معقدات جديدة للنيكل الثنائي مع مزيج من الليكندات (٢ـاوكزيم ـ٤ـ(٣ـهيدروكسي بنزيليدين) بنتان) و(الثايوسميكاربازونات) و(الكلايسين)أو(الميتفورمين) وتقييم فعاليتها الحيوية ودراسة تأثير الليزر*

الباحث احلام محمد ياسين أحمد زهور فتحي داؤود

جامعة الموصل/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ قسم الكيمياء

تاريخ تسليم البحث: ٢٠٢٠/٨/١٨ ؛ تاريخ قبول النشر: ٢٠٢٠/٩/٣٠

الملخص:

حضرت معقدات النيكل (II) جديدة مع مزيج من ثلاث ليكندات وهي ٢-اوكزيم-٤-(٣-هيدروكسي بنزيليدين) بنتان (L_2H) و ٢-كلوروبنزالديهايد ثايوسيميكاربازون (T_1H) أو ٣، ٤-ثنائي ميثوكسي- اسيتوفينون ثايوسيميكاربازون (T_2H) والكلايسين (GH) أو الميتفورمين (mf)، باستخدام تقانة كلاسيكية وتقانة التسخين باشعة الامواج الدقيقة، وشخصت المركبات باتباع طرائق تحليلية وفيزيائية وطيفية، تبين ان المعقدات في الوسط المتعادل تقريباً (pH = 6.5 -7) ذوات الصيغة العامة $[Ni(L_2H)(TH)(BH)](Ac)_2$، وفي الوسط القاعدي نتجت معقدات ذوات الصيغ العامة $[Ni(L_2)(T)(mf)]$ أو $[Ni(L_2)(TH)(G)]$ {حيث BH= الليكند GH أو mf و TH= الليكند T_1H أو T_2H و L_2= الليكند L_2H مزال منه بروتون و T= الليكند GH مزال منه بروتون} وكانت المعقدات ذوات شكل ثماني السطوح عالي البرم.لم يلحظ تأثيراً لأشعة الليزر نوع هيليوم- نيون (طول موجي ٦٠٠- ٧٠٠ نانومتر) على المركبات، مما يبين استقرارية المركبات تجاه هذا النوع من الاشعاع، واختبرت الفعالية الحيوية لليكندات والمعقدات على بكتريا *Escherichea coli* و *Klipsila pnnemoia* و *Staphylococcus aureus* و *Pseudomonas aeruginosa* باستخدام تقانة الانتشار على سطح الاكار، وتبين ان بعض المركبات تمتلك فعالية كمضادات حيوية جيدة.

الكلمات الدالة: معقدات النيكل (II)، مزيج من الليكندات، ٢-اوكزيم-٤-(٣-هيدروكسي بنزيليدين) بنتان .

* البحث مستل من رسالة ماجستير للباحث الأول.

New Complexes of Nickel (II) with Mixed Ligands(2-oxime-4-(hydroxl benzilidine)pentane and (Thiosemicarbazones) and (Glycine) or (Metformine),Evaluation of Biological Activites and laser Irradiation

Ahlam Mohammed Y. A. Al-Bayati **Zuhoor Fathi Dawood**
University of Mosul / College of Education for Pure Sciences / Dept. of Chemistry

Abstract:

New nickel (II) complexes with three mixed ligand {which are 2-Oxime-4 (3- hydroxy benzilidene) pentane (L_2H); 2- chloro benzaldehyde-thiosemicarbazone (T_1H) or 3,4- dimethoxy aceto-phenone thiosemicarbazone (T_2H); and glycine (GH) or metformin (mf)} have been prepared by applying classical and microwave heating techniques. The resulting compounds have been characterized using analytical, physical and spectral techniques. Complexes of general formulaes $[Ni(L_2H)(TH)(BH)](Ac)_2$ in slightly neutral medium and complexes of general formula $[Ni(L_2)(T)(mf)]$ and $[Ni(L_2)(TH)(G)]$ in basic medium have been resulted. {where BH= GH or mf ligand, TH= T_1H or T_2H ligand, L_2= deprotonated L_2H ligand, T= deprotonated T_1H or T_2H ligand, G= deprotonated GH ligand}, high spin octahedral complexes have been resulted. No laser He-Ne type (wave length are 600- 700 nm) have been observed on the compounds, this means that the compounds are stable. Biological activity of the ligands and complexes have been evaluated using agar plate diffusion technique against *Echerichia coli, Klipsila pnnemoia, Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa*. Some compounds were found to have antibacterial activity.

Keywords: Ni(II) complexes, mixed ligand, 2-Oxime-4 (3- hydroxyl benzlidene) penta.

المقدمة

استخدم النيكل في صناعات متنوعة وفي كالسبائك والمجوهرات التقليدية والإكسسوارات والاصباغ العملات النقدية والفولاذ المقاوم للصدأ وفي مواد التجميل واطارات النظارات (١- ٢).

للاوكزيمات ومعقداتها دور مهم وبارز على صعيد المستوى الطبي والحيوي والصناعي . إنّ لِقَواعد شيف ومعقداتها أهميّة بالغة في المجالات الصيدلانية والحيوية والفيزيولوجية، إذ استخدمت كمواد مضادة لبعض انواع السرطانات ومضادة للسل ومضادة للميكروبات، فدُرِسَ أُسلوب تناسقها مع الايونات الفلزية بكثافة وطبقت في مجالات حيوية مختلفة (٣-٨).

نالت دراسة ليكندات الثايوسيميكاربازونات ومركباتها التناسقية اهتماماً بالغاً نظراً لأسلوب تناسقها كليكندات متعددة المنح، وكونها تمتلك فعالية حيوية عالية، فاستخدمت كأدوية ومضادة لبعض الامراض (٩-١٢).

الكلايسين هو أحد ابسط الاحماض الامينية وهو يدخل في تكوين الببتيدات والبروتينات والكولاجين ويعد كمركب وسطي في تحضير مختلف المركبات الكيميائية ، وحضرت معقداته مع بعض الايونات الفلزية ودرست خصائصه التناسقية واستقرايتها وفعاليتها الحيوية (١٣-١٥).

الميتفورمين دواء خافض لسكر الدم النمط الثاني ، وحضرت معقدات له مع بعض الايونات الفلزية ودرس اسلوب تناسقه معها واستقراريتها (١٦-١٩).

اهتم الباحثون كثيرا في حقل كيمياء المعقدات الحاوية على مزيج من الليكندات مع معظم العناصر الفلزية لدورها البالغ الاهمية في مجالات متعددة كدورها في العمليات الحيوية وكمضادات مكروبية ...الخ (٢٠-٢٣).

خطت تقانة الامواج الدقيقة افقاً جديداً في تحضيرالكثير من المركبات العضوية (الليكندات) والمعقدات وعضوية فلزية وتناسقية وبوليمرات ودوائية بوصفها مصدراً مميزاً للحرارة وتميزها باعطاء نواتج بنقاوة عالية ووفيرة فضلاً عن زمن تفاعل قصير جداً، مما جعل الباحثون يفضلون استخدامها في تحضير مركبات عديدة . وكما درس تأثير الليزر(هيليوم-نيون)على الليكندات والمعقدات (٢٤-٢٨).

الجزء العملي

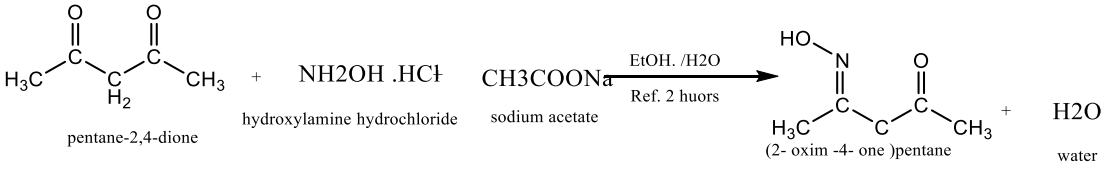
جهزت المواد الاولية من شركة Aldrich, Fluka, BDH, Merck ... وتم تنقية ٢، ٤-دايون بنتان بالتقطير، كما تم تنقية الميتفورمين واعادة بلورته.

١- تحضير الليكندات:

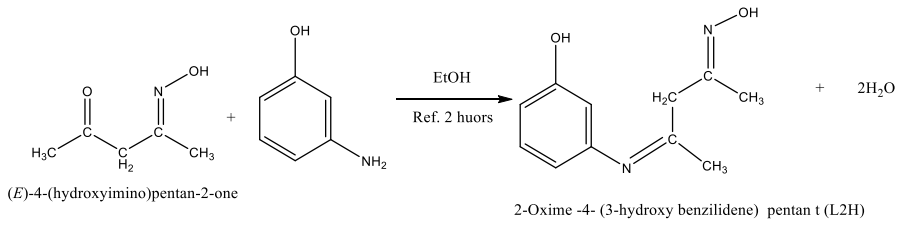
١.١- تحضير الليكند ٢-اوكزيم- ٤- (٣-هيدروكسي بنزيليدين) بنتان (L2H) من تفاعل ٢، ٤-دايون بنتان مع الهيدروكسيل أمين هيدروكلوريد (المركب الوسطي) باتباع طريقة تقليدية (٢٩)، والشكل (١) (٢) يوضح ذلك :

اعقب بتحضير الليكند بمفاعلة الناتج نسبة مولية متكافئة ١:١ الناتج الوسطي مع ٣-هيدروكسي انيلين أو (m-امينو فينول) في وسط مائي ايثانولي وصعد المزيج حرارياً لمدة ثلاث ساعات وركز إلى نصف حجمه ثم برد بحمام ثلجي، رشح الراسب وغسل بثنائي اثيل ايثر مبرد، اعيدت بلورته بالايثانول الساخن فنتجت بلورات ابرية براقة، درجة انصهارها ١١٨°م ووزنها الجزيئي النظري (العملي)= ٢٠٦.٢ (٢٠٦.١) ونسبة الناتج ٧٩% والمعادلة توضح التفاعل.

كذلك حضر المركب بتفاعل كميات متكافئة من الناتج الوسطي مع ٣-هيدروكسي انيلين في جفنة ومزجت جيدا ووضعت على هيتر وسخنت مع التحريك المستمر لحين اكتمال التفاعل ثم بردت فنتجت بلورات لماعة لها نفس خصائص المادة المحضرة بالتصعيد الحراري وكانت نسبة الناتج ٩٢%.



شكل (١) معادلة تحضير المركب الوسطي(٢-اوكزيم-٤-اون) بنتان

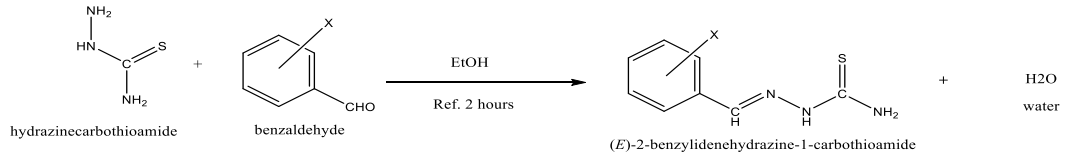


شكل (٢) معادلة تحضير الليكند (L_2H)

٢.١- تحضير ليكندات الثايوسيميكاربازون (T_2H, T_1H)

حضر كل من الليكند T_1H من تفاعل ٢-كلورو بنزالديهايد مع الثايوسيميكاربازايد والليكند T_2H من تفاعل ٣، ٤-ثنائي ميثوكسي اسيتوفينون مع الثايوسيميكاربازايد بنسب مولية ١:١ وباتباع طريقة تقليدية (٨٠) الليكند T_1H لونه اصفر بلوري درجة انصهاره ١٩٨°م ووزنه الجزيئي النظري (العملي) = ٢١٣.٧ (٢١٣.٦) ونسبة الناتج ٨٩%، والليكند T_2H ذا لون حليبي درجة انصهاره ٢٠١°م ووزنه الجزيئي النظري (العملي) = ٢٥٣.٣ (٢٥٣.٣) ونسبة الناتج ٨٨%، والشكل (٣) يوضح التفاعل :

{إذ R =H عندما X =Cl في موقع اورثو و R =CH_3CO عندما X =OCH_3 ٣، ٤-ثنائي ميثوكسي}.



شكل(٤) معادلة تحضير ليكندات الثايوسميكاربازونات

٢- تحضير معقدات النيكل

١.٢- تحضير المعقدات في الوسط المتعادل تقريباً

حضرت العديد من المعقدات ذات الصيغة العامة $[Ni(L_2H)(TH)(BH)](CH_3CO_2)_2$ {إذ TH= الليكند T_1H أو T_2H و BH= الليكند GH أو mf} باستخدام طريقة التصعيد والتسخين باشعة الامواج الدقيقة وكما في ادناه:

I- طريقة التصعيد: حضرت المعقدات من تفاعل خلات النيكل (II) المائية مع الليكندات في وسط مائي ايثانولي وبنسبة مولية ١:١:١:١ ملح فلزي: L_2H: TH: BH {وزن خلات النيكل (II) المائية دائماً هو ٠.٥ غم مع الكميات المتكافئة من الليكندات (الجدول ١)}، صعد المزيج حرارياً لمدة ثلاث ساعات وركز المحلول إلى نصف حجمه ثم برد ورشح الراسب وغسل بثنائي اثيل ايثر ثم جفف.

II- طريقة التسخين بالامواج الدقيقة: حضرت نفس المعقدات اعلاه من تفاعل خلات النيكل (II) المائية مع الليكندات L_2H و TH و BH بنفس النسبة المولية، حيث وضعت في جفنة ومزجت مزجاً جيداً لتجانس الخليط ثم وضعت في فرن الامواج الدقيقة وسخنت لمدة زمنية معينة إلى حين اكتمال التفاعل (الجدول ١)، برد الناتج وغسل بالماء المقطر البارد وبعدها بالبتروليوم ايثر وجفف ووزن، والمعادلة ادناه توضح طريقة التحضير في الوسط المتعادل تقريباً.

$$Ni(CH_3CO_2)_2.4H_2O+L_2H+TH+BH\longrightarrow 4H_2O+[Ni(L_2H)(TH)(BH)](CH_3CO_2)_2$$

٢.٢- تحضير المعقدات في الوسط القلوي

حضرت العديد من المعقدات ذوات الصيغ العامة [$Ni(L_2)(T)(mf)$] أو [$Ni(L_2)(TH)(G)$] {إذ L_2= الليكند L_2H مزال منه بروتون و TH= الليكند T_1H أو T_2H و G= الليكند GH مزال منه بروتون وT = الليكند T_1H أو T_2H مزال منهما بروتون} باستخدام طريقة الترسيب بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم في المحلول وطريقة التسخين في فرن الامواج الدقيقة وكما مبين ادناه:

I- التحضير بوجود مذيب: حضرت المعقدات من تفاعل خلات النيكل (II) المائية المذابة بالماء مع الليكندات المذابة بالماء والايثانول وبنسبة مولية ١:١:١:١ ملح فلزي: L_2H: TH: GH أو mf {وزن خلات النيكل (II) المائية دائماً هو ٠.٥ غم مع الكميات المكافئة من الليكندات (الجدول ١)}، مزجت المواد معاً ثم اضيفت قطرة فقطرة من محلول (2m) هيدروكسيد البوتاسيوم مع التحريك حتى اكتمال الترسيب وتثبيت الدالة الحامضية (الجدول ١)، ترك ليستقر ثم رشح الراسب [واختبر اكتمال الترسيب]، غسل الراسب بالماء المقطر البارد ثم بثنائي اثيل ايثر وجفف ووزن.

II- التحضير بفرن الامواج الدقيقة: حضرت من تفاعل خلات النيكل (II) المائية المذابة بالماء مع الليكندات المذابة بالماء والايثانول وبنسبة مولية ١:١:١:١ ملح فلزي: L_2H: TH: GH أو mf وكمية محددة من هيدروكسيد البوتاسيوم (الجدول ١)، ووضعت جميعها في جفنة ومزجت مع السحق لحين الحصول على مسحوق متجانس، ثم وضعت الجفنة في فرن الامواج الدقيقة سخنت لمدة زمنية محددة لحين اكتمال التفاعل، غسل الناتج بالماء المقطر البارد ثم بالبترولیوم ايثر وجفف ووزن، والمعادلتين ادناه توضحان طريقة التحضير في الوسط القلوي.

$$Ni(CH_3CO_2)_2.4H_2O+L_2H+TH+GH+2KOH\longrightarrow 6H_2O+2CH_3CO_2K+[Ni(L_2)(TH)(G)]$$

$$Ni(CH_3CO_2)_2.4H_2O+L_2H+TH+mf+2KOH\longrightarrow 6H_2O+2CH_3CO_2K+[Ni(L_2)(TH)(mf)]$$

٣- القياسات التحليلية والفيزيائية والطيفية

I- القياسات التحليلية

تم قياس التحليل الدقيق للعناصر (CHNS) في قسم الكيمياء كلية العلوم/ جامعة طهران- ايران باستخدام جهاز من نوع (Elementar el III) امريكي المنشا.

تم تقدير كمية النيكل (II) (٣٠) باستعمال جهاز طيف الامتصاص الذري (Atomic Absorption spectrometer) من نوع (Sens AAGS Scintific Equipment) (٢٠١١) الماني المنشأ في المعهد التقني – الجامعة التقنية الشمالية- قسم التحليلات المرضية- الموصل- العراق.

II- القياسات الفيزيائية

تم قياس درجة الانصهار في قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة– جامعة الموصل باستعمال (Electro thermal TA9100 melting point apparatus) نوع (SMP30) (Not corrected) المجهز من شركة (STUART) البريطانية وبجهاز الانصهار الكهروحراري ٩٣٠٠ وجهاز (Richert– Jung Heiz bank) من نوع (WME) ، * وتم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية باستعمال جهاز التوصيل الكهربائي من نوع (Start–cr3100c) باستعمال المذيب ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) وبتركيز (10^{-3} مولاري) عند درجة حرارة ٢٥°م في قسم الكيمياء– كلية التربية للعلوم الصرفة– جامعة تكريت، * وتم قياس الوزن الجزيئي النسب لليكندات وللمعقدات باستعمال طريقة الانخفاض بدرجة الانجماد (الكرايوسكوب) (٣١) ، * وتم قياس الحث الكهرومغناطيسي باستعمال جهاز (Gussmeter 4SS DSP) الماني المنشأ في مختبرات كلية العلوم قسم الفيزياء– جامعة الموصل ,* وتم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة باستعمال جهاز نوع (Magnetic susceptibility balance) والمستورد من شركة (Sherwood scientific MK1) منشأها (Cambridge, UK) في قسم الكيمياء– كلية التربية للعلوم الصرفة– جامعة تكريت , * تم استخدام فرن الامواج الدقيقة (Microwave oven) موديل (MMB21 AAN) نوع (Argos–MK92 NW) ذو قدرة (٥٠٠ واط) ، * وتم تشعيع المركبات المحضرة بجهاز الليزر (Laser) نوع هيليوم– نيون ذو قدرة (١ ملي واط) وطول موجي (٦٠٠– ٧٠٠ نانوميتر) وهو امريكي المنشأ موديل (S. No. 10 2010) في قسم الفيزياء– كلية التربية للعلوم الصرفة– جامعة الموصل.

III– القياسات الطيفية :

تم قياس الاطياف الالكترونية للمركبات المحضرة باستعمال جهاز (Spectromrter (V– Jasco IV–Vis (530) باستعمال مذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF) وبتركيز (10^{-3} مولاري) في المختبرات المركزية– جامعة تكريت , * تم قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء لجميع المركبات المحضرة باستعمال جهاز الاشعة تحت الحمراء (FTIR–8400) من قبل شركة (SHIMADZ) بمدى (٤٠٠– ٤٠٠٠ سم$^{-١}$) وذلك بسحق العينة وكبسها على شكل اقراص مع KBr، تم القياس في المختبرات المركزية– جامعة تكريت , * تم قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي ('H–NMR) لليكندات المحضرة في المختبرات المركزية لكلية العلوم– جامعة طهران– ايران نوع (VARIAN 500MHz) امريكي المنشأ.

IIII– تقييم الفعالية الحيوية (Biological Activity)

تم اختبار الفعالية الحيوية لليكندات وللمعقدات على اربع من البكتريا المرضية هي *Escherichia.coli* و *Klipsila pnnemoia* و *Staphylococcus aureus* و *Pseudomonas aeruginosa* و *Klebsiella Pneumonig* باستخدام تقانة الانتشار على سطح الاكار، وعزلت البكتريا وشخصت باستخدام طرائق قياسية (٣٢) قبل استخدامها، تم قياس المنطقة التي يحدث عندها التثبيط، اخذت تراكيز مختلفة (٥٠٠، ٢٥٠، ١٢٥، ٦٢.٥ مايكروغرام/مل) من كل مادة قيد الدراسة لحساب أقل تركيز للتثبيط (MIC)، سجل أعلى تخفيف يثبط نمو البكتريا وذلك من خلال قياس منطقة التثبيط (٣٢) مقارنة مع السبرومايسين، وتم حساب نسبة التثبيط لنمو البكتريا المرضية.

النتائج والمناقشة

استناداً إلى النتائج التحليلية المتضمنة تعيين كمية النيكل (II) والتحليل العنصري الدقيق، فقد اثبتت النتائج التحليلية بأن كمية النيكل وكمية الكاربون والهيدروجين والنتروجين والكبريت والمدونة في الجدول (٢) كانت متفقة مع الصيغ المقترحة للمعقدات.

والرسم ادناه توضح حساب الوزن الجزيئي النسبي والقيم مدونة في الجدول (٣) .

أثبتت نتائج حساب الوزن الجزيئي النسبي بدلالة الانخفاض بدرجة الانجماد في مذيب DMSO.

اثبتت نتائج التحليل المدونة اعلاه ان النسبة المئوية المولية للتفاعل هي ١:١:١:١ (فلز: ليكند L_2H: ليكند T_1H أو T_2H TH: ليكند GH أو mf)، ان المعقدات الناتجة مواد صلبة ملونة ومستقرة ذات شحنة موجبة (+٢) في الوسط المتعادل تقريباً، في حين نتجت معقدات متعادلة الشحنة في الوسط القاعدي، تذوب في بعض المذيبات العضوية (مثلاً DMF و DMSO) إلا انها قليلة الذوبات بالايثانول وشحيحة الذوبان في الماء وثنائي اثيل ايثر، كما وجد ان جميعها ينصهر كما مبين في الجدول (٣)، واوضحت نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية ان المعقدات المحضرة في الوسط المتعادل تقريباً تكون موصلة البكتروليتية بنسبة ٢:١، في حين تسلك المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي سلوك المركبات المتعادلة (غير اليكتروليتية أي غير موصلة للكهربائية) (٣٤)، وكما مبين في الجدول (٣) تم حساب الوزن الجزيئي النسبي لليكندات والمعقدات قيد الدراسة باتباع العلاقة الخطية التي تم الحصول عليها من الرسم كما في الشكل (٤) والمدونة في الجدول (٣).

قيس الحث الكهرومغناطيسي للمعقدات الذي يعرف بانه ظاهرة تولد قوة دافعة كهربائية تاثيرية وتيار مؤثر في موصل بتأثير المجال المغناطيسي، ولها تطبيقات مهمة في مجالات عديدة (٣٥)، ولقد اظهرت المعقدات قيد الدراسة انها تمتلك حث كهرومغناطيسي والمبين في الجدول (٢) واظهرت قياسات المغناطيسية لمعقدات النيكل (II) قيماً تنحصر بين (٢.٨٣٧- ٣.٢٧٤) بورمغناطون، مما يرجح كون ذرة النيكل سداسية التناسق ذات شكل ثماني السطوح عالي البرم (٣٦).

تم قياس الاطياف الالكترونية للمعقدات باستخدام (DMSO) واعطت المعقدات المحضرة (الجدول ٤) اطياف d–d فضلاً عن اطياف انتقال الشحنة، اظهرت الاطياف الالكترونية لمعقدات النيكل (II) حزمتي امتصاص في المنطقتين (١٥٧٢٣.٥٦– ١٦٠٢٥.٦٤ سم$^{-١}$) تعود إلى الانتقال $(\mathcal{V}_2)^3T1g \leftarrow {}^3A_2g$ و (١٩١٥٧.٠٨– ٢٤٠١٦.٨١ سم$^{-١}$) تعود إلى الانتقال $(\mathcal{V}_3)^3T1g(P) \leftarrow$ ^3A_2g، اما الحزمة $(\mathcal{V}_1)$ فقد حسابها، يشير ظهور هذه الحزم ان لمعقدات النيكل (II) بنية ثماني السطوح (المنحرف)، تم حساب قيم التنافر الالكتروني (عامل راكا)B لجميع المعقدات، تعزى قيم B الواطئة للمعقدات المحضرة مقارنة مع عامل راكا للايون الحر (B_0=1084 سم$^{-١}$) إلى السحب الالكتروني في الاغلفة الخارجية المملوءة جزئياً للنيكل (II) بتأثير المجال، إذ كلما قلت قيمة B يزداد السحب وعليه تزداد الخاصية التساهمية للاصرة بين الفلز والليكند M–L، تقترح β النسبة المحسوبة للمعقدات (٠.٥–٠.٩٢ سم$^{-١}$) وجود مدى واسع من الخصائص التساهمية في اواصر فلز–ليكند، لقد حسبت قيم β, Dq, B لمعقدات النيكل (II) باستخدام العلاقات $10Dq=\mathcal{V}_1$، و $\frac{B}{B_0}\beta$ وتشير قيمة المقدار $\frac{Dq}{B}$ إلى ان الشكل الناتج ثماني السطوح (٣٧)، كما مبين في الجدول (٤).

سجلت اطياف (IR) لليكندات L_2H, T_1H, T_2H, GH, mf ومعقداتها في المدى (٤٠٠–٤٠٠٠ سم$^{-١}$) ويوضح الجدول (٥) قيم الحزم ذات العلاقة ومواقعها في هذه الاطياف، إذ تم دراسة مواقع التناسق لجزيئات الليكندات وتكون الاواصر بين الفلز– الليكند بمقدار IR لليكندات الحرة مع المعقدات.

A– اسلوب تناسق الليكندات العضوية

I– اسلوب تناسق الليكند L_2H

ظهرت حزمة $(\mathcal{V}_{C=N})$ للاوكزيم $(\mathcal{V}_{C=N})$ لقاعدة شيف لليكند عند (١٦٧٥) و (١٦٢٢) على التوالي وعند التناسق مع الذرة الفلزية حدثت ازاحة نحو تردد أوطأ (الجدول ٥) مما يدل على ارتباط هاتين المجموعتين مع الأيون الفلزي، وتشير هذه الازاحة إلى قلة خاصية الاصرة المزدوجة في مجموعة الازوميثين، وهذا متفق مع ما نشر من بحوث (٣٨–٣٩). وظهر التردد الامتطاطي لمجموعة N–O في المنطقة (٩٩٩ سم$^{-١}$) وعند التناسق لوحظ انها تزاح نحو تردد أوطأ دلالة على تناسق ذرة النتروجين مع الأيون الفلزي (٣٨). وظهر التردد الامتطاطي لمجموعة OH عند (٣٤٧٥سم$^{-١}$) ولوحظ عند تناسق مجموعة الاوكزيم مع الأيون الفلزي في الوسط المتعادل انها تزاح نحو تردد أوطأ نتيجة تناسق نتروجين الاوكزيم مع الأيون الفلزي وتكون الاواصر الهيدروجينية –H

O....H (٣٨)، اما في الوسط القاعدي فلوحظ اختفاء هذه الحزمة نتيجة ازالة البروتون من مجموعة OH (٣٩).

II- اسلوب تناسق ليكندي الثايوسيميكاربازون T_2H, T_1H

ظهر التردد الامتطاطي لمجموعة C=N في المنطقة (١٦١٢ - ١٦٧٥سم$^{-١}$) وعند التناسق لوحظ ازاحتها نحو تردد أوطأ (الجدول ٥) في كل من الوسطين المتعادل والقاعدي دلالة على تناسقها مع الأيون الفلزي وتوضح قلة خاصية الاصرة المزدوجة في مجموعة الازويثين، وهذا متنفق مع ما نشر من بحوث (٣٩-٤٠)، واعطى الليكندان حزمتين احداهما تعود إلى التردد الامتطاطي (١٣٧٥ - ١٣٨٠ سم$^{-١}$) وعند التناسق لوحظ ان الحزمتين في المعقدات المحضرة في الوسط المتعادل ظهرت الحزمة الأولى مزاحة نحو تردد أوطأ (الجدول ٥) ويعد هذا التغير دلالة على تناسق ذرة كبريت مجموعة C=S مع الأيون (٣٩)، اما بالنسبة للمعقدات المحضرة في الوسط القاعدي فقد لوحظ اختفاء هذه الحزمة بسبب تغير طبيعة C=S إلى C-S عند التناسق حيث ظهرت حزمة عند (٨٨٩ سم$^{-١}$) تعود إلى C-S المتناسقة من خلال ذرة الكبريت مع الأيون الفلزي (٤٠-٤١)، ولوحظ ν_{NH} في طيفي الليكندين عند (٣٤١٠ -٣٤١٥سم$^{-١}$) وعند التناسق يصبح الحال اكثر تعقيداً بسبب العديد من العوامل (٩٣) منها تأثير التناسق (الذي يسبب ازاحة الحزمة نحو تردد أوطأ) تأثير الاصرة الهيدروجينية (يحدث انكسار بالاصرة الهيدروجينية عند التناسق مسبباً ازاحة ν_{OH} إلى تردد أعلى)، فضلاً عن وجود العديد من المجاميع الاخرى التي تظهر في الموقع نفسه تقريباً ومهما يكن تظهر ν_{NH} في المعقدات المحضرة من الوسط المتعادل في الموقع نفسه تقريباً، ومن المؤكد عدم وجود تناسق بين ذرة نتروجين الامينو مع الأيون الفلزي مما يعزز الشكل الثايوني (C=S) في الليكندين. اما في حالة المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي فيتعذر ملاحظة اختفاء NH، وعلى اية حال فمن المؤكد اختفائها في الوسط القاعدي (٤٣)، بسبب الشكل الثايولي (٣٩-٤٢)، كما اظهر طيف IR لليكندين حزمة عند (١٤٤٢- ١٤٤٩ سم$^{-١}$) و (٣٤٢٠- ٣٥٢٠ سم$^{-١}$) تعود ان إلى تردد الانحناء والامتطاط على التوالي لمجموعة NH_2 ولوحظ بقاء الحزمتين في الموقع نفسه في جميع اطياف المعقدات مما يدل على عدم تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي (٤٢).

III- اسلوب تناسق الكلايسين (GH)

لوحظ ظهور حزمتين عند (١٢٢٠سم$^{-١}$) و (١٤١١ سم$^{-١}$) تعودان إلى التردد الامتطاطي لمجموعة $COO_{(s)}$, $COO_{(as)}$ على التوالي، وعند التناسق تزاح هاتان الحزمتان نحو تردد أعلى (الجدول ٥)، ان الفرق بين التردد الامتطاطي لمجموعة $COO_{(s)}$, $COO_{(as)}$ { $\nu s(COO)$- $\nu as(COO)$= $\Delta\nu$} الذي يساوي (١٧٠-١٨٠ سم$^{-١}$) يعطي معلومات عن اسلوب تناسق

المجموعة الكاربوكسيلية واوضحت القيم ان المجموعة الكاربوكسيلية تتناسق مع الأيون الفلزي بشكل احادي المنح أي من خلال ذرة اوكسجين واحدة (٣٩)، كما لوحظ ظهور حزمة عند (٣٣٦٠ سم$^{-١}$) تعود إلى التردد الامتطاطي لمجموعة NH_2 (٣٩)، وعند التناسق تزاح إلى تردد أوطأ (الجدول ٥) مما يدل على تناسق هذه المجموعة مع الأيون الفلزي (٣٩).

IIII- اسلوب تناسق الميتفورمين (mf)

اظهر طيف IR عند (٣١٧٠- ٣٣٧٠ سم$^{-١}$) و (١٥٨١- ١٦٢٧ سم$^{-١}$) و(١٥٧٠ سم$^{-١}$) تعود إلى νC=N, νNH ومجموعة NH المشوه، عند التناسق لوحظ ظهور حزمة عند (١٦٥٠-١٦٨٠ سم$^{-١}$) تعزى إلى تناسق مجموعة الايمينو كما ان ظهور حزمة جديدة عند (١٢٠٠-١٣٦٥ سم$^{-١}$) تعزى إلى تردد الحلقة (٤٤-٤٥).

B- اسلوب تناسق أيون الخلات للمعقدات المحضرة في الوسط المتعادل

ظهر طيف IR الخلات في الوسط المتعادل حزمة عند (١٥٢٥-١٥٦٠ سم$^{-١}$) تعود إلى الارتباط الايوني لمجموعة الخلات (٣٩)، في حين طيف المعقدات المحضرة في الوسط القاعدي لم تظهر الحزمة مما يدل على عدم وجودا وهذا متفق مع نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية.

C- التردد الامتطاطي للاواصر M-S, M-O, M-N

اعطى طيف IR حزما عند (٤٢٠-٤٩٩ سم$^{-١}$) و (٥٠٠-٥٥٠ سم$^{-١}$) و (٦٠٠-٦٩٠ سم$^{-١}$) تعود إلى νM-S, νM-O, νM-N على التوالي، ان ظهور هذه الحزم يدل على تكون المعقدات قيد الدراسة (٣٩-٤٤).

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي H'NMR لليكند L_2H الحزم الاتية (الشكل ١) حزمة عند (9.45 ppm) تعود إلى (OH) الاوكزيمية وحزمة عند (2.97 ppm) تعود إلى (CH_2) وحزمة عند (6.81 ppm) تعود إلى (Ar-H) وحزمة عند (1.94 ppm) و (2.98 ppm) تعود إلى (CH_3).

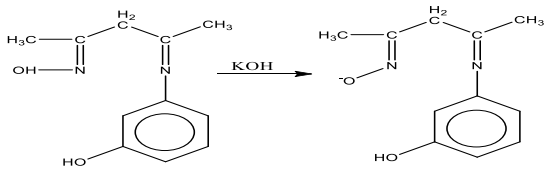
درس تأثير اشعة الليزر نوع (Nc-Hc) على الليكندات والمعقدات الصلبة فلوحظ انها لا تتأثر من خلال قياس درجة الانصهار لها (الجدول ٦، ٧) وان حدث لبعض المعقدات تغير طفيف فيعزى إلى تكسر الاواصر الهيدروجينية وبذلك يبقى شكل المعقد ثماني السطوح لا يتغير.

اظهرت نتائج الفعالية الحيوية لليكندات وللمعقدات على البكتريا المرضية *Escherichia.coli* و *Klipsila pnnemoia* و *Staphylococcus aureus* و *Pseudomonas aeruginosa* ان الليكندات وبعض المعقدات ذات فعالية تثبيطية تجاهها، اما بكتريا *K.Pneumonig* فلم تتأثر

باللليكندات والمعقدات قيد الدراسة، اتضح ان المعقدات لها فعالية تثبيطية اقوى من الليكندات (الجدول ٨-١٠) والاشكال (١٥، ١٦، ١٧).

الاستنتاجات

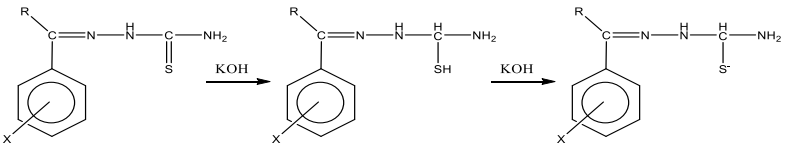
إنّ جميع الليكندات(L_2H, T_1H, T2H وGH وmf) تعمل بشكل ثنائي السن كليتي , إذ تبشكل متعادل في الوسط المتعادل تقريباً وبعضها يفقد بروتون في الوسط القاعدي(L2H وGH



)(T1Hاو T2H تفقد بروتون في حالة وجود mf اما في حالة وجود GH فلا تفقد) كما موضح أدناه:

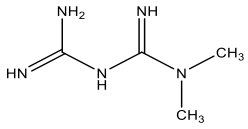
في الوسط القاعدي في الوسط المتعادل

2-oxime-4-(3-hydroxybenzailidine)pentane



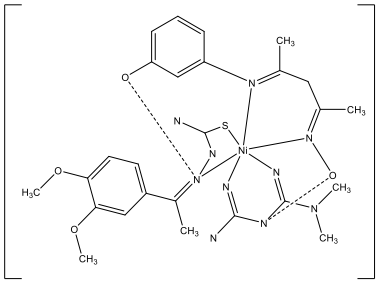
في حالة وجود mf في حالة وجود GH Thiosemicarbazones(TH)

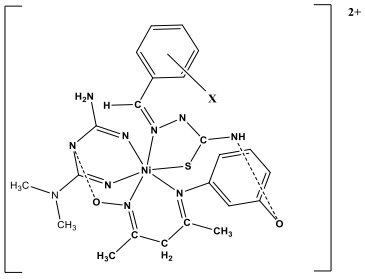
إذ R = H في حالة H=Cl-2 و $R = CH_3$ في حالة $X = 2.3-OCH_3$, T1H=THاو T_2H



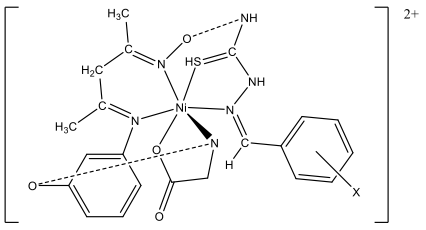
Glycine (GH)

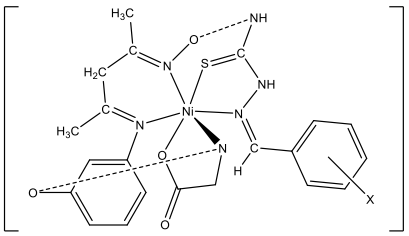
وشكل المعقدات تكون ثماني السطوح منحرف كما موضح ادناه :





$[Ni(L_2H)(TH)(mf)]^2$ $[Ni(L_2)(T)(mf)]$





$[Ni(L_2H)(TH)(GH)]^{2+}$ $[Ni(L_2)(TH)(G)]$

ولم تتأثر الليكندات والمعقدات بأشعة الليزر وكذلك أظهرت فعالية حيوية كما في الاشكال (١٩و٢٠و٢١).

المصادر

1. M. Poonkothai and B.S. Vijayavathi; Int. J. Envir. Sci., 1(4) 285-288, (2012).
2. G.Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. McCleverty; Comprehensive Coordination chemistry; Pergamon Press, Oxford, England, 5, 46-49 (1987).
3. A.A. Yegani, G. Özbolat and A. Tulij Acta Biol. Turcica; 30(1): 22-26 (2018).
4. E.C. Mazarakioti, A.S. Beobide, V. Angelidou, C.G. Efthymiou, A. Terzis, V. Psycharis, G.A. Voyiatzi and S.P. Perlepes; Molecules; 24, 2219, (2019).
5. I.S. Dogan, G.G. Bolek and B. Kaheci; J. Nat. & Appl. Sci., 23 (special lssue), 67-70, (2019).
6. A.A. Hamed, I.A. Abdelhamid, G.R. Saad, N.A. Elkady and M.Z. Elsabee; Int. J. Bool. Macromol, 153: 492- 501, (2020).
7. I. Warad, O. Ali, A. Al-Ali, N.A. Jaradat; F. Hussein, L. Abdallah, N. Al-Zaqri, A. Alsalme and F.A. Akharthi; Molecules; 25 (9): 2253, (2020).
8. M. Hossain, A. Bashar, N. Khan, P.K. Roy, S. Ali and A. Faroque; Sci. J. Chem., 6 (2): 17- 23, (2018).
9. M.A. Hussein, M.A. Iqbal, M.I. Umas, R.A. Haque and T.S. Guan; Arabian J. Chem., 12(8): 3188- 3192), (2019).
10. T. Khan, R. Ahmed, S. Joshi and A.R. Khan, Der Chem. Dinica, 6(12): 1-11, (2015).
11. CH. Balachandran, J. Haribabu, K. Heyalakshmi, N.S.P. Bhuvanesh, R. Karvembu, N. Emi and S. Awale; J. Inorg. Biochem.m 182: 208- 221, (2018).
12. S. Savir, Z.J. Wei, J.W.K. Liew, I, Vythilingam, Y.A.L. Lim, H.M. Saad, K.S. Sim and K.W. Tan, J. Molec. Str., 1211, 128090, (2020).
13. Z.T.A. Al-Ali, Basrah J. Date Palm Res., 17 (1-2): 36- 50, (2018).
14. K.B. Gudasi, M.S. Patel and R.S. Vadavi, Eur. J. Med. Chem., 43(11): 2436-2441, (2008).
15. D. Vasak, N. Smercki, B. Prugoecki, I. Dilovic, I. Kirasic, D. Zilic, S. Muratovic and D. Matkovic- Calogovic, RSC Adv., 9: 21637-21645, (2019).
16. J. Rojas, M. Chivez- Castillo, W. Torres, N. Arraiz, M. Cabrera and V. Bermudez, J. Endocrinologn Diabetes & Obe., 22, 1036, (2014).
17. L. Zaharenko, Parmacogenetics of effeiciency and tolerance of the peroral antidiabetic drug metformin, Ph.D. Thesis, Molecular Biology, Univ. of Latvia, (2015).
18. G.A.H. Gouda, Pyrex J. Res. Env. Study, 2(2): 006-014, (2015).
19. P. Vasantha, B. Kumar, B. Shekhar and P.V.A. Lakshmi, Mat. Sci. Eng. CS., 90: 621- 633, (2018).

20. H.B. Shawish, M. Maah, S.N. Abddulhalim and Sh.A. Shaker, Arabian J. Chem., 9(2): 51935- 51942, (2016).
21. V.A. Kumar, Y. Sarala, A. Siddikha, S. Vanitha, S. Babu and A.V. Reddy, J. Appl. Pharm. Sci., 8(04): 071-078, (2018).
22. P. Vasantha, B.S. Kumar, B. Shekhar and V.A. Lakshmi, Mat. Sci. & Eng. C., 90(1): 621- 633, (2018).
23. O.F. Akinyele, E.G. Fakola, L.M. Durosinrni, T.A. Ajayeoba and A.O. Ayeni, Life J. Sci., 21(3): 001, (2019).
24. N.A.A. Elkanzi, N.M. Morsy, A.A. Aly, T. El-Malah and A.M. Shawky, J. of Sulfur Chem., 37(1): 1-8, (2015).
25. F.A. Beckford, A. Stott, A. Gonzalez- Sarras and N.P. Seeram, Appl. Organomet.Chem., n/a, (2013).
26. M.F.A. Ahmed and V.M. Yunus, Orien J. Chem., 30, 1, (2014).
27. Sh. Farivar, T. Malekshahabi and R. Shiari, J. Lasers Med. Sci., 5(2): 58-62, (2014).
28. R.IM. Ibrahem, Biological effects of He-Ne laser on human blood, M.Sc. Thesis Department of Physics, International University of Africa, (2016).
29. A.I. Vogel, Textbook of practical organic chemistry, Longman Green, London, 3rd ed., 344, 847, (1964).
30. A.I. Vogel, Textbook of quantitative inorganic analysis, Longman Inc., New York, 4th ed., (1981).
31. A.M. James and F.E. Prichard, Practical Physical Chemistry, 3rd ed., Translated by M.S. Said, N.S.H. Al-Chalabi and L.S.M. Al-Jumard, Mosul University (1985).
32. R.M. Atlas, Principle & microbiology, Mosby- year book Inc., 66-67, (1995).
33. C.H. Collins, P.M. Eyne and J.M. Grange, Microbiological methods, Buterworths, London, 6th ed., 409, (1989).
34. W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81, (1981).
35. M.N.O. Sadiku, Elements of electromagnetics, 4th ed., New York, Oxford University Press, Page 386, ISBN: 0-19-530048-3, (2007).
36. F.J. Barros- Garcia, F. Luna- Giles, M.A. Maldonado- Regado and E. Vinuelas- Zahinos, Polyhedron, 24(18): 2972- 2980, (2005).
37. A.B.P. Lever, J. Chem. Edu., 45: 711- 712, (1968).
38. C. Demetgül, Synthesis and Characterization of oxime compound immobilized to solid support and their metal complexes, Ph. D. Thesis, Chem. Dept. thstirute & Natural and Applied Sci., Cukurova Univ., (2008).
39. K. Naknmoto, Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds , John Wily and Sons, New York, 3rd ed, 166, 322, (1976).
40. P.K. Singh, J.K. Koacher and J. Tandon, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1775, (1981).

41. I. Snzuki, Bull. Chem. Soci. Japan, 35, 1449, (1962).
42. N. Kanongo, R.V. Singh and J.P. Tandon, J. Synth. React. Inorg. Med. Org. Chem., 17(8-9): 837-847, (1987).
43. A.K. Srivastava and V.B. Bana, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 2118-2122, (1974).
44. D.R. Bada, M. Marinescn, D. Chifirinic and M. Bleotu, Eur. J. Med. Chem, 45(7): 3027- 3034, (2010).
45. G. Patrinoiu, L. Patron, O. Carp and N. Stanica, J. Therm. Anal. Colorin., 72(2): 489-495, (2003).