تحضير وتشخيص الفعّاليّة الحيويّة لمُعقّدات النحاس(II) الجديدة الحاوية على مزيج من ليكندي البنزل أوكزيم والفورفوراليديهايدأزاين ودراسة تأثير الليزر فيها

*زهور فتحي داؤد الطائي** *نور عبد المنعم قاسم ألنعيمي**

استلام البحث 4، تشرين الاول، 2012
قبول النشر 4، كانون الاول، 2012

الخلاصة:
حُضّرت مُعقّدات جديدة للنحاس(II) مع مزيج من ليكندي البنزل أوكزيم (BOxH) والفورفوراليديهايدأزاين (FA) باستعمال طرائق تقليديّة (بوجود وعدم وجود مُذيب) والتسخين بفرن المايكروويف. شُخّصت المُعقّدات الناتجة باستعمال تقانات كيميائيّة وفيزيائيّة وأستنتج أنّ المُعقّدات في كل من الوسطين المُتعادل (أو ألحامضي قليلاً) والقاعدي مُتعادلة (غير مُوصّلة كهربائيّاً ذات صيغ عامة [$Cu(BOxH)(FA)(Ac)_2$] و [$Cu(BOx)(FA)(OH)$] على التوالي (إذ BOx = الليكند BOxH مُزال منه بروتون، $Ac = CH_3CO_2^-$). ولقد أثبتت الدراسة أنّ المُعقّدات تكون أحاديّة النواة سُداسيّة التناسُق ذات أشكال ثُمانيّة السطوح غير المنتظمة.
دُرس تأثير أشعّة الليزر في الليكندين والمُعقّدات الصلبة ولم يُلحظ تأثير في مُعظم المُركّبات من خلال نتائج درجات الإنصهار أو التفكّك والتوصيليّة الكهربائيّة أي أنّ مُعظم المُركّبات مُستقّرة ولم تتأثّر بهذا النوع من الإشعاع. أمّا الليكند FA وبعض المُعقّدات فقد حصل لها تأثير طفيف ربّما يعود إلى تهيّج أو تكسُّر الأواصر الهيدروجينيّة.
دُرست الفعّاليّة الحيويّة لخلات النُحاس(II) والليكندات والمُعقّدات على نوعين من البكتريا المرضيّة *Staphylococcus aureus* و *Enterococcus* باستعمال تقانة الإنتشار على سطح الأكار بوصفها مُضادّات للبكتريا، لوحظ أنّ ملح خلات النحاس(II) يمتلك كفاءة في تثبيط البكتريا كما أنّ الليكندين يُثبّطان بكتريا *Staphylococcus aureus* بشكل جيّد والليكند FA يُثبّط بكتريا *Enterococcus* في حين الليكند BOxH لا يمتلك كفاءة لتثبيط أو إبادة هذه البكتريا أي أنّ البكتريا هذه تُقاومه. كما لوحظ أنّ مُعظم المُعقّدات تمتلك فعّاليّة جيّدة بوصفها مُضادّات لبكتريا *Enterococcus* و*Staphylococcus aureus*. كذلك أُختبرت فعّاليّة المُعقّدات 2 و4 و5 على مسحات مأخوذة من مرضى ذكور وإناث مُصابين بمرض القوباء المُعدي (مرض جلدي) ولوحظ أنّها تمتلك كفاءةً في علاج هذا المرض والقضاء عليه مُختبريّا.

الكلمات المفتاحية: مُعقّدات النحاس(II)، مزيج من الليكندات، بنزل أوكزيم، فورفوراليديهايدأزاين ، مايكروويف، ليزر، فعّاليّة حيويّة، مرض القوباء المُعدي الجلدي.

المُقدّمة:

يُعدّ النحاس أحد العناصر الضروريّة للكائنات الحيّة يوجد بوصفه جزءاً من المجموعة الاستباليّة للأنزيمات المؤكسدة. وأُستعمل النحاس في العلاج قديماً بوصفه مادّة مُضادّة للتعفّن ولعلاج الجروح وتقرّح العيون ولمُعالجة المرضى بالإشعاع ومُساعداً على المُعالجة الإشعاعيّة لمرضى السرطان، ولتعقيم مياه الشرب[1،2]. تُعد الأزاينات مُركّبات عضويّة تُحضّر من تفاعُل الألديهايد أو الكيتون مع كبريتات الهيدرازين[3]، وللأزاينات استعمالات عديدة منها تعيين كميّة بعض الأيونات الفلزيّة طيفيّاً، فضلاً عن أهميّتها في الكيمياء اللاعضويّة عن طريق تكوين مُعقّدات كيليتيّة مُهمّة، كذلك تعمل الأزاينات ومُعقّداتها بوصفها أصباغاً وحفّازات ومُتحسّسات ضوئيّة في الخلايا الشمسيّة ومُوصّلات كهربائيّة، فضلاً عن دورها الحيوي المُهم[4-7]. حُضّرت أعداد كثيرة من مُعقّداتها ودُرست خصائصها التناسقيّة[8-10]. ونظراً لأهميّتها فقد حُضّرت العديد من المُعقّدات مع أيونات العناصر الإنتقاليّة وغير الإنتقاليّة وشُخّصت المُعقّدات الناتجة باستعمال تقانات كيميائيّة وفيزيائيّة مُختلفة[11،12].
للأوكزيمات دور بارز في مجالات الحياة العديدة على المستوى الحيوي والطبّي والصناعي-18] [13. تُحضّر الأوكزيمات بعدّة طرائق منها تفاعُل الألديهايدات أو الكيتونات مع الهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد في وسط قاعدي [13-18]، دُرست خصائص الأوكزيمات التناسقيّة مع العديد من العناصر الإنتقاليّة وغير الإنتقاليّة[19-21] .ركّز الباحثون جُلّ اهتمامهم في مجال كيمياء المُعقّدات الحاوية على مزيج من الليكندات بسبب دورها البارز في العمليّات الفيزيولوجيّة والحيويّة[22،23]. واستناداً إلى ذلك فإنّ جزءاً كبيراً من الكيمياء التناسقيّة المُدوّنة تحتوي على

*جامعة الموصل/ كلية التربية / قسم الكيمياء

مزيج من الليكندات الحاوية على ذرّات الأوكسجين والنتروجين والكبريت مع العناصر الفلزيّة وبحالات تأكسديّة مُختلفة [25،24]. ونظرا للأهميّة البالغة لها فقد حُضّرت مُعقّدات حاوية على مزيج من الليكندات وتمّ تشخيصها باستعمال تقانات كيميائيّة وفيزيائيّة مُختلفة[26-28].

يُعدّ إشعاع المايكروويف إشعاعاً كهرومغناطيسيّاً يتراوح تردّده مابين 0.3-300 GHz وجميع الأفران المايكروويّة المُعدّة تعمل عند تردّد 2.45 GHz وطول موجي 2.24 سم لتجنّب التداخلات[30،29]. تُعدّ تقانة المايكروويف من أبرز التقانات الّتي استعملت في تحضير المُعقّدات الكيميائيّة بوصفها مصدراً مميّزاً للحرارة، فاستعملت في التحضيرات العضويّة والبوليمرات والكيمياء الدوائيّة بسبب زمن التفاعل القصير وكمّية الناتج العالية والنقاوة العالية للمُركّبات النهائيّة فضلاً عن تطبيقات التشعيع المايكرووي غيرالمحدودة الإستعمال في كيمياء السوائل وفي مجالات التحاضير الخالية من المُذيب[30،29].

كان لإشعاع الليزر أثراً بالغاً في الإستعمالات الطبيّة والصناعات الإلكترونيّة الدقيقة. تُعدّ تقانة الليزر وسيلة لإنتاج حزمة ضوئيّة تُستعمل وبكثرة علميّاً وتطبيقيّاً وتتمايز حزمة الضوء هذه بسيرها بشكل مُوجّه وبصورة مُشابهة لجميع الإشعاعات الإلكترومغناطيسيّة[31].

ركّز الكيميائيّون والبايولوجيّون على دراسة البكتريا وإبتكار عقاقير مُضادّة لها، فنُشرت العديد من الأبحاث في هذا المجال. تُستعمل المُضادّات الحيويّة كالبنسلين، والإريثرومايسين، والتتراسايكلين، والأموكسلين بوصفها أدوية تُساعد الجسم على قتل البكتريا أو إضعافها[33،32].

إنّ البكتريا المسؤولة عن إلتهاب الجلد البكتيري هي *Staphylococcus aureus* و *Streptococci*

ومن بين الأمراض هو مرض القوباء المُعدي. وهو مرض شائع ومُعدي يصيب الأطفال خاصة، والوليد في الأيّام الأولى من حياته وتظهر على شكل عدوى في غرف التوليد بالمستشفيات. وينتشر المرض باللمس والحك والعدوى الذاتيّة[34]. ويُعالج المرض بالمراهم الحاوية على مُضّادات حيويّة لعلاج الحالات الخفيفة من المرض قبل أن ينتشر، أمّا الحالات الشديدة فإنّها تُعالج بالمُضّادات الحيويّة عن طريق الفم[36،35].

طريقة العمل:

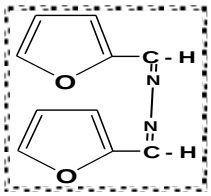
1- المواد الكيميائيّة المُستعملة

جُهّزت المواد الكيميائيّة الأوّليّة والمُذيبات المُستعملة من شركة FLUKA أوBDH أو Mdekula أو ThomasBaker أو Sigmaaldrige .

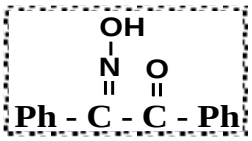
2- تحضير الليكندات بالطريقة التقليديّة:

حُضّر الليكند فورفوراليهايد أزاين (FA) بإتّباع طريقة التصعيد الحراري[3] إذ تمّت إذابة (42.65 غم، 0.3281 مول) من الهيدرازين سلفيت في (80) مل ماء مُقطّر و(80) مل أمونيا مُركّزة إلى حين الحصول على محلول رائق، وأُضيف (63 غم 0.6562 مول) من سائل الفورفوراليهايد إلى المحلول ألسابق قطرة فقطرة مع التحريك لمدّة نصف ساعة و يُحرّك لمدّة ساعة أُخرى ويُترك ألمزيج ليستقر، ويُرشّح الراسب ويُغسل بالماء المُقطّر البارد وتُعاد بلورته بالإيثانول، ويُجفّف الراسب عند 70 °م، تمّ الحصول على راسب أصفر غامق (درجة إنصهاره= 210 °م، الوزن ألجُزيئي ألعملي (ألنظري)= 186.822 (188.000).

كما حُضّر الليكند بنزل أوكزيم (BOxH) باستعمال طريقة التبريد[37] وذلك بإذابة (50غم، 0.2380 مول) بنزل في 45 مل إيثانول، وأُذيب (16.54غم، 0.2380 مول) هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد في 70 مل إيثانول، وأُضيف محلول البنزل إلى الهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد ويُترك في حمّام ثلجي لمدّة ساعات مع التحريك المُستمر، وبعدها يُترك 24 ساعة في حمّام ثلجي (داخل الثلاجة)، ثمّ يُرشّح الراسب ويتم غسله بالماء المُقطّر، وتنتج بلّورات صفراء فاتحة اللون ذات درجة إنصهار= 99 °م، الوزن الجُزيئي العملي (النظري)= 225.436 (225.000).



FA



BOxH

3- تحضير المُعقّدات

I - تحضير المُعقّدات بوجود مُذيب في الوسط المُتعادل (أو الحامضي):

أُذيب (0.5 غم، $2.506x10^{-3}$ مول) من خلات النُحاس(II) المائيّة في 5 مل ماء مقطر وأُضيف إلى مزيج مُكوّن من ($2.506x10^{-3}$ مول) الليكند بنزل أوكزيم و($2.506x10^{-3}$ مول) من

الليكند فورفورالديهايدأزاين المُذابة بأقل كميّة من الإيثانول مع التسخين قليلاً. تكوّن الراسب مباشرة، تمّ هضم الراسب على حمام بخاري لمدّة قليله وبُرّد ورُشّح الراسب وغُسل بثنائي أثيل إيثر وجُفّف.{أُنظر الجدول(1)}.

II - تحضير المُعقّدات بعدم وجود مُذيب في الوسط المُتعادل (أو ألحامضي) :

مُزج (0.5 غم، $2.506x10^{-3}$ مول) من خلات النُحاس(II) المائيّة و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند بنزل أوكزيم و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند فورفورالديهايدازاين. سُحق المزيج جيداً وتمّت مجانسته ووُضع على الهيتر وسُخّن مع التحريك الجيّد لمدّة قليلة وتكوّن المُعقّد وبُرّد عند درجة حرارة الغرفة وأُضيف إليه ثُنائي أثيل إيثر لغسله ثمّ رُشّح وجُفّف الناتج.{أُنظر الجدول (1)} .

III - تحضير المُعقّدات في الوسط المُتعادل (أو ألحامضي) بالتشعيع بفرن المايكروويف:

مُزج (0.5 غم، $2.506x10^{-3}$ مول) من خلات النُحاس(II) المائيّة و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند بنزل أوكزيم و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند فورفورالديهايدازاين. سُحق المزيج جيّداً وأُضيف إليه قطرتان من الإيثانول لغرض تجانس المزيج. وُضع في فرن المايكروويف ذي قدرة (500واط) ولمدّة زمنيّة مُعيّنة إلى حين إكتمال التفاعل. جُمع الناتج وغُسل بثُنائي أثيل إيثر وجُفّف.{أُنظر الجدول(1)}.

IV - تحضير المُعقّدات بوجود مُذيب في الوسط القاعدي:

أُذيب (0.5 غم، $2.506x10^{-3}$ مول) من خلات النُحاس(II) المائيّة في 5 مل ماء مُقطّر وأُضيف إلى مزيج مُكوّن من ($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند بنزل اوكزيم و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند فورفورالديهايدازاين المُذابة بأقل كميّة من الايثانول (إذا كان المحلول مُعكّراً فيُضاف إليه الايثانول ويُسخّن إلى حين الحصول على محلول رائق)، أُضيفت قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم (1M) حتّى ترسّب المُعقّد، ثُبّتت الدالة الحامضية لوسط التفاعل{أنظر الجدول(1)} ثمّ رُشّح الراسب وأُختبر الترسيب الكامل بإضافة قطرة من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الراشح في حالة تكوّن كميّة من الراسب، جُمع الراسب في ألسابق وغُسل بعد اكتمال الترسيب بالماء المُقطّر ثمّ بثُناثي أثيل إيثر وجُفّف.

V - تحضير المُعقّدات بعدم وجود مُذيب في الوسط القاعدي:

مُزج (0.5غم، $2.506x10^{-3}$ مول) من خلات النُحاس(II) المائيّة و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند بنزل أوكزيم و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند فورفورالديهايدأزاين في بيكر، وأضيفت 0.50 غم من هيدروكسيد الصوديوم وسُحق المزيج جيّداً لتجانسه ثمّ وضع على الهيتر وسُخّن مع التحريك الجيّد لمدّة قليلة، وتكوّن المُعقّد وبُرّد عند درجة حرارة الغرفة وأُضيف إليه ثُنائي أثيل إيثر لغسله ثمّ رُشّح وجُفّف الناتج. {أُنظر الجدول (1)} .

VI - تحضير المُعقّدات في الوسط القاعدي بالتشعيع بفرن المايكروويف:

مُزج (0.5 غم، $2.506x10^{-3}$ مول) من خلات النُحاس(II) المائيّة و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند بنزل اوكزيم و($2.506x10^{-3}$ مول) من الليكند فورفورالديهايدأزاين و0.50 غم من هيدروكسيد الصوديوم. سُحق المزيج جيّداً وأُضيفت إليه قطرتان من الإيثانول لغرض التجانس، ووُضع في فرن مايكروويف ولمدّة زمنيّة مُعيّنة إلى حين اكتمال التفاعل. جُمع الراسب وغُسل بثُنائي أثيل إيثر وجُفّف. {أُنظر جدول(1)}.

جدول (1) : الظُروف العمليّة والصيغ المُتوقّعة للمُعقّدات المُحضّرة

ت	الصيغ الكيميائيّة للملح	وزن FA (غم)	وزن BO_XH (غم)	pH	زمن التشعيع (دقيقة)	نسبة الناتج %	الصيغ المُتوقّعة للمُعقّدات
1	$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O$	0.47	0.56	_	_	70.94	$[Cu(FA)(BO_XH)(AC)_2]$
2	$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O$	0.47	0.56	_	_	68.91	$[Cu(FA)(BO_XH)(AC)_2]$
3	$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O$	0.47	0.56	_	1	72.29	$[Cu(FA)(BO_XH)(AC)_2]$
4	$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O$	0.47	0.56	10-9	_	83.89	$[Cu(FA)(BO_X)(OH)]$
5	$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O$	0.47	0.56	10-9	_	89.83	$[Cu(FA)(BO_X)(OH)]$
6	$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O$	0.47	0.56	10-9	2	74.57	$[Cu(FA)(BO_X)(OH)]$

4- القياسات التحليليّة والفيزيائيّة:

عُيّنت كميّة النحاس باستعمال جهاز طيف الامتصاص الذرّي من نوع (Pye-Unicam SPG Atomic Absorption Spectrophotometer) [38]. تمّ قياس الوزن الجُزيئي النسبي لليكندين وللمُعقّدات بطريقة الإنخفاض بدرجة الإنجماد (الكرايوسكوب)[39]، قيست درجات الإنصهار لليكندين وللمُعقّدات باستعمال جهاز قياس درجة الإنصهار الكهروحراري Electrothermal 9300 وجهاز Richert-jung Heizbank نوع WME. قيست التوصيليّة الكهربائيّة المولاريّة للمُعقّدات باستعمال

جهازي التوصيل الكهربائي-Multiline F/SET 2WTW 82362 weiheim وConductivity Meter- Model F-42 باستعمال تُنائي مثيل فورماميد أو تُنائي مثيل سلفوكسيد بتركيز 10^{-3} مولاري بدرجة حرارة 25 ^{o}م. تمّ قياس الحساسيّة المغناطيسيّة للمُعقّدات عند درجة حرارة 25 ^{o}م باستعمال طريقة فراداي بجهاز نوع (Bruker B.M6). سُجّلت الأطياف الإلكترونيّة لليكندين وللمُعقّدات باستعمال جهاز Shimadzu UV-1650 PC UV-Visible Spectrophotometer وقد تمّ القياس باستعمال تُنائي مثيل فورماميد أو تُنائي مثيل سلفوكسيد بوصفه مُذيباً وبتركيز 10^{-3} مولاري باستعمال خلايا الكوارتز ذات مسار 1سم في المدى 1100-200 نانومتر وفي درجة حرارة 25 ^{o}م. سُجّلت قياسات طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكندين وللمُعقّدات إذ عُملت على شكل أقراص بمادّة بروميد البوتاسيوم وبجهاز نوع FT-IR Bruker Type Tensor 27 في المنطقة المحصورة بين 4000-400 سم$^{-1}$.

5- استعمال تقانة التشعيع بالليزر

شُعّع الليكندان والمُعقّدات الصلبة بإشعاع ليزري من نوع الليزر المرئي ذي قُدرة 50 ملي واط وطول موجي 532 نانومتر، ولأوقات زمنيّة مُختلفة تراوحت مابين ساعة إلى خمس ساعات، إذ بعد مرور كل ساعة من التشعيع قيست درجة الانصهار والتوصيليّة الكهربائيّة.

6- الفعّاليّة الحيويّة

دُرست الفعّاليّة لليكندين وللمُعقّدات على نوعين من البكتريا المرضيّة (تضمّنت *Staphylococcus aureus* و *Enterococcus*) باستعمال تقانة الانتشار على سطح الآكار بوصفها مُضادّات للبكتريا[40،41] عُزلت جميع البكتريا وشُخّصت باستعمال طرائق قياسيّة [42،43] قبل استعمالها من قسم علوم الحياة – كليّة التربية – جامعة الموصل. جُمعّت 78 مسحة من مرضى مُصابين بمرض القوباء المُعدي الجلدي من المستشفى الجمهوري قسم الجلديّة، جُمعت العيّنات من كلا الجنسين إبتداءً من شهر آذار من سنة 2011 وحتّى نهاية شهر تموز 2011، إذ أُستعملت المسحات القطنيّة المُعقّمة الجاهزة المغمورة في الوسط الناقل لنقل العيّنات إلى المُختبر خلال مدّة لا تتعدى ثلاث ساعات، وتراوحت أعمار المرضى من سنة إلى أربع سنوات، آخذين بالحسبان عدم إستعمال المُضّادات الحيويّة من المريض لمدّة 3 أيّام على الأقل، وبعد نقل العيّنات إلى مُختبرات علوم الحياة للبحوث في كليّة التربية- قسم علوم الحياة تمّ زرعها على أطباق من الوسط الزرعي المُناسب وبعدها تمّ إتّباع طريقة الفعّاليّة المُضّادة للبكتريا نفسها[41-43].

النتائج والمناقشة:

يُمكن التعبير عن تكوّن مُعقّدات النحاس(II) في كل من الوسطين المُتعادل (أو الحامضي قليلاً) والقاعدي على التوالي :

$$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O + BO_XH + FA \rightarrow [Cu(BO_XH)(FA)(CH_3CO_2)_2] + H_2O$$

وتذوب بتُنائي مثيل فورماميد وتُنائي مثيل سلفوكسيد. كما وُجد أنّ جميعها ينصهر. وتبيّن من قياسات الموصّليّة الكهربائيّة أنّ جميع المُعقّدات المُحضَّرة تكون مُتعادلة[44] أي تكون غير إلكتروليتيّة (غير مُوصَّلة)، كما مُبيّن في الجدول رقم (2). كانت النتائج الّتي تمّ الحصول عليها مُتلائمة مع الصيّغ المُتوقّعة للمُعقّدات المُحضّرة.

$$Cu(CH_3CO_2)_2.H_2O + BO_XH + FA + 2NaOH \rightarrow [Cu(BO_X)(FA')OH] + 2CH_3CO_2Na + 2H_2O$$

(إذ BOx^- = الليكند BOxH مُزال منه بروتون).

أثبتت نتائج التحليل والنتائج الأُخرى المُدوّنة في الجدول(2) والمُعادلتين المذكورتين في ألسابق أنّ النسبة الموليّة للتفاعل هي 1:1:1 (فلز: ليكند الأُوكزيم: ليكند الأزاين). إنّ المُعقّدات الناتجة مواد صلبة ومُلوّنة ومُستقرّة، وتكون مُتعادلة الشحنة

جدول (2) النتائج التحليليّة وعدد من الخصائص الفيزيائيّة للمُعقّدات المُحضّرة

ت	اللون	درجة الانصهار (م)	Λ_M *	% للفلز (عملي)/نظري	ΔT (م)	و.ج (عملي)/نظري في DMF	و.ج (عملي)/نظري في DMSO	μ_{eff} (B.M)
1	جوزي	68	3.856	10.681 (10.681)	-5.00	594.50 (520.00)	-	1.693
2	جوزي	70	صفر	10.681 (10.681)	-4.00	594.50 (600.00)	-	1.458
3	جوزي	68	8.644	10.681 (10.681)	-5.00	594.50 (520.00)	-	1.658
4	زيتوني	72	صفر	12.893 (12.893)	-0.39	–	(500.37) 492.50	1.592
5	زيتوني	72	27.248	12.893 (12.893)	-5.70	(495.24) 492.00	-	1.400
6	زيتوني	74	29.684	12.893 (12.893)	-0.39	-	(500.37) 492.50	1.773

* Λ_M = التوصيلية الكهربائية المولارية بوحدة اوم$^{-1}$.مول$^{-1}$.سم^2 في المذيبين DMF و DMSO

أظهرت الأطياف الإلكترونيّة لمُعقّدات النحاس(II) حزمة واحدة عريضة في المنطقة 13368.984 - 16806.720 سم$^{-1}$ تعود إلى تجمّع انتقالين الكترونيين $^2B_1g \leftarrow {}^2A_1g$ و $^2B_1g \leftarrow {}^2Eg$ {الجدول (3)} وظهور هذه الحزمة يدل على أنّ لمُعقّدات النحاس(II) شكلاً ثُماني السطوح ونظراً إلى أنّ لحالة الاستقرار Eg قابليّة عالية لتأثير يان تيلر(Jahn-Teller effect) فإنّ أيون النحاس في مُعقّداته يُظهر قابليّة عالية لتأثير يان تيلر ويكون ذا شكل ثُماني السطوح مُشوّه[45]. وظهرت حزمة انتقال الشحنة في المنطقة 27173.913- 33333.330 سم$^{-1}$.كما تمّ حساب طاقة استقرار المجال البلّوري (C.F.S.E).

جدول(3): نتائج الطيف الإلكتروني لمُعقّدات النحاس(II)

رقم المعقد	υ (سم$^{-1}$)	C.F.S.E	C.T (سم$^{-1}$)	رقم المعقد	υ (سم$^{-1}$)	C.F.S.E	C.T (سم$^{-1}$)
1	13368.984	8021.390400	33333.330	4	16806.720	10084.033610	29019.153
2	15197.568	9118.541033	33333.330	5	14285.710	8571.444000	27173.913
3	14684.280	8810.568000	30487.805	6	16393.440	9836.065574	31055.901

أظهرت أطياف الأشعّة تحت الحمراء أنّ التردّد الإمتطاطي لمجموعة الأزوميثين لليكند BOxH عند 1656.42سم$^{-1}$ وعند تناسقه مع الذرّة الفلزيّة حدثت إزاحة نحو تردّد أوطأ {جدول(4)} ممّا يدلّ على إرتباط هذه المجموعة مع الأيون الفلزي، تُوضّح هذه الإزاحة قلّة خاصيّة الآصرة المُزدوجة في مجموعة الأزوميثين وهذا مُتّفق مع ما نُشر من بحوث [19-21، 46،48]، وظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة N-O في المنطقة 977.33 سم$^{-1}$ وعند التناسق لوحظ أنّها تُزاح نحو تردّد أوطأ دلالة على تناسق ذرّة النتروجين مع الأيون الفلزي[19-21،46،48]. ظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة OH في المنطقة 3396.25 سم$^{-1}$ ولوحظ عند تناسق ليكند الأوكزيم مع الأيون الفلزي في الوسط المُتعادل أنَّها تُزاح نحو تردّد أوطأ نتيجة تناسق نتروجين الأوكزيم مع الأيون الفلزي وتكوّن الآواصر الهيدروجينيّة O...H-H[46]، أمّا في الوسط القاعدي فلوحظ إختفاء هذه الحزمة نتيجة إزالة البروتون من مجموعة OH[46]. كما ظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة الكاربونيل في المنطقة 1670.00 سم$^{-1}$، ولوحظ أنَّه عند التناسق تُزاح هذه الحزمة نحو تردّد أوطأ مُعزّزاً تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي[46]. وظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة الأزوميثين لليكند FA {جدول (4)} في المنطقة 1641.58 سم$^{-1}$ وعند تناسق الليكند مع الأيون الفلزي لوحظ وجود حزمتين إحداهما بقيت في الموقع نفسه ألسابق والأخرى ظهرت عند تردّد أوطأ دلالة على تناسق ذرّة نتروجين واحدة فقط. إنّ هذه الإزاحة تُوضّح قلّة خاصيّة الآصرة المُزدوجة في مجموعة الأزوميثين وهذا مُتّفق مع البحوث المنشورة[7-11،46]. وظهر التردّد الإمتطاطي لمجموعة N-N عند 950.31 سم$^{-1}$، ولوحظ أنّه عند التناسق تُزاح هذه الحزمة نحو تردّد أعلى ممّا يُعزّز تناسق نتروجين مجموعة الأزميثين مع الأيون الفلزي[7-11،46]. أظهر طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكند FA حزمة عند 1470.42سم$^{-1}$ تُعود إلى التردّد الإمتطاطي لمجموعة C=O=C، ولوحظ في حالة المُعقّدات المُحضّرة في الوسط المُتعادل وجود حزمتين إحداهما بقيت في الموقع نفسه والأخرى ظهرت عند تردّد 1520.70- 1550.66 سم$^{-1}$ دلالة على تناسق ذرّة أوكسجين واحدة فقط في حين بقيت الأخرى لم تتناسق، أمّا في حالة المُعقّدات المُحضّرة في الوسط القاعدي فظهرت حزمة عند تردّد أعلى (1515.00-1520.50) سم$^{-1}$ دلالة على تناسق ذرّة أوكسجين مجموعة C=O=C [46،11] أظهرت المُعقّدات (الحاوية على أيون الخلات) المُحضّرة في الوسط المُتعادل حزمتين عند (1221.99-1282.73) سم$^{-1}$ و(1392.58-1453.00) سم$^{-1}$ تعودان إلى التردد الإمتطاطي المتماثل وغير المتماثل على التوالي، وتُشير إلى أنّ مجموعة الخلات قد تناسقت مع الأيون الفلزي بشكل ليكند أُحادي السن من خلال ذرّة أوكسجين واحدة لكون الفرق بين التردّد الإمتطاطي غير المتماثل والمتماثل يساوي 170.27-170.59[46] ، أمّا المُعقّدات المُحضّرة في الوسط القاعدي فلم تُظهر أيّ منها ممّا يدلّ على عدم وجودها في المُعقّدات. وأظهرت المُعقّدات المُحضّرة في الوسط القاعدي حزمة عند (3443.49-3444.53) سم$^{-1}$ تعود إلى التردّد الإمتطاطي لمجموعة الهيدروكسيل ممّا يدلّ على تناسق $^-$OH مع الأيون الفلزي[46]. كما لوحظت تردّدات إمتطاطيّة عند مواقع تردّديّة واطئة في طيف الأشعّة تحت الحمراء للمُعقّدات، إذ ظهرت الحزم عند 461.84-533.01 سم$^{-1}$ و-643.47 547.97 سم$^{-1}$ تعود إلى υ_{M-N} وυ_{M-O}-11 [7،46-48]على التوالي{جدول (4)}، وإنّ ظهور هذه الحزم يُعزّز تكوّن المُعقّدات قيد الدرس.

جدول(4):عدد من الحزم المُهمّة في طيف الأشعّة تحت الحمراء لليكندات والمُعقّدات(سم$^{-1}$)

ت	Azine			Oxime				Ac		υ_{M-N}	υ_{M-O}	υ_{OH}
	$\upsilon_{C=O}$ or $\upsilon_{C=O=C}$	υ_{N-N}	$\upsilon_{C=N}$	$\upsilon_{C=N}$	υ_{N-O}	υ_{OH}	$\upsilon_{C=O}$	υ_{s}	υ_{as}			
FA	1470.42	950.31	1641.58	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BOxH	_	_	_	1656.42	977.33	3396.25	1670.00	-	-	-	-	-
1	1550.66 1470.42	1000.00	1640.00 1600.00	1546.46	929.87	3341.02	1595.47	1221.99	1392.58	517.79 533.01	590.09 631.15	–
2	1535.33 1470.42	999.00	1641.66 1600.10	1520.00	929.16	3149.45	1547.10	1262.70	1432.71	461.84 515.06	590.90 630.46	–
3	1520.70 1470.42	999.00	1641.00 1629.94	1573.42	929.73	_	1599.50	1282.73	1453.00	491.75 515.93	591.42 643.47	–
4	1520.00	1000.76	1641.22 1595.69	1546.47	930.61	_	1580.30	_	–	483.15 517.66	589.50 630.98	3443.49
5	1520.50	999.00	1641.64 1595.45	1546.76	929.82	_	1579.53	_	–	516.16 532.61	589.94 630.96	3444.24
6	1515.00	1000.00	1641.73 1585.00	1558.00	928.98	_	1600.03	_	–	462.02 515.03	547.97 622.42	3444.53

شُعّعت جميع الليكندات الصلبة بأشعّة الليزر لمدّة زمنيّة تتراوح من 1-5 ساعة، فلوحظ أنّ الليكندات لا تتأثّر بهذا النوع من الإشعاع فهي لا تتفكّك ولا تتبلمر من خلال قياس درجة الإنصهار، وأعقب ذلك تشعيع جميع المُعقّدات المُحضّرة الصلبة لمدّة زمنيّة كما في ألسابق، ولوحظ أنّ مُعظم المُعقّدات لم تتأثّر فهي لم تتفكّك ولم تتبلمر وذلك من خلال قياس درجات الإنصهار أو التفكّك وقياس التوصيليّة الكهربائيّة لها وحتّى إن وُجد تغيّر طفيف جدّاً لبعضها يُمكن إهماله، وعلى أية حال فربمّا يُعزى هذا التغيّر الطفيف إلى تكسّر الأواصر الهيدروجينيّة فقط كما مُبيّن في الجدول رقم (5).

جدول (5):نتائج تشعيع المُعقّدات بأشعّة الليزر

الليكند	زمن التشعيع ساعة	درجة الانصهار(°م)	رقم المعقد	المُعقّدات المحضّرة بوجود مذيب		رقم المعقد	المُعقّدات المحضّرة بعدم وجود مذيب		رقم المعقد	المُعقّدات المحضّرة التشعيع بالمايكروويف	
				درجة الانصهار(°م)	Λ_M		درجة الانصهار(°م)	Λ_M		درجة الانصهار °م)	Λ_M
FA	0	210	1	68	13.856	2	70	30.440	3	68	8.644
	1	201		72	24.600		82	29.492		67	5.328
	2	210		70	16.644		82	23.304		70	13.376
	3	222		72	17.252		80	34.212		78	13.940
	4	218		80	17.820		77	22.068		65	2.204
	5	209		70	16.230		74	15.172		70	5.508
BOxH	0	99	4	72	0.000	5	72	27.248	6	74	29.684
	1	98		96	2.488		90	6.060		76	26.104
	2	99		96	0.660		86	14.340		70	27.212
	3	97		96	2.480		78	22.020		87	24.884
	4	98		95	2.400		82	6.060		86	26.608
	5	96		96	0.720		90	1.652		85	26.032

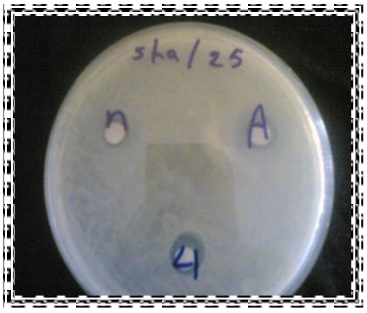
أظهرت نتائج الفعّاليَّة الحيويّة لخلات النحاس(II) والليكندين وللمُعقّدات قيد الدرس على البكتريا المرضّية *Staphylococcus aureus* و *Enterococcus* (الأشكال 1-3) إنّ مُعظم المُركّبات تُثبّط البكتريا (الجدول 6)، ولوحظ أنّ ملح خلات النحاس(II) كفوء في تثبيط بكتريا *Staphylococcus aureus* عند استعمال تراكيز منه (200 و100 و50 و25 و12.5 و6.25) مايكروغرام/مل [43,42]، أمّا عند استعمال تراكيز منه (200 و100 و50) مايكروغرام/مل فوجُد أنَها كفوءة في تثبيط بكتريا *Enterococcus* إلا أنَ التراكيز القليلة غير كفوءة في تثبيطها[43,42]، وأظهر الليكندان فعّاليَّة جيّدة ضد بكتريا *Staphylococcus aureus* عند استعمال جميع التراكيز المذكورة سابقاً ممّا يُشير إلى أنّ هذين الليكندين كفوءان في تثبيط هذه البكتريا، أمّا بالنسبة لبكتريا *Enterococcus* فقد وُجد أنّ BO_xH لا يؤثّر فيها أمّا الليكند FA فكفوء في ابادتها باستعمال تركيز 200 مايكروغرام/مل، كذلك لوحظ أنّ جميع المُعقّدات أظهرت كفاءة في تثبيط بكتريا *Staphylococcus aureus* عند استعمال التراكيز المُدّرجة في الجدول رقم (6) كذلك لوحظ أنّ جميع المُعقّدات قيد الدرس تُثبّط بكتريا *Enterococcus* عند استعمال تركيز 200 مايكروغرام/مل منها، وعند استعمال تراكيز واطئة من المُعقّدات فإنّ هذه البكتريا تُقاومها[43،42]، أي أنّ هذه المُعقّدات الّتي

يُعتقد أنّها ترتبط مع مجاميع SH لخلايا جدار البكتريا تعمل بشكل أقوى من ذرّات النتروجين في الليكندات[41-43]، ويجب أن تمتلك أقلّ تركيز مُثبّط (MIC) الّتي جاءت مُوافقة لما نُشر في العديد من البحوث[27،36،42،43]

جدول (6): الفعّاليّة مُضادّة البكتريا لليكندات وللمُعقّدات(التركيز µg/ml)

No.	*Enterococcus*						*Staphylococcus aureus*					
Conc.	200	100	50	25	12.5	6.25	200	100	50	25	12.5	6.25
FA	20	-	-	-	-	-	15	10	8	11	12	8
BOxH	-	-	-	-	-	-	10	8	9	12	9	7
Ac	35	28	30	-	-	-	7	9	13	11	10	9
1	12	-	-	-	-	-	14	8	7	13	-	-
2	9	-	-	-	-	-	21	12	12	7	9	-
3	12	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
4	10	-	-	-	-	-	20	7	10	9	8	7
5	25	20	19	-	-	-	15	12	11	9.5	9	7
6	35	28	9	-	-	-	13	11	10	11	8	9
AX25	23						23					
AMX	-						35					

شكل (1): الفعّالية مُضادّة البكتريا *(S. aereus)* لليكند BO_XH وملح خلات النحاس

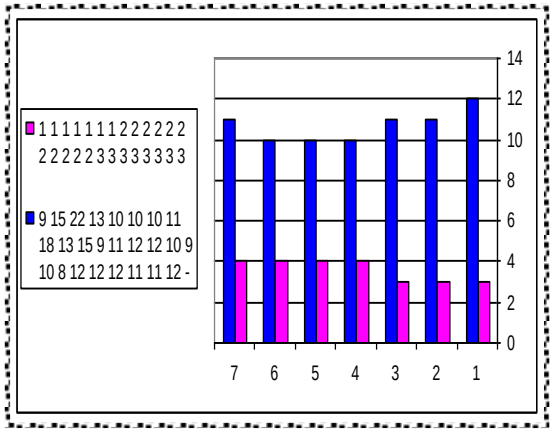


شكل (2): الفعّالية مضادّة البكتريا *(S. aereus)* للمعقّد(1و2)

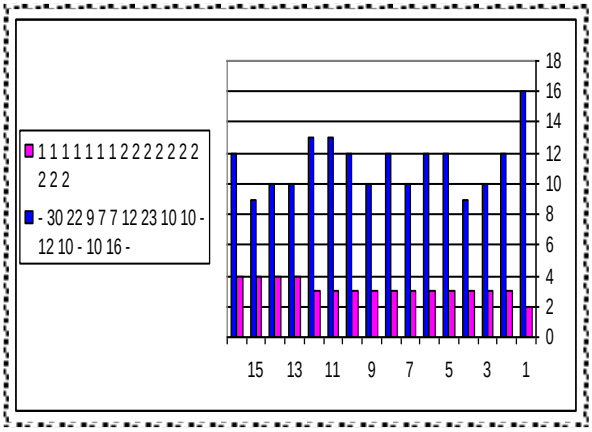
كذلك أُختبرت فعّاليّة بعض المُعقّدات(5,4,2) مُختبريّاً على مسحات أُخذت من جلد مرضَى مُصابين بمرض القوباء المُعدي (Impetigo) من مجموعة الإناث والذكور كما مُوضّح في الجداول (7،8) والأشكال (3-9) اتّضح أنّ هذه المُعقّدات يُمكنها مُعالجة الإناث والذكور الّذين تتراوح أعمارهم من 1-4 سنوات. وبيّنت النتائج أيضاً أنّ نسبة المُعالجة بالمُعقّدات 2 و4 و5 تتراوح بين 17-85% و17-57% و 17-85% على التوالي، ممّا يُوضّح إمكانيّة المُعالجة بهذه المواد والقضاء على المرض بشكل جيّد بعد التأكد من عدم سُميّتها.

جدول(7):مسحات مأخوذة من جلد الإناث بعمر(1-4 سنة) بتراكيز مُختلفة من المُركّبات ((µg/ml) والنسبة المئويّة للتثبيط

5						4						2						العمر	رقم العينة
6.25	12.5	25	50	100	200	6.25	12.5	25	50	100	200	6.25	12.5	25	50	100	200		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	9	-	-	7	12	13	12	1	1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	%25	%25	-	-	%20	%34	%37	%34		
-	-	-	8	17	30	-	-	-	9	8	15	10	10	12	10	10	15	1	2
-	-	-	%22	%48	%85	-	-	-	%25	%22	%42	%28	%28	%34	%28	%28	%42		
-	-	-	8	12	22	8	7	9	11	10	22	9	9	9	10	12	18	1	3
-	-	-	%22	%34	%62	%22	%20	%25	%31	%28	%62	%25	%25	%25	%28	%34	%51		
-	-	-	-	8	9	-	-	-	-	7	13	-	-	9	10	12	15	1	4
-	-	-	-	%22	%25	-	-	-	-	%20	%37	-	-	%25	%28	%34	%42		
-	-	-	-	-	7	-	-	8	9	9	10	-	-	9	9	10	20	1	5
-	-	-	-	-	%20	-	-	%22	%25	%25	%28	-	-	%25	%25	%28	%57		
-	-	-	-	7	7	-	-	-	-	9	10	-	9	10	10	12	15	1	6
-	-	-	-	%20	%20	-	-	-	-	%25	%28	-	%25	%28	%28	%34	%42		
-	-	-	-	9	12	-	-	-	-	9	10	10	12	12	15	30	36	1	7
-	-	-	-	%25	%34	-	-	-	-	%25	%28	%28	%34	%34	%42	%85	%102		
-	15	15	16	21	23	-	-	8	9	8	11	-	-	-	10	10	15	2	8
-	%42	%42	%45	%60	%65	-	-	%22	%25	%22	%31	-	-	-	%28	%28	%42		
-	-	8	10	9	10	-	-	-	-	9	18	9	9	11	12	10	30	2	9
-	-	%22	%28	%25	%28	-	-	-	-	%25	%51	%25	%25	%31	%34	%28	%85		
-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	13	-	10	12	13	15	15	2	10
-	-	-	-	%28	%28	-	-	-	-	-	%37	-	%28	%34	%37	%42	%42		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	15	-	-	-	13	14	14	2	11
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	%25	%42	-	-	-	%37	%40	%40		
-	-	-	-	-	12	-	-	-	-	-	9	-	-	-	-	-	15	2	12
-	-	-	-	-	%34	-	-	-	-	-	%25	-	-	-	-	-	%42		
-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	9	11	-	-	-	9	9	12	2	13
-	-	-	-	-	%28	-	-	-	-	%25	%31	-	-	-	%25	%25	%34		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	11	12	-	-	-	10	11	14	2	14
-	-	-	-	-	-	-	-	-	%25	%31	%34	-	-	-	%28	%31	%40		
-	-	-	9	10	10	-	-	9	10	10	12	-	-	-	-	-	15	2	15
-	-	-	%25	%28	%28	-	-	%25	%28	%28	%34	-	-	-	-	-	%42		
-	-	-	9	15	16	-	-	-	-	9	10	-	-	-	-	9	12	2	16
-	-	-	%25	%42	%45	-	-	-	-	%25	%28	-	-	-	-	%25	%34		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	9	-	-	-	-	7	7	2	17
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	%25	%25	-	-	-	-	%20	%20		
-	-	-	9	10	16	-	-	-	-	9	10	-	-	-	-	12	13	2	18
-	-	-	%25	%28	%45	-	-	-	-	%25	%28	-	-	-	-	%34	%37		
-	-	-	-	9	12	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	9	13	3	19
-	-	-	-	%25	%34	-	-	-	-	-	%22	-	-	-	-	%25	%37		
-	-	-	8	9	10	-	-	-	8	9	12	-	-	-	8	13	12	3	20
-	-	-	%22	%25	%28	-	-	-	%22	%25	%34	-	-	-	%22	%37	%34		
-	-	-	8	9	9	-	-	-	-	8	12	-	9	9	9	12	13	3	21
-	-	-	%22	%25	%25	-	-	-	-	%22	%34	-	%25	%25	%25	%34	%37		
-	-	-	-	9	12	-	-	-	9	10	12	8	8	8	9	12	14	3	22
-	-	-	-	%25	%34	-	-	-	%25	%28	%34	%22	%22	%22	%25	%34	%40		
-	-	8	9	9	12	-	-	-	-	9	11	-	-	8	8	14	15	3	23
-	-	%22	%25	%25	%34	-	-	-	-	%25	%31	-	-	%22	%22	%40	%42		
-	-	-	8	8	10	-	-	-	-	8	11	-	-	-	-	10	12	3	24
-	-	-	%22	%22	%28		-	-	-	-	%31	-	-	-	-	%28	%34		
-	-	-	8	8	12	-	-	-	-	-	12	8	8	8	9	9	12	3	25
-	-	-	%22	%22	%34	-	-	-	-	-	%34	%22	%22	%22	%25	%25	%34		
-	-	-	9	9	10	-	-	-	-	-	-	6	6	8	9	10	14	3	26
-	-	-	%25	%25	%28	-	-	-	-	-	-	%17	%17	%22	%25	%28	%40		
-	-	-	8	9	12	-	-	9	8	9	12	-	-	-	9	11	15	3	27
-	-	-	%22	%25	%34	-	-	%25	%22	%25	%34	-	-	-	%25	%31	%42		
-	-	-	9	10	13	-	-	-	8	10	11	9	9	9	9	12	14	3	28
-	-	-	%25	%28	%37	-	-	-	%22	%28	%31	%25	%25	%25	%25	%34	%40		
-	-	-	-	8	13	-	-	-	-	-	11	-	-	-	8	9	12	3	29
-	-	-	-	%22	%37	-	-	-	-	-	%31	-	-	-	%22	%25	%34		
-	-	-	-	9	10	-	-	-	9	8	10	-	-	8	8	9	12	4	30
-	-	-	-	%25	%28	-	-	-	%25	%22	%28	-	-	%22	%22	%25	%34		
-	-	-	9	10	10	-	-	-	-	9	10	8	9	9	10	13	14	4	31
-	-	-	%25	%28	%28	-	-	-	-	%25	%28	%22	%25	%25	%28	%37	%40		
-	-	-	-	9	9	-	-	-	-	10	10	-	-	8	9	13	12	4	32
-	-	-	-	%25	%25	-	-	-	-	%28	%28	-	-	%22	%25	%37	%34		
-	-	-	-	9	12	-	-	-	-	10	11	-	-	-	9	9	13	4	33
-	-	-	-	%25	%34	-	-	-	-	%28	%31	-	-	-	%25	%25	%37		
23																			AX25
35																			AMX



شكل (3): مُخطّط يوضّح استجابة المسحات للمُعقّد (2) للإناث.



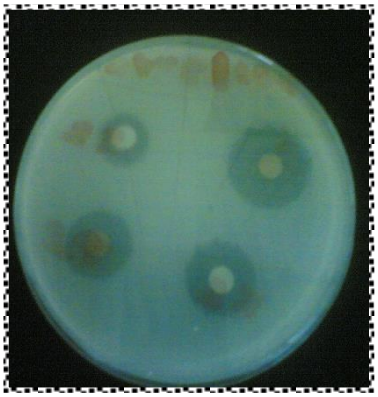
شكل (4): مُخطّط يوضّح استجابة المسحات للمُعقّد (4) للإناث.

جدول(8):مسحات مأخوذة من جلد الذكور بعمر(1-4) سنة بأخذ تراكيز مختلفة من المركبات (µg/ml) والنسبة المئوية للتثبيط

رقم العينة	العمر	2						4						5					
		200	100	50	25	12.5	6.25	200	100	50	25	12.5	6.25	200	100	50	25	12.5	6.25
1	1	12	12	-	-	-	-	10	9	8	-	-	-	13	10	9	-	-	-
		%34	%34	-	-	-	-	%28	%25	%22	-	-	-	%37	%28	%25	-	-	-
2	1	14	10	9	-	-	-	20	17	9	-	-	-	20	8	6	-	-	-
		%40	%28	%25	%25	-	-	%57	%48	%25	-	-	-	%57	%22	%17	-	-	-
3	1	12	9	9	8	8	8	17	9	8	-	-	-	18	9	-	-	-	8
		%34	%28	%28	%22	%22	%22	%48	%25	%22	--	-	-	%51	%25	-	-	-	%22
4	1	12	10	9	9	-	-	9	9	6	-	-	-	18	-	-	-	-	7
		%34	%28	%25	%25	-	-	%25	%25	%17	-	-	-	%51	-	-	-	-	%20
5	1	12	9	9	-	-	-	14	7	-	-	-	-	9	-	7	-	-	-
		%34	%25	%25	-	-	-	%25	%25	-	-	-	-	%25	-	%20	-	-	-
6	1	16	10	9	-	-	-	16	10	-	-	-	8	16	13	10	7	-	-
		%45	%28	%25	-	-	-	%45	%28	-	-	-	%22	%45	%28	%20	-	-	-
7	1	14	10	9	8	8	8	20	15	11	-	-	-	20	-	-	-	-	8
		%40	%28	%25	%22	%22	%22	%57	%42	%31	-	-	-	%57	-	-	-	-	%22
8	1	10	9	8	8	-	-	12	9	-	-	-	6	12	11	-	-	-	9
		%34	%25	%22	%22	-	-	%34	%25	-	-	-	%17	%34	%31	-	-	-	%25
9	1	13	12	9	8	8	8	34	12	9	8	-	6	31	19	12	9	8	8
		%37	%34	%28	%25	%22	%22	%68	%48	%25	%22	-	%17	%62	%38	%25	%25	%22	%22
10	1	12	9	9	-	-	-	12	9	8	-	-	-	19	9	-	-	-	-
		%34	%25	%25	-	-	-	%34	%25	%22	-	-	-	%54	%25	-	-	-	-
11	1	15	9	9	8	-	-	19	11	-	-	-	8	10	9	8	-	-	-
		%42	%25	%25	%22	-	-	%54	%31	-	-	-	%22	%28	%25	%22	-	-	-
12	2	9	9	-	-	-	-	14	6	8	-	-	-	14	-	-	-	-	-
		%25	%25	-	-	-	-	%40	%17	%22	-	-	-	%40	-	-	-	-	-
13	2	15	12	9	8	8	-	20	9	7	-	-	6	13	8	9	7	-	-
		%42	%34	%25	%22	%22	-	%57	%25	%20	-	-	%17	%37	%22	%25	%20	-	-
14	2	12	10	-	-	-	-	14	6	7	-	-	-	12	-	-	-	7	6
		%34	%28	-	-	-	-	%40	%17	%20	-	-	-	%34	-	-	-	%20	%17
15	2	10	10	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	-	-	-	-	9
		%34	%28	%25	-	-	-	%54	-	-	-	-	-	%54	-	-	-	-	%25
16	2	12	8	-	-	-	-	17	7	6	-	-	-	17	-	-	-	8	-
		%34	%22	-	-	-	-	%48	%20	%17	-	-	-	%48	-	-	-	%22	-
17	2	15	13	9	8	8	8	16	9	-	-	-	8	16	-	-	-	-	9
		%42	%37	%25	%22	%22	%22	%45	%25	-	-	-	%22	%45	-	-	-	-	%25
18	2	14	-	-	-	-	-	20	12	8	-	-	-	15	9	8	-	-	6
		%40	-	-	-	-	-	%57	%34	%22	-	-	-	%42	%25	%22	-	-	%17
19	2	10	9	-	-	-	-	13	9	8	-	-	-	14	-	-	-	-	8
		%28	%25	-	-	-	-	%40	%25	%22	-	-	-	%40	-	-	-	-	%22
20	2	12	10	9	8	-	-	11	9	9	-	-	-	13	-	-	10	-	-
		%34	%28	%25	%22	-	-	%31	%25	%25	-	-	-	%37	-	-	%28	-	-
21	2	9	-	-	-	-	-	12	8	7	-	-	-	10	-	6	-	-	6
		%25	-	-	-	-	-	%28	%22	%20	-	-	-	%28	-	%17	-	-	%17
22	2	14	11	9	8	8	8	15	7	8	-	-	-	9	9	-	-	-	-
		%40	%31	%25	%22	%22	%22	%42	%20	%22	-	-	-	%25	%25	-	-	-	-
23	2	8	-	-	-	-	-	20	16	8	-	-	-	10	9	9	-	-	-
		%22	-	-	-	-	-	%57	%45	%22	-	-	-	%28	%25	%25	-	-	-
24	2	-	-	-	-	-	-	20	12	6	-	-	-	20	17	10	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	%57	%34	%17	-	-	-	%57	%48	%28	-	-	-
25	2	14	12	9	-	-	-	10	-	-	-	-	-	19	9	7	6	-	-
		%40	%34	%25	-	-	-	%28	-	-	-	-	-	%54	%25	%20	%17	-	-
26	2	9	-	-	-	-	-	20	12	7	-	-	-	20	9	8	-	-	-
		%25	-	-	-	-	-	%57	%34	%20	-	-	-	%57	%25	%22	-	-	-
27	3	13	9	9	9	8	-	20	18	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
		%37	%25	%25	%25	%22	-	%57	%51	-	-	-	-	%28	-	-	-	-	-
28	3	15	15	9	-	-	-	15	10	9	8	-	-	15	8	6	-	8	-
		%42	%42	%25	-	-	-	%42	%28	%25	%22	-	-	%42	%22	%17	-	%22	-
29	3	13	9	9	-	-	-	20	9	8	-	-	6	13	12	6	-	-	-
		%37	%25	%25	-	-	-	%57	%25	%22	-	-	%17	%37	%34	%17	-	-	-
30	3	10	10	9	-	-	-	10	7	8	-	-	-	13	11	9	-	-	-
		%28	%28	%25	-	-	-	%28	%20	%22	-	-	-	%37	%31	%25	-	-	-

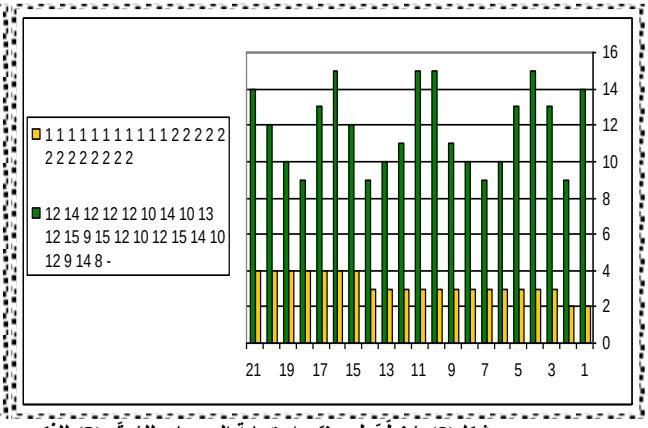
-	8	9	-	11	10	-	-	-	7	9	14	-	-	-	-	-	9	3	31
-	%22	%25	-	%31	%28	-	-	-	%20	%25	%40	-	-	-	-	-	%25		
-	-	7	-	9	10	-	-	-	6	9	13	-	-	-	9	9	10	3	32
-	-	%20	-	%25	%28	-	-	-	%17	%25	%37	-	-	-	%25	%25	%28		
-	-	9	9	9	10	-	-	-	8	9	11	-	-	-	8	9	11	3	33
-	-	%25	%25	%25	%28	-	-	-	%22	%25	%31	-	-	-	%22	%25	%31		
-	-	-	6	10	20	-	-	-	9	8	20	-	-	-	-	-	15	3	34
-	-	-	%17	%28	%57	-	-	-	%25	%22	%57	-	-	-	-	-	%42		
-	-	8	7	-	9	-	9	-	-	-	10	-	-	-	-	-	15	3	35
-	-	%22	%20	-	%25	-	%25	-	-	-	%28	-	-	-	-	-	%42		
-	-	-	6	12	14	-	-	-	8	10	12	-	-	-	8	8	11	3	36
-	-	-	%17	%34	%40	-	-	-	%22	%28	%34	-	-	-	%22	%22	%31		
-	8	-	-	11	12	-	7	-	-	-	16	-	-	8	9	9	10	3	37
-	%22	-	-	%31	%34	-	%20	-	-	-	%45	-	-	%22	%25	%25	%28		
-	-	-	-	-	13	-	-	-	-	12	13	-	-	-	-	-	9	3	38
-	-	-	-	-	%37	-	-	-	-	%34	%37	-	-	-	-	-	%25		
-	-	10	-	-	14	-	-	-	-	9	9	8	9	8	10	10	12	4	39
-	-	%28	-	-	%40	-	-	-	-	%25	%25	%22	%25	%22	%28	%28	%34		
-	9	-	-	12	13	-	-	-	8	6	7	-	-	-	-	-	15	4	40
-	%25	-	-	%34	%37	-	-	-	%22	%17	%20	-	-	-	-	-	%42		
8	-	12	-	-	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	13	4	41
%22	-	%34	-	-	%54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	%31	%37		
-	-	8	-	9	9	-	-	6	8	-	12	-	-	-	-	9	9	4	42
-	-	%22	-	%25	%25	-	-	%17	%22	-	%34	-	-	-	-	%25	%25		
-	-	-	-	9	12	7	-	-	-	10	15	-	-	8	9	9	10	4	43
-	-	-	-	%25	%34	%20	-	-	-	%28	%42	-	-	%22	%25	%25	%28		
-	-	-	9	12	16	-	-	-	6	9	13	6	6	9	9	9	12	4	44
-	-	-	%25	%34	%45	-	-	-	%17	%25	%37	%17	%17	%25	%25	%25	%34		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	8	14	9	10	11	12	12	14	4	45
-	-	-	-	-	-	-	-	-	%20	%22	%40	%25	%28	%31	%34	%34	%40		
23																			AMX
35																			AMP

شكل (5): المسحات المُعالجة بالمُعقَّد(2) للأناث

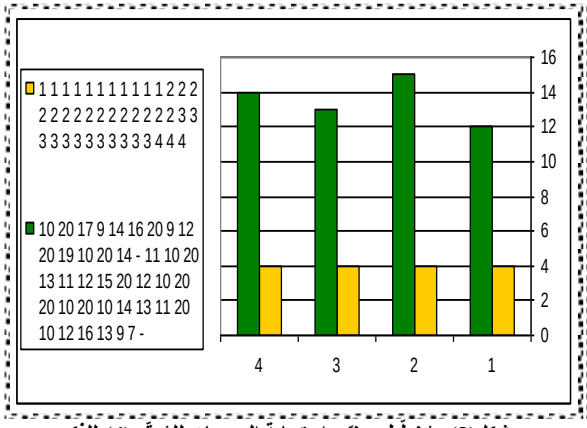


شكل (6): المسحات المُعالجة بالمُعقَّدات (5,4,2) للإناث

شكل(7)المسحات المُعالجة بالمُعقَّدات(5,4) للذكور



شكل(9): مُخطّط يوضّح إستجابة المسحات للمُعقَّد (4) للذكور



شكل(8):مُخطّط يوضّح إستجابة المسحات للمُعقَّد (2) للذكور

إنّ كفاءة الاختبارات المايكرو بيولوجية هي قابليتها على إعطاء التشخيص الصحيح للداء في علم الأمراض. وتُستخرج الحساسيّة التشخيصيّة من العلاقة:

$$\text{الحساسيّة} = \frac{\text{العدد الكلي للنتائج الإيجابية}}{\text{العدد الكلي للمرض المصابين}}$$

فكلّما كانت حساسيّة الاختبار أكبر كلمّا كانت عدد النتائج السلبيّة-الخاطئة أقل[49]. اختبرت كفاءة المُعقّدات الّتي استطاعت القضاء على مرض القوباء المُعدي مُختبريّاً فلوحظ أنّ الحساسيّة للمُعقّدات 2 ,4 ,5 عند استعمال تركيز200 مايكروغرام/مل تتراوح بين 93-98% وعند استعمال تركيز من المُعقّدات 100 مايكروغرام/مل تتراوح الحساسيّة بين 65-83%، في حين عند استعمال تركيز منها 50 مايكروغرام/مل فالحساسيّة تتراوح بين 46-69% وعند تقليل التركيز إلى 25 مايكروغرام/مل فالحساسيّة تتراوح بين 0.89-47% أمّا عند استعمال تركيز 12.5 مايكروغرام/مل من المُعقّدات ألسابقة فالحساسيّة تكون بين 0.51-28% وعند استعمال تركيز 6.25 من المُعقّدات ألسابقة فالحساسيّة تتراوح بين10-21% ممّا يدلّ على أنّ استعمال تركيز عالي من المُعقّدات يكون ذا كفاءة أعلى في القضاء على هذا المرض المُعدي[49]. كما مُوضّح في الجدول(9).

جدول (9): يوضّح نسبة (الحساسية Sensitivity) لبعض المُعقّدات الفعّالة

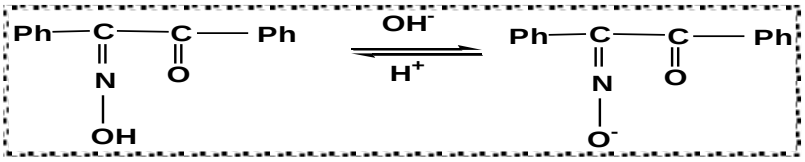
رقم المُعقّد	200	100	50	25	12.5	6.25
2	98	83	69	47	28	21
4	97	84	52	0.89	0.51	10
5	93	65	46	19	14	17

النتائج:

إستناداً إلى الاعتبارات السابقة والدراسات التحليليّة والطيفيّة والخصائص الفيزيائيّة والكيميائيّة ودراسة تأثير أشعّة الليزر ودراسة الفعّاليّة ضد بكتريا *Staphylococcus aureus* و *Enterococcus* فضلاً عن التطبيق الطُبّي لليكندات والمُعقّدات يُمكن إستنتاج ما يأتي:

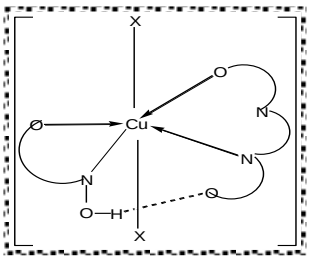
1 - في المُعقّدات الناتجة في الوسط المُتعادل (أو الحامضي قليلاً) والقاعدي يتناسق الليكند FA مع أيون النحاس(II) من خلال ذرّة نتروجين الأزوميثين وذرّتي الأوكسجين أو أوكسجين واحدة، إذ يعمل الليكند بشكل ثُلاثي السن أو ثُنائي السن كيليتي مُتعادل الشحنة.

2 - في المُعقّدات الناتجة في الوسط المُتعادل (أو الحامضي قليلاً) يتناسق الليكند BOxH من خلال ذرّة نتروجين الأزوميثين وذرّة الأوكسجين الكاربونيليّة إذ يعمل الليكند بشكل ثُنائي السن كيليتي مُتعادل الشحنة. أمّا في الوسط القاعدي فيعمل بشكل ليكند ثُنائي السن كيليتي سالب الشحنة(-1) إذ يفقد بروتوناً واحداً كما مُوضّح في الآتي:



3 - تكون المُعقّدات الناتجة مُتعادلة ذات صيغ عامة $[Cu(BOxH)(FA)(Ac)_2]$ و $[Cu(BOx)(FA)(OH)]$ في الوسطين المُتعادل (أو الحامضي قليلاً) والقاعدي على التوالي (إذ BOx=الليكند BOxH مُزال منه بروتون).

4 - يكون أيون النحاس(II) في جميع المُعقّدات الناتجة في الوسطين المُتعادل (أو الحامضي قليلاً) والقاعدي سُداسي التناسق إذ يأخذ شكلاً ثُماني السطوح غير مُنتظم وتنتج مُعقّدات أُحاديّة النواة كما مُبيّن في الآتي:



ترانس أو سس المعقدات (4-6)
(المُعقّدات1-3)

5 - إستناداً إلى النتائج الّتي تمّ الحصول عليها من درجات الانصهار والتوصيليّة الكهربائيّة بعد تشعيع ملح خلات النحاس (II) والليكندات والمُعقّدات بأشعّة الليزر لوحظ أنّ مُعظمها مُستقّرة لم تتأثّر بهذا النوع من الإشعاع ماعدا ليكند FA و بعض المُعقّدات الّتي حصل لها تأثير طفيف يكاد يُهمل ربّما يعود إلى حدوث تهيُّج أو تكسّر الأواصر الهيدروجينيّة إلا إنّها لم تتفكّك.

6- أظهرت نتائج الفعّاليّة مُضادّة البكتريا أنّ مُعظم المُعقّدات تكون فعّالة ضد بكتريا *Staphylococcus aureus* و *Enterococcus*. كما لوحظ أنّ أفضل تركيز مُثبّط للمُعقّدات هو 200 مايكروغرام/مل.

7 - أظهرت المُعقّدات 2 و4 و5 فعّاليّة على مسحات أُخذت من جلد مُصاب بمرض القوباء المُعدي لكلا الجنسين بعمر 1– 4 سنوات ولوحظ أنّها تمتلك كفاءة مُختبريّاً في علاج هذا المرض والقضاء عليه.

المصادر:

1- Massey A.G. and Johnson B.F.G. 1975. The Chemistry of Copper, Silver and Gold. Pergamon Press, Oxford, 17, pp.1-2.

2- Sorenson J.R.J. 1989. Copper complexes as radiation recovery agents, Chem. Brit.: 170-172.

3- Vogel A.I. 1964. Textbook of Practical Organic Chemistry. Longman Green, London, 3rd ed., pp.847 .

4- Hauer C.R., King G.S., McCool E.L., Euler W.B., Ferrara J.D. and Youngs W.J. 1987. The structure 0f 2,3-butanedionedihydrazone and IR study of higher polyazines: A new class of polymeric conductors, J. Am. Chem. Soc. 109: 5760.

5- Chaloner-Gill B., Ealer W.B., Mumbauer P.D. and Roberts J.E. 1991. Direct evidence of a bipolaron charge carrier in conducting polyazines by ^{13}C and ^{15}N solid state NMR., J. Am. Chem. Soc. 113(18): 6831-6834.

6- Kalyanasundaram K. 1997. Use of azine dye as a photosensitizer in solar cell: Different reductants–safranine., Int. J. Enorgy Res., 21(14): 1345-1350.

7- Revanasiddappa M., Suresh T., khasim S., Reghavendra S.C., Basavaraja C. and Angadi S.D. 2008. Transition metal complexes of 1,4(2'-hydroxyphenyl-1-yl)di-iminoazine: synthesis, characterization and antimicrobial studies, E-J. Chem. 5(2): 395-403.

8- Kmki A.Y.A. 2008. Study of Molecular Structure of Some Prepared transition metal complexes of some azomethine Ligandsو M.Sc. Thesis, Girls College of Educ., Umm Al-Qura Univ., Makkah; king of Saudia Arabia.

9- Revanasiddappa M., Khasim S., Raghavendra S.C., Basavaraja C., Suresh T. and Angadi S.D. 2008. Electrical conductivity studies on Co(II), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) complexes of azines, E-J. Chem. 5(4): 797-801.

10- Vinuelas-Zahinos E., Luna-Giles F., Torres-Garcia P. and Bernalte-Garcia A. 2009. Synthesis, characterization and crystal structure of a novel

thiazoline/thiazolidine azine ligand and its nickel, copper and zinc complexes, Polyhedron. 28(18): 4056-4064.

11- Daoud K.M., Dawood Z.F. and Mohammad M.A. 1994. Synthesis & characterization of some second transition complexes with pyrrolealdazine, J. Indian Chem. Soc. 71:263-264.

12- Dawood Z.F. 2002. Preparation and characterisation of some azinate complexes with Ru(III), Al- Taqani J. 15(104): 28-34.

13- Toyo Rayon Com. 1966. Lactams, Jappan Appl., 14. Chem. Abst. 1972, 76, 59481e.

14- Chemical Land 21.com. 2005. General Description and Application of Benzaldoxime.

15- Aaron Rowe, New Nerve Gas Antidotes. (http://blog.wired.com/Wiredsience/ 2007/11/ building-abett.htm); Wired(Magazine) [[2007-11-27]].

16- Windholz M.1989. The Merck Index, Merck and Co. Inc., Rahway, N. J., USA, 11th ed.

17- Kassa J. 2002. Review of oximes in the antidotal treatment of poisoning by organophos-phorous nerve agents, J. Toxicol.Clin. Toxicol., 40(6): 803-816.

18- Kalasz H., Hasan M.Y., Sheen R., Kuca K., Petroianu G., Ludanyi K., Gergely A. and. Tekes K. 2007. HPLC analysis of K-48 concentration in plasma, J. Bio. Anal. Chem. 385: 1062-1067.

19- Kandaz M., Coruhlu S.Z., Yilmaz I. and Ozkaya A.R. 2002. A novel (*E*,*E*)-dioxime and its mono-, di- and trinuclear complexes bearing tetradentate octyl sulfanyl phenylamino substituents. Synthesis, characterization and electrochemical properties of its transition metal complexes, Trans. Met. Chem. 27(8): 877-883.

20- Canpolat E. and Kaya M. 2005. Studies on mononuclear chelates derived from substituted schiff bases ligands(Part 1): Synthesis and characterization of a new salicyliden-p-aminoacetophenoneoxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II), Polish J. Chem., 79: 959-965

21- Kaya Y., Mullu H. and Irez G. 2010. Uv-Vis spectra and fluorescence properties of two iminooxime ligands and their metal complexes: Optical band gaps, G. U. J. Sci. 23(1): 13-18.

22- Anjaneyulu Y., Swamy R.Y. and Rao R.P. 1984. Characterization and antimicrobial activity studies of the mixed ligand complexes of Cu(II) with 8-hydroxyquinoline and salicylic acid, Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 93(2): 131-138.

23- Ajaily M.M., Maihub A.A., Ben-Gweirif S.F., Belazi A.M. and El-Zweay R.S. 2007. Characterization and antibacterial activity of Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) mixed ligand complexes, Orient. J. Chem. 23(1): 97-104.

24- Ibrahim S.A., El-Gahami M.A., Hammam A.M. and Fouad D.M. 2003; Ni(II), Co(II) and Cu(II) ternary complexes containing 2,4,6-tris(2-pyridyl)1,3,5-triazine as primary ligand and thiooxamide or thiosemicarbazide as secondary ligands, Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. 33(8): 1505-1514.

25- Kantouri M.L., Papadopoulos C.D., Quiros M. and Hatzidimitriou A.G. 2007. Synthesis and characterization of new Co(III) mixed-ligand complexes containing 2-hydroxyaryl-oximes and α-diimines crystal and molecular structure of $[Co(saox)(bipy)_2]Br$, Poly-hedron; 26(6) 1292-1302.

26- Dawood Z.F. and Al-Moula F.J. 2010. New mixed ligand complexes

of Co(II) & Ni(II) containing isatinazine and semicarbazone, Nat. J. Chem., 38, 349-360.

27- Dawood Z.F., Al-Khafaf W.A.Y. and Mohammad N.Y. 2010. Antifungal activity of some new binuclear complexes, Baghdad Sci. J., 7(1): 773-783.

28- Dawood Z.F. and Al-Bustani R.R. 2011. Preparation and study of laser effect on the new Mn^{+2} complexes containing mixed ligand, The Fourth Sci. Conf. Coll. Educ./Samarra- Iraq, 62-79

29- Van de Kruijs B.H.P. 2010. Microwave Matler Effects in Metal (Oxide)-Mediated Chemistry and in Drying, Ph. D. Thesis, Technische Univ. Eindhoven, pp.4.

30- Martin S., Revathi C., Dayalan A., Mathivanan N. and Shanmugaiya V. 2008. Haloco-baloximes containing coordinated pyrazine, pyrazinecarboxylic acid and pyrazine carboxamide: microwave assisted synthesis, characterization and antibacterial activity, Rasayan. J. Chem., 1(2) 378-389.

31- Tolba A. 1997. Laser Technology and its Application; Publications of the Islamic Educational , Scientific and Cultural Organization, ISESCO, pp. 1417.

32- Jawetz E., Melnick J.L. and Adelberg E.A. 1987. Review of Medical Microbiology, Middle East ed, Appleton & Lamge, Liblaivi du Liban, 7th ed., pp. 71-73.

33- Singh K., Kumar Y., Puri P., Sharma Ch. and Aneja K.R. 2011. Biomed. Life Sci., Medic. Chem. Res., DOI:10.1007/500044-011-9683-4. Springer Sci.Business Media, LLC.

34- Mackie R.M. 1981.Clinical Dermatology an Illustrated Textbook, Oxford Univ. Press., New York Toronto.

35- Chaudhary R. and Shelly 2011. Synthesis, spectral and antibacterial study of Cu(II), Ni(II) and Co(II) coordination compounds with acid hydrazide oximes, Intern. Pharmaceut. Stud. Res. 11(1): 39-47.

36- Medical Encycloped. (الموسوعة الصحية الحديثة) الأمراض الجلدية

37- Georgemann F. and Sahnders B.C. 1964. Practical Organic Chemistry, Western Printing Services LTD. Bristol, Longman, Britain.

38- Vogel A.I. 1987. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Longman Green, London 3rd ed. .

39- Danials J.W. 1962. Experimental Physical Chemistry, Mc Graw-Hill, 6th.ed., pp. 81.

40- Atlas R.M. 1995. Principle of Microbiology; Mosby-year Book. Inc., pp. 76-77.

41- Collins C.H., Lyne P.M. and Grange J.M. 1989. Microbiologcal Methods, Butlerworths, London, 6th.ed.

42- Bauer W., Kirbay W.A., Sherris J.L. and Turk M. 1989. Antibiotic susceptibitily testing by a standardized single disc method, Am. J. Clin. Pathol. 45: 493-496.

43- Shanson D.C. 1981. Antibiotic resistant *staphylococcus aureus*; J. Hosp. Infect. 2: 11-36.

44- Geary W.J. 1971. Use of conductivity measurements inorganic solvents for the characterization of coordination compounds, Coord. Chem. Rev., 7 , 81-87.

45- Sutton D. 1968. Electronic Spectra of Transition metal Complexes, Mc-Grow-Hill Publishing Co., London, pp.11-149.

46- Nakamoto K. 1976. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound, John Wily and Sons, New York, 3rd.ed., pp. 166-322.

47- Demetgül C. 2008. Synthesis and Characterization of Oxime Compounds immobilized to solid support and their metal complexes, Ph. D. Thesis, Chem. Dept., Institute of Natural and Applied Sci., Cukurova Univ.

48- Gahlot A., Sharma S. and Mehta R.K. 1986. Cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), Cadmium(II), dioxouranium(VI) and oxovanadium(IV) complexes with 2-(N-a-benzyl-2-hydroxy benzylidine imino) ethane sulphonic acid, J. Indian Chem. Soc. 63: 198.

49- Vandepitte J., Verhaegen J., Engbaek K., Rohner P., Piot P. and Heuck C.C. 2003. Basic Laboratory Procedures in Clinical Bacteriology; Worid Health Organization, Geneva, 2nd ed., pp.15 , 110.

Preparation, characterization and study of biological activity and laser effect on the new Cu(II) complexes containing mixed benziloxime and furfuraldehydeazine ligands

*Z.F. Dawood Al-Taee** *N.A.K. Al-neami**

*Mosul Univ., Education Coll., Chemistry Dept.

Abstract:

New copper(II) complexes with mixed ligand benziloxime (BOxH) and furfural-dehydeazine (FA) using classical (with and without solvent) and microwave heating methods have been prepared. The resulting complexes have been characterized using physico-chemical techniques. The study suggested that the ligands formed neutral complexes had general formulas $[Cu(FA)(BO_XH)(Ac)_2]$ and $[Cu(FA)(BO_X)(OH)]$ in neutral (or acidic) and basic medium, respectively. Accordingly, hexa-coordinated mono-nuclear complexes have been investigated by this study and having distorted octahedral geometry.

The effect of laser have been studied on solid ligands and solid complexes, no effect have been observed on most compounds through the results of melting point and conductivity, this means that most of the compounds were not affected by this kind of radiation. and stable. Whereas some few complexes have been slightly affected due to breaking of hydrogen bonding.

The biological activity of copper salt, ligands and all the complexes have been evaluated by agar plate diffusion techniques against two human pathogenic bacterial strains: *Staphylococcus aureus and Enterococcus*. Copper acetate was found to have antibacterial activity. The ligand FA also has antibacterial activity against *Staphylococcus aureus and Enterococcus*, whereas the other ligand BOxH does not have antibacterial activity against *Enterococcus*. Most of the complexes were found to have antibacterial activity against *Staphylococcus aureus and Enterococcus*. The activity of the complexes (2,4 and 5) have been evaluated on trace of Impetigo from skin of males and females, the complexes $[Cu(BOxH)(FA)(Ac)_2]$ (2) and [Cu(BOx)(FA)(OH)] (4,5); **s**howed significant activity against this pathogen.