاند Z₁ بحسب الصيغة الأتية :- . = 21.6 ppm





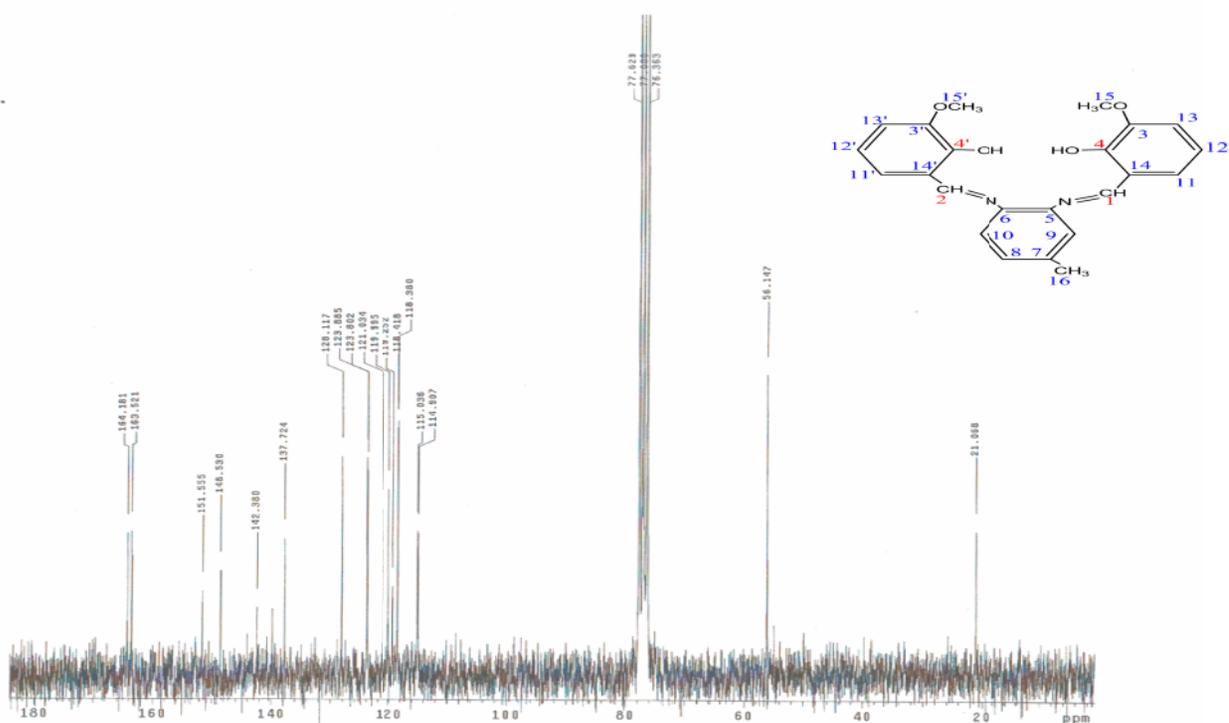
شكل رقم (3-3) طيف $^1\text{H NMR}$ (200MHz) للليكاند Z_1 في الكلوروفورم



شكل رقم (4-3) طيف $^1\text{H NMR}$ (500MHz) للليكاند Z_1 في DMSO-d_6

جدول رقم (3-3) يبين الأزاحة الكيماوية لكل ذرة كربون للمركبين Z_1 و Z_1Zn

No. carbon atom	Chemical Shift ()		No. carbon atom	Chemical Shift ()	
	Z_1	Z_1Zn		Z_1	Z_1Zn
C ₁	164.1	163.01	C ₉	123.88	120.30
C ₂	163.5	162.40	C ₁₀	123.80	119.17
C _{3,3'}	151.5	152.96	C _{11,11'}	121.03	117.04
C _{4,4'}	148.5	139.56	C _{12,12'}	119.8	116.53
C ₅	142.3	137.47	C _{13,13'}	115.03	114.22
C ₆	140.1	137.28	C _{14,14'}	118.4	112.24
C ₇	137.72	128.33	C _{15,15'}	56.14	55.60
C ₈	128.11	127.79	C ₁₆	21.06	21.4



شكل رقم (5-3) طيف ^{13}C NMR (50 MHz) للمركب Z_1

5.1.3 تشخيص مقعدات الليكاند Z_1 Characterization of Complexes

الخارصين (II) والنيكل (II) والكادميوم (II) ساخن للليكاند Z_1 التفاعل في وسط قاعدي باستخدام هيدروكسيد الصوديوم عند الدالة الحامضية (9-8.5) .

تشير الدراسات الى أن استخدام قواعد قوية تضمن زالة بروتونات مجموعة الهيدروكسيل ممايسهل ارتباط أيون الفينوكسيد مع الأيون الفلزي⁽⁸⁰⁾. ولاتذوب في أغلب المذيبات العضوية المعروفة ولكنها تذوب في DMF DMSO. يوضح الجدول (2-2) الخصائص الفيزيائية للمقعدات المحضرة. شخضت المقعدات باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي والتحليل الحرارية (TG/ DTG) وقياس التوصيلية المولارية المقعدات باستخدام جهاز الأمتصاص الذري اللهيبي AAS التي تشير نتائجها الى تقارب النتائج العملية مع النتائج النظرية التي تؤكد أن المقعدات جميعها أحادية النواة . يوضح الجدول (3-4) النسبة المئوية

1.5.1.3 مطيافية تحت الحمراء

تعد تقنية الأشعة تحت الحمراء مهمة جداً في تحديد مواقع الارتباط بين الأيون الفلزي والليكاند وعند مقارنة طيف الليكاند مع طيف الأشعة تحت الحمراء للمقعدات نلاحظ مايلي:-

: C=N (22,34,76) $(2-14\text{cm}^{-1})$ ويفسر

C=N ماعدا طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكادميوم نلاحظ

زيادة في التذبذب الأتساعي لمجموعة الأيمين بمقدار (2cm^{-1}) . أن الزيادة في التذبذب الأتساعي ل الأزوميثين في المقعدات تعزى بسبب تقييد أو أعاقه الرنين داخل جزيئة الليكاند عند ارتباطه بالأيون الفلزي ممايعمل على زيادة التذبذب الأتساعي لمجموعة C=N وأيضاً يعزى بسبب التأصر الراجع^(17,76) .

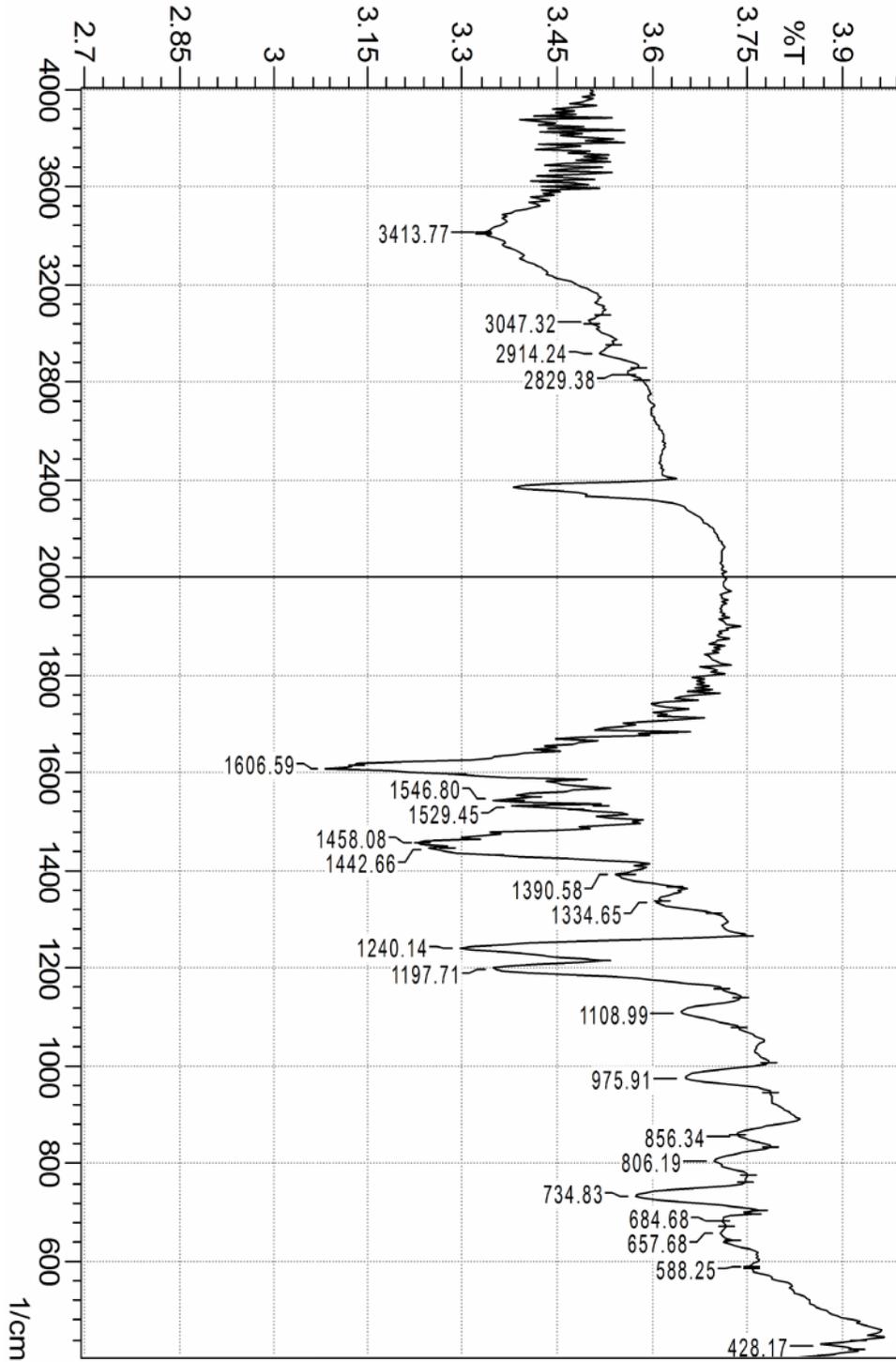
طيف الليكاند الحر وهذا يؤكد أن مجموعتي الأزوميثين هما طرفا الارتباط مع الفلز من خلال تكوين أصرة تناسقية بين المزدوج الألكتروني على ذرة النتروجين مع أوربيتال فارغ من الأيون الفلزي^(3,81,82) .

ثانياً: ن حزمة التذبذب الأتساعي لمجموعة الهيدروكسيل في طيف الليكاند تختفي عند مقارنتها مع أطياف (6-3) - (11-3) مما يؤكد ارتباط مجموعة الهيدروكسيل على شكل أيون الفينوكسيد بعد

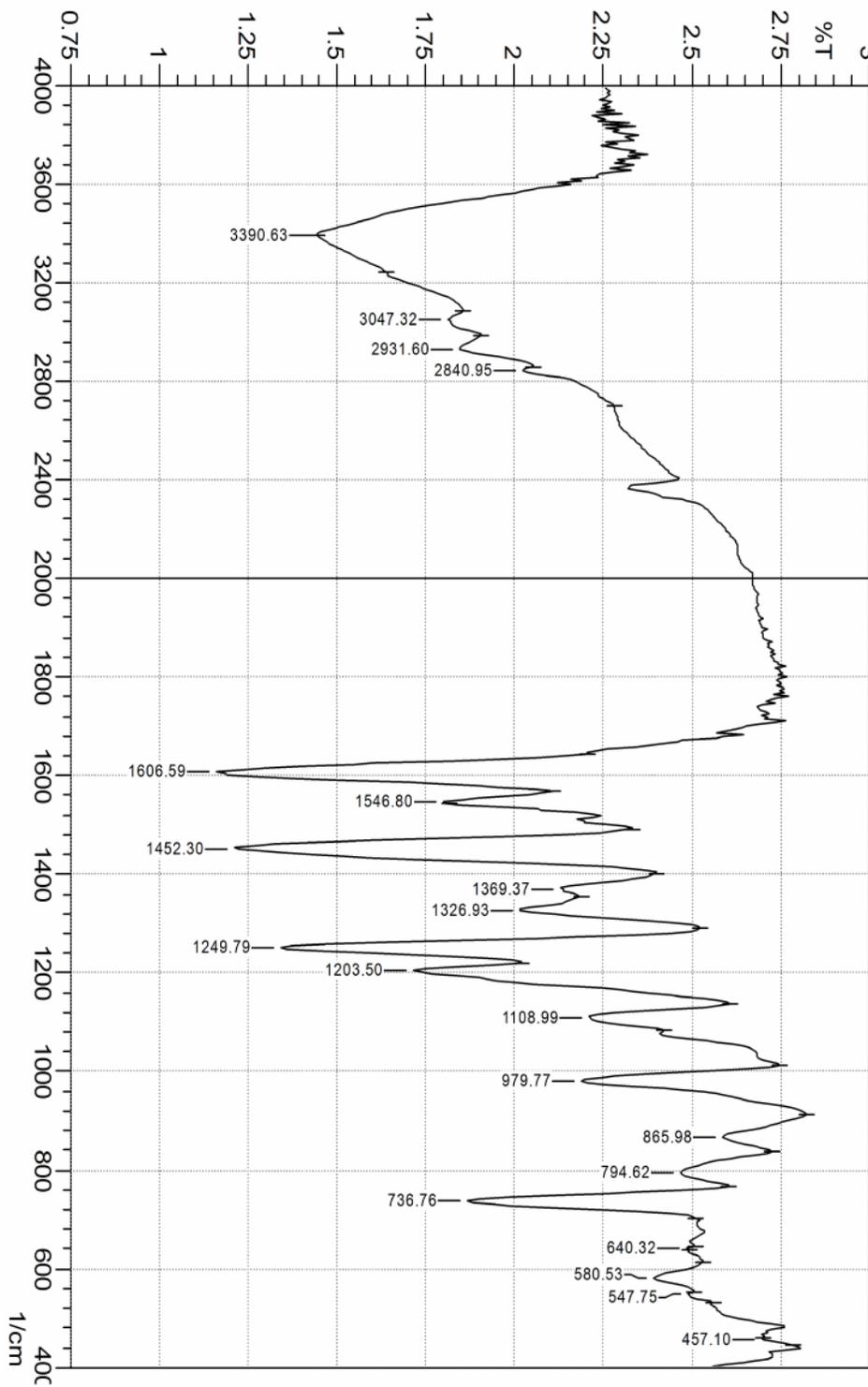
(15,81). ولكن أحتواء المعقدات الناتجة على جزيئات ماء بصورتي المتبلور أوالمتناسق مع الفلز يعطي هو الآخر حزمة عريضة وقوية عند $(3390 - 3506 \text{ cm}^{-1})$ (3,82) ويوضح الجدول (2-3) أهم الحزم في أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة.

جدول (4-3) يوضح النسبة المئوية للفلزات في المعقدات المحضرة

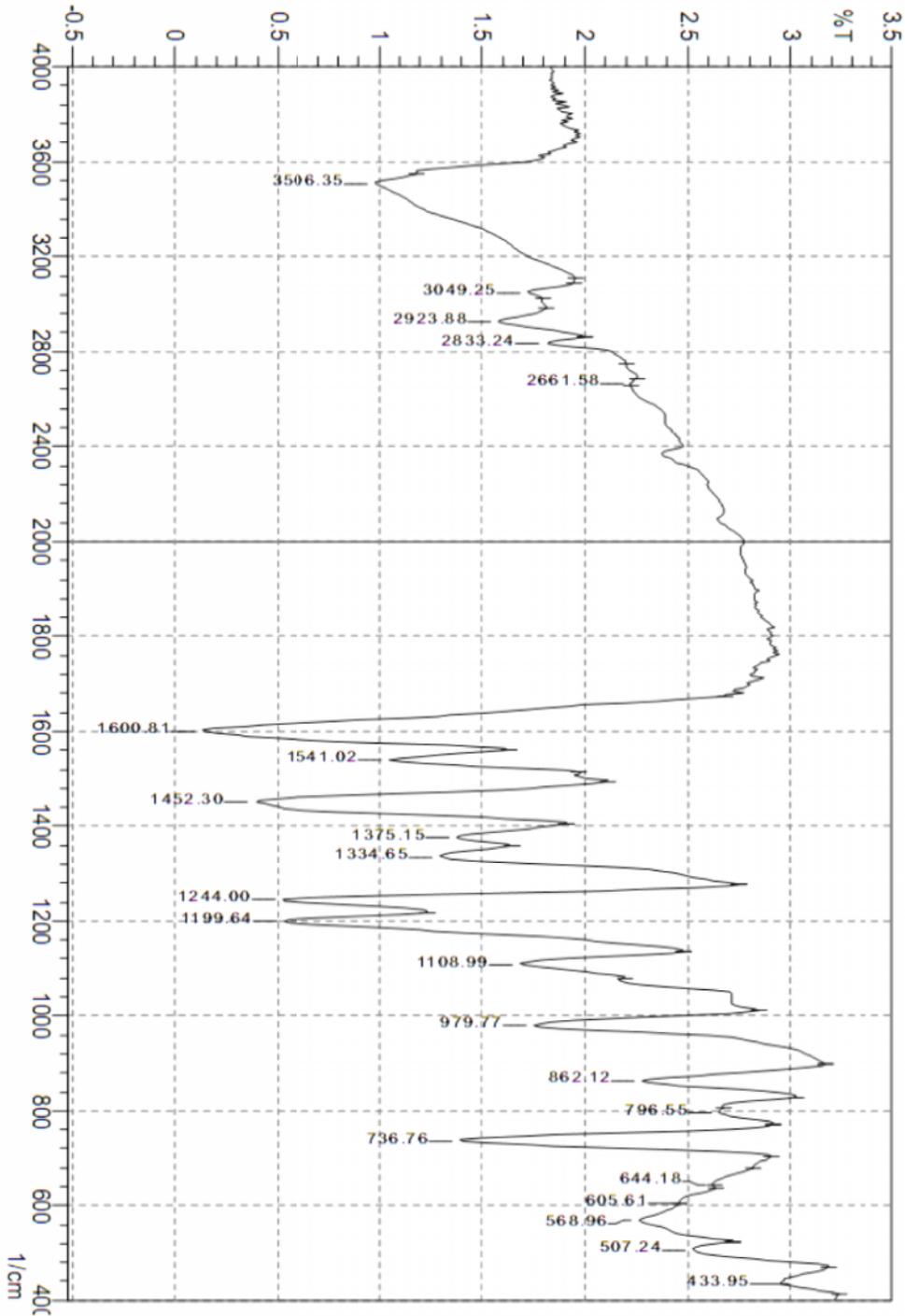
Comp.	M.Wt	Concentration from AAS (ppm)	Metal %		Metal to ligand ratio
			found	calculated	
Z₁Zn	489	1.0829	11.97	13.29	1:1
Z₁Ni	500	1.1247	12.66	11.6	1:1
Z₁Cu	469	1.265	11.45	13.43	1:1
Z₁Co	519	1.320	12.04	11.36	1:1
Z₁Pb	631	2.841	33.19	32.80	1:1
Z₁Cd	536	1.8882	21.65	20.89	1:1
Z₂Zn	424	1.336	16.70	15.33	1:1
Z₂Cd	453	1.9849	24.81	24.72	1:1
Z₂Cu	404	1.315	16.43	15.59	1:1



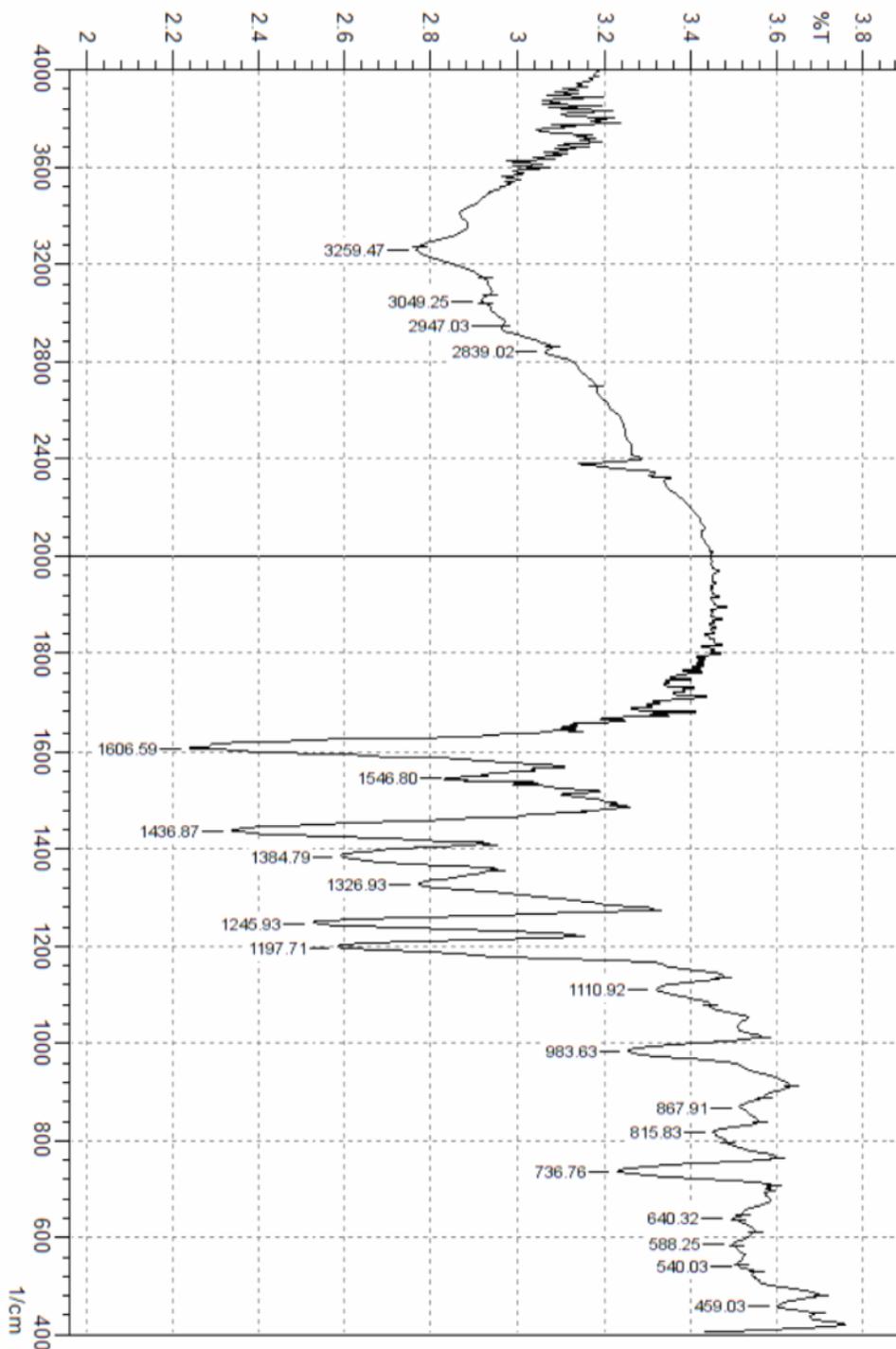
شكل رقم (6-3) طيف تحت الحمراء لمعدن الخارصين ZnO



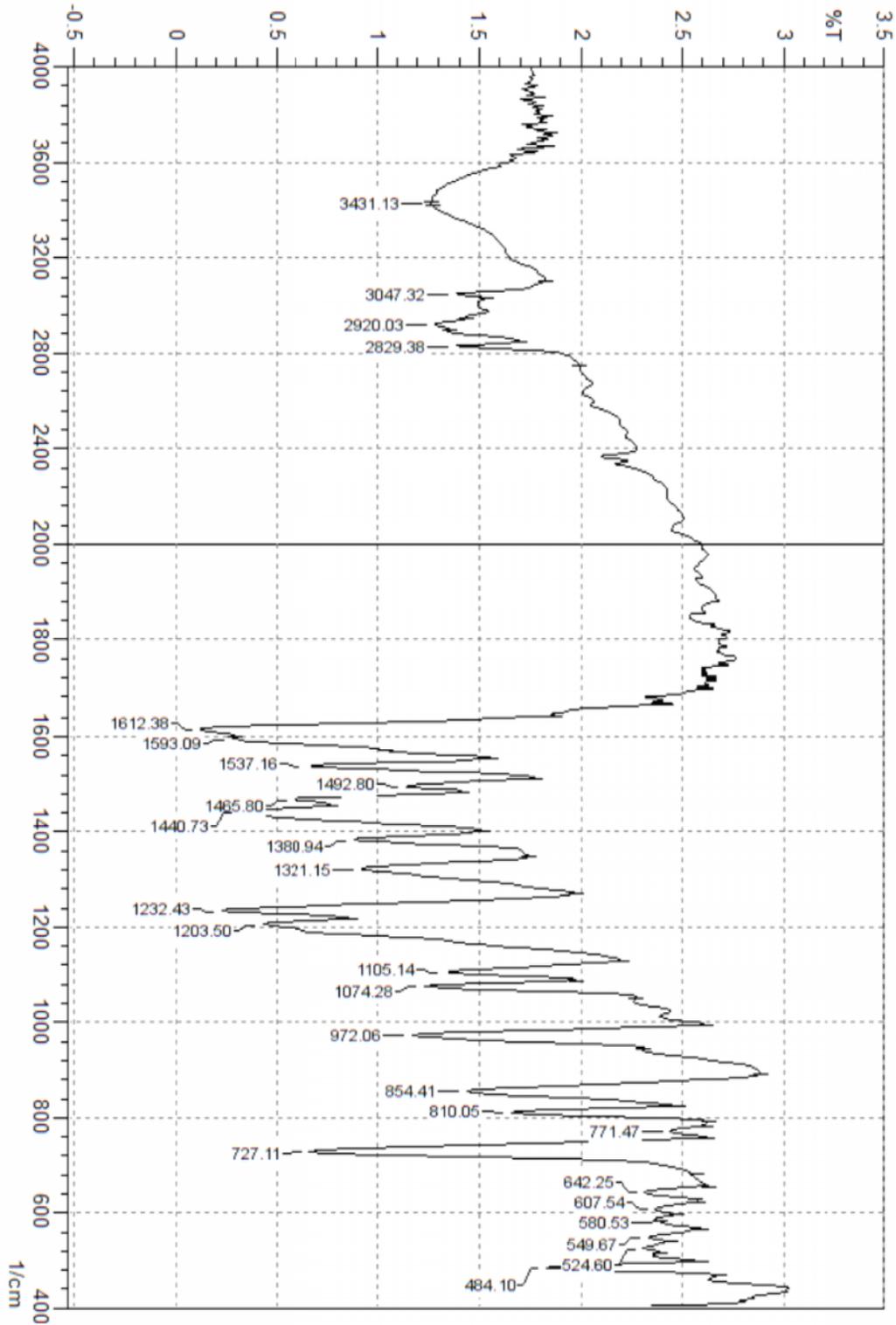
شكل رقم (7-3) طيف تحت الحمراء لمعقد النيكل Z_1Ni



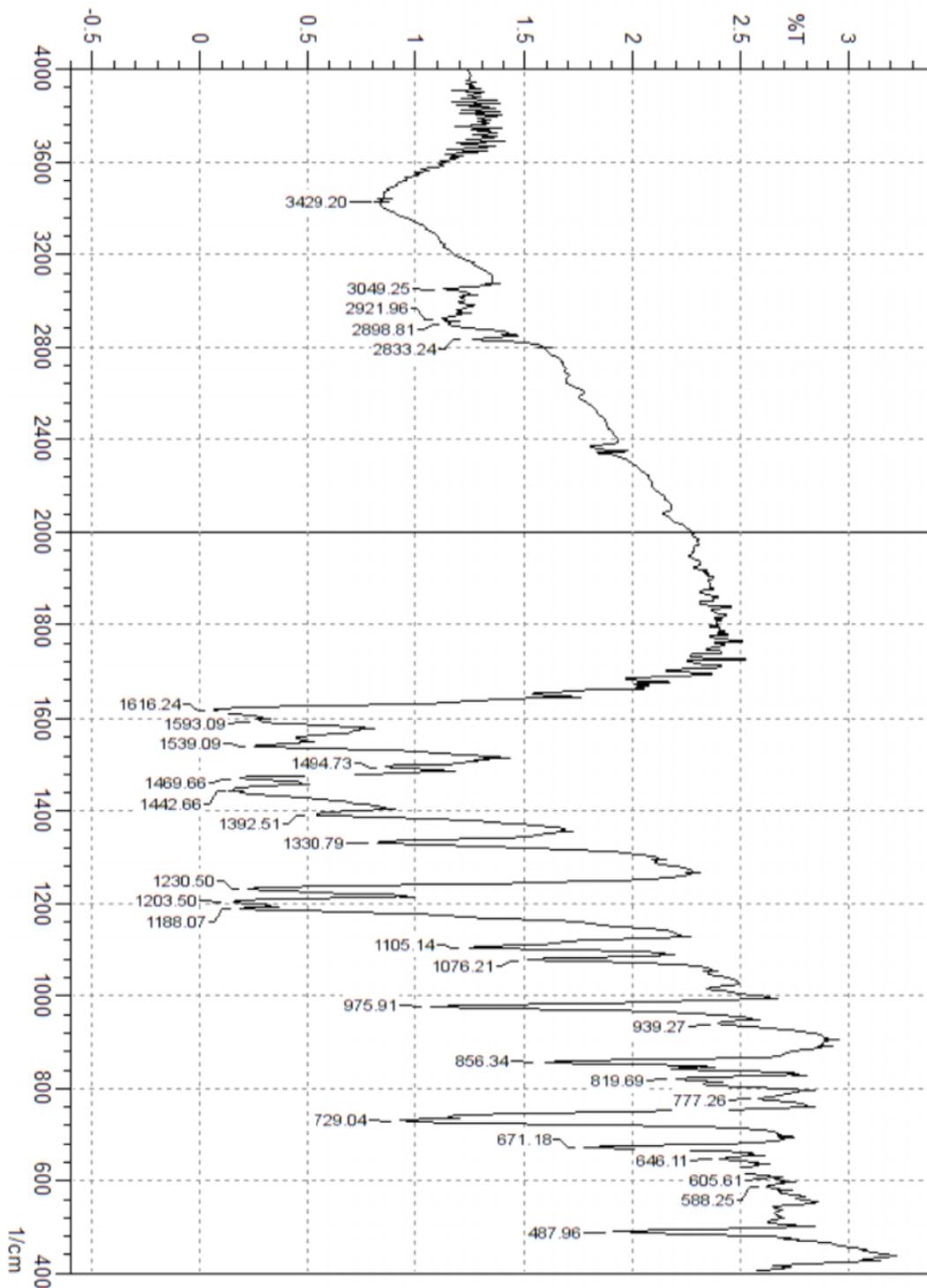
شكل رقم (8-3) طيف تحت الحمراء لمعقد النحاس $ZnCu$



شكل رقم (9-3) طيف تحت الحمراء لمعدن الكوبلت ZnO



شكل رقم (10-3) طيف تحت الحمراء لمعقد الرصاص Z_1Pb



شكل رقم (3-11) طيف تحت الحمراء لمعدن الكاديوم Z_1Cd

2.5.1.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي للمعقدات

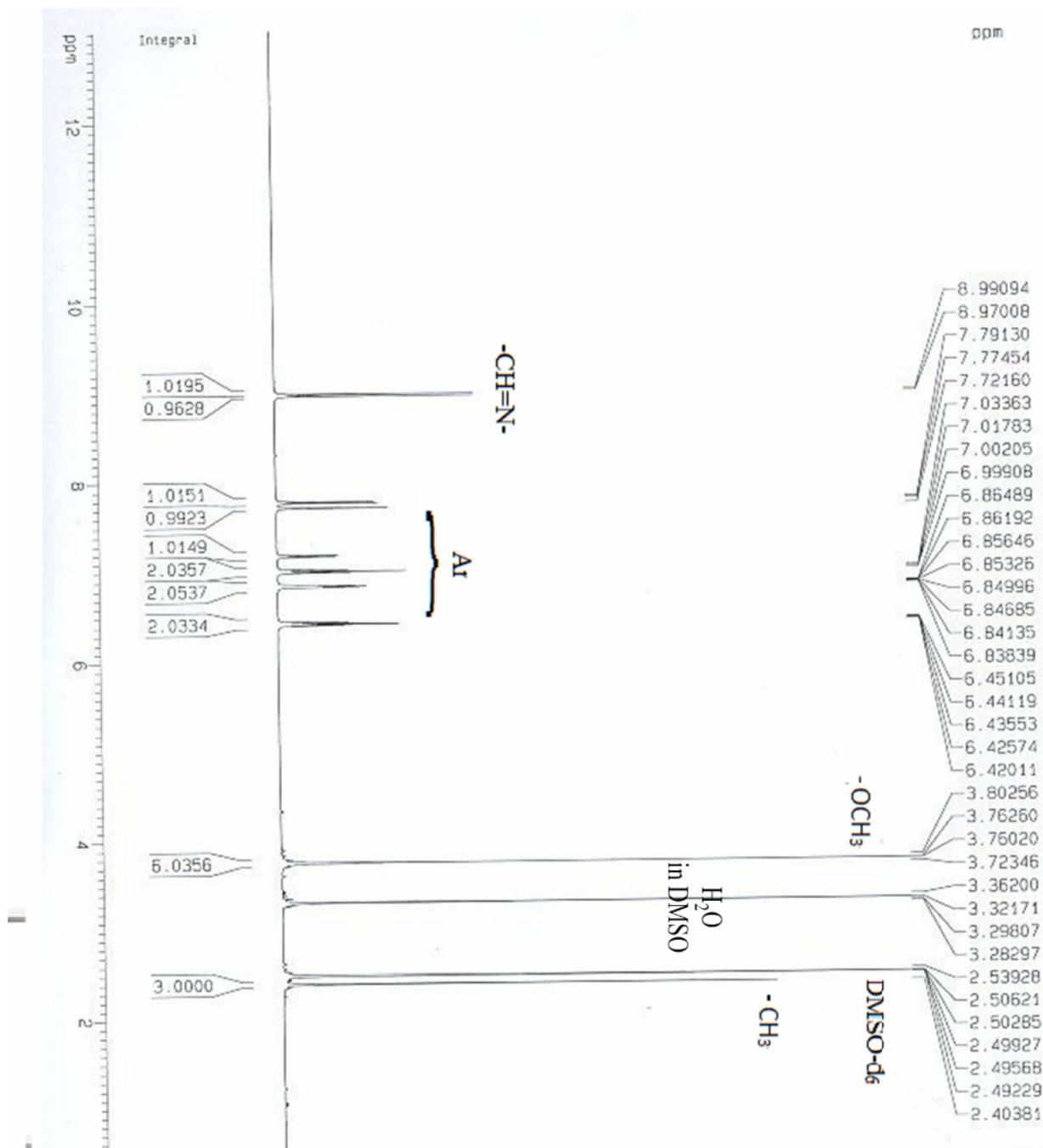
جديراً بالذكر أن المعقدات التي تمتلك صفات بارامغناطيسية يتعذر تسجيل أطياف الرنين النووي المغناطيسي لها⁽⁸³⁾ لذلك يتم التركيز من قبل جميع الباحثين على تسجيل أطياف المعقدات التي تمتلك صفات ديامغناطيسية وتعد أطياف ¹HNMR للمعقدات مهمة جداً في تحديد مواقع الارتباط عند مقارنتها مع طيف الليكاند. يلاحظ من طيف ¹HNMR الخارصين (3-12) مقارنة مع طيف الليكاند Z_1 OH مما يؤكد زالة البروتون والارتباط مع الأيون الفلزي على هيئة أيون الفينوكسيد إشارة بروتوني مجموعة الأزوميثين فظهرت في طيف المعقد كشارتين عند 8.97, 8.99 ppm = مقارنة مع طيف الليكاند الذي ظهر عند 8.91 ppm = مما يؤكد مشاركة ذرة النتروجين لمجموعة الأزوميثين في تكوين المعقد^(27,78,84).

سجل طيف ¹HNMR للنيلك (3-13) أن النيكل في المعقدات ممكن أن يمتلك صفات بارامغناطيسية (High Spin) وبذلك يصعب الحصول على طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون بشكل واضح أما إذا كان يمتلك صفات ديا مغناطيسية ويأخذ الشكل الهندسي مربع مستوي أو ثماني السطوح المشوه هو الآخر يمكن تسجيل طيف ¹HNMR له⁽⁸³⁾. يلاحظ أيضاً من طيف المعقد أختفاء OH مما يؤكد ارتباط النيكل مع OH^(24,81) إشارة بروتوني مجموعة الأزوميثين فظهرت 8.77, 8.81 ppm = مما يؤكد مشاركة ذرة النتروجين في مجموعة الأزوميثين بالارتباط مع الأيون الفلزي.

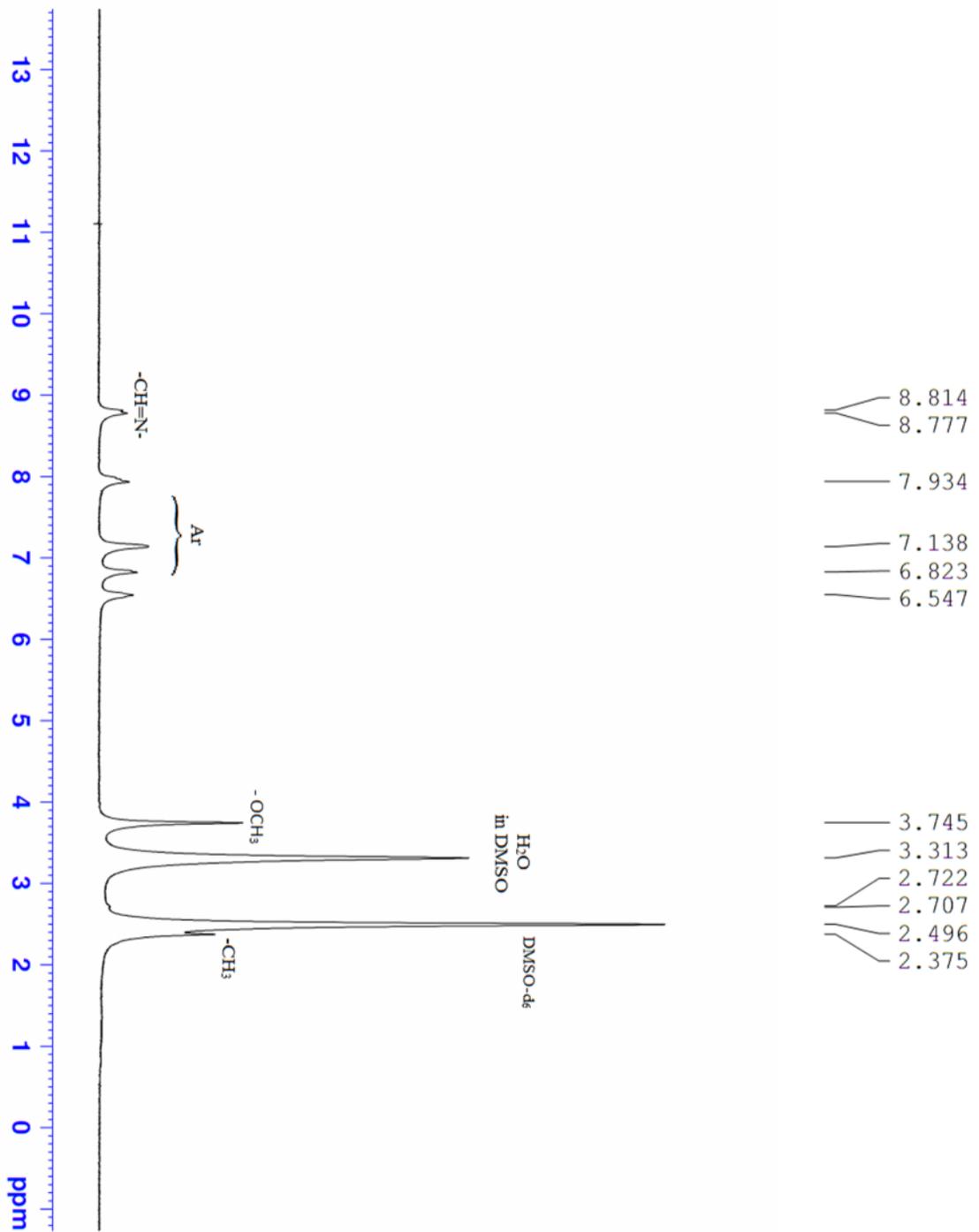
كذلك سجل طيف ¹HNMR لمعقد الكادميوم (3-14) ويلاحظ مقارنة مع طيف الليكاند Z_1 OH مما يؤكد مشاركة ذرة الأوكسجين على هيئة أيون الفينوكسيد في تكوين المعقد. كذلك يلاحظ إشارة بروتوني مجموعة الأزوميثين من 8.91 ppm = في طيف الليكاند الى 8.53 ppm = يف المعقد مما يؤكد مشاركة مجموعة الأزوميثين عبر ذرة النتروجين في تكوين المعقد^(24,85).

سجل طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون ¹³CNMR الخارصين (3-15) (75MHz). يلاحظ ظهور (C₁, C₂) لمجموعة الأزوميثين عند 163, 160.4 ppm = مقارنة مع طيف الليكاند التي ظهرت عند 164.1, 163.5 = مما يدل على مشاركة مجموعة الأزوميثين في عملية التعقيد⁽⁷⁶⁾ وكذلك يلاحظ (C₄, C₄) OH

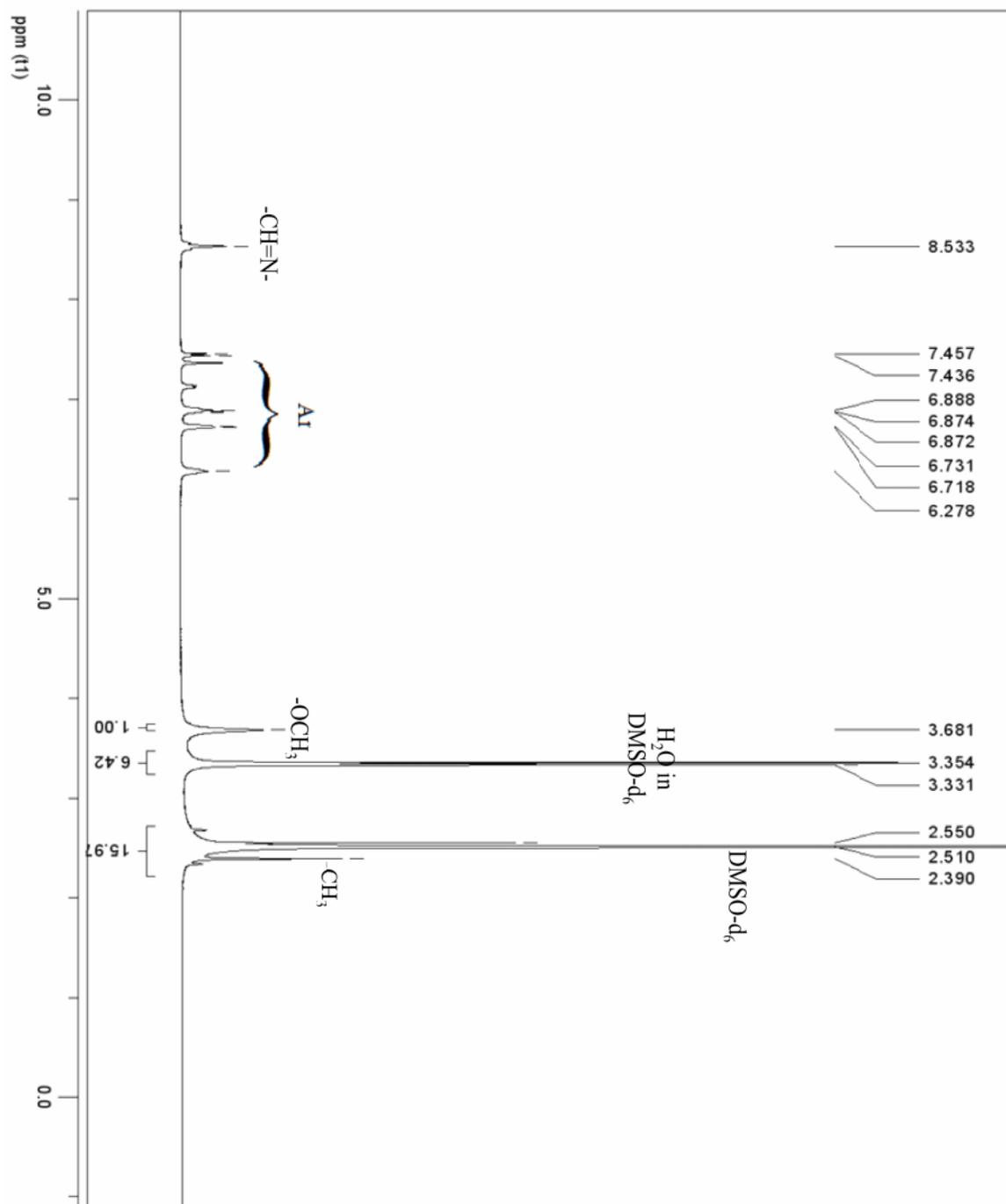
في طيف الليكاند Z_1 = 148.5ppm في طيف المعقد مما يؤكد على ارتباط ذرة الأوكسجين لمجموعة OH بالأيون الفلزي . يبين الجدول (3-3) بيانات أطياف ^{13}C NMR.



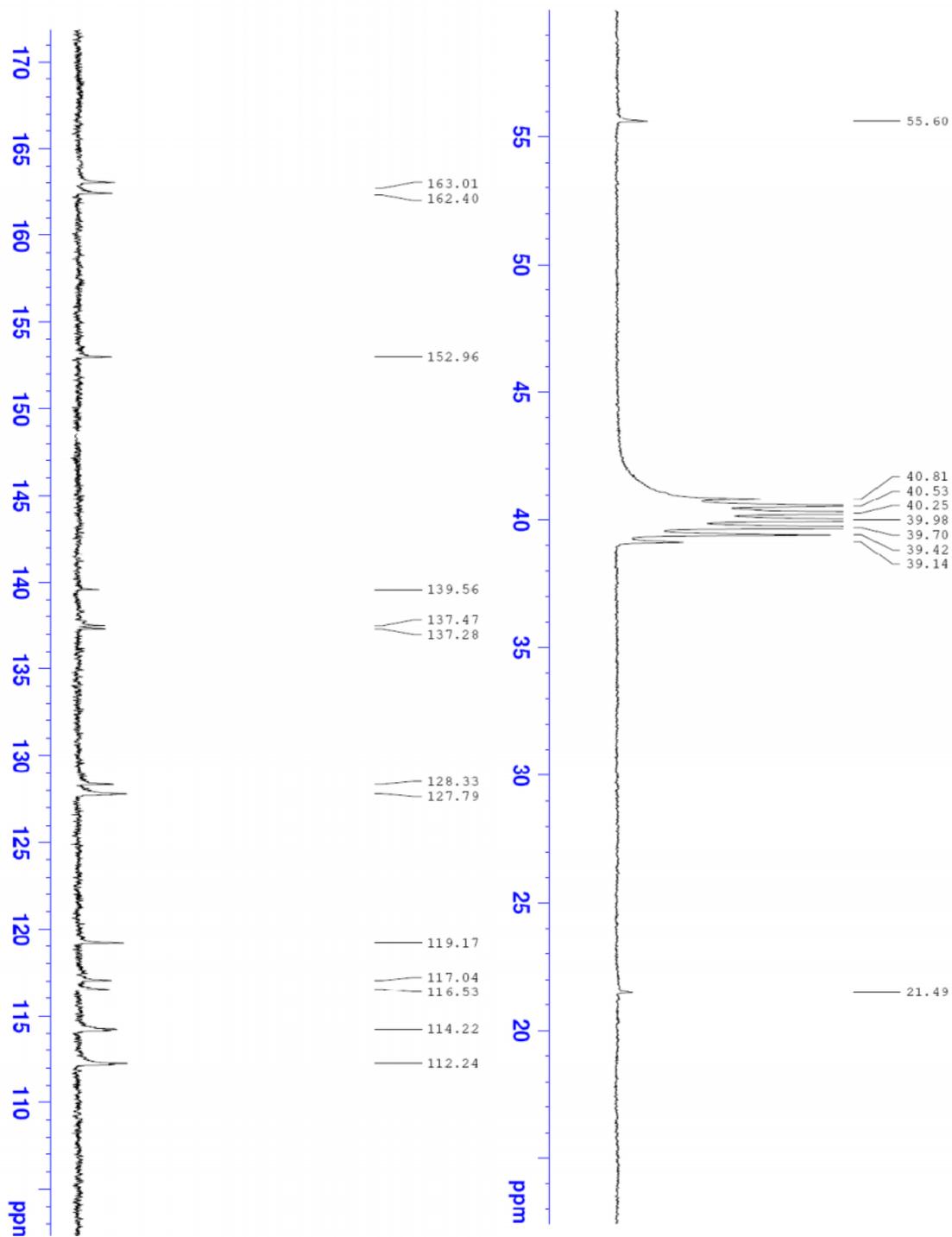
شكل رقم (3-12) طيف 1H NMR (500 MHz) لمعقد الخارصين Z_1



شكل رقم (3-13) طيف $^1\text{HNMR}$ (300 MHz) لمعقد النيكل Z_1Ni



شكل رقم (14-3) طيف ¹H NMR (500 MHz) لمعقد الكاديوم Z₁Cd



شكل رقم (15-3) طيف ^{13}C NMR (75 MHz) لمعقد الخارصين Zn_1Zn

3.5.1.3 التوصيلية المولارية للمعدّات

تعد التوصيلية المولارية لمحاليل المعدّات مهمة جداً" في استنتاج الصيغة التركيبية للمعدّات ن قيمة التوصيلية المولارية العالية تؤكد الطبيعة الألكتروليتية للمعدّات وهذا يعني احتواء المعدّات على الشقوق السالبة خارج كرة التناسق أما قيم التوصيلية الواطنة ويعني هذا أن محاليل المعدّات ذات طبيعة غيرالألكتروليتية أي أنها متعادلة ولا تحتوي على شقوق سال. من الممكن أن يكون المعدّ " في حالتين حيث تتعادل شحنة الأيون الموجب بما يكافئها من الشقوق السالبة في الليكاند وتتعاقد أيضاً

حسبت قيم التوصيلية المولارية لمحاليل ا :

$$\Lambda = \frac{K \times 1000}{C}$$

حيث Λ : التوصيلية المولارية بوحدات $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

C : تركيز المحلول بوحدات mol L^{-1}

K : التوصيل النوعي بوحدات $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

=

$$K = G \times A$$

G : التوصيلية بوحدات ohm^{-1}

A : ثابت الخلية بوحدات cm^{-1}

ن نتائج التوصيلية المولارية لمحاليل المعدّات المحضرة والتي تتراوح قيمها ما بين (0.2-34.1) ن هذه القيم الواطنة تؤكد أن محاليل المعدّات المحضرة ذات طبيعة غير الألكتروليتية^(23,76) سالبة خارج كرة التناسق ويبين الجدول (2-2) قيم التوصيلية المولارية للمعدّات المحضرة.

4.5.1.3 التحاليل الحرارية الوزنية للمعقدات

800°C

سجلت التحاليل الحرارية للمعقدات المحضرة (TG/ DTG)

تسخين 10°C/min وفي جو من النتروجين وكانت النتائج كما يأتي :-

• التحليل الحراري الوزني للمعقد Z_1Co

يشير منحنى التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_1Co (16-3)

30-125°C

85.32%

30-375°C

6.81% (حسابياً 6.89%) التي تعزى الى فقدان جزيئي ماء

(DTGmax 105°C)

3.22% (82,86) أما المرحلة الثانية فتبدأ من 130-210°C (DTGmax 150°C)

فقدان جزيئة ماء مرتبطة تناسقياً مع الفلز⁽⁷³⁾ كما مبين بالمعادلة (2,1)

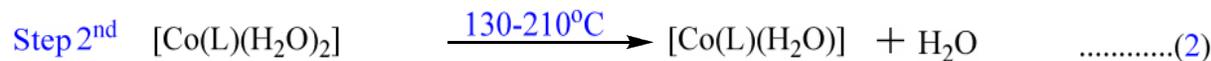
(حسابياً 3.72%)

11.51%

(DTGmax235°C) 215-280°C

الى فقدان جزيئة ماء تناسقية أخرى وهذا يشير الى وجود جزيئي ماء مرتبطة تناسقياً مع الفلز غير

(87,88)

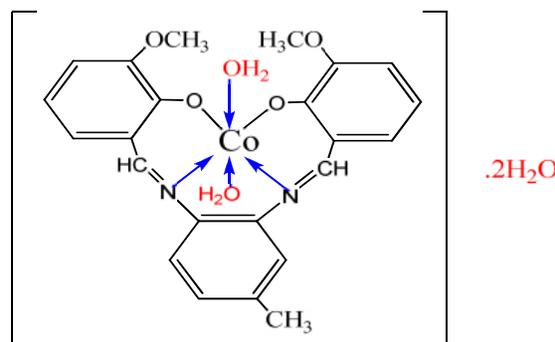


285-375°C (DTGmax290,315) 63.30% التي يبدأ عندها الليكاند

380°C

14.53% (حسابياً 14.45%) يعزى الى أوكسيد الكوبلت CoO

النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد Z_1Co كما موضح بالصيغة الآتية:



• التحليل الحراري الوزني للمعقد Z_1Ni

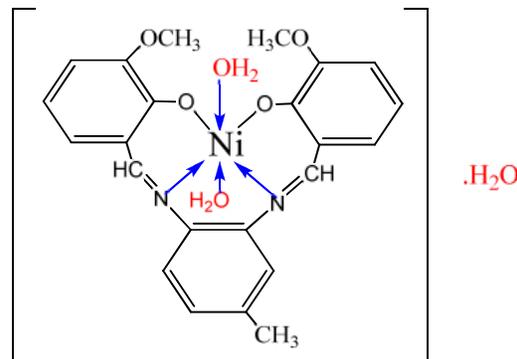
يتميز معقد النيكل بخمس مراحل للفقدان بالوزن (3-17) $35-640^{\circ}C$
 (DTGmax $90^{\circ}C$) $35-100^{\circ}C$ 3.71% (حسابياً 3.6%) ويعزى الى فقدان جزيئة ماء
 (3) .



المرحلة الثانية تبدأ من $135-200^{\circ}C$ (DTGmax $165^{\circ}C$) 3.81% (حسابياً 3.73%)
 تكافئ فقدان جزيئة ماء تناسقية.
 $230-275^{\circ}C$ (DTGmax $260^{\circ}C$) 3.80% (حسابياً 3.87%) فيعزى الى فقدان جزيئة ماء متناسقة أخرى وهذا يشير الى وجود جزيئتي ماء
 مرتبطة تناسقياً مع الأيون الفلزي
 (5,4) .

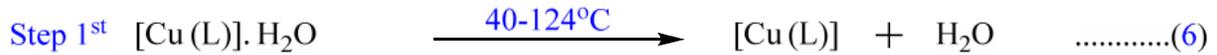


ويبدأ الليكاند بالتفكك عند درجة حرارة $280^{\circ}C$ ويكتمل عند $640^{\circ}C$ بخطوتين منفصلتين
 $640^{\circ}C$ فيعزى الى أوكسيد النيكل بصورة NiO
 21.84%
 (22%) من النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد Z_1Ni كما مبين بالصيغة الآتية:

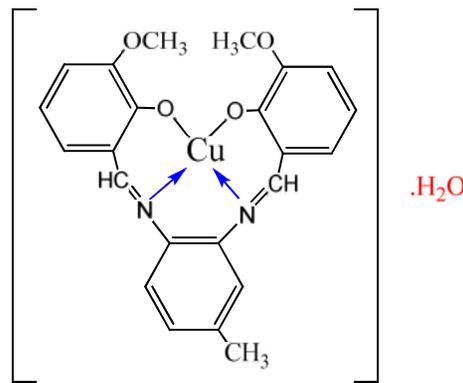


• التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_1Cu

يشير منحنى التحليل الحراري الوزني لمعقد النحاس (18-3)
 3.76% (DTGmax 105°C) 40-125°C
 الى فقدان جزيئة ماء التبلور كما مبين بالمعادلة (6).

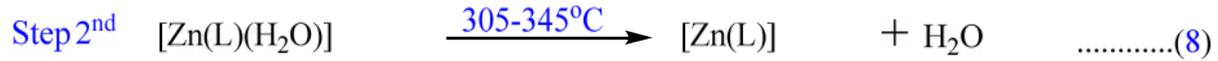
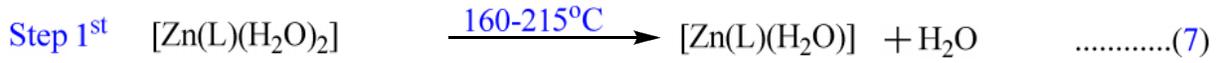


ويبدأ الليكاند بالتفكك في المرحلتين الثانية والثالثة بدرجة حرارة من 250°C
 615°C . 615°C
 16.71% (حسابياً 16.84%) فيعزى الى أوكسيد النحاس
 CuO من النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد Z_1Cu كما موضح بالصيغة الآتية:

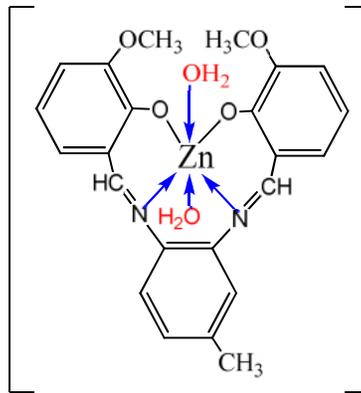


• التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_1Zn

يلاحظ من منحنى التحليل الحراري الوزني (TG /DTG) الخارصين (19-3)
 155°C وهذا يشير الى أستقرارية المعقد الى تلك الدرجة وكذلك يدل
 على عدم احتواء المعقد على جزيئات مائية بهيئة ماء التبلور.
 215°C 3.74% (حسابياً 3.68%) التي تعزى الى فقدان جزيئة ماء مرتبطة تناسقياً
 مع أيون الفلز. كذلك فقدان جزيئة ماء تناسقية أخرى في المرحلة الثانية عند 305-345°C
 3.82% (حسابياً 3.75%) كما مبين بالمعادلتين (8,7) .

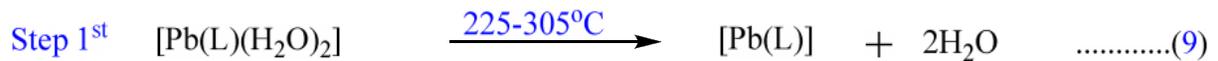


أما المرحلة الثالثة فهي عبارة عن مرحلتين متقاربتين بمدى حراري من 350°C إلى 465°C
 13.56% (حسابياً 14.12%) والتي تكافئ فقدان جزئيتين من الميثانول⁽⁸⁹⁾ ويعقبها تفكك الليكاند الى درجة
 575°C . أما النسبة المتبقية من المعقد 16.53% (حسابياً 16.56%)
 الى أوكسيد الخارصين (ZnO)^(82,89) من النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد $Z_1\text{Zn}$
 الصيغة الآتية:

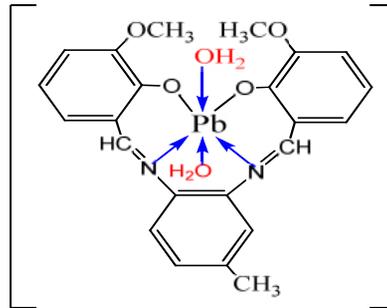


• التحليل الحراري الوزني للمعقد $Z_1\text{Pb}$

تشير النتائج الى عدم وجود أي نسبة للفقدان بالوزن لغاية درجة حرارة 220°C مما يؤكد عدم وجود
 جزيئات مائية مرتبطة بالمعقد بهيئة ماء التبلور (3-20).
 225-305°C
 5.43% (حسابياً 5.70%) وهذا يتوافق مع فقدان جزئتي ماء
 (DTGmax295°C)
 تناسقياً" مع أيون الفلز كما موضح بالمعادلة (9).

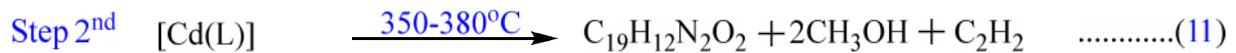
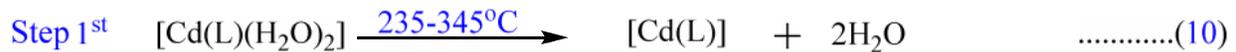


يبدأ الليكاند بالتفكك من درجة حرارة 310°C وينتهي في 575°C . أما النسبة المتبقية عند
 580°C فتعزى الى أوكسيد الرصاص بصورة PbO
 36.66% (حسابياً 37.24%) من النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد $Z_1\text{Pb}$ كما موضح بالصيغة الآتية:

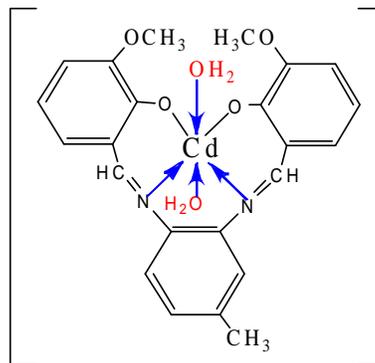


• التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_1Cd

يلاحظ من منحنى التحليل الحراري الوزني لمعقد الكاديوم (21-3)
 235°C وهذا يدل بأن المعقد مستقر الى تلك الدرجة (235°C) وكذلك يشير الى عدم احتواء
 المعقد على جزيئات ماء بهيئة ماء التبلور. (DTGmax340°C) 235-345°C
 6.99% (حسابياً 6.71%) ويعزى الى فقدان جزيئي ماء بهيئة ماء تناسقي مع أيون الفلز .
 المرحلة الثانية عند (DTGmax365°C) 350-380°C 17.48% (حسابياً 18.0%)
 الى فقدان جزيئي ميثانول مع C_2H_2 كما مبين في المعادلتين (11,10) .



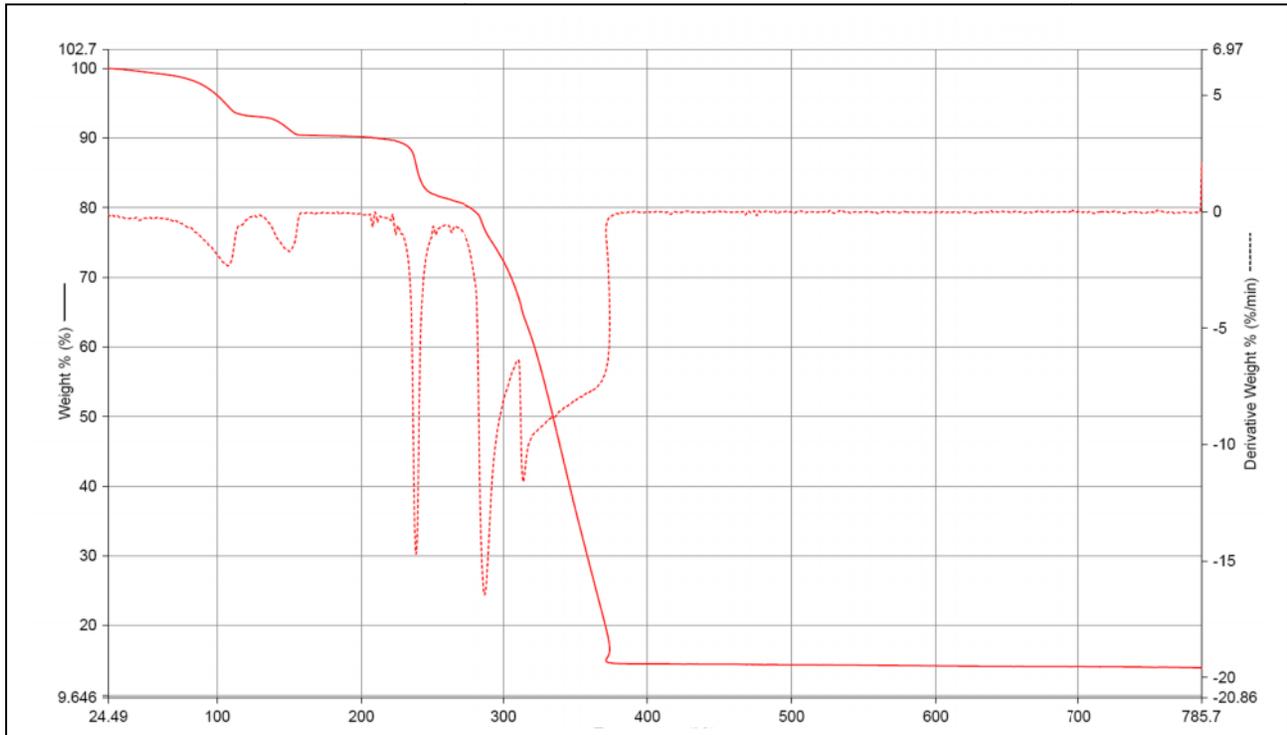
ويبدأ جزء الليكاند المتبقي بالتفكك من درجة حرارة 385°C وينتهي عند 475°C
 480°C 32.56% (حسابياً 32.83%) فيعزى الى وجود أوكسيد الكاديوم بصورة CdO
 أربع ذرات كاربون من النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد Z_1Cd بحسب الصيغة الآتية:



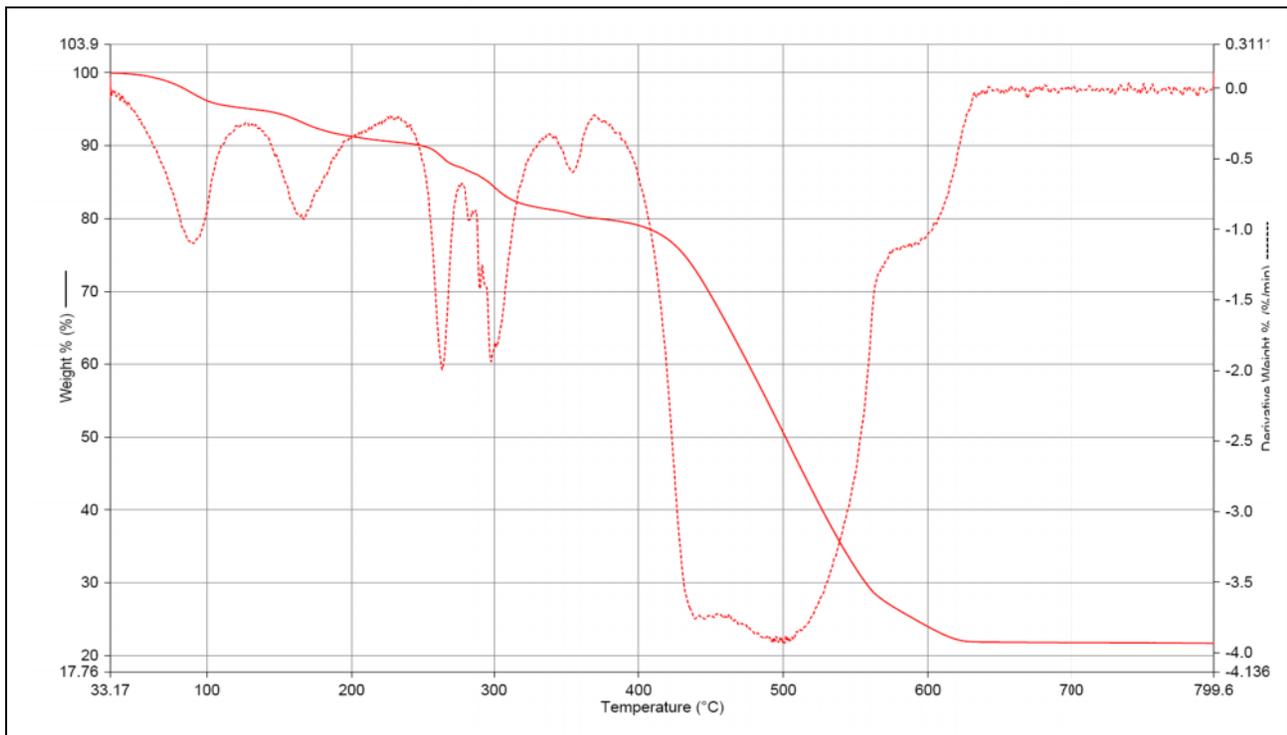
يبين الجدول (5-3) بيانات نتائج التحاليل الحرارية الوزنية لكل مرحلة من مراحل التفكك للمعادن المحضرة.

جدول (5-3) قيم التحاليل الحرارية الوزنية لمرحل التفكك لمعادن الليكاند Z_1

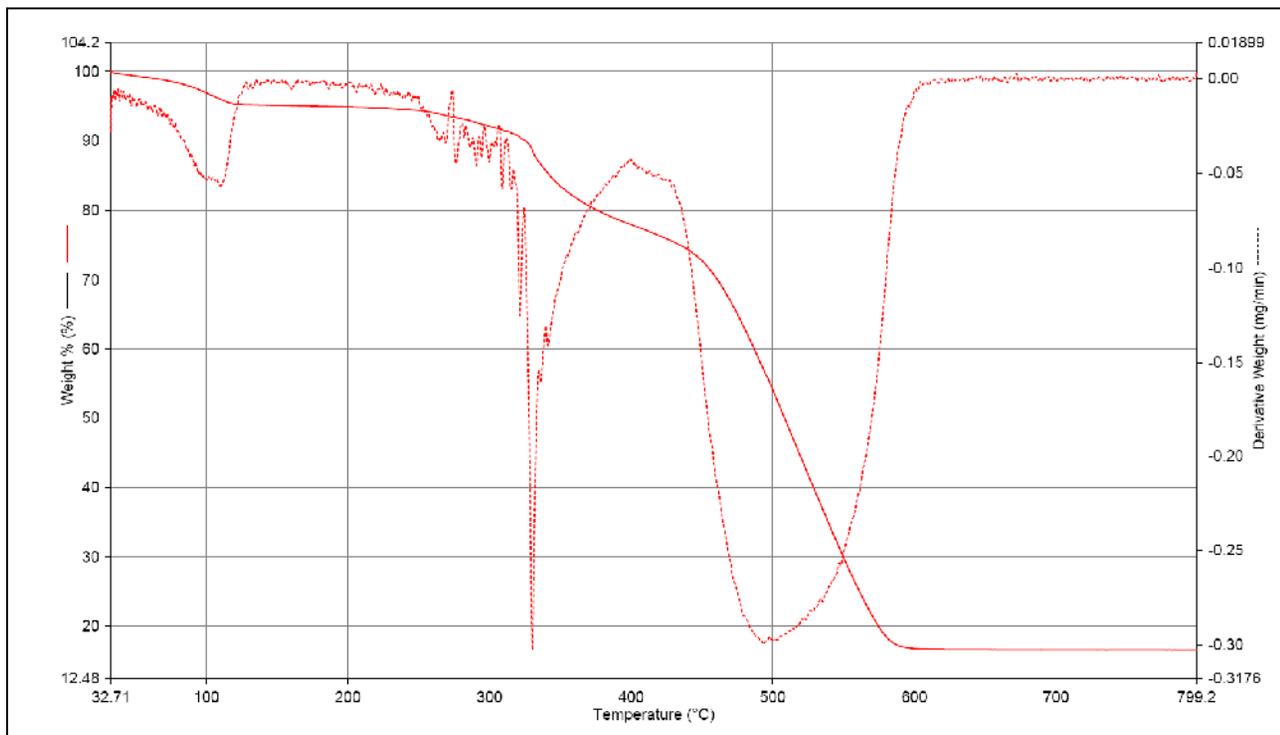
Compound	TG / DTG				Mass loss %
	step	T_i °C	$T_m(DTG_{max})$ °C	T_f °C	
Z_1Co	1 st	30	105	125	6.81
	2 nd	130	150	210	3.22
	3 rd	215	235	280	11.51
	4 th	285	290,315	375	63.30
Z_1Ni	1 st	35	90	100	3.71
	2 nd	135	165	200	3.81
	3 rd	230	260	275	3.8
	4 th	280	300,500	640	64.84
Z_1Cu	1 st	40	105	125	3.76
	2 nd	250	330	390	13.93
	3 rd	395	500	615	61.60
Z_1Zn	1 st	160	215	215	3.74
	2 nd	305	330	345	3.82
	3 rd	350	370,433	465	13.56
	4 th	470	515	575	60.39
Z_1Pb	1 st	225	295	305	5.43
	2 nd	310	320	345	14.53
	3 rd	350	385	400	6.59
	4 th	405	435	460	9.09
	5 th	465	525	575	28.30
Z_1Cd	1 st	235	340	345	6.99
	2 nd	350	365	380	17.48
	3 rd	385	410	475	53.37



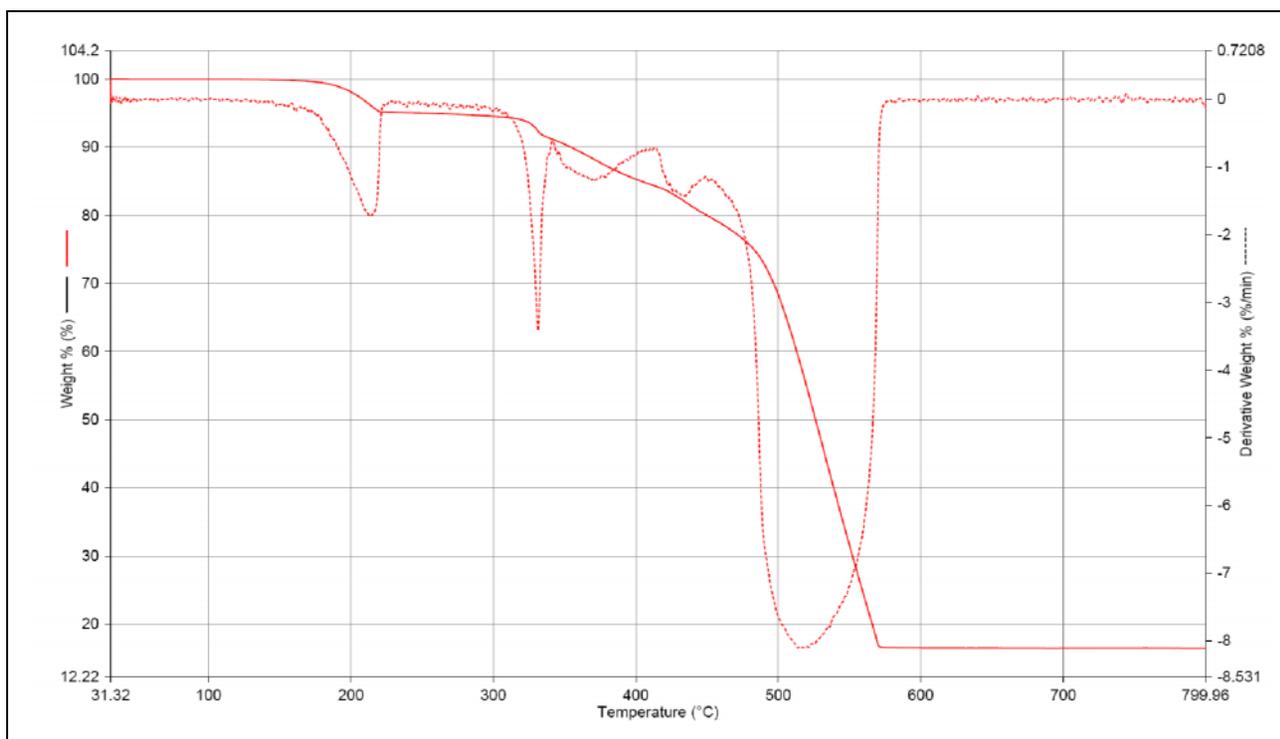
شكل رقم (16-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعقد Z_1Co



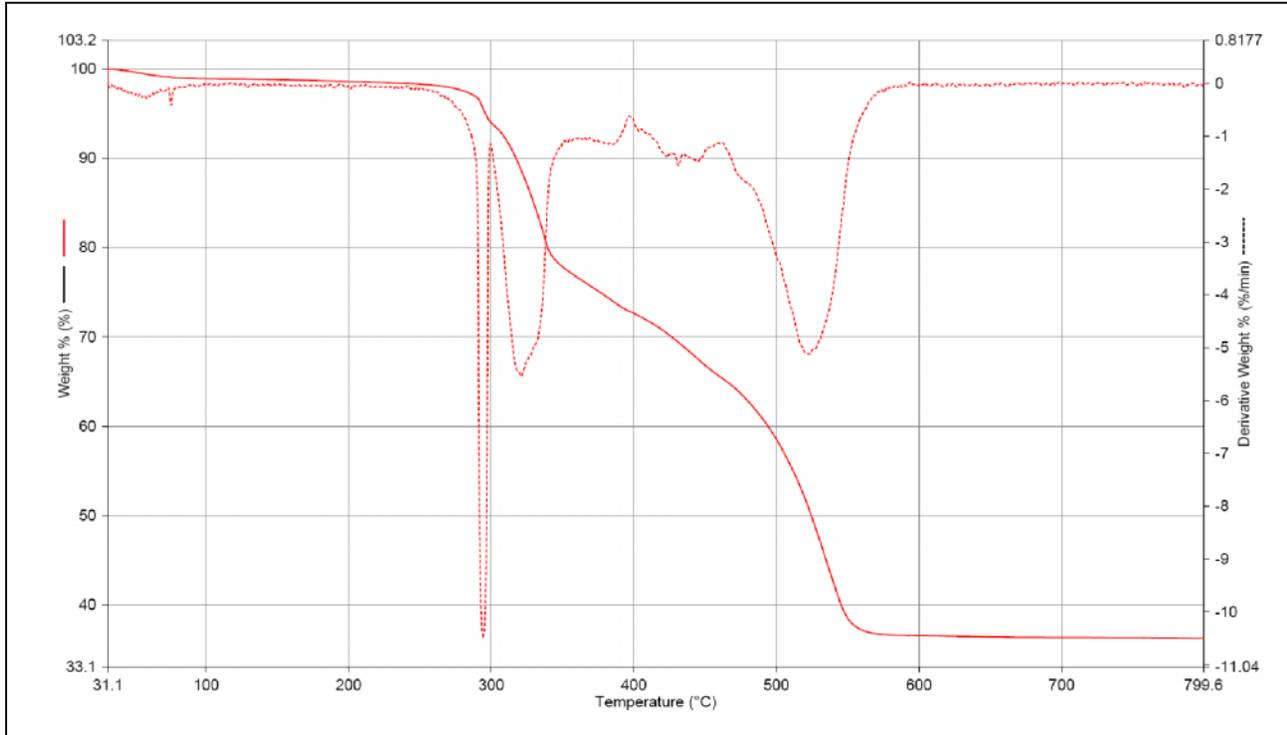
شكل رقم (17-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعقد Z_1Ni



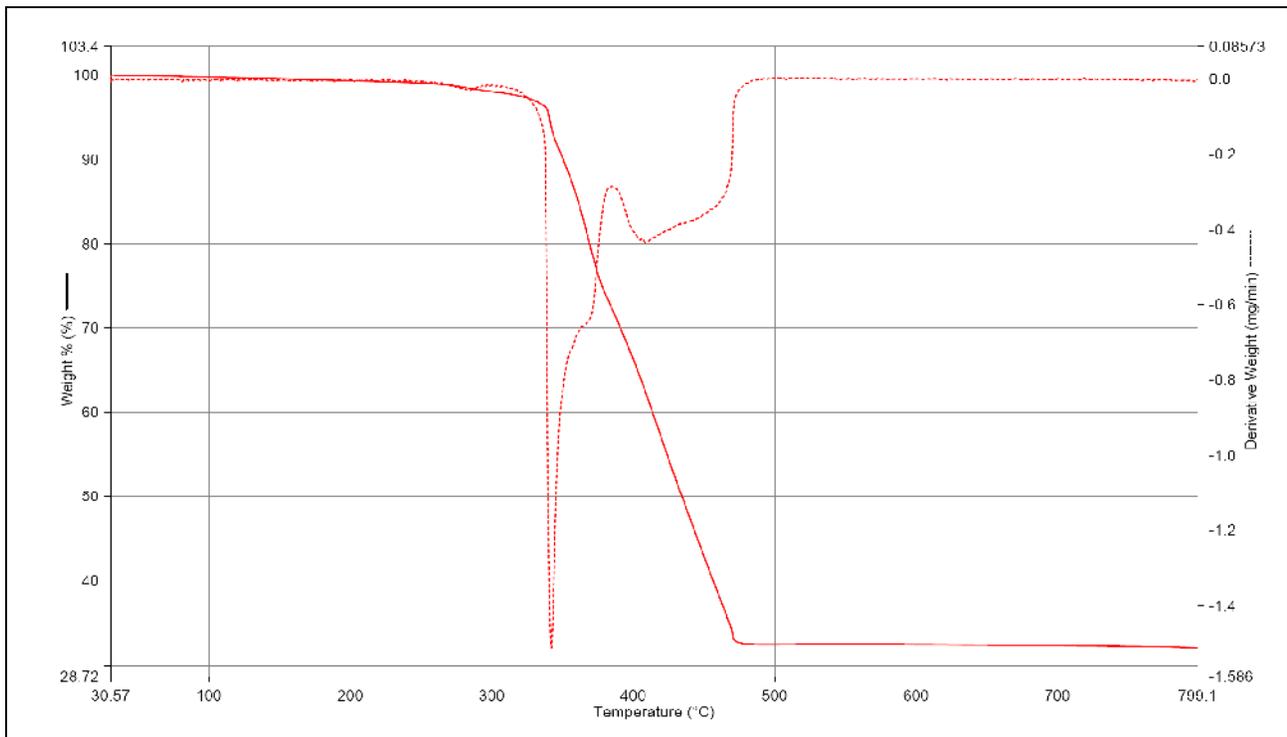
شكل رقم (18-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعقد Z_1Cu



شكل رقم (19-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعقد Z_1Zn



شكل رقم (20-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعقد Z₁Pb



شكل رقم (21-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعقد Z₁Cd

6.1.3 حساب الدوال الترموديناميكية للمعدلات

حسبت الدوال الترموديناميكية (طاقة التنشيط E والتغير بالأنثالي H والتغير بالأنثروبي S والتغير G ومعامل أرينوس A)

باستخدام طريقة Coats-Redfern بيانياً" وباستخدام المعادلة الآتية⁽⁹⁰⁻⁹³⁾ :-

$$\log \left[\log \frac{W_f}{W_f - W_t} \right] = \log \left[\frac{AR}{\Theta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.303RT}$$

:

W_f = الكتلة المفقودة حتى نهاية المرحلة

W_t =

R =

= معدل التسخين 10°C/min

تشير الأدبيات^(90,94) أن قيمة $1 - \frac{2RT}{E} \cong 1$ وبالتالي عند رسم الجانب الأيسر من المعادلة الذي يمثل محور Y

$\frac{1}{T}$ الذي يمثل محور X نحصل على خط مستقيم كما مبين في الأشكال (3-22)-(3-25).

^(94,95)

طاقة التنشيط (E) بيانياً" من الميل ومعامل أرينوس (A)

موديناميكية (G, S, H) عبر العلاقات الرياضية^(90,92,93) الآتية :-

$$H = E - RT$$

$$S = R \ln (A h / K_B T_S)$$

$$G = H - T S$$

:

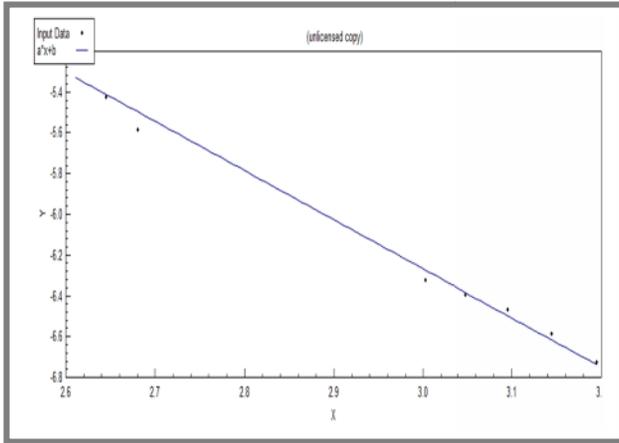
$$R : (8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \quad A : \text{معامل أرينوس (S}^{-1}\text{)} \quad h : (6.6262 \times 10^{-34} \text{ J S})$$

$$K_B : (1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}) \quad T_S : \text{ (DTGmax)}$$

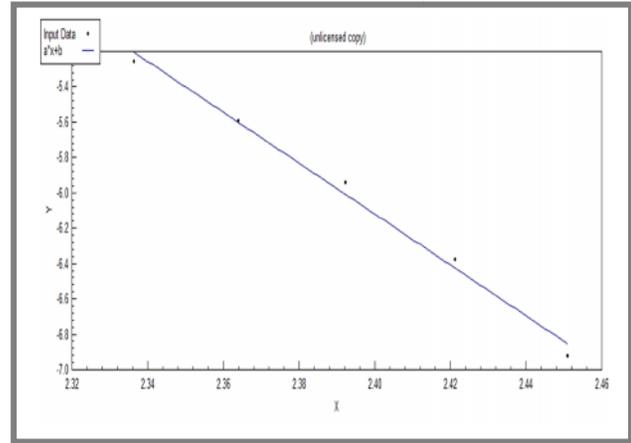
تشير النتائج أن جميع قيم H لجميع مراحل التفكك للمعقدات المحضرة ذات إشارة موجبة وهذا يدل على أن تظهر S قيم (90) ان القيم السالبة تشير الى أن عملية التفكك تجري بمعدل واطى جداً مقارنة بالعمليات التلقائية (96). أما قيم التغير بالطاقة الحرة G فتتراوح بين (95.15-286.2 KJ/mol) مما يؤكد أن جميع عمليات التفكك لجميع المراحل للمعقدات المحضرة غير تلقائية. يبين الجدول (3-6) قيم الدوال الترموديناميكية لكل مرحلة من مراحل التفكك الحراري للمعقدات المحضرة.

جدول (3-6) قيم الدوال الترموديناميكية لمراحل التفكك الحراري لمعقدات الليكاند Z_1

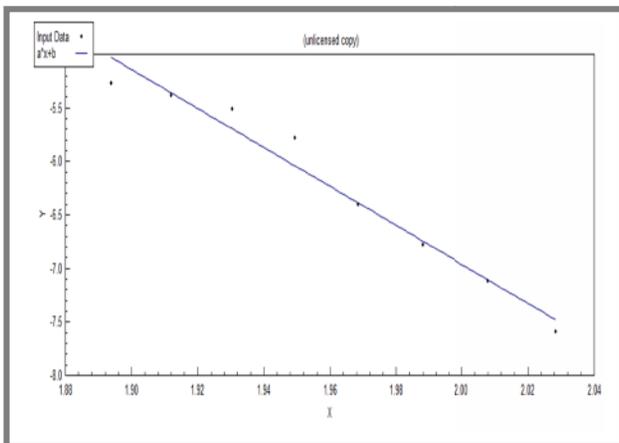
Comp.	step	A (S ⁻¹)	E (KJmol ⁻¹)	ΔH (KJmol ⁻¹)	ΔS (KJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJmol ⁻¹)
Z_1Co	1 st	8.578×10^3	46.173	43.030	-0.1715	107.89
	2 nd	1.476×10^{32}	275.617	272.100	0.368	116.43
	3 rd	1.864×10^{33}	348.369	344.145	0.3875	147.257
	4 th	1.880×10^8	129.052	124.163	-0.0921	178.354
Z_1Ni	1 st	1.596×10^9	78.721	75.703	-0.434	233.279
	2 nd	1.014×10^9	97.375	93.733	-0.439	286.202
	3 rd	1.037×10^{24}	268.155	263.723	0.210	151.789
	4 th	5.169×10^{13}	230.904	224.478	0.0096	216.986
Z_1Cu	1 st	1.676×10^3	40.990	37.838	-0.1851	108.023
	2 nd	4.944×10^{17}	236.921	231.907	0.0879	178.866
	3 rd	2.519×10^5	125.560	119.133	-0.1494	234.646
Z_1Zn	1 st	3.247×10^{14}	153.419	149.37	0.0288	135.363
	2 nd	1.803×10^{35}	-	-	0.424	171.66
	3 rd	8.402×10^{15}	229.419	224.07	0.0535	189.646
	4 th	8.475×10^{19}	306.038	300.168	0.1294	208.81
Z_1Pb	1 st	1.395×10^3	37.037	34.310	-0.1855	95.156
	2 nd	2.359×10^5	92.145	87.432	-0.1474	171.164
	3 rd	5.043×10^{27}	345.244	340.314	0.2797	174.451
	4 th	1.830×10^{15}	220.136	214.666	0.0406	187.893
	5 th	1.440×10^{17}	266.649	260.762	0.0763	206.691
Z_1Cd	1 st	4.016×10^3	96.158	91.062	-0.1819	202.576
	2 nd	2.444×10^5	-	-	-0.1480	514.951
	3 rd	2.898×10^8	150.916	145.238	-0.0898	206.577



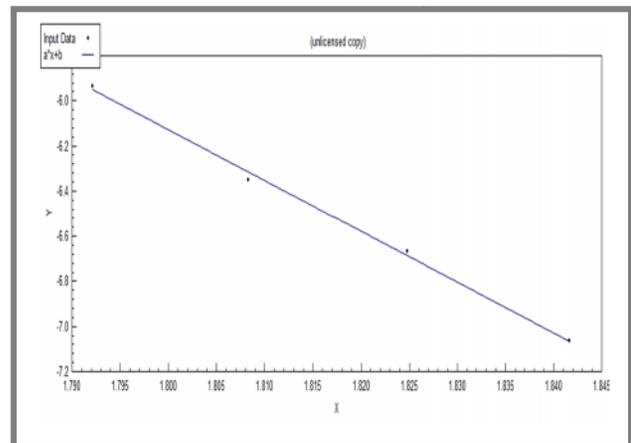
Z₁Co...Step1st



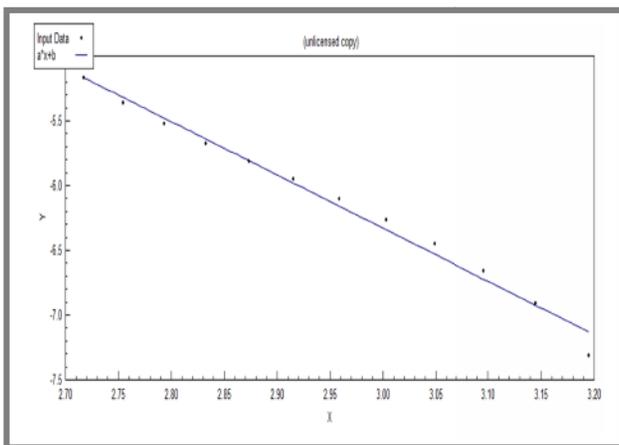
Z₁Co...Step2nd



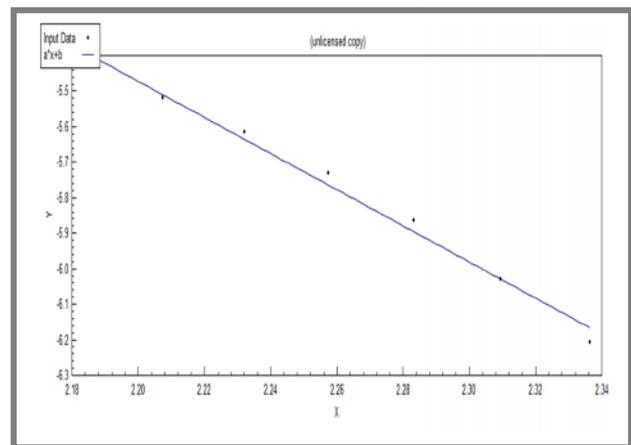
Z₁Co...Step3rd



Z₁Co...Step4th

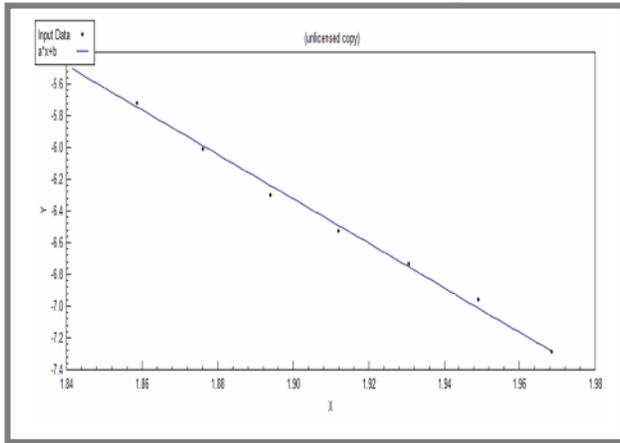


Z₁Ni...Step1st

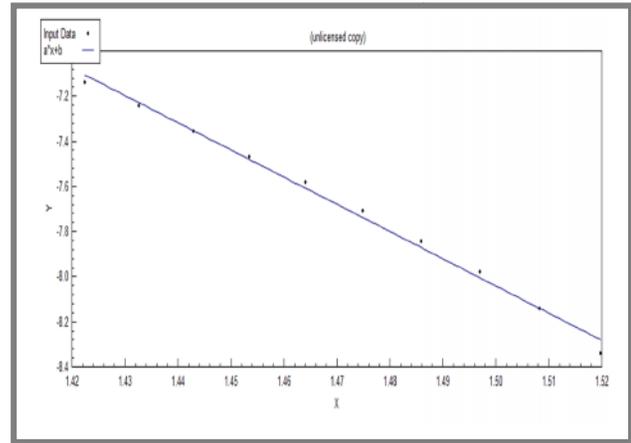


Z₁Ni...Step2nd

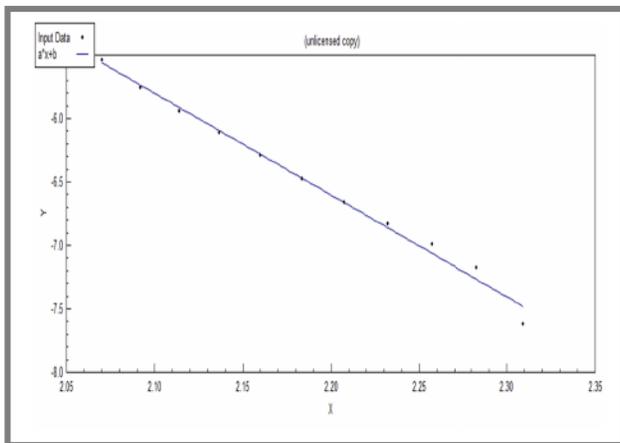
شكل رقم (22-3) علاقة Coats-Redfern للمعدنين Z₁Co , Z₁Ni



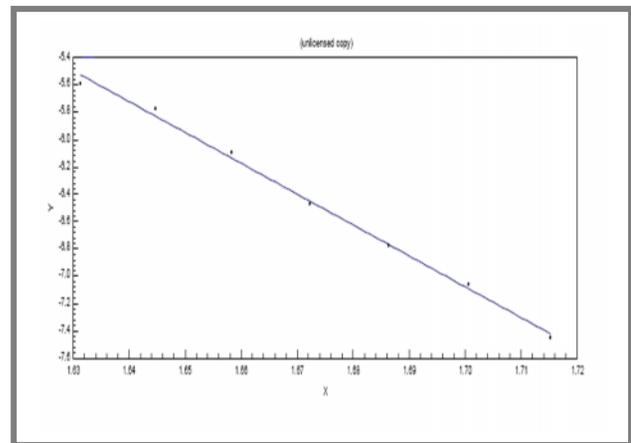
Z₁Ni...Step3rd



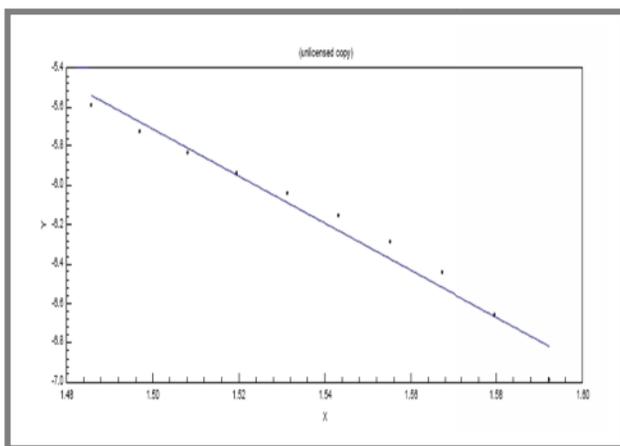
Z₁Ni...Step4th



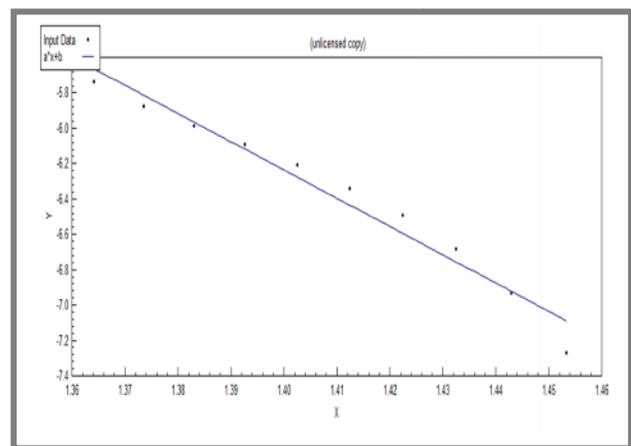
Z₁Zn...Step1st



Z₁Zn...Step2nd

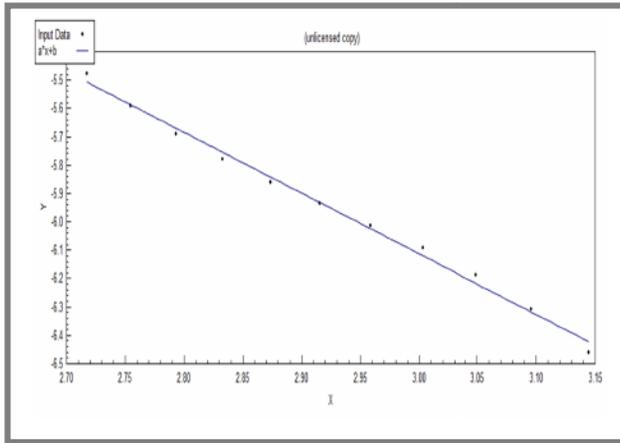


Z₁Zn...Step3rd

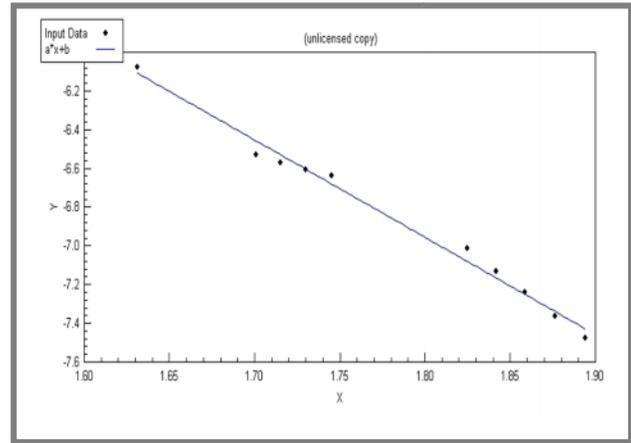


Z₁Zn...Step4th

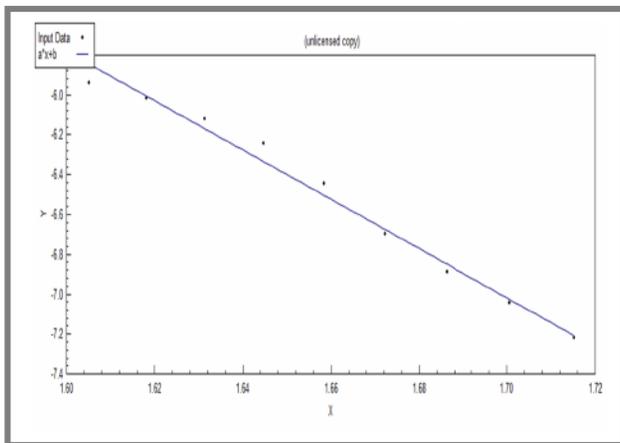
شكل رقم (23-3) علاقة Coats-Redfern للمعدنين Z₁Ni , Z₁Zn



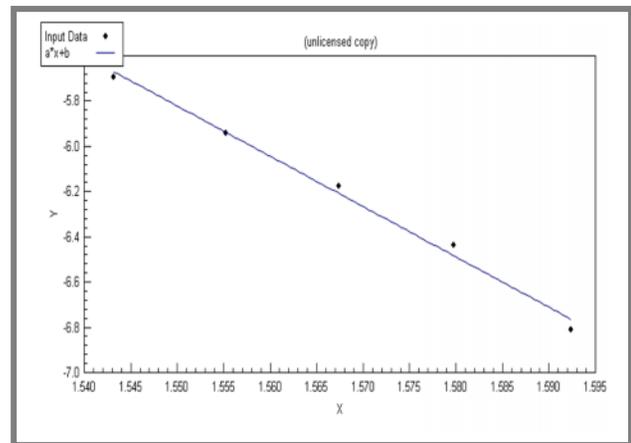
Z₁Cu...Step1st



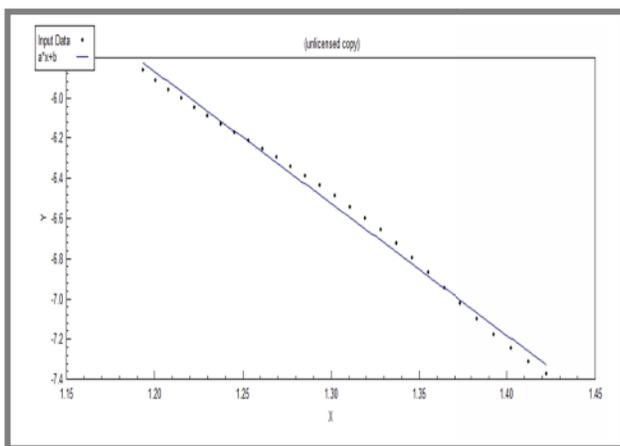
Z₁Cd...Step1st



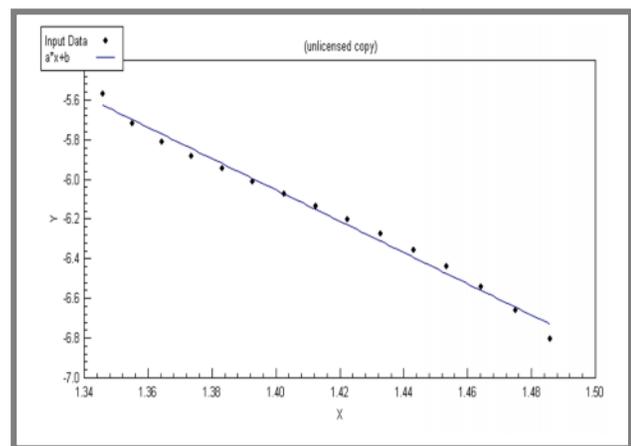
Z₁Cu...Step2nd



Z₁Cd...Step2nd

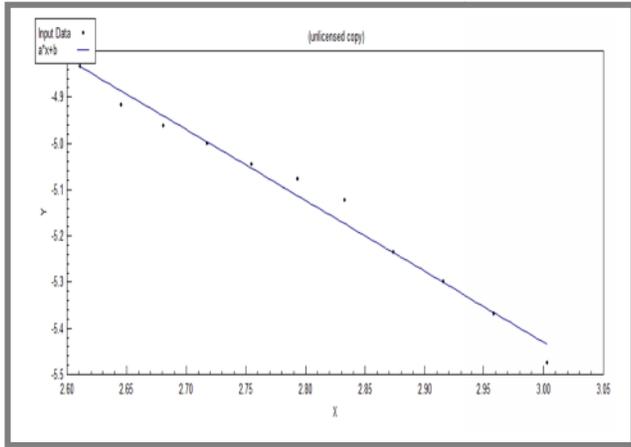


...Step3rd Z₁Cu

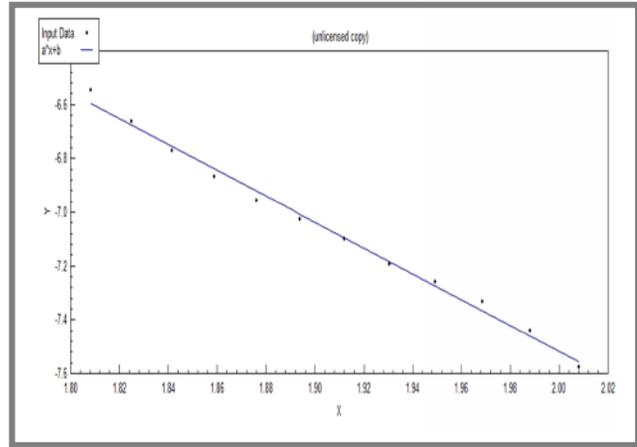


...Step3rd Z₁Cd

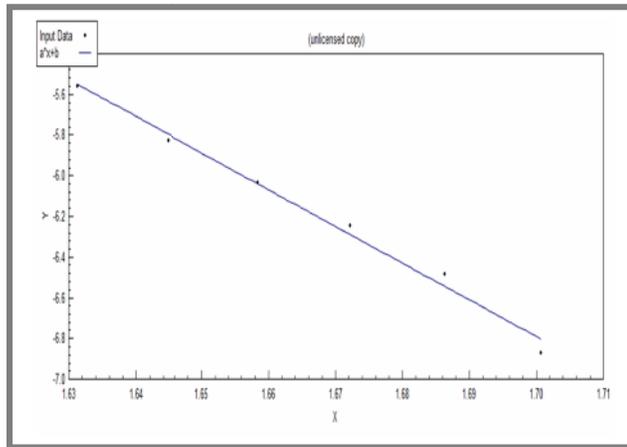
شكل رقم (24-3) علاقة Coats-Redfern للمعدنين Z₁Cu , Z₁Cd



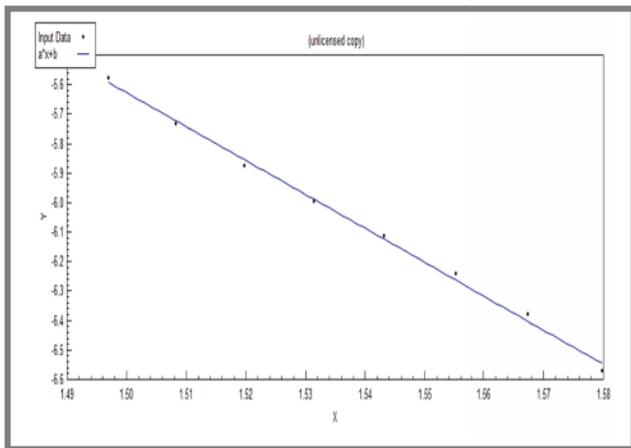
Z₁Pb...Step1st



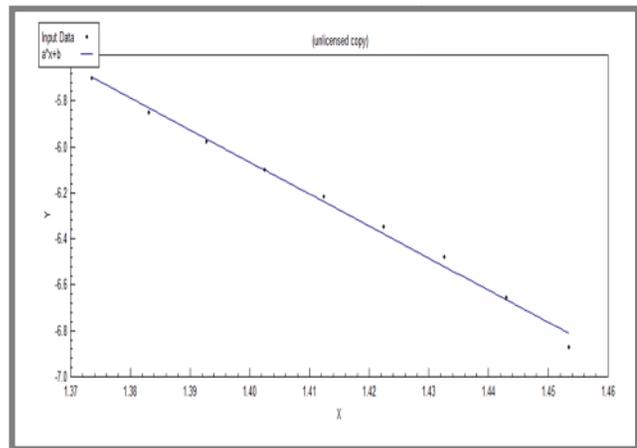
Z₁Pb...Step2nd



...Step3rd Z₁Pb



...Step4th Z₁Pb



...Step5th Z₁Pb

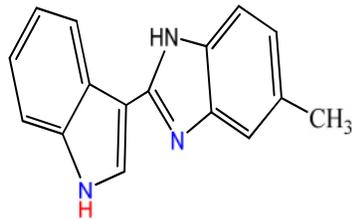
شكل رقم (3-25) علاقة Coats-Redfern لمعد Z₁Pb

2.3 الليكاند Z_2 ومعداته

حضر أيضاً في هذه الدراسة الليكاند Z_2 من نوع البنزاميدازول المشتق من تفاعل -مثيل أورثوفلين ثنائي أمين -كاربوكساليدهايد أذ تشير الأدبيات^(45,55,57) الى أن التكايف المباشر بين الأورثوفلين ثنائي أمين مع الأليدهايد بنسب مولية 1:1 2:1 يؤدي الى تكوين قاعدة شف كمركب وسطي يعقبها تحلق داخلي لتكوين البنزاميدازول. ذ تشير الأدبيات^(55,58) " تجاه الهجوم النيوكليوفيلي كما (24-1) .

يتميز المركب المحضر بعدم الذوبان في أغلب المذيبات العضوية المعروفة مثل الهكسان والبنزين والتلوين وثنائي أثيل إيثر والكلوروفورم بينما قليل الذوبان في الميثانول والأيثانول في حين يذوب في DMSO DMF . يبين الجدول (7-3) الصيغة التركيبية والتسمية بحسب نظام IUPAC كما يبين الجدول (2-2) الصفات الفيزيائية وحصيلة المركبات المحضرة فضلاً عن أوزانها الجزيئية. شخص الليكاند المحضر بمطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي ومطيافية الكتلة.

جدول (7-3) الصيغة التركيبية والتسمية لليكاند المحضر Z_2

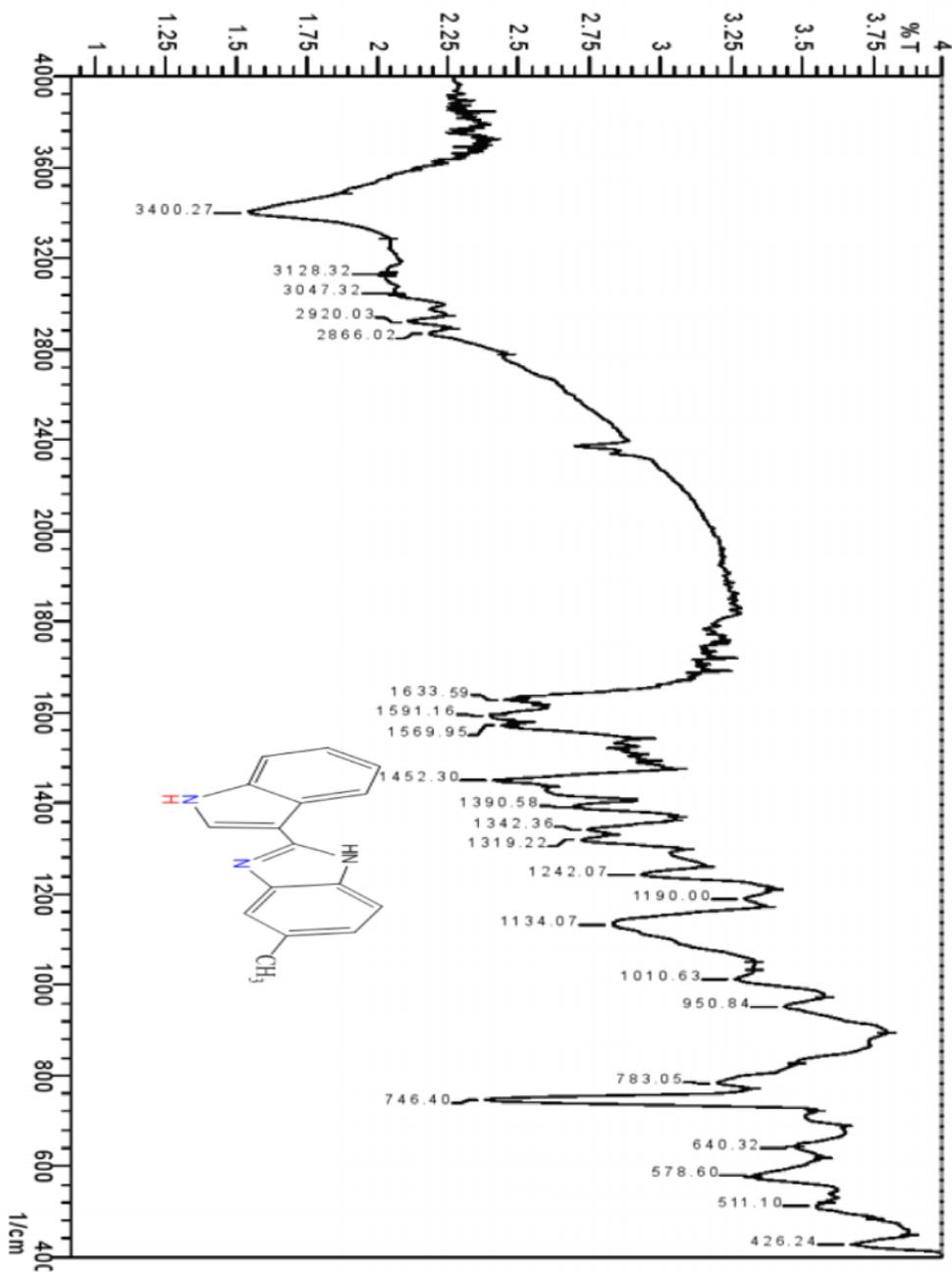
رمز الليكاند	التسمية حسب نظام IUPAC	التركيب الجزيئي
Z_2	2-(1H-indol-3-yl)-5-methyl-1H-benzo[d]imidazole	

1.2.3 مطيافية تحت الحمراء للمركب Z_2 :-

يشير طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر Z_2 (3-26) ظهور حزمة قوية وعريضة تعزى N-H في شق البنزاميدازول عند 3400cm^{-1} (66,69). بينما تظهر حزمة ضعيفة وعريضة عند 3128cm^{-1} N-H (97).
 الأروماتية تظهر عند 3047cm^{-1} بينما عند 2866cm^{-1} , 2920cm^{-1} C-H الألفاتية .
 C=N فتظهر عند 1633cm^{-1} (71).
 N-H تظهر عند 1591cm^{-1} وتظهر حزمة التذبذب الأتساعي لمجموعة C-N 1319cm^{-1} , 1342cm^{-1} (9).
 يوضح الجدول (3-8) أهم الحزم في طيف تحت الحمراء لليكاند .

جدول (3-8) يوضح أهم الحزم لأطياف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) لليكاند Z_2 ومعقداته

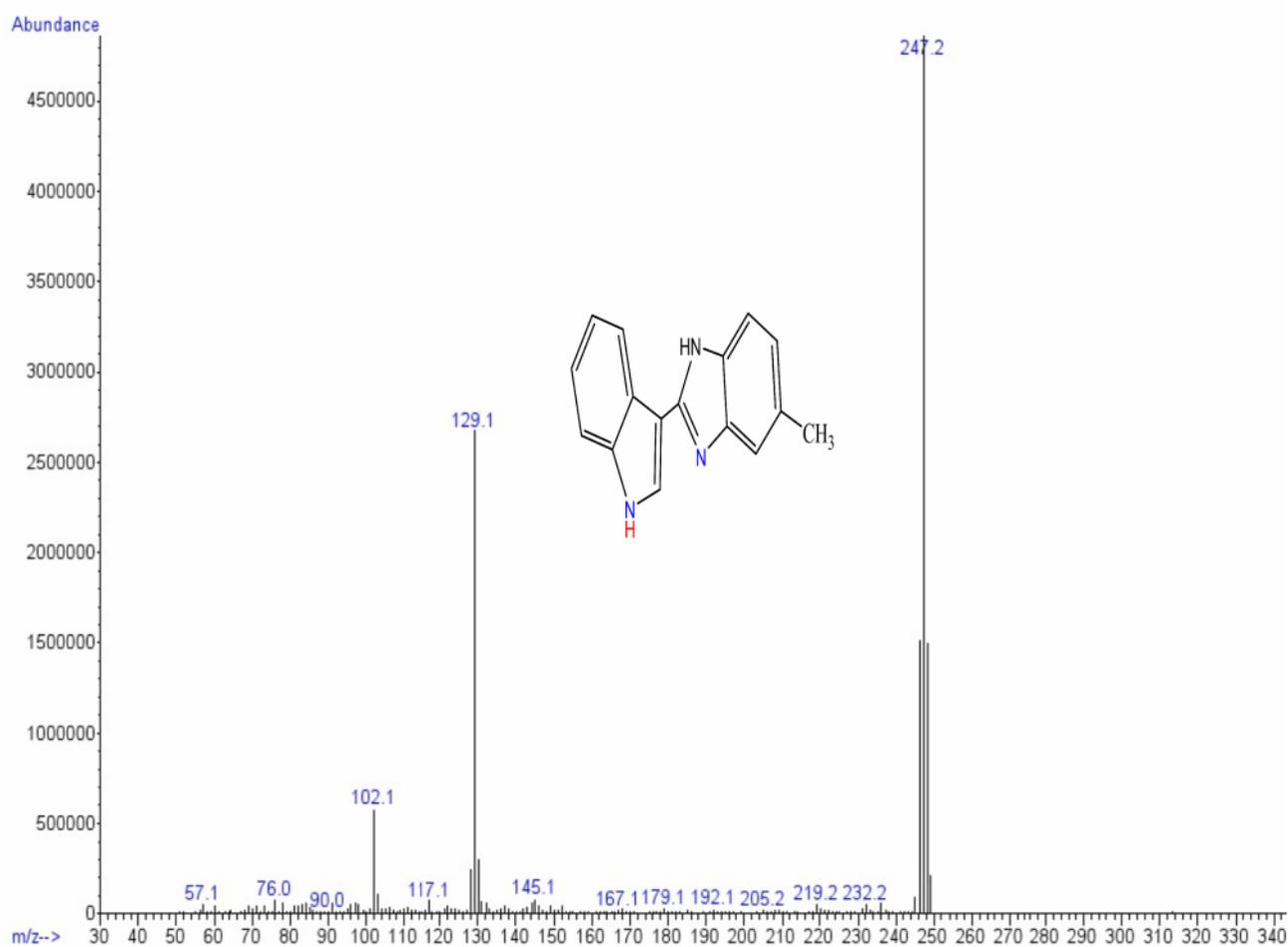
Comp.	OH	NH Indol	NH benzimidazole	C-H arom.	C-H alph.	C=N	C-N
Z_2	-	3128	3400	3047	2866 2920	1633	1319 1342
$Z_2\text{Cu}$	3263 H ₂ O	-	3400	3056	2866 2920	1616	1332
$Z_2\text{Zn}$	3103 H ₂ O	-	3400	3056	2918 2975	1623	1317 1342
$Z_2\text{Cd}$	3461 H ₂ O	-	-	3076	2931	1627	1344



شكل رقم (26-3) طيف تحت الحمراء للمركب Z_2

2.2.3 مطيافية الكتلة للمركب Z₂ :-

يظهر طيف الكتلة للليكاند المحضر Z₂ (3-27) ذروة الأيون الجزيئي عند m/z 247 وبوفرة نسبية 100% والتي أيضاً تمثل ذروة الأيون الأساس مما يؤكد على الأستقرارية العالية للمركب المحضر والتي تتفق مع الصيغة الجزيئية المقترحة للمركب وكذلك يتميز بظهور ذروة عند m/z 129 وبوفرة نسبية 55% الى الأيون $[C_9H_7N]^+$ و m/z 102 وبوفرة نسبية (11.85%) وتعزى الى الأيون $[C_8H_6]^+$.



شكل رقم (3-27) طيف الكتلة للليكاند Z₂

3.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1\text{H NMR}$) للليكاند Z_2

سجل طيف $^1\text{H NMR}$ للليكاند المحضر Z_2 (500MHz) في DMSO-d_6 كذيب. ذ يلاحظ ظهور شاريتين الأولى عند 11.86ppm و 11.0ppm في شق البنزاميدازول^(55,66) N-H (56,97) N-H

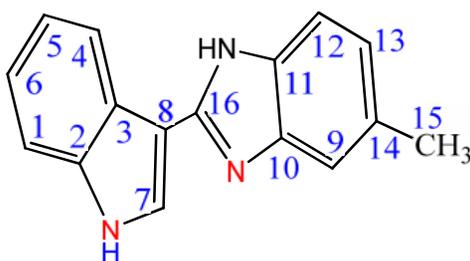
الأروماتية تظهر مجموعة أحادية عند 2.3 ppm . كما مبين بالشكل (3-28) .

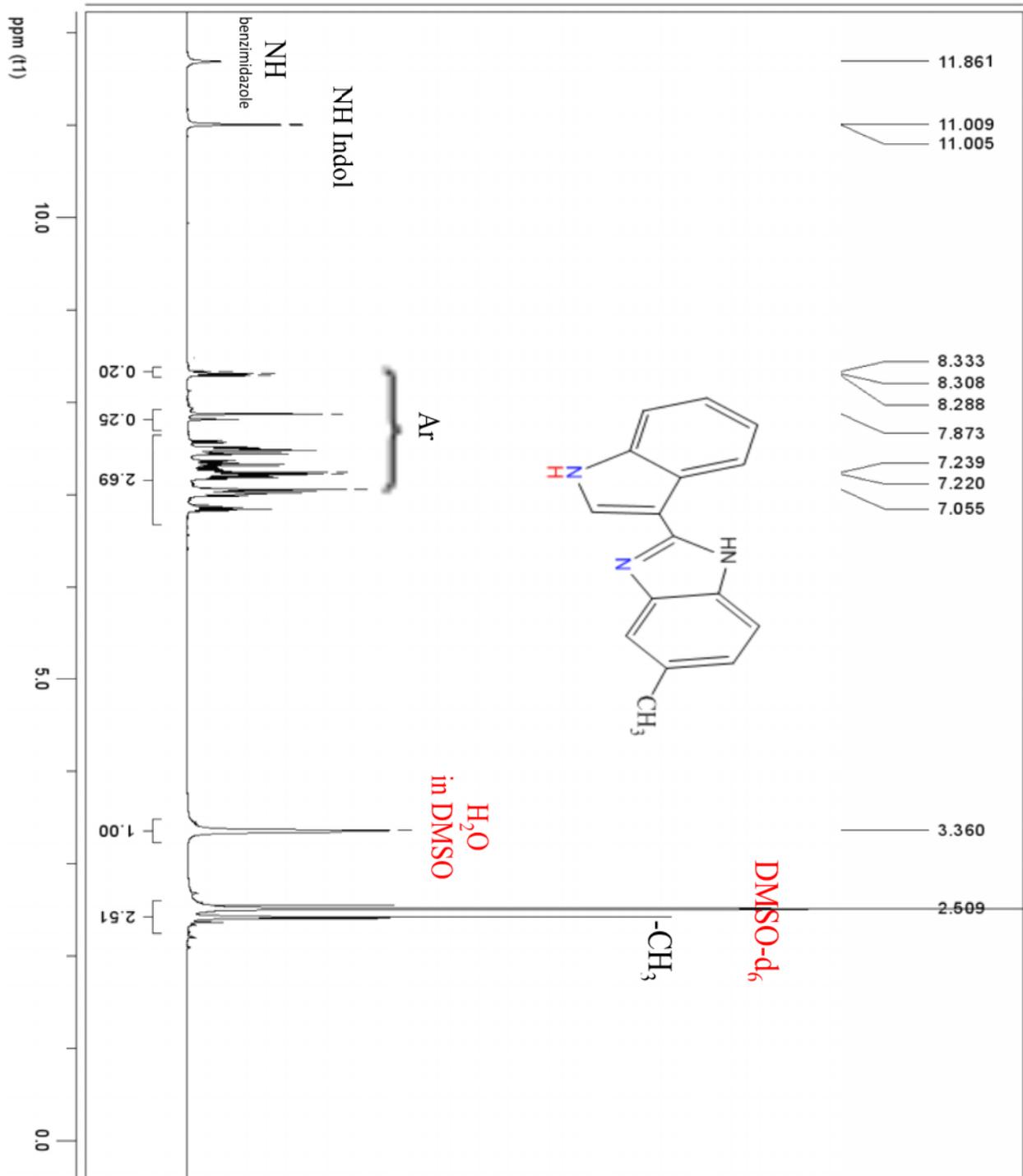
6.8-8.4ppm ن بروتونات مجموعة المثل تظهر ك

4.2.3 طيف الرنين النووي المغناطيسي لنظير الكربون ($^{13}\text{C NMR}$) للليكاند Z_2

سجل طيف $^{13}\text{C NMR}$ للليكاند المحضر Z_2 (29-3) (75 MHz) في DMSO-d_6 كذيب . تميز طيف $^{13}\text{C NMR}$ للليكاند ظهور 149.5ppm⁽⁴⁵⁾ .

21.19ppm CH_3 . كما يوضح الجدول (3-9) شاربات لذرات الكربون الأروماتية للمركب المحضر. أستناداً للمعلومات الطيفية أعلاه فإن التركيب المقترح للليكاند Z_2 مبين كما بالصيغة الآتية :-

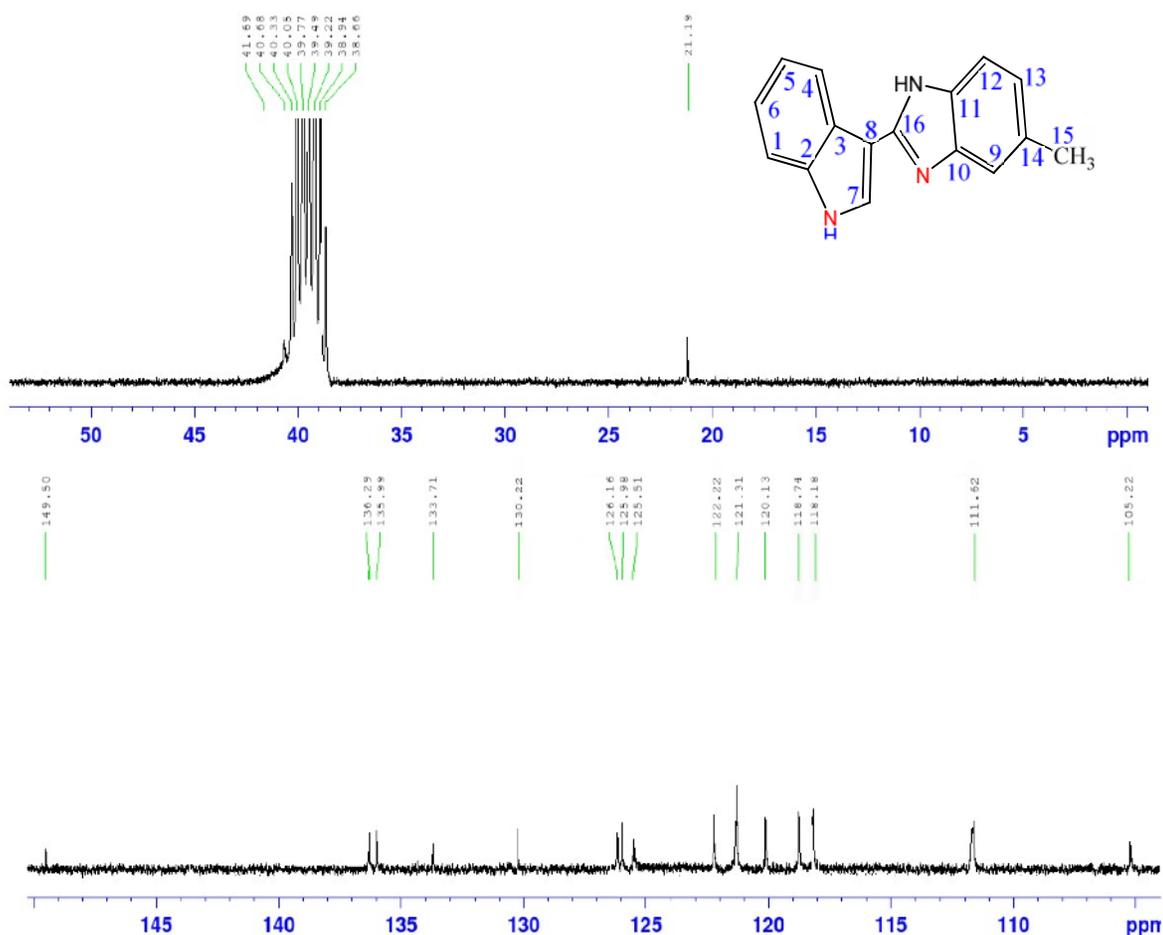




شكل رقم (28-3) طيف $^1\text{HNMR}$ (500 MHz) للبيكاند Z_2 في DMSO-d_6

جدول (9-3) يبين الإزاحة الكيميائية لكل ذرة كربون للليكاند Z_2

No.carbon atom	Chemical Shift	No.carbon atom	Chemical Shift
C ₁	111.62	C ₉	118.74
C ₂	136.29	C ₁₀	135.99
C ₃	126.16	C ₁₁	130.22
C ₄	121.31	C ₁₂	118.18
C ₅	120.13	C ₁₃	125.51
C ₆	122.22	C ₁₄	133.71
C ₇	125.98	C ₁₅	21.19
C ₈	105.22	C ₁₆	149.50



شكل رقم (29-3) طيف ^{13}C NMR (75 MHz) للليكاند Z_2 في DMSO-d_6

5.2.3 تشخيص مقعدات الليكاند Z_2 Characterization of Complexes

لخارصين (II) (II) والكادميوم (II) من تفاعل محلول كحولي ساخن للليكاند Z_2 . ذ تتميز المعقدات المحضرة بأنها غير ذائبة في أغلب المذيبات العضوية المعروفة مثل الهكسان والميثانول والأيثانول وكلوروفورم والبنزين بينما تذوب في DMSO DMF .
 باستثناء معقد الكادميوم الذي لا يذوب في DMSO (لذلك تعذر تسجيل طيف $^1\text{H-NMR}$ لمعقد الكادميوم) كما تميزت المعقدات المحضرة بأنها مستقرة بدرجات الحرارة الاعتيادية. يبين الجدول (2-2) الخصائص الفيزيائية . كما تم تشخيص المعقدات باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR والرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H-NMR}$ والتحليل الحراري TG /DTG وقياس التوصيلية المولارية. ب الفلزات باستخدام جهاز الأمتصاص الذري اللهبى A.A.S التي تشير النتائج الى تقارب النسب العملية مع النسب النظرية مما يؤكد أن جميع المعقدات المحضرة أحادية النواة.

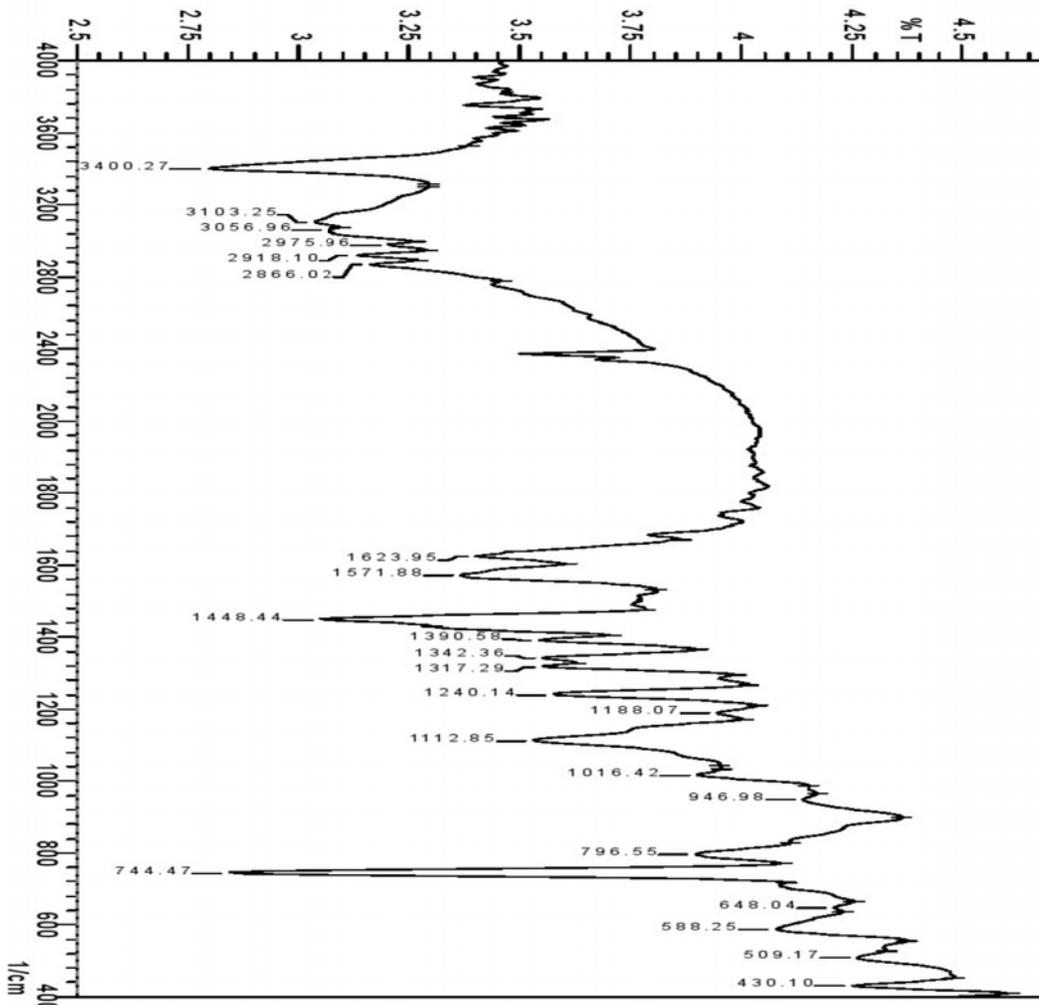
1.5.2.3 مطيافية تحت الحمراء

عند مقارنة طيف الليكاند مع أطيف المعقدات نلاحظ في طيف معقد الخارصين (30-3)
 N-H في شق البنزاميدازول التي ظهرت في طيف الليكاند عند 3400cm^{-1} مما يؤكد عدم مشاركتها بالتأصر مع الأيون المركزي وكذلك أختفاء الحزمة التي ظهرت في طيف الليكاند عند 3128cm^{-1} N-H في شق الأندول وتعزى الى مساهمتها بتكوين التأصر مع الأيون الفلزي. يلاحظ أيضاً ظهور حزمة عريضة عند 3103cm^{-1} OH عبر وجود جزيئات ماء مرتبطة مع المعقد بهيئة ماء تبلور أو تناسقي^(73,82).
 3056cm^{-1} C-H الأروماتية بينما حزمة التذبذب الأتساعي لمجموعة C-H الأليفاتية ظهرت عند $2918,2975\text{cm}^{-1}$. ظهور حزمة التذبذب الأتساعي لمجموعة C=N 1623cm^{-1} في طيف المعقد مقارنة بطيف الليكاند 1633cm^{-1} مما يؤكد مشاركة مجموعة C=N في تكوين المعقد عبر تكوين أصرة تناسقية بين ذرة النتروجين والأيون الفلزي^(81,82) .

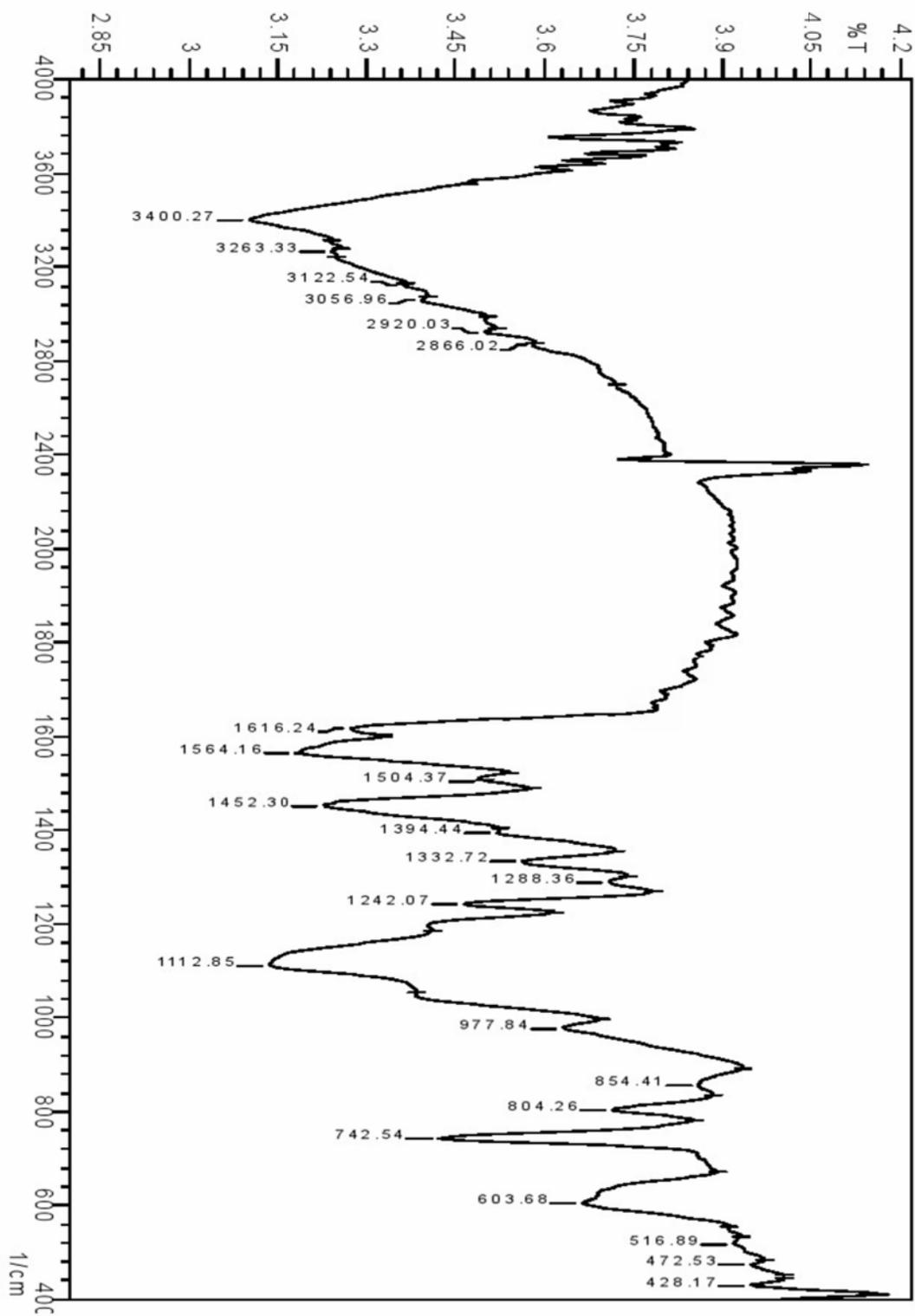
أما طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس (31-3) فهو الآخر يشير الى عدم تغير حزمة التذبذب N-H في شق البنزاميدازول ويلاحظ غياب الحزمة عند 3128cm^{-1} التي ظهرت في طيف الليكاند بسبب مشاركة مجموعة N-H في شق الأندول بتكوين المعقد وكذلك ظهور حزمة عريضة عند 3263cm^{-1} التي ربما تعزى الى وجود جزيئات الماء المرتبطة بالمعقد أما حزمة التذبذب الأتساعي لمجموعة

C=N فقد ظهرت بتردد أقل بمقدار 17cm^{-1} (1616cm^{-1}) مقارنة مع طيف الليكاند الحر (1633cm^{-1}) يؤكد سهام ذرة النتروجين في مجموعة C=N في تكوين المعقد.

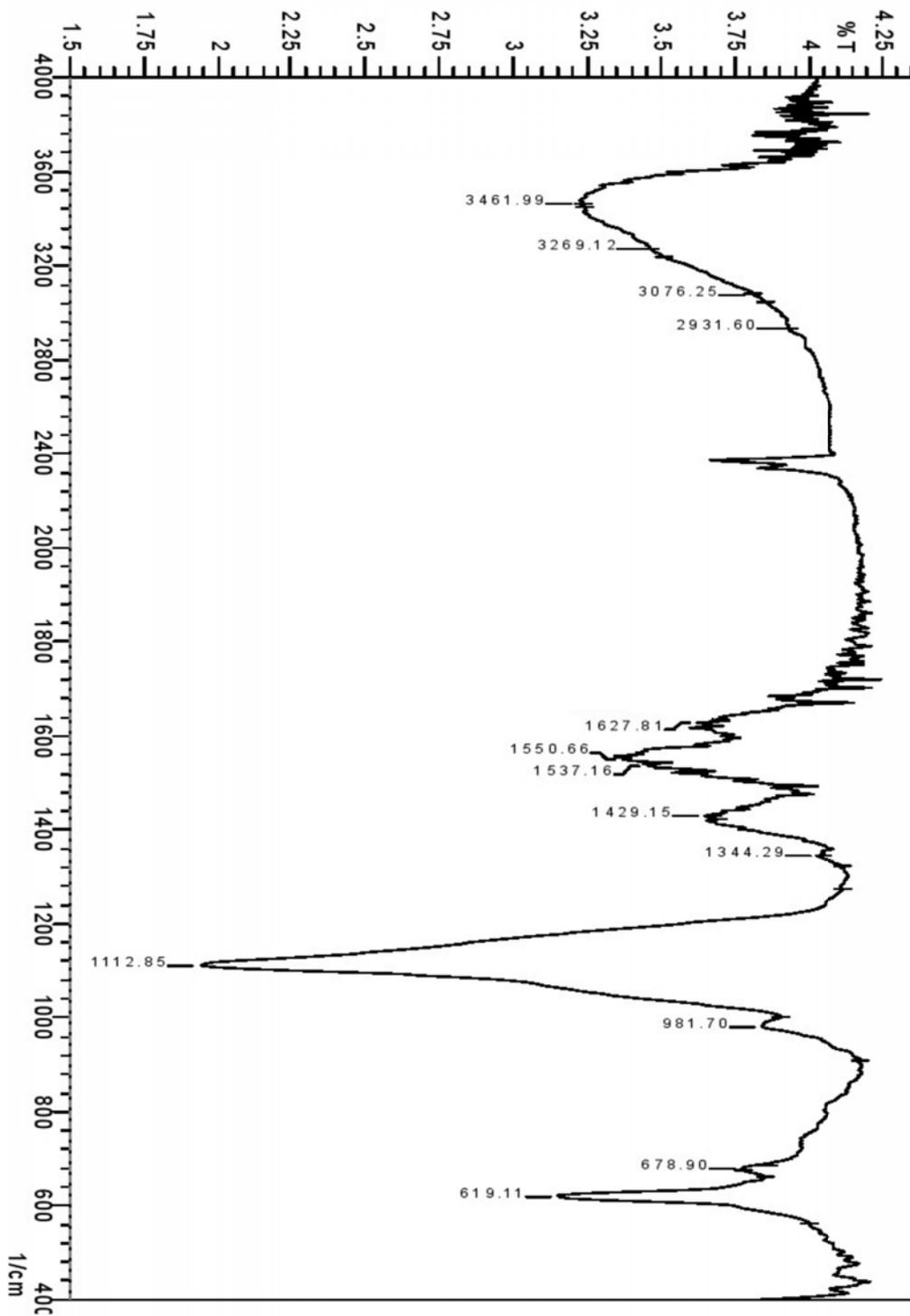
ويظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقد الكاديوم (32-3) حزمة عريضة جدا" مركزها عند 3461cm^{-1} الناتجة بسبب التداخل بين حزم التذبذب الأتساعي لمجموعة N-H OH جزيئات ماء مرتبطة في المعقد أما حزمة C=N فقد ظهرت عند 1627cm^{-1} 7cm^{-1} بطيف الليكاند مما يؤكد مشاركتها في تكوين المعقد. يبين الجدول (8-3) أهم الحزم الظاهرة في طيف الأشعة



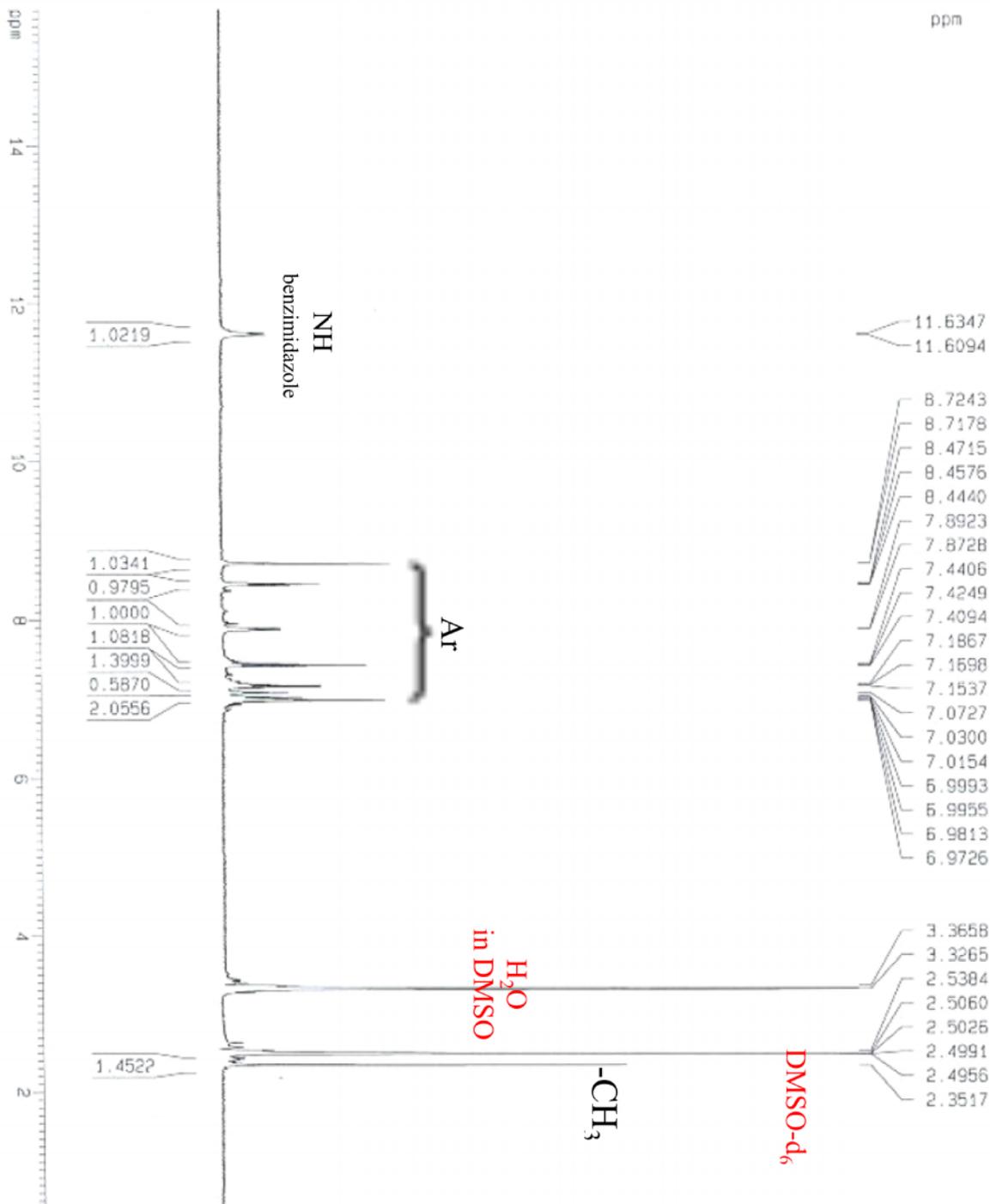
شكل رقم (30-3) طيف تحت الحمراء لمعقد الخارصين Zn_2Zn



شكل رقم (31-3) طيف تحت الحمراء لمعدن النحاس Zn_2Cu



شكل رقم (32-3) طيف تحت الحمراء لمعقد الكاديوم Z_2Cd



شكل رقم (3-33) طيف ^1H NMR (500 MHz) لمعقد الخارصين Zn_2

5.5.2.3 التحاليل الحرارية الوزنية للمعقدات

800°C

سجلت التحاليل الحرارية للمعقدات المحضرة (TG/ DTG)

تسخين 10°C/min في جو من النيتروجين وكانت النتائج كما يأتي :-

• التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_2Cu

يشير منحنى التحليل الحراري الوزني للمعقد Z_2Cu (34-3)

4.93% (حسابياً 4.45%)

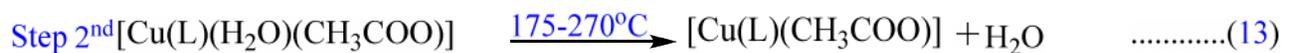
(DTGmax 95°C) 30 - 170°C

وتعزى الى فقدان جزيئة ماء مرتبطة على هيئة ماء التبلور. أما المرحلة الثانية فتبدأ من 175°C 270°C

4.89% (حسابياً 4.66%) تعزى الى فقدان جزيئة ماء مرتبطة تناسقياً مع

(DTGmax 265°C)

الأيون الفلزي⁽⁷³⁾ كما موضح بالمعادلتين (12,13).



يبدأ المعقد بالتفكك بمرحلتين عند درجة حرارة 275°C-720°C وفقدان جذر الخلات على هيئة حامض

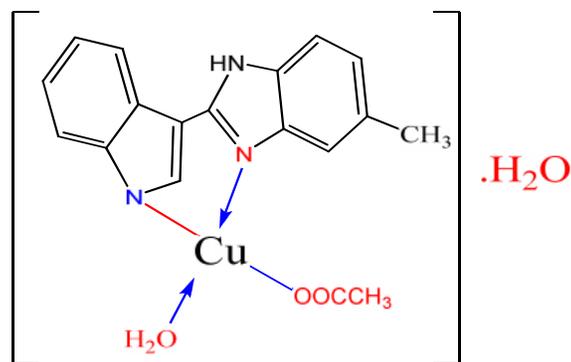
الخليك أ 28.07% (حسابياً 28.46%) فيعزى الى أوكسيد

725°C

النحاس على هيئة CuO

من النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية للمعقد Z_2Cu

بحسب الصيغة الآتية :

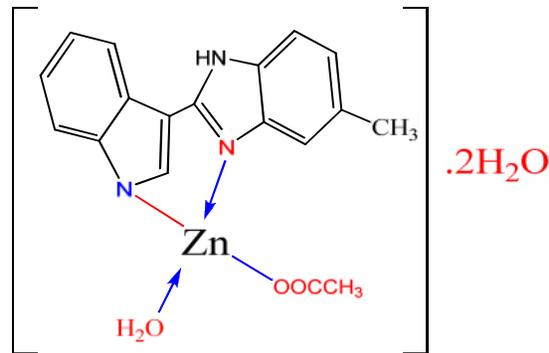


• التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_2Zn

يتميز منحني التحليل الحراري الوزني للمعقد Z_2Zn (35-3) بـ 8.40% (حسابياً 8.49%) وتعزى الى فقدان جزيئي ماء بهيئة $30-180^{\circ}C$ (82,86). (14).



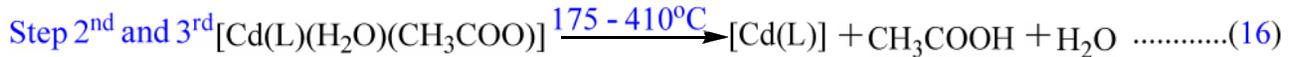
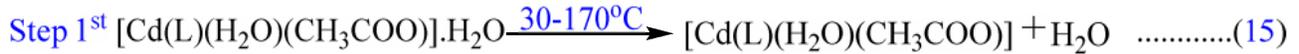
أما المرحلة الثانية عند درجة حرارة $185-345^{\circ}C$ 20.20% (حسابياً 20.10%) فقدان جزيئة ماء مرتبطة تناسقياً" مع الأيون المركزي وكذلك فقدان جذر الخلات على هيئة حامض الخليك . الليكاند فيبدأ بالتفكك عند $350^{\circ}C$ ولغاية $600^{\circ}C$. " للنتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية لمعقد Z_2Zn كما موضح بالصيغة الآتية :-



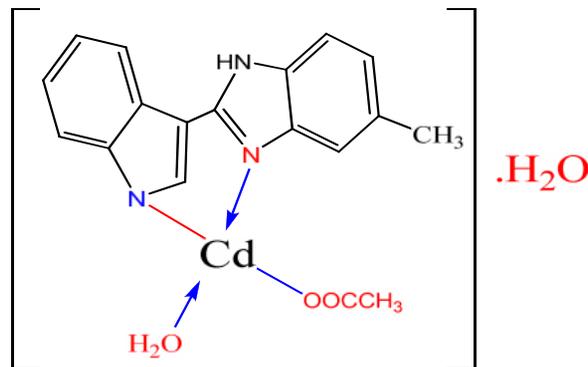
• التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_2Cd

يلاحظ من منحني التحليل الحراري الوزني لمعقد Z_2Cd (36-3) بـ 3.83% (حسابياً 3.97%) التي تكافئ فقدان جزيئة ماء بهيئة ماء التبلور ويعقبها مرحلتين $30 - 560^{\circ}C$ (DTGmax $100^{\circ}C$) $30-170^{\circ}C$ متقاربتين تمتد من درجة حرارة $175^{\circ}C$ وتنتهي عند $410^{\circ}C$ 17.77% (حسابياً 17.93%)

تعزى الى فقدان جزيئة ماء متناسقة مع الأيون الفلزي وكذلك فقدان جذر الخلات بصورة حامض الخليك مبيين بالمعادلتين (15,16).



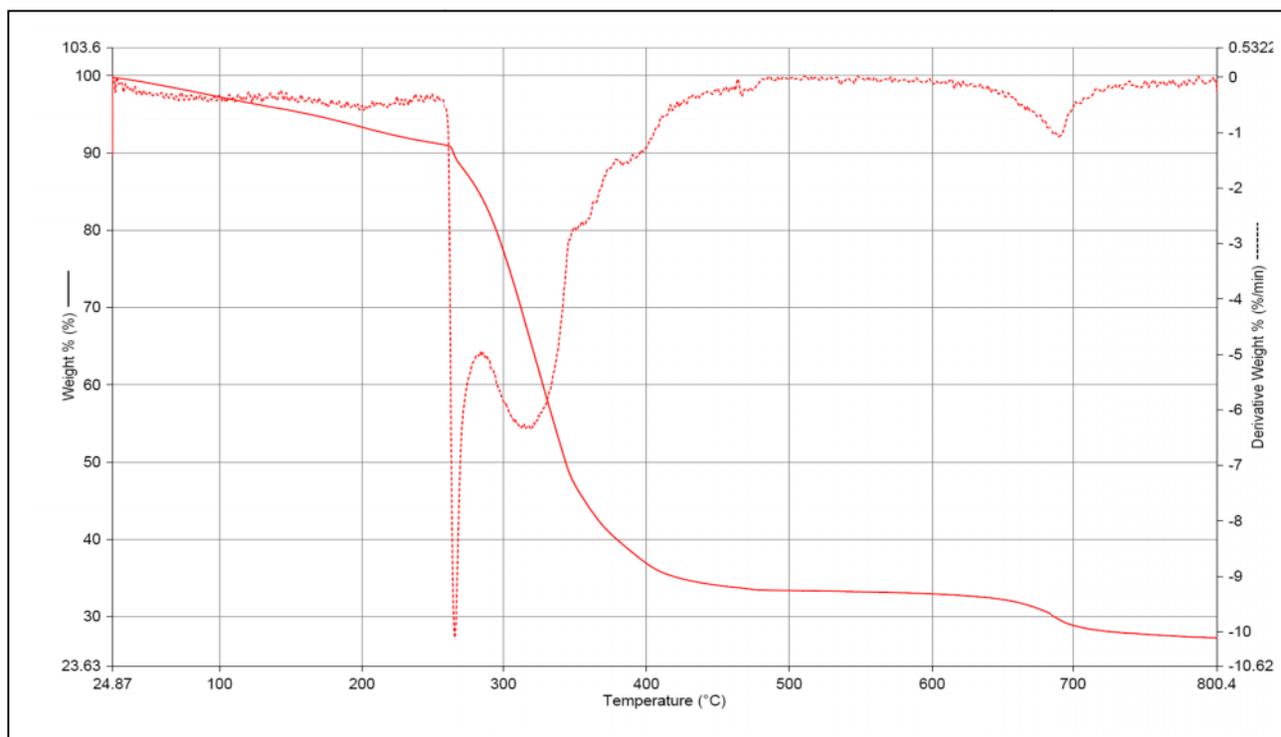
يبدأ المعقد بالتفكك عند درجة حرارة 415°C أما النسبة المتبقية عند درجة حرارة 565°C (68.34%) وهذا يفوق بكثير النسبة النظرية التي تمثل أوكسيد الكادميوم (28.25%) مما يؤكد بأن المعقد لايتفكك كلياً حتى 800°C ويفسر ذلك بأن جزءاً من الليكاند يبقى مرتبطاً مع الذرة المركزية. ومن النتائج أعلاه يمكن اقتراح الصيغة التركيبية لمعقد $Z_2\text{Cd}$ بحسب الصيغة الآتية :-



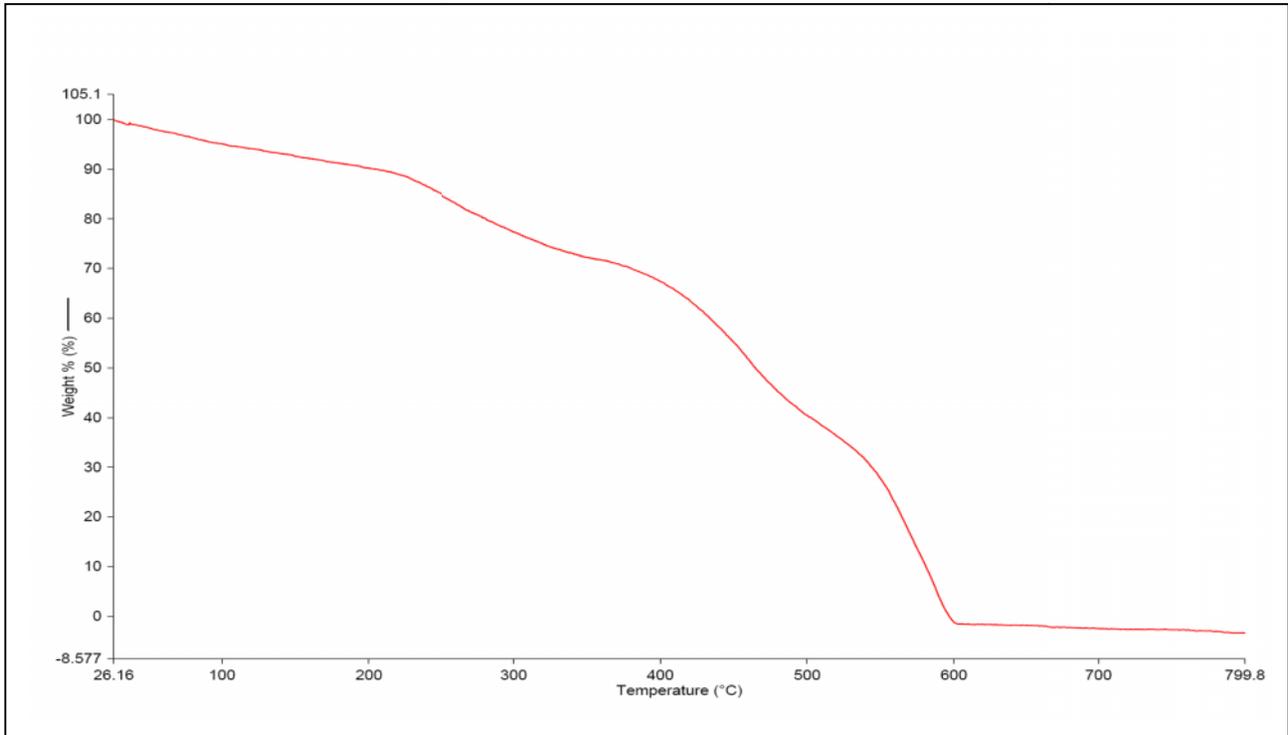
يبين الجدول (3-10) بيانات نتائج التحاليل الحرارية الوزنية لكل مرحلة من مراحل التفكك للمعقدات المحضرة.

جدول (10-3) قيم التحاليل الحرارية الوزنية لمراحل التفكك لمعقدات الزنك Z_2

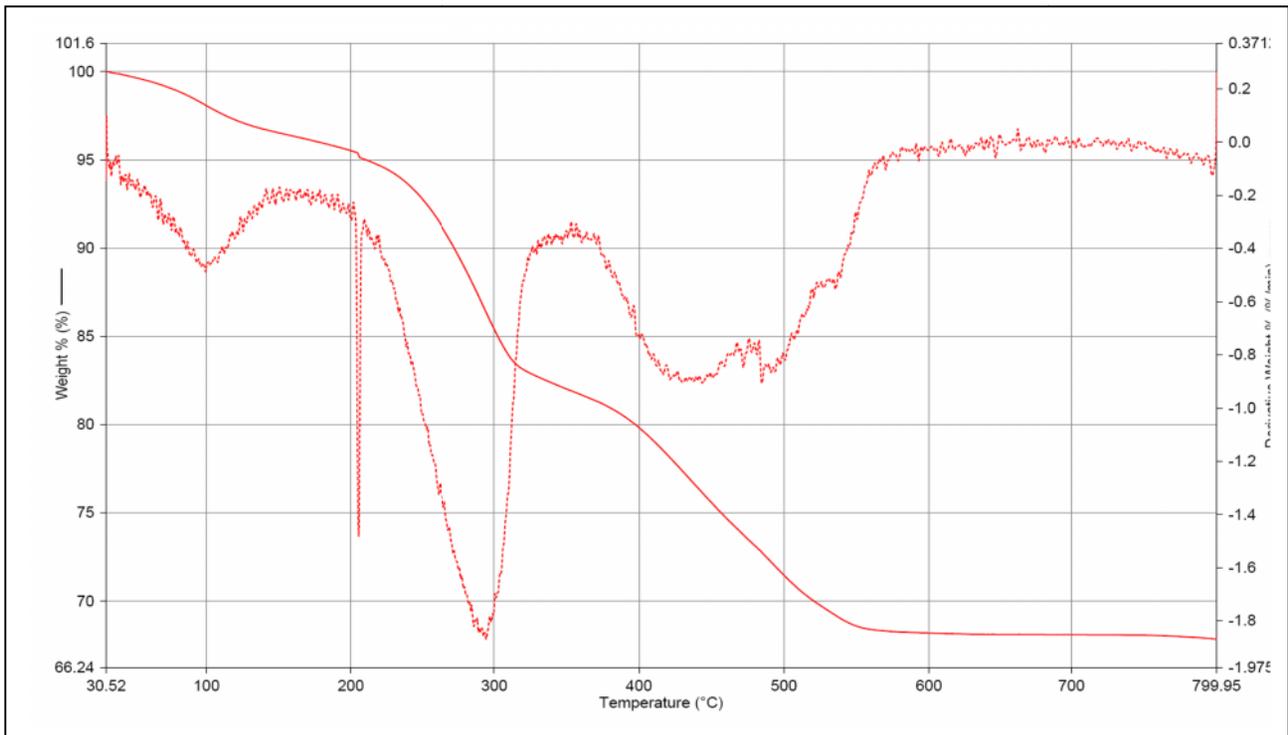
Compound	TG / DTG				Mass loss %
	step	T_i °C	$T_m(DTG_{max})$ °C	T_f °C	
Z_2Cu	1 st	30	95	170	4.93
	2 nd	175	265	270	4.89
	3 rd	275	315	445	60.31
	4 th	450	685	720	17.16
Z_2Zn	1 st	30	100	180	8.40
	2 nd	185	250	345	20.20
	3 rd	350	450	500	43.80
Z_2Cd	1 st	30	100	170	3.83
	2 nd	175	205	215	17.7
	3 rd	220	295	410	
	4 th	415	440,485	560	12.99



شكل رقم (34-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعقد Z_2Cu



شكل رقم (35-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG للمعدن Zn_2Zn



شكل رقم (36-3) يمثل منحنى التحليل الحراري TG/DTG للمعدن Zn_2Cd

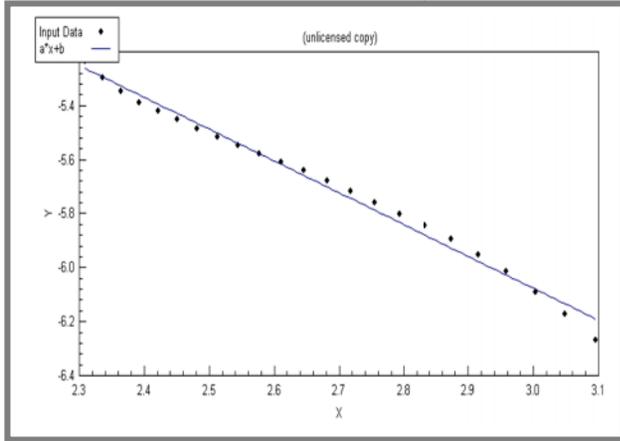
6.2.3 حساب الدوال الثرموديناميكية للمعادن

حسبت الدوال الثرموديناميكية للمعادن المحضرة ولكل مرحلة من مراحل التفكك الحراري الوزني باستخدام طريقة Coats-Redfern الموصوفة آنفاً في هذا الفصل. هنالك عدة طرائق لحساب الدوال الثرموديناميكية منها طريقة Krevelen وجماعته (1942) وطريقة Freeman and Carrol (1958) وطريقة Horowitz and Metzger (1961) ⁽⁹¹⁾ ذ تعتبر طريقة Coats-Redfern حساب الدوال الثرموديناميكية وذلك لأن نسبة الخطأ لا تتعدى 1% في حساب طاقة التنشيط و2% معامل أرينوس وهي قليلة مقارنة بالطرق الأخرى .

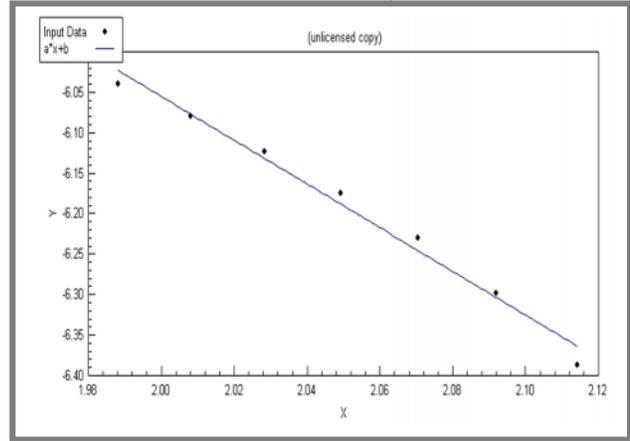
حسبت طاقة التنشيط للمعادن بيانياً" ذ تتراوح بين (12.46-167.47 KJmol⁻¹). ن قيم العالية لطاقة التنشيط وكذلك تشير نتائج حسابات الدوال الثرموديناميكية الموضحة بالجدول (11-3) أن جميع قيم التغير بالأنثالبي H شارة موجبة وهذا يشير الى أن جميع التفاعلات ماصة للحرارة أما قيم S تأخذ قيم سالبة ⁽⁹⁰⁾ أذ تشير القيم السالبة الى أن عملية التفكك تجري بمعدل واطئ جداً مقارنة بالعمليات التلقائية ⁽⁹⁶⁾. بينما قيم التغير بالطاقة الحرة G حسبت من العلاقة الآتية :- $G = H - T S$ ذ تتراوح قيمها بين (109.46-287.94 KJ mol⁻¹) يؤكد أن جميع عمليات التفكك عمليات غير تلقائية. (37-3) (38-3) Coats-Redfern

جدول (11-3) قيم الدوال الثرموديناميكية لمراحل التفكك الحراري لمعادن الليكاند Z₂

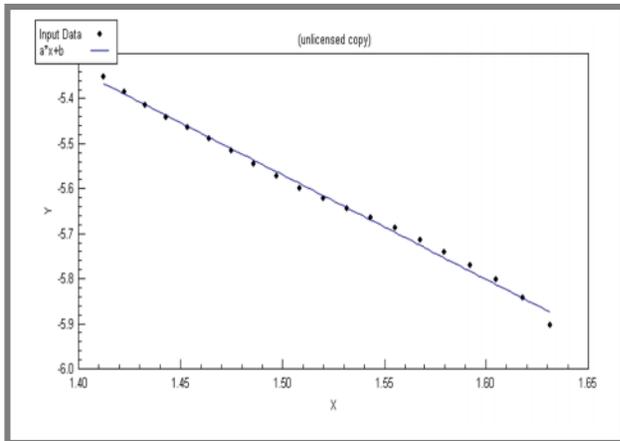
Comp.	step	A (S ⁻¹)	E (KJmol ⁻¹)	ΔH (KJmol ⁻¹)	ΔS (KJmol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (KJmol ⁻¹)
Z ₂ Cu	1 st	1.30789	22.578	19.518	-0.2444	109.469
	2 nd	2.2971 × 10 ²	51.707	47.234	-0.2046	157.319
	3 rd	7.15107	44.356	39.468	-0.2342	177.180
	4 th	1.9666 × 10 ⁶	167.409	159.444	-0.1341	287.944
Z ₂ Zn	1 st	0.14027	16.230	13.129	-0.2631	111.267
	2 nd	1.7367 × 10 ²	54.245	49.897	-0.2067	158.006
	3 rd	9.9223 × 10 ⁵	121.619	115.608	-0.1374	221.018
Z ₂ Cd	1 st	28.4553	31.197	28.096	-0.2189	109.760
	2 nd	1.372 × 10 ¹⁶	167.475	163.501	0.060	134.777
	3 rd	5.187 × 10 ⁻³	12.466	7.7436	-0.2940	174.745
	4 th	1.3452 × 10 ⁴	101.746	95.818	-0.1731	219.254



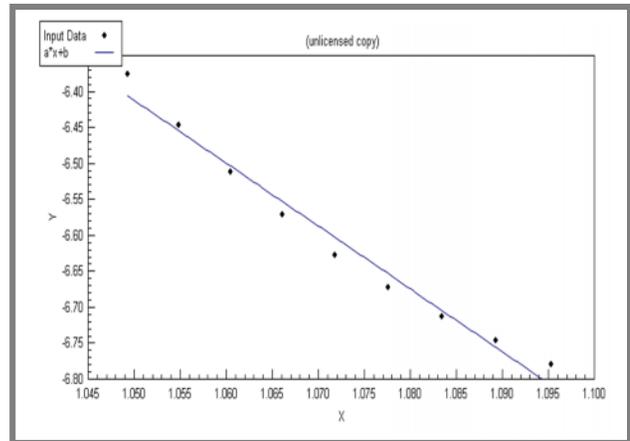
Z₂Cu...Step1st



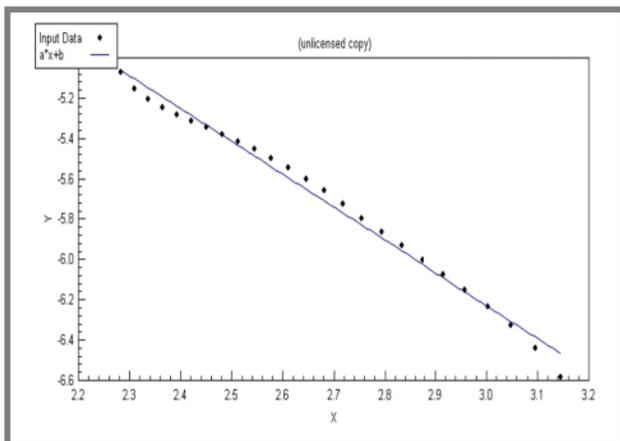
Z₂Cu...Step2nd



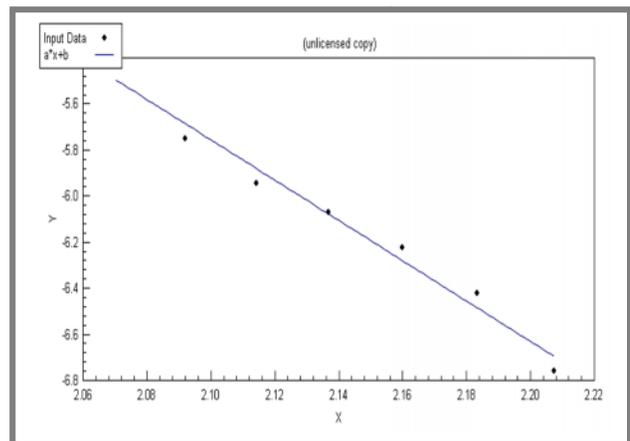
Z₂Cu...Step3rd



Z₂Cu...Step4th

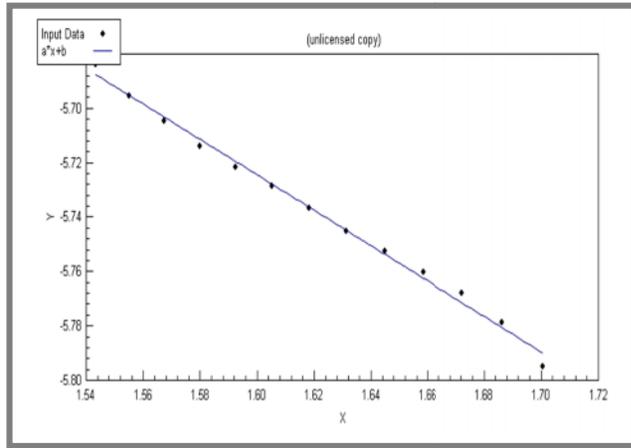


...Step1st Z₂Cd

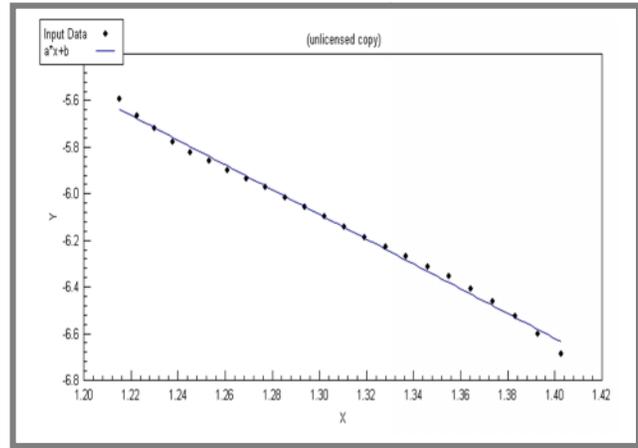


...Step2nd Z₂Cd

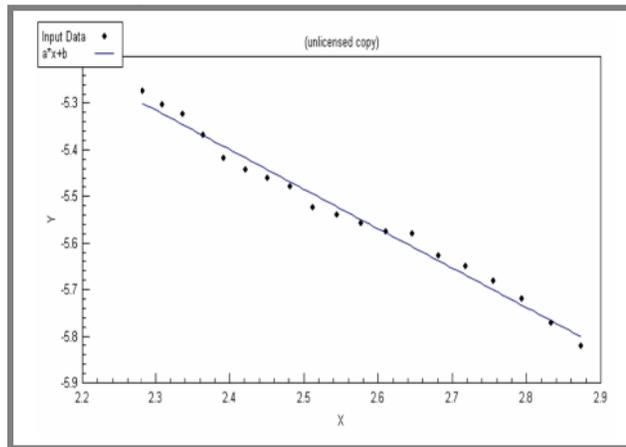
شكل رقم (37-3) علاقة Coats-Redfern للمعدنين Z₂Cd , Z₂Cu



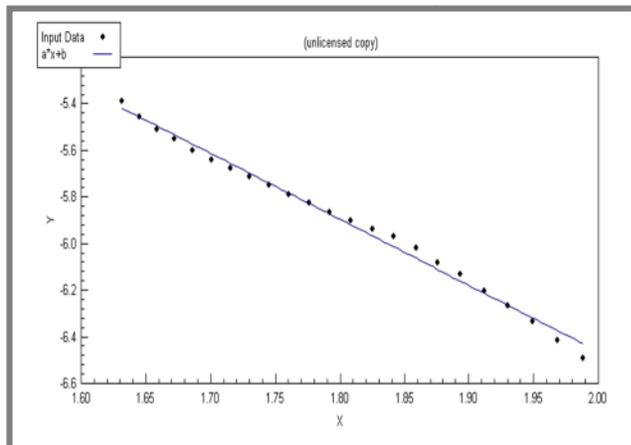
$Z_2Cd \dots Step3^{rd}$



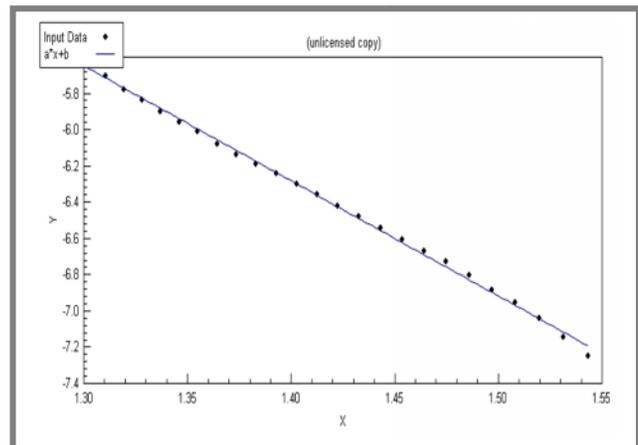
$Z_2Cd \dots Step4^{th}$



$\dots Step1^{st} Z_2Zn$



$\dots Step2^{nd} Z_2Zn$



$\dots Step3^{rd} Z_2Zn$

شكل رقم (38-3) علاقة Coats-Redfern لمعدنين Z_2Zn , Z_2Cd

3.3 الفعالية البايولوجية

تضمنت دراسة الفعالية البايولوجية على جنسين من البكتريا الموجبة والسالبة لصبغة كرام لأهميتها الطبية لكونها المسببة للعديد من الأمراض وهي كما يأتي :-

• **المكورات العنقودية الذهبية *Staphylococcus aureuse***

وهي بكتريا ذات خلايا كروية كبيرة الحجم تتجمع على هيئة عناقيد موجبة لصبغة كرام وتتميز بكونها غير متجرثمة غير متحركة لها قابلية على تحمل التراكيز العالية من الأملاح وتنتشر على نطاق واسع لاسيما في الهواء والغبار. تعد القناة التنفسية للإنف والجلد والجروح والتقرحات إحدى مصادر الميكروب وتتسبب البكتريا من هذا النوع ألتهاب العظام و التسمم الغذائي⁽⁹⁹⁾

• **أشريشيا القولون *Escherichia coli***

وهي بكتريا عصوية وقصيرة سالبة لصبغة كرام وتتميز بكونها متحركة غير متجرثمة لاتتحمل الدرجات الحرارة العالية وتنتشر بشكل واسع في الطبيعة وتوجد في التربة والمياه السطحية ويعتبر الإ مصادر الميكروب وتتسبب بألتهاب الأمعاء الحاد عند الأطفال وألام البطن وقد تؤدي الى الجفاف في بعض الأحيان⁽¹⁰⁰⁾

1.3.3 الفعالية البايولوجية للمركبات المحضرة

قيست الفعالية البايولوجية للمركبات ضد جنسي البكتريا *E.coli* *S. aureus* (39-3) - (42-3) وذلك بتحضير محاليل للمركبات بتركيز (500,1000 ppm) DMSO كذيب وثقبت الأوساط الزرعية بالثاقب الفليني وأضيف (0.1ml) من محاليل المركبات. حضنت الأطباق البكتيرية لمدة 24

37°C واستخرجت الأطباق البكتيرية من الحاضنة وتم قياس منطقة التثبيط بوحدة المليمتر كما مبين في (12-3). تشير النتائج الى عدم امتلاك المذيب أي فعالية تثبيطية تجاه جنسي البكتريا مما يؤكد أن أقطار

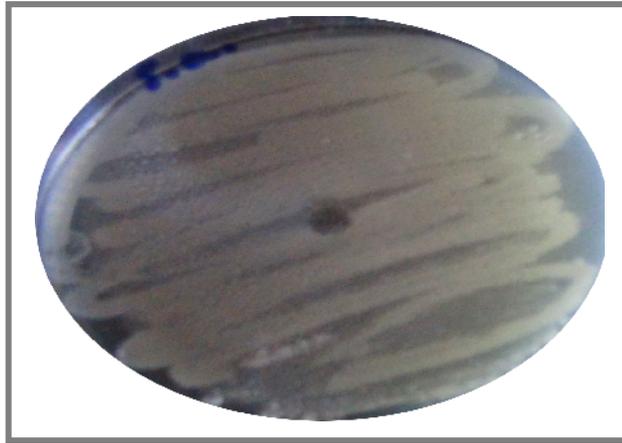
التثبيط المقاسة عائدة الى فعالية المركبات المحضرة. تظهر بكتريا *E.Coli*

رة مقارنة مع بكتريا *S. aureus* . ن مقاومة نوع من أنواع البكتريا لبعض المواد الكيماوية قد ينتج بسبب وجود غلاف سميك يحيط بالخلية بسبب أحتوائها على نسبة عالية من الدهون. ويلاحظ من النتائج أن

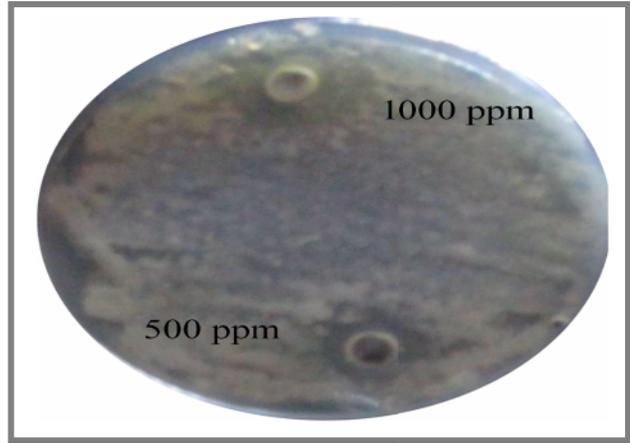
Z_2Cd Z_1Cd يمتلكان فعالية تثبيطية أكبر تجاه جنسي البكتريا مقارنة مع بقية المركبات المحضرة وعند مقارنة فعالية المركبات نلاحظ أن الليكاند Z_2 يمتلك فعالية أقل مقارنة مع معقداته Z_2Zn Z_2Cu أما الليكاند Z_1 فيمتلك فعالية أعلى من معقداته ماعدا معقد الكادميوم تجاه جنسي البكتريا. ن زيادة الفعالية بزيادة التركيز للمعقدات قد تعزى الى تأثير ذرة الفلز على العمليات الخلوية الأعتيادية ويفسر ذلك حسب النظرية الكيليتية ن قطبية ذرة الفلز في المعقدات تختزل بشكل كبير بسبب التداخل الأوربيتالي لليكاند ركة الجزئية للشحنة الموجبة لذرة الفلز مع المجاميع الواهبة وهذا بدوره يزيد من اللاموقعية للألكترونات باي في جزيئة اليكاند مما يؤدي ذلك الى زيادة أختراق المركبات للغشاء الدهني وزيادة الفعالية البايولوجية⁽⁴²⁾.

جدول (3-12) يبين منطقة التثبيط (mm) للمركبات المحضرة

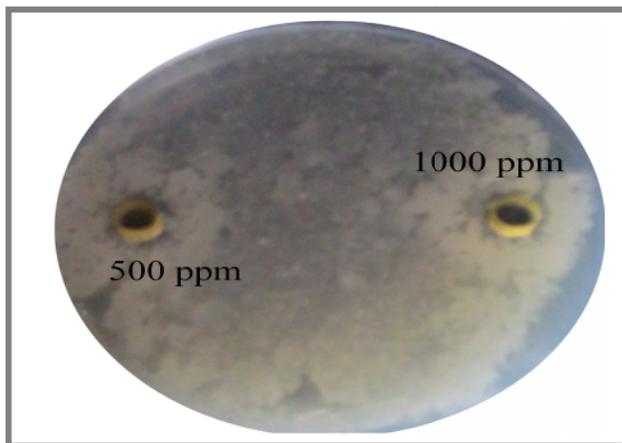
Compound	Diameter of inhibition zone (mm)			
	S. aureus		E.coli	
	500 ppm	1000 ppm	500 ppm	1000 ppm
Z_1	14	18	9	13
Z_1Zn	15	16	6	8
Z_1Ni	15	18	7	9
Z_1Cu	10	13	7	9
Z_1Co	14	16	7	9
Z_1Pb	12	18	7	10
Z_1Cd	21	30	10	14
Z_2	11	14	11	13
Z_2Zn	11	16	11	12
Z_2Cd	18	24	16	18
Z_2Cu	13	18	15	19
DMSO	-		-	



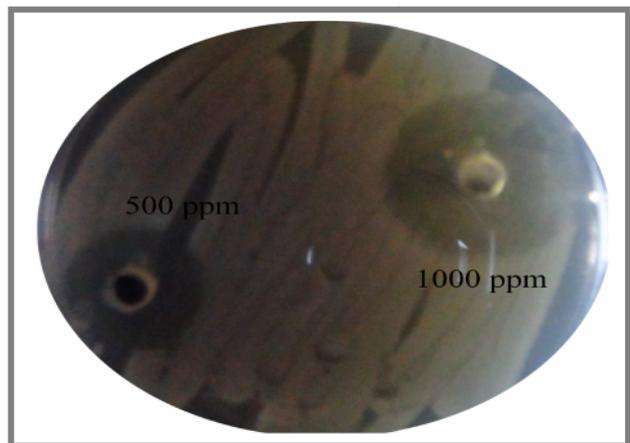
DMSO



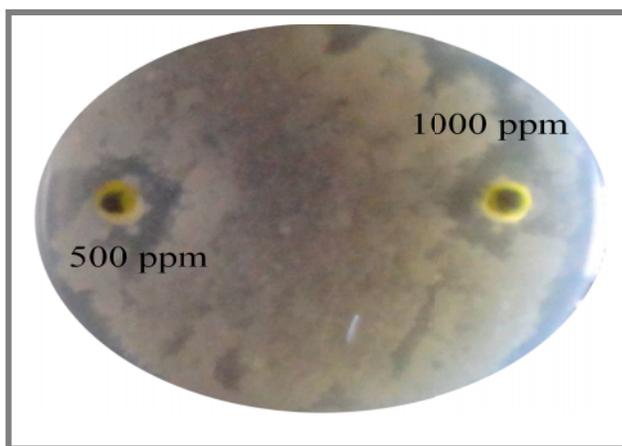
Z₁



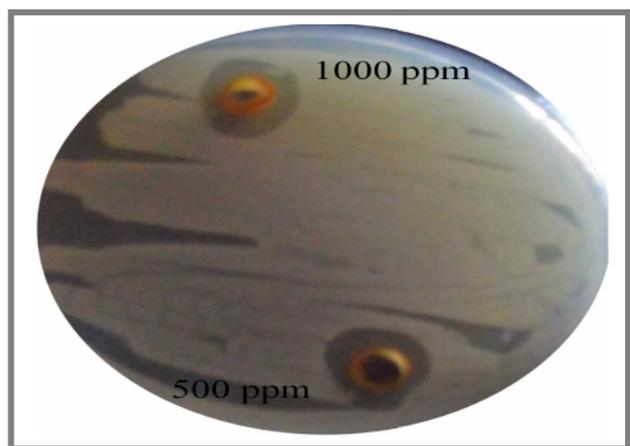
Z₁Cu



Z₁Cd

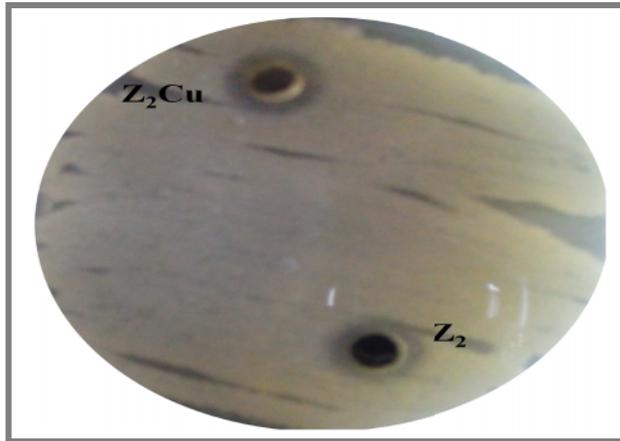


Z₁Zn

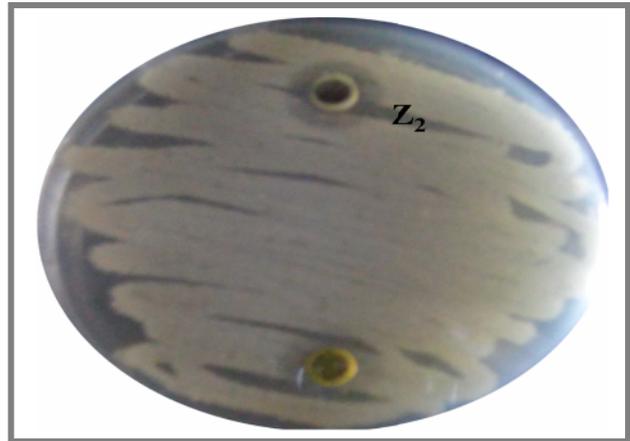


Z₁Ni

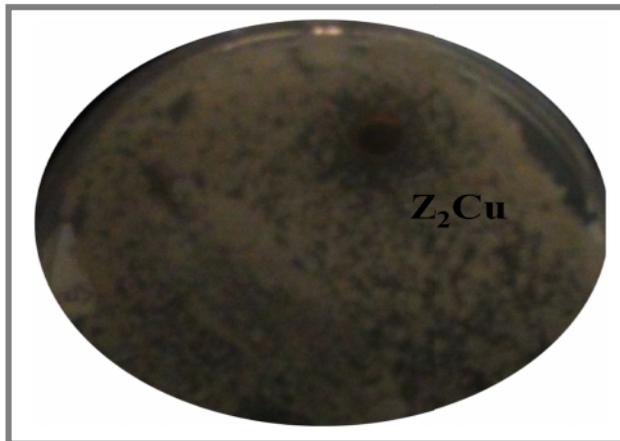
شكل رقم (39-3) يوضح منطقة التثبيط لنمو بكتريا S.aureus لمركبات Z₁



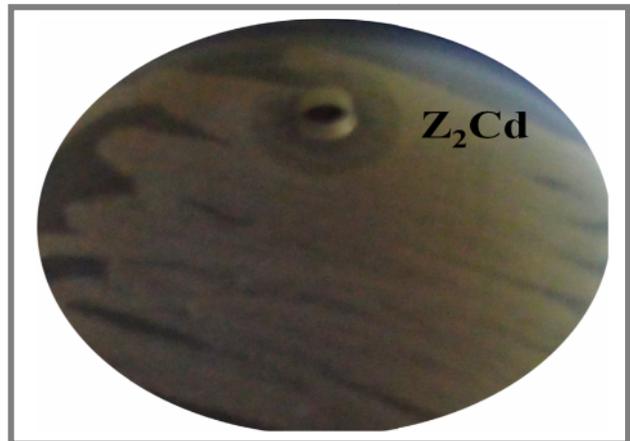
Z_2, Z_2Cu 500 ppm



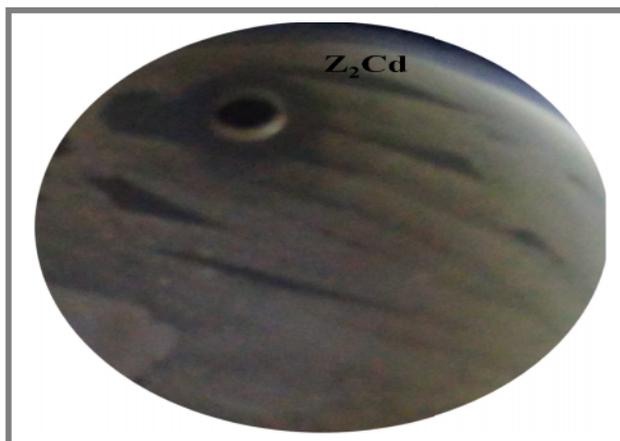
Z_2 1000 ppm



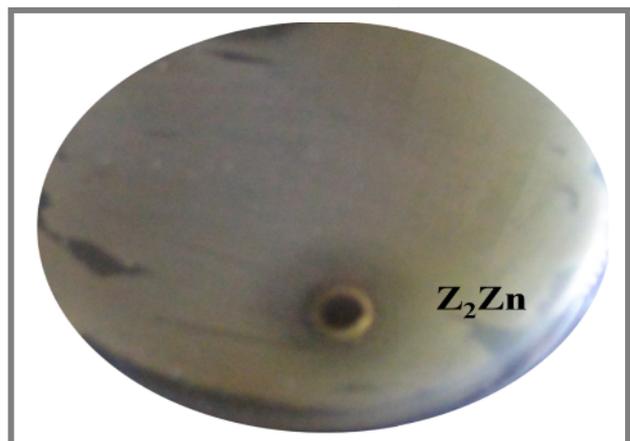
Z_2Cu 1000 ppm



Z_2Cd 500 ppm

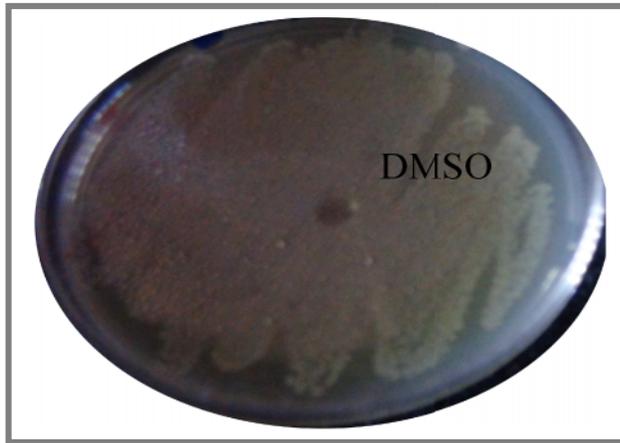


Z_2Cd 1000 ppm

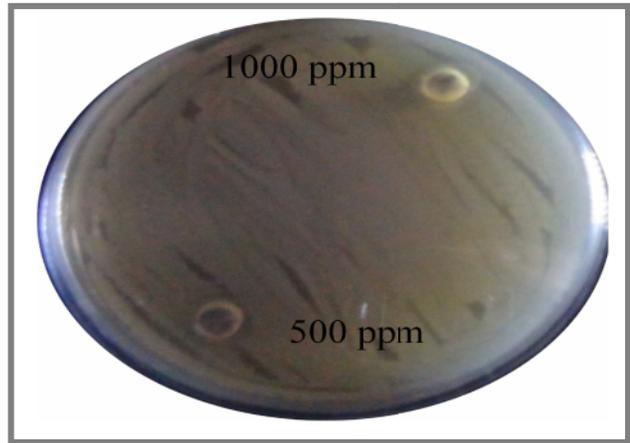


Z_2Zn 1000 ppm

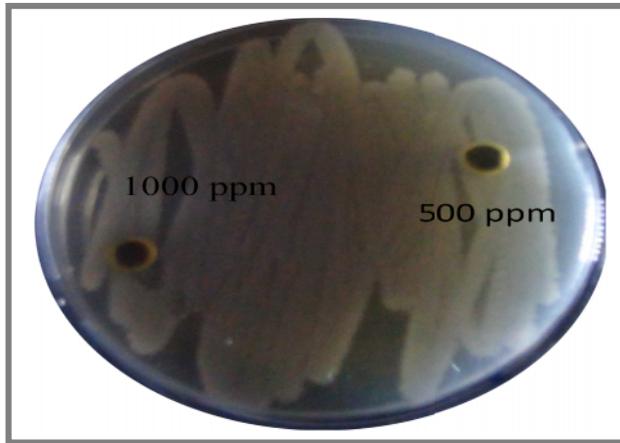
شكل رقم (3-40) يوضح منطقة التنشيط لنمو بكتريا S.aureus لمركبات Z_2



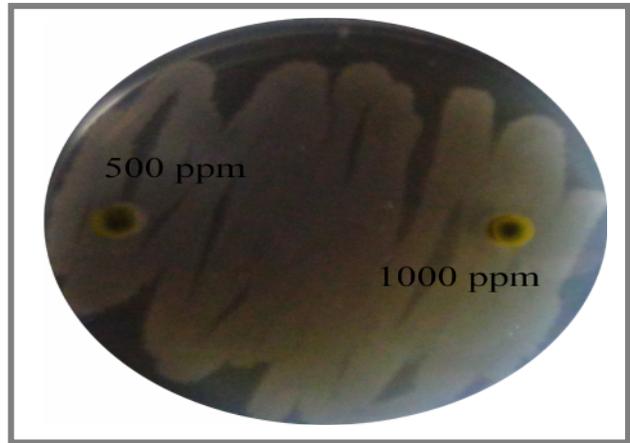
DMSO



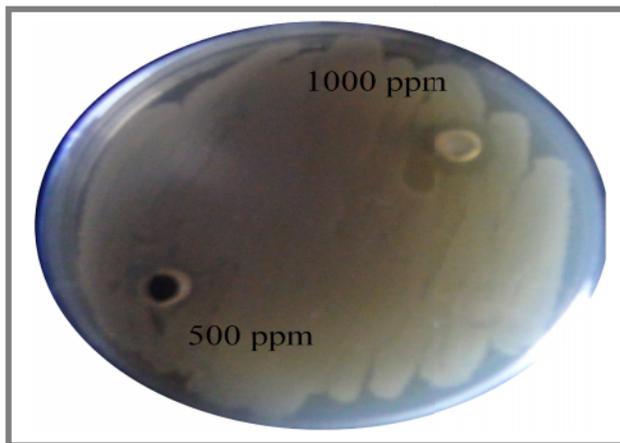
Z₁



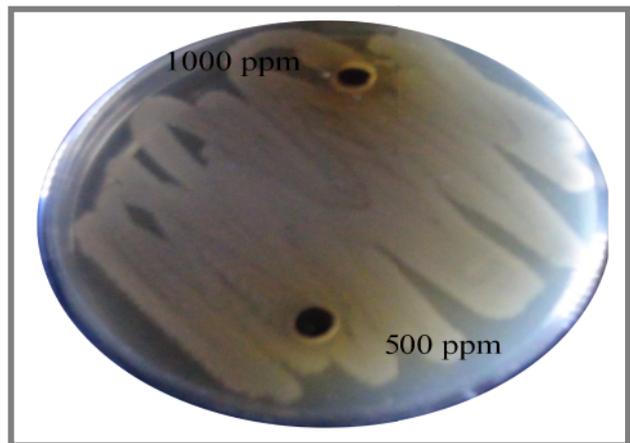
Z₁Cu



Z₁Zn

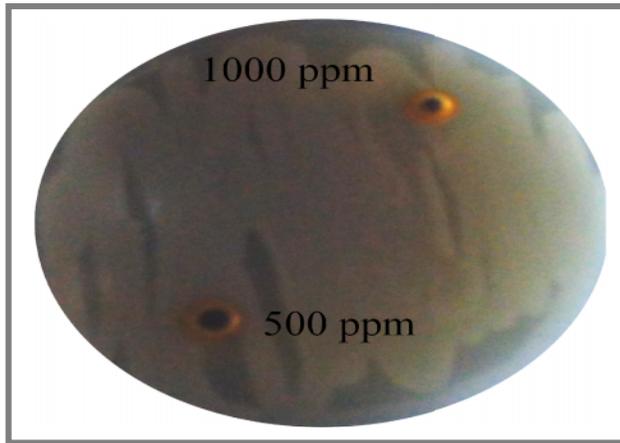


Z₁Cd

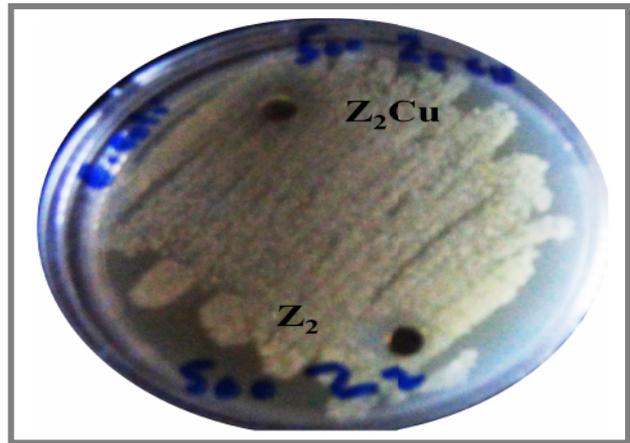


Z₁Co

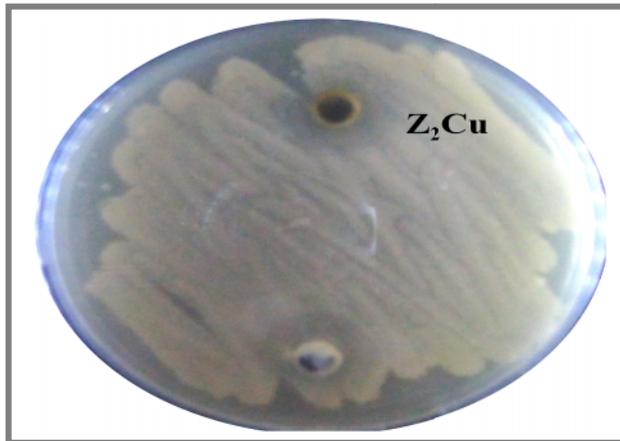
شكل رقم (3-41) يوضح منطقة التثبيط لنمو بكتريا E.Coli لمركبات Zn



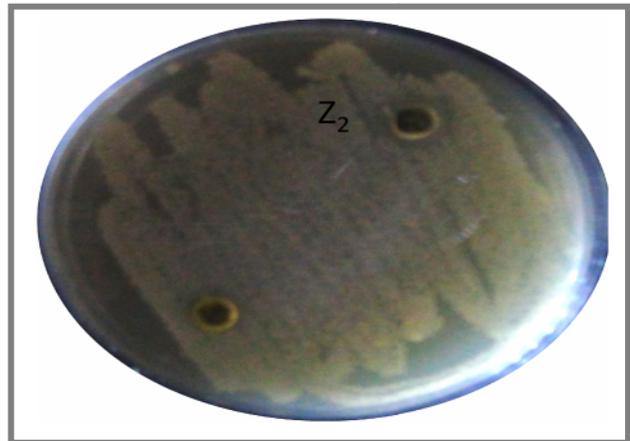
Z₁Ni



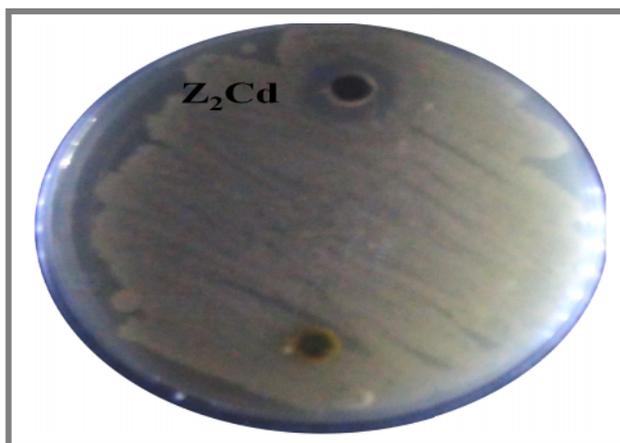
Z₂, Z₂Cu 500 ppm



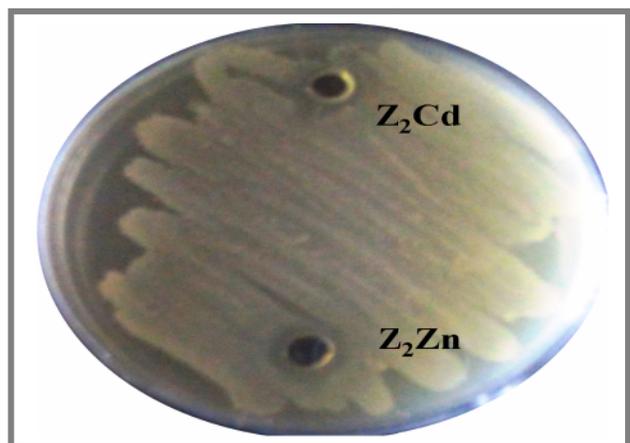
Z₂Cu 1000 ppm



Z₂ 1000 ppm

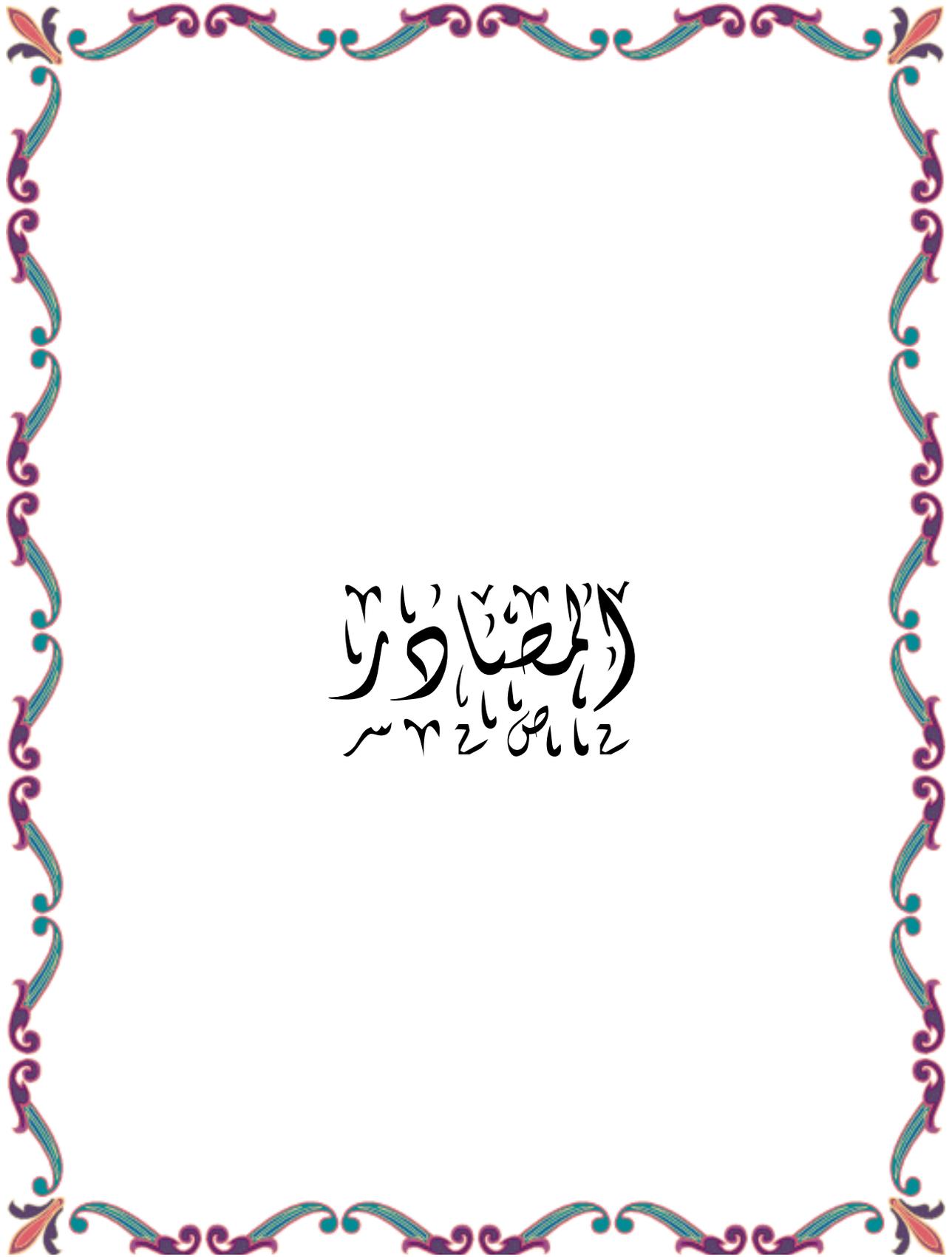


Z₂Cd 1000 ppm



Z₂Cd, Z₂Zn 500 ppm

شكل رقم (3-42) يوضح منطقة التثبيط لنمو بكتريا E.Coli ومركبات Z₁Ni و Z₂



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ
الَّذِي أَحْتَسِبُ عَلَىٰ عِلْمِهِ
رَيْبًا وَأَعْتَدُ لِلْكَافِرِينَ
عَذَابًا أَلِيمًا

-
-
- 1- H.Schiff :*Justus Liebigs Annalen der Chemie* ,131, pp.118-119 , (1864).
 - 2- E.Assayehegn : *M.Sc.Thesis* ,University of Addis Ababa , (2007) .
 - 3- H.N.Aliyu and I.Ado : *Biosci.Res.Comm.*,Vol.21 ,No.5 ,pp.215-220 ,(2009).
 - 4- A.D.Kulkarni ,S.A.Patil and P.S.Badami : *Int.J.Electrochem.Sci.*,Vol.4 , pp.717-729 ,(2009) .
 - 5- S.A.Abbas ,M.Munir ,A.Fatima ,S.Naheed and Z.Ilyas : *E-Journal of Life Sciences* , Vol.1 , No.2 ,pp.37-40 , (2010) .
 - 6- B.T.Thaker ,K.R.Surati , P.Patel and S.D.Parmar : *J. Iran.Chem. Soc.*,Vol.3 ,No.4 , pp. 371-377 , (2006) .
 - 7- L.G.Wade , Jr. :*Organic Chemistry 6th Ed* , Pearson Prentice Hall , pp.840,841 ,(2006) .
 - 8- M.Räisänen , *M.S.Thesis* ,University of Helsinki , (2007) .
 - 9- A.A.Nejo : *Ph.D.Thesis* , University of Zululand , (2009) .
 - 10- S.Patti :*The Chemistry of C=N first Published* ,John Wiley and Sons Ltd.(1970).
 - 11- A.K.Mapari and K.V.Mangaonkar : *E-Journal of Chem.*, Vol.9 , No.1 , pp.123- 126 , (2011) .
 - 12- N.Mahalakshmi and R.Rajavel : *Asian J. Biochem. Pharm.Res.*, Vol.1 ,pp.525- 543 , (2011) .
 - 13- S.Kumar , D.N.Dhar and P.N.Saxena : *J. of Scientific and Indus. Res.* , Vol.68 ,pp.181-187 , (2009) .

-
-
- 14- D.P.Singh , V.Grover ,K.Kumar and K.Jain : *J.Serb.Chem.Soc.*,Vol.76, No.3 , pp.385-393 , (2011) .
- 15- Z.H.Abd El-Wahab , M.M.MaShaly and A.A.Faheim : *Chem.Pap.*,Vol.59 ,No.1 ,pp.25-36 , (2005) .
- 16- F.Shabani , L.A.Saghatforoush and S.Ghammamy : *Bull.Chem.Soc.Ethiop.*, Vol.24 ,No.2 , pp.193-199 , (2010).
- 17- N.H.Gokhale ,S.S.Padhye ,S.B.Padhye ,C.E.Anson and A.K.Powell : *Inorganica Chimica Acta*,Vol.319 ,pp.90-94 , (2001) .
- 18- A.P.Mishra and P.Gupta : *J. Chem. Pharm.Res.*,Vol.3,No.2 , pp.150-161 ,(2011).
- 19- M.M.Mashaly ,Z.H.Abd-Elwahab and A.A.Faheim : *J. Chin.Chem.Soc.*, Vol.51 ,No.5A ,pp.901-915 , (2004) .
- 20- A.S.Marroof : *Eng. & Tech.Journal* , Vol.27 ,No.6 , (2009) .
- 21- V.K.Gupta ,A.K.Jain and G.Maheshwari : *Int.J. Electrochem.Sci.*, Vol.2 , pp.102-112 , (2007) .
- 22- Ü. akır , H.Temel , S.İihan and H.İ.Uğraş : *Spectroscopy Letters* , Vol.36 , No.5,6 ,pp.429-440 , (2003) .
- 23- A.S.Mundei ,A.N.Jagdale ,S.M.Jadhav and T.K.Chondhekar : *J.Serb.Chem.Soc.*, Vol.75 ,No.3 ,pp.349-359 , (2010) .
- 24- J.Liu ,B.Zhang ,B.Wu ,K.Zhang and S.Hu : *Turk J.Chem.*, Vol.31 ,pp.623-629 , (2007) .
- 25- M.W.Woubie : *M.Sc.Thesis* , University of Addis Ababa , (2010) .

-
- 26- A.W.Kleij ,D.M.Tooke ,A.L.Spek and J.N.H.Reek : *Eur.J.Inorg.Chem.*, pp.4626-4634 , (2005) .
- 27- N.Raman ,J.D.Raja and A.Sakthivel : *J.Chem.Sci.*,Vol.119 ,No.4 ,pp.303-310 , (2007) .
- 28- P.Mishra : *Int.J.Pharm Tech Res.*,Vol.1 ,No.4 ,pp.1234-1240 , (2009) .
- 29- F.Tiemann : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* ,Vol.9 , pp.409-423 , (1876) .
- 30- F.A.M.Noelting : *Annales de chimie et de physique* ,Vol.19 ,pp.476-550 ,(1910).
- 31- O.Gerngross : *Angewandte Chemie* Vol.33 ,pp.136-138 , (1920).
- 32- B. Rizwana and S.Santha Lakshmi : *Int.J.Chem Tech Res.* ,Vol.4 ,No.1 , (2012) .
- 33- A.Blagus ,D.Cinčić ,T.Friščić ,B.Kaitner and V.Stilinovi : *Maced.J.Chem.Chem.Eng.* ,Vol.29 ,No.2 ,pp.117-138 , (2010) .
- 34- M.Montazerzohori ,S.Joohari ,V.Nouroozi ,S.Hashemi ,Z.Kazemi and S.A.Musavi : *Indian J. Sci.Technol.*,Vol.4 ,No.4 ,pp.373-378 ,(2011).
- 35- D.E.Goldberg ,V.Sharma ,A.Oksman ,I.Y.Gluzman ,T.E.Wellems and D.Piwnica-Worms : *The J.Biologi.Chem.*,Vol.272 ,No.10 ,pp.6567-6572 ,(1997).
- 36- S.Baniyaghoob and D.M.Boghaei : *Transaction C: Chem.Chem.Eng.*,Vol.16 , No.2 , pp.89-93 , (2009) .
- 37- E.Canpolat ,M.Kaya and A.Yazıcı : *Spectroscopy Letters*, Vol.38 , pp.35-45 , (2005).

- 38- C.Sousa ,C.Freire and B. de Castro : *Molecules*, Vol.8 , pp.894-900 , (2003) .
- 39- H.Ünver ,E.Kendi ,K.Güven and T.N.Durlu : *Z.Naturforsch*, Vol.57b, pp.685-690 , (2002) . (101)
- 40- L.-W.Lei ,Y.-Z.Jiang and Y.Zou : *Acta Cryst.*, Vol.E66 , pp.m520-m521 , (2010).
- 41- M.L.H.Nair and D.Thankamani : *J.Serb.Chem.Soc.*, Vol.76 , pp.1-13 , (2011).
- 42- N.P.Priya : *Int.J.App.Bio.Pharm.Technol.*, Vol.2 , pp.538-547 , (2011) .
- 43- N.O.Mahmoodi ,N.Naseri ,E.Asadollahi ,B.G.-Chooobar and R.H.Sajedi : *Prog. Color Colorants Coat.*, Vol.4 , pp.113-120 , (2011) .
- 44- F.Hobrecker : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* ,Vol.5 ,pp. 920-924 , (1872) .
- 45- A.Kumar and K.K.Kapoor : *J.Chem.Pharm.Res.*, Vol.3, No.6 ,pp.369-374 ,(2011).
- 46- A.Ladenburg: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* ,Vol.10 , pp. 1123-1131 , (1877) .
- 47- A.Ladenburg: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* ,Vol.11 , pp. 590-600 , (1878) .
- 48- R.Walia ,Md.Hedaitullah , S.F.Naaz ,K.Iqbal and Hs.Lamba : *Int.J. Res. Pharm. Chem.*, Vol.1 ,No.3 ,pp. 565-574 , (2011) .
- 49- W.O.Pool ,H.J.Harwood and A.W.Ralston : *J. Am.Chem.Soc.*, Vol.59 ,pp.178-179 , (1937) .
- 50- U.Mitsuru , S.Masaki and M.Amane : *Macromolecules* ,Vol.18 ,pp.2723-2726 , (1985) .

-
- 51- R.L.Mckee , M.K.Mckee and R.W.Bost : *J. Am.Chem.Soc.*, Vol.68 ,pp.1904 ,(1946).
- 52- A.Bistrzycki and W.Schmutz : *Justus Liebigs Annalen Der Chemie* , Vol.415 , pp. 1-28 , (1918) .
- 53- G.Pellizzari : *Gazz.Chim.Ital.*, Vol.49 ,No.I , pp. 16-26 ,(1919) : *Chem.Abstacts*, Vol.14 , No.2 , pp. 169 , (1920) .
- 54- E.L.Hölljes ,J_R. and E.C.Wagner : *J. Org.Chem.*, Vol.IX ,pp. 31-49 , (1944) .
- 55- K.U.Sadek , F.Al-Qalaf , R.A.Mekheimer and M.H.Elnagdi : *Arab.J. Chem.*, Vol.5 , pp. 63-66 , (2012) .
- 56- Y.Radha , A.Manjula , B.M.Reddy and B.V.Rao : *Ind.J. Chem.*, Vol.50B , pp. 1762-1773 , (2011) .
- 57- S.V.Goswami , P.B.Thorat , V.N.Kadam and S.R.Bhusare : *J. Chem.Bio. Phy. Sci.* , Vol.1 ,No.2 , pp. 164-168 , (2011) .
- 58- A.Knodler and K.Hubler:*Inorg.Chem.Commun.*, Vol.3,No.4 ,pp.182-184,(2000).
- 59- O.Hinsberg : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* ,Vol.20 , pp. 1585-1591 , (1887) .
- 60- O.Hinsberg : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* ,Vol.19 , pp. 2025-2027 , (1886) .
- 61- R.Varala , A.Nasreen , R.Enugala and S.R.Adapa : *Tetrahedron Letters* ,Vol.48 , pp. 69-72 , (2007) .

-
- 62- S.S.Pawar , D.V.Dekhane , M.S.Shingare and S.N.Thore: *Chin.Chem.Lett.*, Vol.19 , pp. 1055-1058 , (2008) .
- 63- S.Perumal ,S.Mariappan and S.Selvaraj: *ARKIVOC* ,Vol.viii , P.P 46-51 ,(2004) .
- 64- R.Trivedi , S.K.De and R.A.Gibbs : *J. Molecular Catalysis A:Chem.* ,Vol.245 ,pp. 8-11 , (2006).
- 65- J.S.Yadav , B.V.S.Reddy , K.Premalatha and K.S.Shankar: *Canad.J. Chem.*, Vol.86, No.2 , P.P 124-128 , (2008) .
- 66- V.D.Patil ,G.Medha , M.Shramesha and J.Aarti : *Der Chemica Sinica* , Vol.1 ,No.2 , pp. 125-129 , (2010) .
- 67- S.O.P.-Kuzmanovic , D.M.Cvetkovic and L.S.Vojinovic : *APTEFF* , Vol.35 , pp. 239 -246 , (2004) .
- 68- S.O.P.-Kuzmanovic , G.S.Cetkovic and D.M.Cvetkovic : *Hunedoara,Romania* , pp. 185-190 , (2003) .
- 69- M.Sunitha , P.Jogl , B.Ushaiah and C.G.Kumari: *E.J. Chem.*, Vol.9 , No.4 , pp. 2516-2523 , (2012) .
- 70- C.C.Tescu and E.Comanit : *Roum.Biotechnol.Lett.*, Vol.11 ,No.4 ,pp. 2845-2850 , (2006) .
- 71- Md.A.Azam ,B.R.P.Kumar,R.Mazumdar and B.Suresh: *Dhaka Univ.J.Pharm. Sci.*, Vol.8 ,No.2 , pp. 131-140 , (2009) .
- 72- E.J.Ukpong and J.Prasad : *J. Phy.Sci.*, Vol.22 ,No.1 ,pp. 107-124 , (2011) .

-
- 73- M.M.El-ajaily ,R.M.El-ferjani and A.A.Maihub : *Jor.J.Chem.*, Vol.2 ,No.3 ,pp.287-296 , (2007) .
- 74- L.A.Mitscher ,R.Leu ,M.S.Bathala ,W.Wu ,J.I.Beal and R.White : *Loydia*, Vol.35,No.2 ,pp.66-157 ,(1972) .
- 75- C.Perez and M.Pauli P.Bazerque : *J.Acta Bio.Med.Exper.*, Vol.15 ,pp.113-115 , (1990) .
- 76- A.Rahmani ,E.Mahmoodabadi ,B.Heidari ,M.Montazerozohori and S.Joohari : *Ind. J.Sci.Technol.*,Vol.4 ,No.11 ,pp.1402-1406 , (2011) .
- 77- R.M.Silverstion ,F.X.Webster and D.J.Kiemle : *Spectrometric identification of Organic Compounds,7thEd*, John Wiley&Sons, NewYork, (2007) .
- 78- K.Shanker R.Rohini ,P.M.Reddy and V.Ravinder : *Int.J.Chem Tech Res.*, Vol.1 , No.2 ,pp.300-307 , (2009) .
- 79- K.Jamil ,R.Wajid ,M.Bakhtiar and M.Danish : *J.Iran.Chem.Soc.*, Vol.7 ,No.2 , pp.495-499 , (2010) .
- 80- A.Lalehzari ; *Ph.D Thesis*,Kansas state University, (2007) .
- 81- S.A.Shaker ,H.A.Mohammed and A.A.Salih : *Aust.J.Basic&Appl.Sci.*,Vol.4 ,No.10 , pp.5178-5183 , (2010).
- 82- Aida.L.El-Ansay and Nora.S.Abdel-Kader : *Int.J.Inorg.Chem.*, Article ID 901415, (Volume2012) .
- 83- J. Blumel, P. Hofmann and F. H. Kohler : *Magnetic Resonance in Chemistry*, Vol. 31,pp. 2 – 6, (1993) .

-
-
- 84- M.B.Halli ,Z.S.Qureshi ,P.V.Reddy ,B.A.Jumanal and V.B.Patil : *J.Ind.Council Chem.*, Vol.25 ,No.1 ,pp.1-6 , (2008) .
- 85- S.Ilhan ,H.Temel ,M.Sunkur and I.Teğin : *Ind.J.Chem.*, Vol.47A ,pp.560-564 , (2008) .
- 86- N. S. Laishram : *J.Chem.Pharm.Res.*,Vol.4 ,No.9 ,pp.4400-4405 , (2012) .
- 87- M. G Abd El-Wahed, M. S. Refat and S. M. El-Megharbel: *Bull. Mater. Sci.*, Vol.32, No. 2, pp. 205-214 , (2009).
- 88- E. T. G. Cavalheiro , F . C. D. Leoms, J. Z. Schpector and E. R. Dockal : *ThermoChimica Acta* , Vol. 370 , pp. 129-133, (2001).
- 89- R. C. Maurya ,J. Chourasia and P. Sharma : *Ind. J. Chem.*,Vol.46A ,pp.1594-1604 , (2007).
- 90- G.G.Mohamed ; M.M.Omer and A.m.Hindy: *Turk .J.chem.* ,Vol.30 ,pp.361-382 ,(2006).
- 91- C. S. Jou: *M.Sc.Thesis*, Unversity of Texas Technology, (1986).
- 92- S. A. Abdl El-Latif, H. B. Hassib and Y.M. Issa : *Spectrochimica Acta Part A67*,pp.950-957,(2007).
- 93- H.F. Abdl El-Halim , M. M. Omar, G. G. Mohamed and M. Abdl El-Ela Sayed : *Eur. J. Chem.* , Vol.2 , No.2, pp.178-188 , (2011).
- 94- F.Yu ,R.Ruan and P.Steele : *American Soc.Agri.Bio.Eng.*,Vol.51 ,No.3 ,pp.1023-1028 , (2008) .

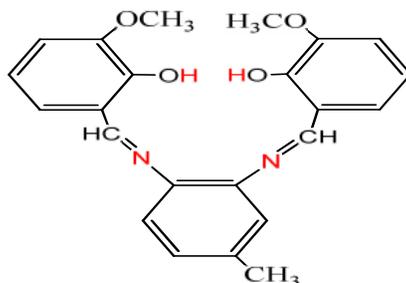
-
-
- 95- R.E.Kahrizsangi and M.H.Abbasi : *Trans.Nonferrous Met.Soc.China.*, Vol.18 , pp.217-221 , (2008) .
- 96- H.F.Abdl El-Halim ,M.M.Omar and G.G.Mohamed :*Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Bio Molecular Spectroscopy*, Vol.78 ,pp.36-44 , (2011) .
- 97- S.B.Ade ,M.N.Deshpande ,D.G.Kolhatkar and S.M.Bhagat : *J.Chem.Pharm. Res.*, Vol.4 ,No.1 ,pp.105-111 , (2012) .
- 98- J.R.Dyor : *Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prent-Hall , (1965) .
- 99- C.Charlier ,M.Cretenet ,S.Even and Y.Le Loir : *Int.J.Food Microbio.*,Vol.131 , pp.30-39 , (2009) .
- 100- M.R.Adams and M.O.Moss : *Food Microbiology, 3^{ed} Ed*,The Royal Society of Chemistry,UK,463P, (2008).



SUMMARY

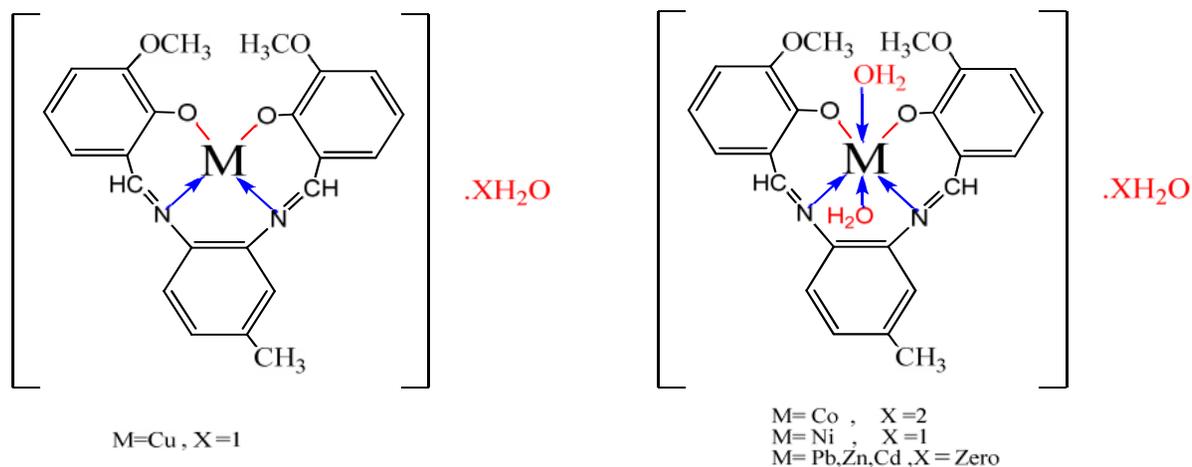
Summery

Schiff base ligand (Z_1) is prepared via condensation of 4-methyl-o-phenelendiimine and o-Vanilin in 1:2 ratio . The ligand was characterized by IR , ^1H NMR , ^{13}C NMR and mass spectrometry. Metal complexes of Zn II , Cu II , Ni II , Co II , Cd II , Pb II have been prepared. These complexes were characterized by metal analysis , IR , ^1H NMR , ^{13}C NMR , molar conductance and thermogravimetric analysis. Comparison of the IR spectrum of the ligand and its metal complexes and the ^1H NMR of the ligand and Zn , Ni , Cd complexes confirm that the ligand (Z_1) behave as tetradentate ligand type ONNO where the two OH groups in the ligand deprotonated and involvement of complexes formation.

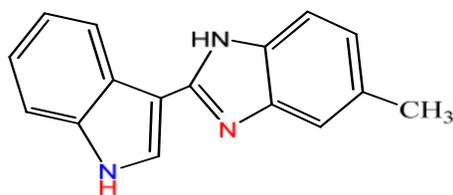


The molar conductance value of 10^{-3}M solution in DMF of complexes ranging from 0.2 to $34.1\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ the very low values reflects that the complexes are non electrolyte.

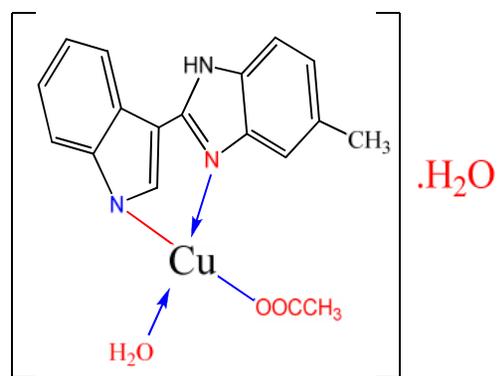
Thermal behaviour of the complexes was studied from 20 - 800°C in dynamic nitrogen atmosphere . The complexes were found to be quite stable and the decomposition was generally passed via loss of hydration water molecules in first step followed by loss the coordination water in the second step and ended with respective metal oxide as a final product.



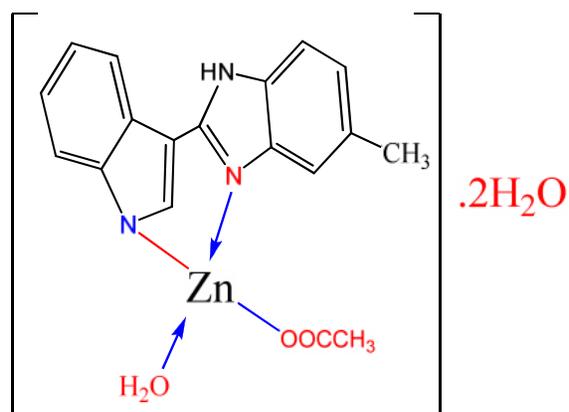
The second part of this thesis consist of preparation of 2-Substituted benzimidazole ligand (Z_2) from the reaction of 4-methyl phenelene diamine and Indol-3-carboxaldehyde .



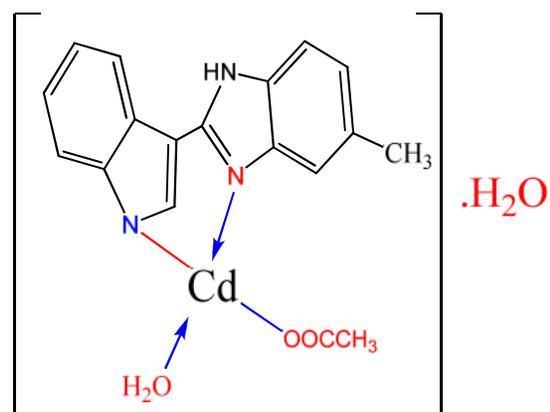
The ligand was characterized by IR , $^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ and mass spectrometry. Metal complexes of Zn II , Cd II and Cu II have been prepared , these complexes were characterized by metal analysis , IR , $^1\text{HNMR}$ for Zn complex, molar conductance and thermogravimetric analysis. The IR and $^1\text{HNMR}$ data shows that the ligand coordination to the metal ions in a bidentate manner through the N atom in imidazole moiety and the deprotonated of NH group of indole moiety . Also the molar conductance of these complexes reflects the non electrolyte nature.



Z_2Cu



Z_2Zn



Z_2Cd

The biological activity against *S.aureus* and *E.coli* of prepared compound were tested by agar well diffusion method. The Z_2Zn , Z_2Cu and Z_2Cd show high activity comparison with ligand Z_2 .

The activation energy (E) and Arrhenius factor (S^{-1}) of the decomposition steps of all complexes were computed using Coats-Redfern method, and the thermodynamic parameters (H , S and G) were calculated using standard relations.



لية التربية للعلوم الصرفة
يمياء



Preparation, Spectroscopic Characterization, Thermal
Study and Biological Activity of Some Complexes
Derived From Schiff base and Benzimidazole Derived
From 4-methylphenelendiamine

A Thesis

Submitted to the College of Education for pure Science University
of Basrah As a Partial Fulfillment of the Requirements for the
Master Degree of Science in Chemistry

BY

Zuhair Ali Abdul-Nabi

B.Sc. Chemistry 2000

Supervisor

Asst. Prof. Dr. Jabbar Saleh Hadi

2013 A.D.

1434 A.H.