

## Synthesis and characterization of new complexes of schiff bases derived from "sulfanilamide" with metal ions $Hg^{+2}$ , $Zn^{+2}$ and evaluation their biological activity

Rusul.M.Al-kateeb<sup>1</sup>, Safaa A. Al-Samarrai<sup>1</sup>, Malath Kh. Rasheed<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry. College of Education. Samarra' University

<sup>2</sup>Department of Chemistry. College of Education for women. Tikrit University

**Keywords:** Schiff bases, Complexes of Zinc and Mercury, sulfanilamide drug, Biological activity.  
**Received** (March) , **Accepted** (June).

### Abstract

A new four Schiff bases synthesized by the condensation of the aromatic amine compound: 4-amino benzenesulfonamide with the four aromatic aldehyde compounds: 4-chloroBenzaldehyde, 4-BromoBenzaldehyde, 4-HydroxyBenzaldehyde and 4-(N,N-dimethyl) aminoBenzaldehyde, Also a complexes of pervious ligands were synthesized with the metal ions with molarity ratio (1:2) M:L. The synthesized compounds were characterized by physical and spectroscopic measurements (IR spectrum and proton NMR spectrum, elemental analysis C.H.N, Molar conductivity). All the synthesized complexes were formed tetra-coordinate complexes and the supposed chemical formula of the consequent complexes:  $[M(L)_2Cl_2]$ . The Biological activity were evaluated for the synthesized compounds against two types of bacteria *E.Coli* and *S.aureus*, most of complexes shown anti-bacterial activity.

تحضير وتشخيص معقدات جديدة لقواعد شف مشتقة من عقار sulfanilamide مع أيونات الفلزات  $Hg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  وتقييم فعاليتها الحيوية

رسل محمد الخطيب<sup>1</sup>، صفاء عبد الرحمن السامرائي<sup>1</sup>، ملاذ خلف رشيد<sup>2</sup>

<sup>1</sup>قسم الكيمياء- كلية التربية- جامعة سامراء

<sup>2</sup>قسم الكيمياء- كلية التربية للبنات- جامعة تكريت

الكلمات المفتاحية: قواعد شف، معقدات الخارصين والزنك، عقار السلفانيل أميد، الفعالية الحيوية

### الخلاصة

تضمن البحث تحضير أربع ليكنادات لقواعد شف بواسطة تكاثف المركب الأمين الأروماتي 4-aminobenzenesulfonamide مع أربعة من المركبات الالديهيدية الأروماتية

(4-ChloroBenzaldehyde و 4-BromoBenzaldehyde و 4-HydroxyBenzaldehyde و 4-N,N-dimethyl aminobenzaldehyde, و  $Hg^{+2}$  و  $Zn^{+2}$  وبنسبة مولية (1:2) ليكند : فلز، وشخصت الليكندات المحضرة ومعقداتها بواسطة الطرائق الطيفية والفيزيائية (طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون والتحليل الدقيق للعناصر والتوصيل المولاري للمعقدات، ومن خلال ذلك تم التوصل الى إن جميع المعقدات المحضرة تمتلك بنية رباعي السطوح واقتרכת الصيغة الكيميائية  $[M(L)_2Cl_2]$  للمعقدات الناتجة، كما جرى تقييم الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة ضد نوعين من البكتريا *E.Coli*, *S.aureus* إذ أظهرت معظم المعقدات فعالية مضادة للبكتريا.

## المقدمة

قواعد شف مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الأزوميثين (-CH=N-)<sup>(1)</sup>، حضرت قواعد شف لأول مرة عام (1864) من قبل العالم الألماني هوغو شف (Hugo Schiff) بواسطة عملية تكاثف للألديهايدات أو الكيتونات مع الأمينات الأولية الأليفاتية أو الأروماتية<sup>(2)</sup>، إن الصيغة العامة لقواعد شف هي  $[R_1R_2-C=N-R_3]$ ، تعتمد تسمية هذه القواعد على المجموعات  $R_3, R_2, R_1$  إن كانت أليفاتية أو أروماتية<sup>(3)</sup>، وكذلك فيما يتعلق بالألديهايد والكيتون والأمين المشتق منها<sup>(4)</sup>، تعرف قواعد شف بأسماء مختلفة مثل الأنيلات (Anils)<sup>(5)</sup>، الإيمينات (Imines) والأزوميثينات (Azomethines)، الكيتمينات (Ketimines) عندما تشتق من الكيتون، الاديمينات (Aldimines) عندما تشتق من الألديهايد<sup>(6)</sup>، تتميز قواعد شف المحضرة من تفاعل الأمينات أو الأحماض الأمينية الأليفاتية أو الأروماتية مع الألديهايدات الأروماتية باستقرار حراري عالٍ نوعاً ما وتكون بحالتها الصلبة، أما المركبات المحضرة من تكاثف الامينات الالفاتية فهي في الغالب سوائل<sup>(7)</sup>، وتتميز قواعد شف أيضاً بأن لها القدرة على تكوين أوامر هيدروجينية ضمنية (Intermolecular hydrogen bonding)، تتكون تلك الأوامر بين المزدوج الإلكتروني لمجموعة الأزوميثين ومجموعة الهيدروكسيل أو المجاميع التي لها القابلية على تكوين الأصرة الهيدروجينية الضمنية في الموقع أورثو على جزء حلقة البنزين داخل نفس الجزيئة وضمن هيئة حلقيه، إذ أنها تكون أكثر استقراراً عندما توجد في هيئة حلقيه سداسية تحتوي على أصرتين مزدوجتين وكذلك في هيئة حلقة خماسية تحتوي على أصرة مزدوجة واحدة، وبصورة عامة تعد الأصرة الهيدروجينية الضمنية أقوى من الأصرة الهيدروجينية البينية<sup>(8)</sup>، تعد قواعد شف ومعقداتها الفلزية صنفا من المركبات التي درست بسبب فعاليتها الكيميائية وقدرتها المخليبية وخصائصها الفيزيائية وتطبيقاتها الكثيرة في مجالات عديدة أهمها المجالات الصناعية<sup>(9)</sup>، إذ أستعملت كعوامل محفزه<sup>(10)</sup>، وتستعمل معقدات قواعد شف كعوامل مؤكسدة<sup>(11)</sup>، إذ تظهر العديد من معقدات قواعد شف أنشطة تحفيزية مميزة في تطبيقات صناعية مثل عمليات الإبيوأكسدة وعمليات الأكسدة والاختزال إذ يمكن أن تكون بمثابة مواد ضوئية فعالة ومواد بصرية<sup>(12)</sup>، كذلك تتمتع قواعد شف بأنشطة حيوية واسعة يشمل نشاطها المضاد للفطريات والجراثيم والالتهابات والفايروسات، وبالتالي فإن معقدات قواعد شف تمتاز بفعاليتها الحيوية اعلى من الليكندات المكونة لهذه المعقدات<sup>(13)</sup>، إذ لوحظ إن تحويل المركبات ذات الفعالية الحيوية إلى قواعد شف يحسن الفعالية الحيوية لتلك المركبات، ولاسيما عند استعمال المركبات الامينية مثل الاحماض الأمينية<sup>(14)</sup>.

## الجزء العملي

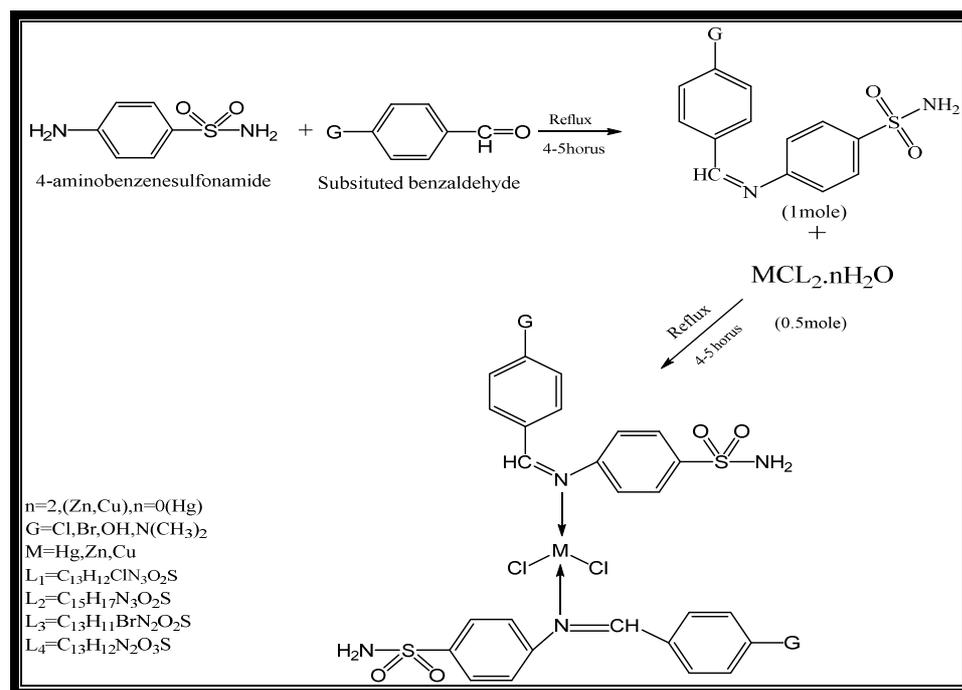
تم استخدام 4-aminobenzenesulfonamide كمركب أميني أولي، 4-ChloroBenzaldehyde ، N-N- Dimethyl 4-amino 4-Hydroxybenzaldehyde, 4-Bromobenzaldehyde benzaldehyde كمركبات اليديهايدية،  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $HgCl_2$  كأملاح للفلزات الانتقالية، بالإضافة الى Ethanol, DMSO كمذيبات عضوية، جميع هذه المركبات والمذيبات استخدمت بدون اجراء عملية تنقية لها، استخدم جهاز طيف الاشعة تحت الحمراء (Shimadzu FT-IR 8300) ذو مدى  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  باستخدام أقراص KBr، جهاز تحليل العناصر (C.H.N) (Eurovector EA 3000 A Italy)، جهاز طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1H$ .NMR (Bruker Ultra Shild 300MHz) باستعمال  $(DMSO-d_6)$  كمذيب، جهاز التوصيلية المولارية (JP SELECTA S.A. Conductivity meter 'CD-2005') باستعمال (DMSO) كمذيب، جهاز قياس درجة الانصهار Digital Stuart-Advanced SMP30.

### تحضير الليكنيدات

حضرت قواعد شيف  $L_{1-4}$  من اذابة (0.01mole) من الأمين الاولي 4-aminobenzenesulfonamide (Sulfanialamide) المذاب في (10mL) من الايثانول المطلق ثم اضيف اليه (0.01mole) من الالديهيد الأروماتي المذاب في (10mL) من الايثانول المطلق بعدها اضيفت (4-5drops) من حامض الخليك الثلجي الى المزيج تدريجياً، ثم سعد المزيج مع التحريك لمدة (4-5h) بُرد المزيج ليتكون الراسب، رشح الراسب وجفف واعديت بلورته بواسطة الايثانول المطلق<sup>(15)</sup>.

### تحضير المعقدات

حضرت المعقدات (1-8) من اذابة 0.0005mole من املاح الايونات الفلزية في (5mL) من الايثانول المطلق ثم اضيف اليه بالتدرج مع التحريك 0.001mole من الليكنيدات  $L_4, L_3, L_2, L_1$  المذاب في (15mL) من الايثانول الساخن، سعد المزيج مع التحريك لمدة (4h) وبدرجة (80°C) بعدها ترك الناتج ليبرد فتكون الراسب وغُسل بالايثانول ثم جُفف ليتم الحصول على راسب ذي درجة انصهار موضحة في الجدول (I)<sup>(16)</sup>، أما الشكل (I) يوضح تحضير الليكنيدات والمعقدات.



الشكل (I) تحضير الليكندات والمعقدات

## النتائج والمناقشة

قيست الموصلية المولارية للمعقدات المحضرة عند تركيز ( $10^{-3}$  مولاري) في محلول ثنائي مثيل سلفوكسيد (DMSO) عند درجة حرارة ( $25^\circ\text{C}$ ) وكانت نتائج الموصلية منخفضة جداً مما يشير الى كون المعقدات المحضرة غير ايونية وان ذرتي الكلور تتواجد داخل الكرة التناسقية وكما هو موضح في الجدول (I)، كما وأظهر التحليل الدقيق للعناصر (CHN) قيماً موضحة في الجدول (II) لكل من الليكندات والمعقدات المحضرة.

الجدول (I) قيم الموصلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة

Comp.No	Complexes	$\Lambda_M$ ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$ )
1	$[\text{Hg}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]$	2.23
2	$[\text{Zn}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]$	2.00
3	$[\text{Hg}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$	1.2
4	$[\text{Zn}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$	3.65
5	$[\text{Hg}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$	1.97
6	$[\text{Zn}(\text{L}_3)_2\text{Cl}_2]$	1.89
7	$[\text{Hg}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$	2.35
8	$[\text{Zn}(\text{L}_4)_2\text{Cl}_2]$	2.93

الجدول (II) التحليل الدقيق للعناصر وبعض الخواص الفيزيائية للبيكنات والمعدن المحضرة

Comp.No	Compounds	Formula	Color	MP °C	Yield %	Found (Cal.) %			
						M	C	H	N
1	L <sub>1</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	Yellow	193-195	71.4	-	52.83 (52.97)	3.67 (3.76)	12.12 (11.03)
	[Hg(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> HgN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	White	154-157	66.5	22.21 (22.51)	35.03 (35.05)	2.69 (2.72)	9.33 (9.43)
2	[Zn(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn	Light Yellow	194-196	84.4	8.61 (8.65)	41.01 (41.32)	3.99 (2.20)	11.79 (10.12)
3	L <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	Dark yellow	222-225	85	-	59.19 (59.39)	5.58 (5.65)	13.49 (13.85)
	[Hg(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Brown	188-190	60.7	22.81 (22.84)	40.96 (41.03)	3.53 (3.90)	9.55 (9.57)
4	[Zn(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>30</sub> H <sub>34</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn	Dark yellow	192-195	60.7	8.78 (8.80)	48.45 (4.49)	4.60 (4.61)	11.33 (11.31)
5	L <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	White	218-220	86.4	-	46.00 (46.03)	3.15 (3.27)	8.22 (8.26)
	[Hg(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	White	218-220	67	21.11 (21.12)	32.80 (32.88)	2.33 (2.33)	5.90 (5.90)
6	[Zn(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn Br <sub>2</sub>	Yellow	215-217	92.2	8.02 (8.03)	38.31 (38.33)	2.75 (2.72)	6.84 (6.88)
7	L <sub>4</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	Yellow	260-262	73.5	-	56.50 (56.51)	4.35 (4.38)	10.12 (10.14)
	[Hg(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> HgN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Yellow	200-202	73.5	24.34 (24.34)	37.88 (37.89)	2.94 (2.92)	6.80 (6.80)
8	[Zn(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Zn	Yellow	260-262	73.5	9.44 (9.49)	45.32 (45.33)	3.50 (3.51)	8.11 (8.13)

الجدول (II) قيم الموصلية الكهربائية المولارية للمعدن المحضرة

Comp.No	Complexes	Λ <sub>M</sub> (ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> .mole <sup>-1</sup> )
1	[Hg(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	2.23
2	[Zn(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	2.00
3	[Hg(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.2
4	[Zn(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	3.65
5	[Hg(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.97
6	[Zn(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	1.89
7	[Hg(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	2.35
8	[Zn(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	2.93

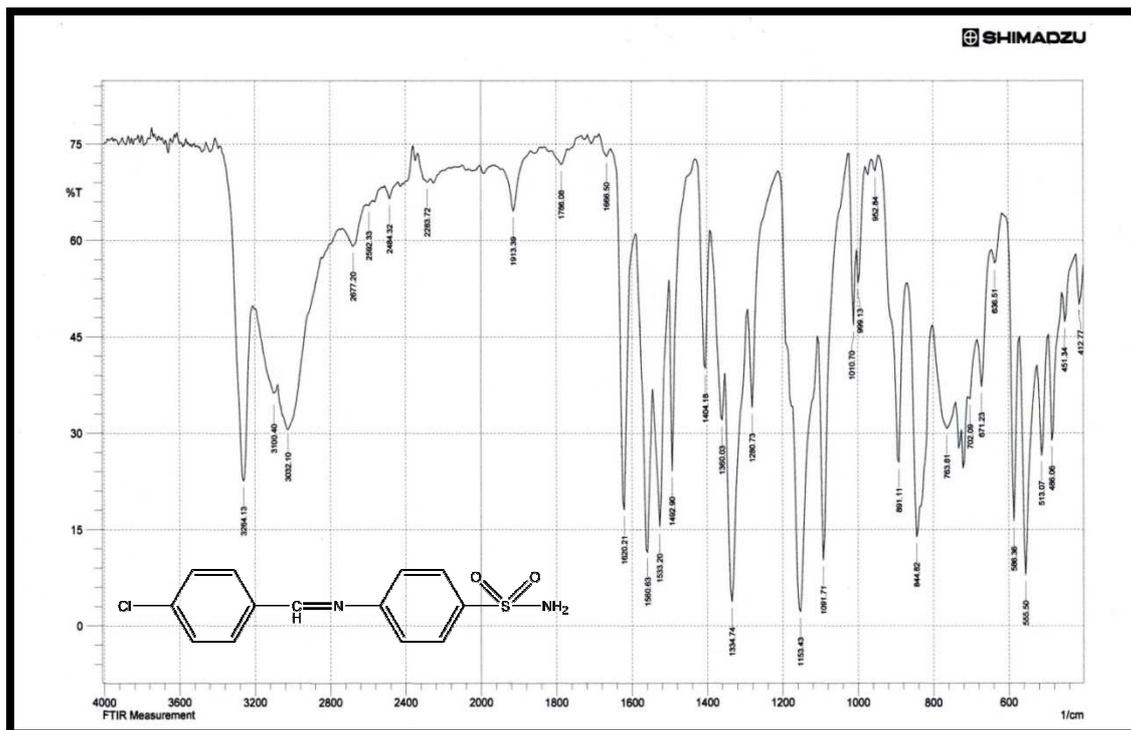
## طيف الأشعة تحت الحمراء

طيف الأشعة تحت الحمراء لليكنيدات المحضرة أظهر حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند المواقع  $cm^{-1}$  (1624,1630,1630,1620) لقواعد شف  $L_4, L_3, L_2, L_1$  على التوالي تعود لأصرة  $\nu(C=N)$  الامتطاطية ، كما أظهرت حزمتين قويين تعودان لمجموعة  $SO_2$  في طيف الليكنيدات ( $L_{1-4}$ ) أحدهما حزمة التردد المتناظر  $\nu_s$  عند  $cm^{-1}$  (1149,1153,1149,1153) والأخرى حزمة التردد غير المتناظر  $\nu_{as}$  عند  $cm^{-1}$  (1307,1331,1330,1334) على التوالي<sup>(17)</sup>، ترتبط الليكنيدات المحضرة ( $L_{1-4}$ ) بالفلزات المستعملة من خلال ذرة النتروجين الواهبة للزوج الإلكتروني لمجموعة الأزوميثين ، إذ تسلك سلوك الليكنيدات أحادية السن، وتم تشخيص ذلك من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء إذ أظهر الطيف حزمة متوسطة الشدة في المنطقة المحصورة بين  $cm^{-1}$  (466-432) للمعدقات (8-1) تعود قمم الامتصاص هذه إلى أصرة  $\nu(M-N)$ <sup>(15)</sup>، وعند مقارنة أطيف الأشعة تحت الحمراء لقواعد شف ومعدقاتها يظهر حصول إنزياح نحو ترددات اوطأ لحزمة امتصاص الاصرة  $\nu(C=N)$  للمعدقات (8-1) عند المواقع  $cm^{-1}$  (1630-1581)، وهذا يؤكد تناسق فلزات المعدقات المحضرة مع ذرة نيتروجين مجموعة الأزوميثين في الليكنيدات<sup>(18)</sup>، أما حزمتا مجموعة ( $SO_2$ ) للمعدقات المحضرة لم يلحظ أي تغيير في موقع هذه الحزمة، وهذا دليل على عدم إشتراك مجموعة ( $SO_2$ ) في التناسق مع ذرة الفلز، وكما مبين في الجدول (III)، والأشكال(4-1).

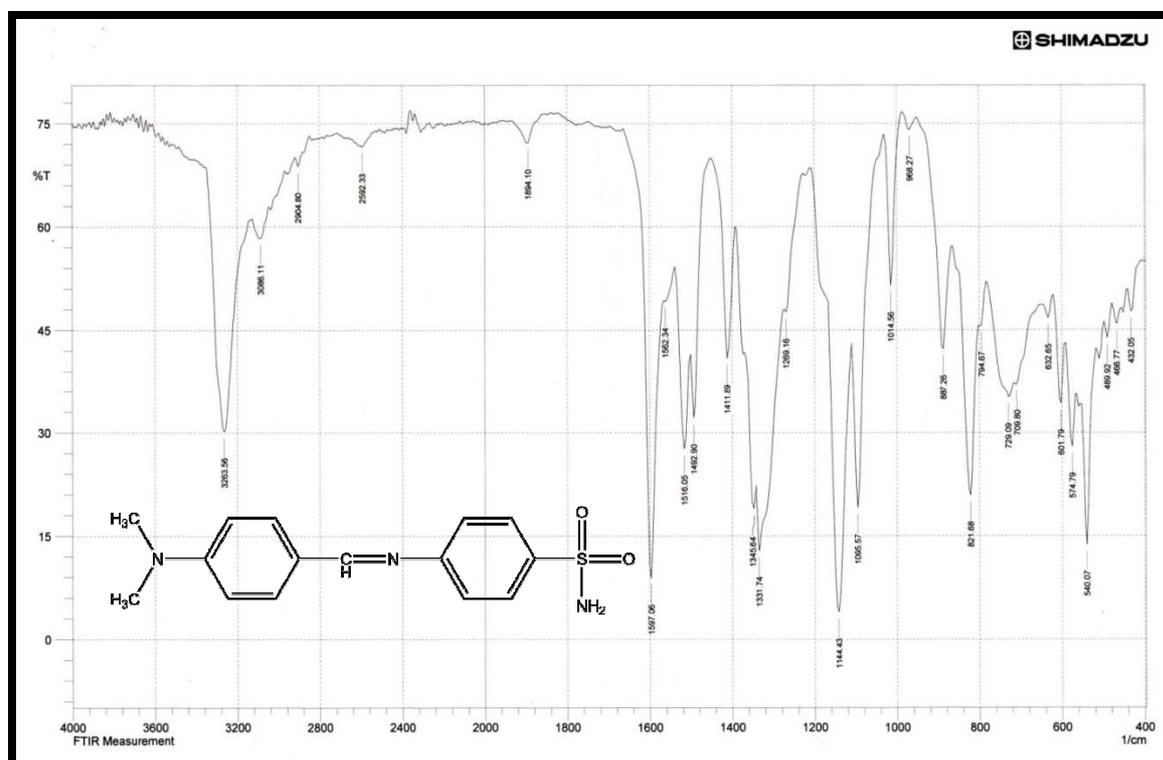
الجدول (III) أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكنيدات والمعدقات المحضرة

Comp. No	Compounds	$\nu(NH_2)$ sulfo	$\nu(C=N)$ Iso methine	$\nu(C=C)$	$\nu(SO_2)$		$\nu(C-N)$	$\nu(S-N)$	$\nu(M-N)$
					asym	sym			
	$L_1$	m3264	s1620	s1533	s1334	s1153	w1360	m891	-
1	$[Hg(L_1)_2Cl_2]$	m3263	s1597	1562w	s1331	s1144	w1345	m887	w466
2	$[Zn(L_1)_2Cl_2]$	m3260	s1581	m1562	s1334	s1140	w1340	m891	w439
	$L_2$	m3266	s1630	1535m	m1330	s1149	m1360	m898	-
3	$[Hg(L_2)_2Cl_2]$	m3282	m1604	s1546	s1330	s1149	w1351	m894	w439
4	$[Zn(L_2)_2Cl_2]$	m3282	m1610	s1539	m1330	s1149	w1350	m896	w444
	$L_3$	s3290	s1630	m1562	s1331	s1153	w1353	w914	-
5	$[Hg(L_3)_2Cl_2]$	s3266	s1621	m1560	s1330	m1153	m1324	w912	m443
6	$[Zn(L_3)_2Cl_2]$	s3290	w1600	s1562	s1330	s1153	w1320	m914	m432
	$L_4$	m3261	m1624	s1577	w1307	s1149	m1327	m894	-
7	$[Hg(L_4)_2Cl_2]$	m3260	m1595	m1572	w1300	m1148	w1320	w890	w433
8	$[Zn(L_4)_2Cl_2]$	m3261	s1598	s1574	m1305	s1149	m1322	w888	m446

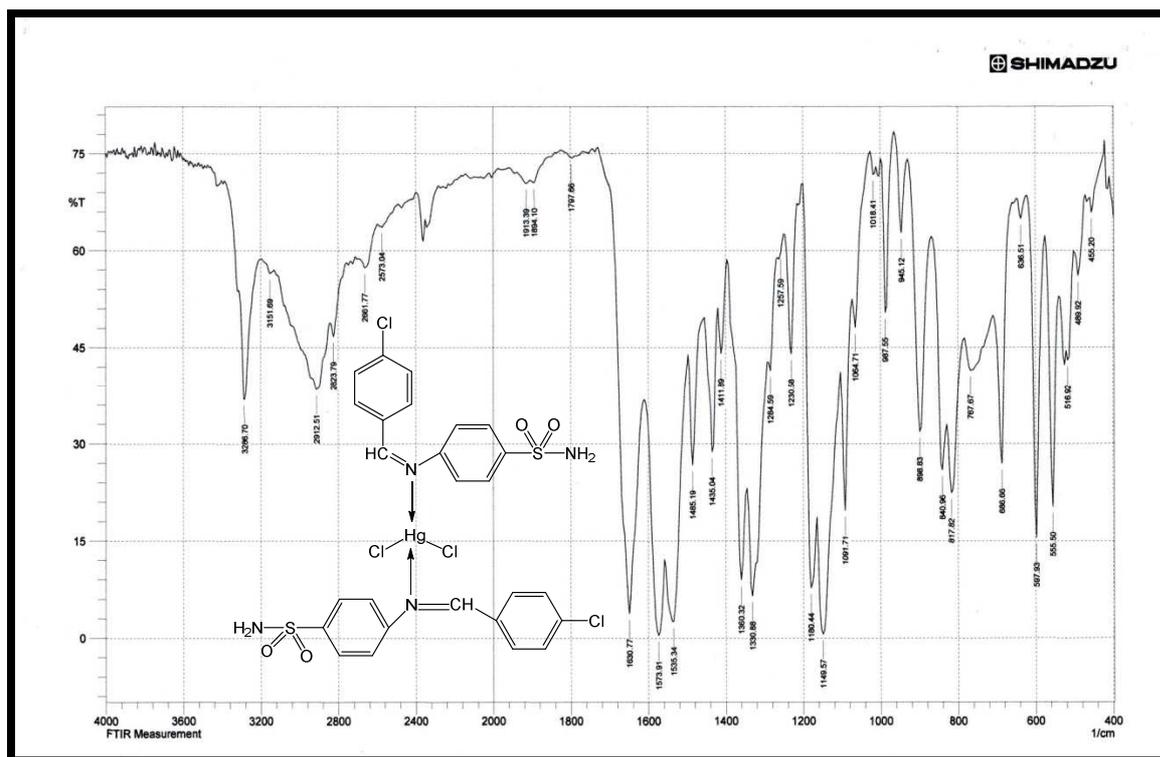
s: strong / m: medium / w: weak



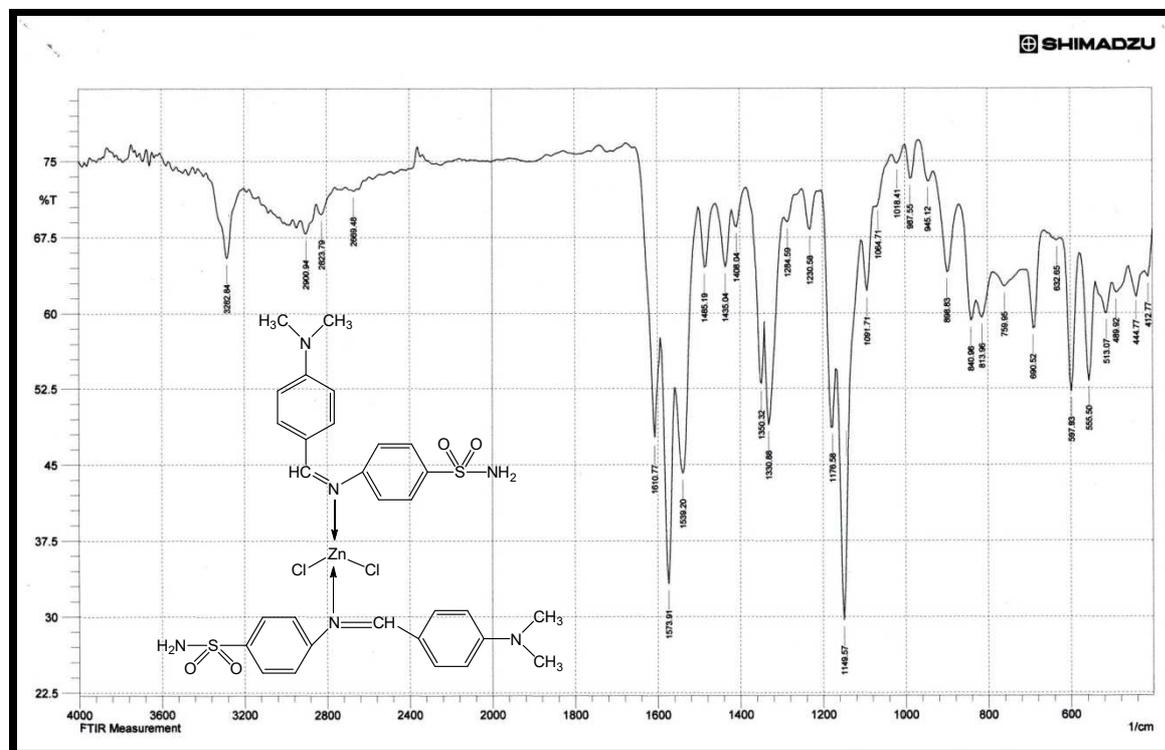
الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للبيكند (L<sub>1</sub>)



الشكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء للبيكند (L<sub>2</sub>)



الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (1)



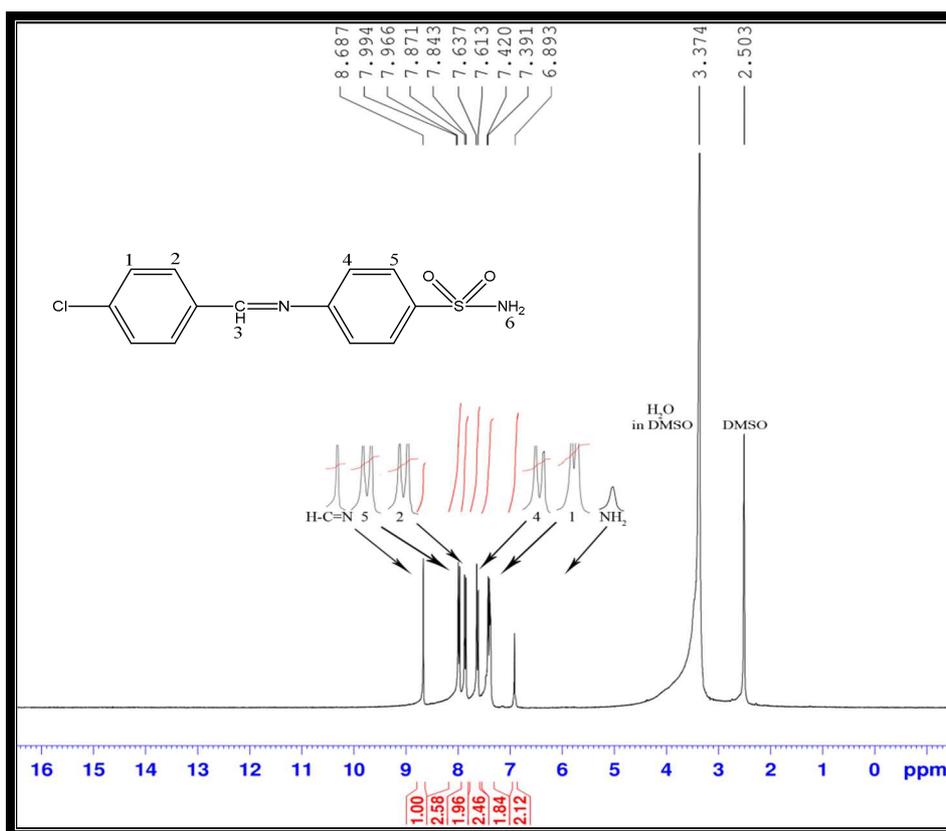
الشكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد (4)

### طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{H.NMR}$

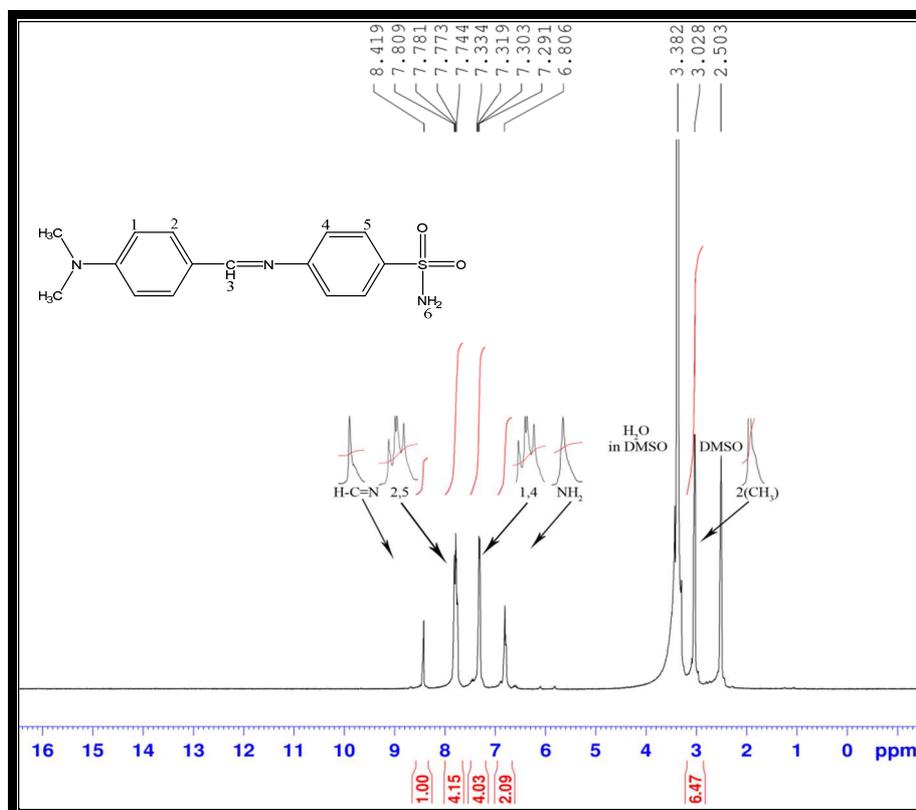
أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون  $^1\text{H.NMR}$  في المذيب  $\text{DMSO-d}_6$  المعوض بالديتيريوم إشارة أحادية عند المواقع  $\delta\text{H}=(8.68, 8.41)\text{ppm}$  تعود للأصرة ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) في الليكندين ( $\text{L}_1, \text{L}_2$ ) على التوالي<sup>(19)</sup>، وعند مقارنة أطراف الليكندات مع معقداتها يتبين حصول إزاحة كيميائية لبروتون مجموعة الأزوميثين ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) نحو مجال أوطى (Downfield) (ترددات اعلى) نتيجة حصول تناسق بين ذرة النيتروجين لمجموعة الأزوميثين في المعقدات المحضرة مع ذرة الفلز<sup>(20)</sup>، وإزاحة الكثافة الإلكترونية المتواجدة في الليكند باتجاه الفلز، كما يلحظ حصول أزاحة كيميائية لبروتونات حلقات البنزين في بعض المعقدات المحضرة نحو مجال عالي (ترددات أوطأ)، يؤكد ذلك حصول تناسق بين الليكند و الفلز وتكوين المعقدات<sup>(19)</sup>. إذ أظهر طيف المعقدات (4,3,2,1) إشارة أحادية عند المواقع  $\delta\text{H}=(8.76,9.08, 9.03,8.99)\text{ppm}$  على التوالي، وكما مبين في الجدول (IV) والأشكال (5-8).

الجدول (IV) أطراف الرنين النووي المغناطيسي  $^1\text{H N.M.R}$  لليكندات والمعقدات المحضرة

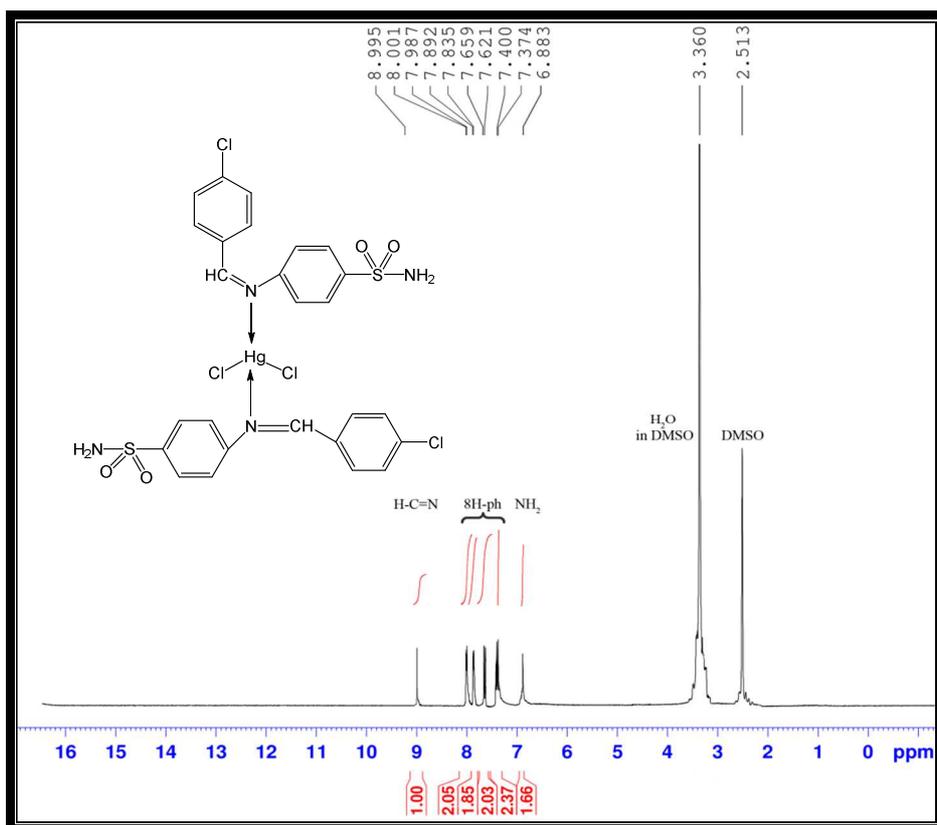
Ligand and Complexes	$\delta\text{H-C=N}$ <i>s, 1H</i>	$\delta\text{NH}_2$ <i>s, 2H</i>	$\delta(\text{CH}_3)_2$ <i>s, 6H</i>	$\delta$ Aromatic Proton			
				D 2H,(1H)	T 1H	D of D 4H	M 3H
( $\text{L}_1$ )	8.68	6.89	--	7.42, 7.63, 7.87, 7.99	--	--	--
$[\text{Hg}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]$	8.99	6.88	--	7.40, 7.65, 7.89, 8.00	--	--	--
$[\text{Zn}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]$	9.03	6.89	--	7.41, 7.63, 7.86, 7.99	--	--	--
( $\text{L}_2$ )	8.41	6.80	3.02	--	--	7.31, 7.78	--
$[\text{Hg}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$	9.08	6.89	3.04	7.70,7.87	--	7.45	--
$[\text{Zn}(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]$	8.76	6.82	3.02	--	--	7.31, 7.80	--



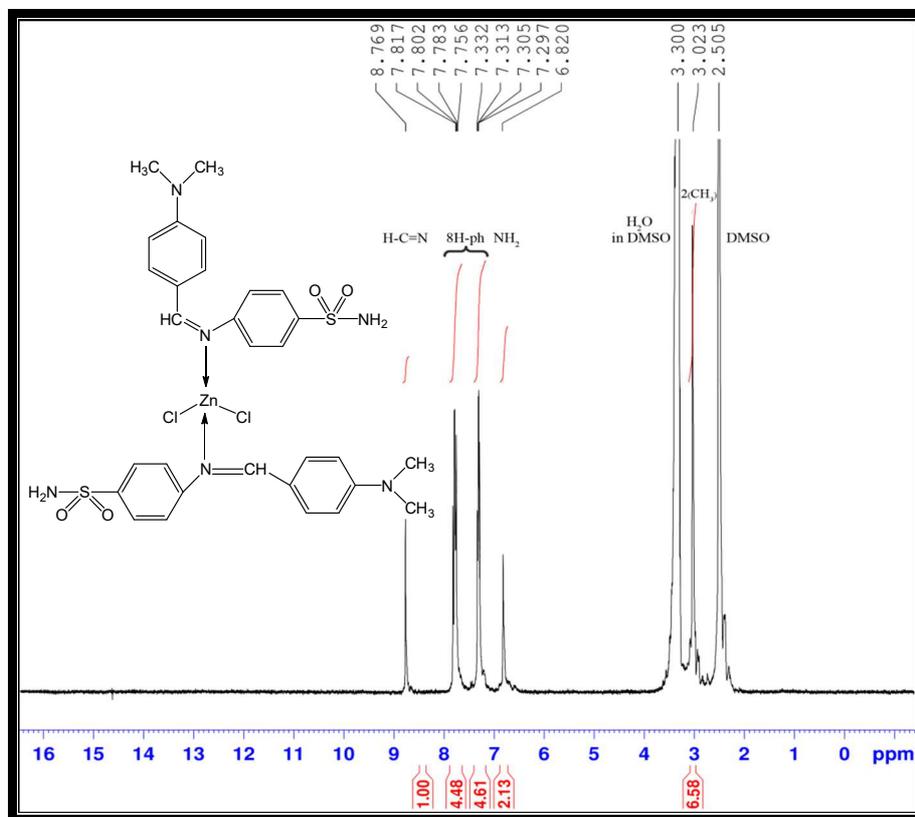
الشكل (5) طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup>H. NMR للبيكند (L<sub>1</sub>)



الشكل (6) طيف الرنين النووي المغناطيسي <sup>1</sup>H. NMR للبيكند (L<sub>2</sub>)



الشكل (7) طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1H.NMR$  للمعقد  $[Hg(L_1)_2Cl_2]$



الشكل (8) طيف الرنين النووي المغناطيسي  $^1H.NMR$  للمعقد  $[Zn(L_2)_2Cl_2]$

## تقييم الفعالية الحيوية

أجريت الدراسة الحيوية لقواعد شف ومعداتها ضد نوعين من البكتريا *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*، قيست فعالية المركبات المحضرة بتراكيز (5, 10, 15µg/mL) في (DMSO) باستخدام طريقة الانتشار في الحفر (Agar-well diffusion method)، حيث صب (1.5mL) من عزلات البكتريا المستعملة المنشطة في الوسط المغذي في ورق مخروطي يحتوي على (250mL) من الوسط الزرعي بحالته السائلة عند درجة حرارة (40°C) ثم حرك بشكل جيد لضمان التلويث بشكل كامل، وصب في الاطباق بتري بكمية (18mL) لكل طبق وترك ليتصلب بدرجة حرارة الغرفة، بعد التصلب تم عمل حفر في الاطباق بطريقة Cylinder metric method بواسطة الثاقب الفليني Cork borer، إذ تم وضع (5, 10, 15µg/mL) من المضاد الحيوي القياسي في كل حفرة من الحفر ويقابلها نفس الكمية من المركب المحضر في الحفرة المقابلة، وتم حضان الاطباق في الحاضنة تحت درجة حرارة (37°C) لمدة (24h) بالنسبة للبكتريا، وتم قياس أقطار مناطق تثبيط النمو الميكروبي بواسطة جهاز Zone reader<sup>(21)</sup>، ووجد ان الليكنات أظهرت فعالية صفر وضعيفة تجاه البكتريا المستخدمة وان لمعظم المعقدات فعالية عالية، يعود ذلك الى ان تناسق الفلزات الايونية مع الليكنات يزيد من فعالية التثبيط ضد البكتريا اذ ان المعقد الناتج يكون غير قطبي وبذلك يكون أكثر نفاذا خلال الطبقات الدهنية لغللاف الكائنات الحية الدقيقة وبالتالي الدخول الى الخلية البكتيرية وتدميرها<sup>(22)</sup>، بالإضافة الى ان للفلزات الانتقالية تأثير تثبيطي مضاد للاحياء المجهرية<sup>(23)</sup>، والجدول (V) يوضح قيم الفعالية التثبيطية للمركبات المحضرة.

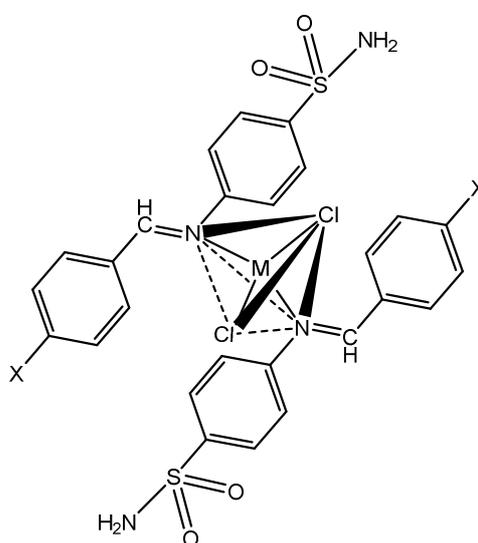
الجدول (V) الفعالية التثبيطية للمركبات المحضرة المقاسة بmm

Comp. No	<i>Escherichia coli</i>			<i>Staphylococcus aureus</i>		
	15mg/m L	10mg/m L	5mg/m L	15mg/m L	10mg/m L	5mg/m L
L <sub>1</sub>	10	0	0	0	0	0
[Hg(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	12	10	7.5	11	9	8
[Zn(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	11	8	9	0	0	0
L <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0
[Hg(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	18	15.5	14	18	15.5	12.5
[Zn(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	18	15	12	0	0	0
L <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0
[Hg(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0	0	0	0	0	0
[Zn(L <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	0	9	0	0	0	0
L <sub>4</sub>	15	0	0	0	0	0
[Hg(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	16	14.5	13	13.5	16	17
[Zn(L <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	13	16	8	0	0	0

## الاستنتاجات

المعقدات المحضرة من تفاعل الليكندات (L<sub>1-4</sub>) مع أملاح الفلزات الانتقالية Zn(II), Hg(II) وبنسبة (1:2)، تتناسق الليكندات المحضرة بوساطة ذرة النيتروجين لمجموعة الأزوميثين مع الذرة الفلزية المركزية لتعطي الشكل (رباعي السطوح) و مع ذرتي الكلور المتواجدة داخل الكرة التناسقية إذ تم التأكد من ذلك بوساطة قيم الموصلية المولارية الواطئة للمعقدات، وكما مبين في الشكل (9).

يتضح من خلال الدراسة الحيوية أن لمعظم المعقدات المحضرة قدرة تثبيطية أعلى مما في الليكندات الحرة وأن لها القدرة على تثبيط نمو البكتريا *Escherichia Coli*, *Staphylococcus aureus*، وأن وجود الفلزات التناسقية وحصول تناسق في المعقدات يزيد كذلك من فعالية المركبات المحضرة، وذلك من خلال مقارنة المعقدات المحضرة مع الليكندات الحرة.



الشكل (9) الهيئة الفراغية للمعقدات المحضرة

## المصادر

- [1] Al-Naimi, (2001) T. M.Sc, Thesis, University of Baghdad,.
- [2] wilkinson, G.; Gillard R. D. and mccleverty, (1987) J.A .Comprehensive Coordination Chemistry. 1<sup>st</sup> ed., pergamon press oxford, England,; Vol 11.
- [3] Harries, H. J.; Parry, G. and Burgess, (1978) J. Bis (3-substituted-pentane-2, 4-dione) ethylenediimine ligands. J. Inorg. Nucl. Chem.; 40(11): 1941.
- [4] Gillard, R. D. and Mccleverty, (1987) J. A. Comprehensive Coordination Chemistry. 1st ed., pergamon press, Oxford, England,; vol. 2: 715-735.

- [5] Krishnankutty, K.; Ummathur, M. B. and Sayudevi, (2008) P. Metal complexes of schiff bases derived from dicinnamoylmethane and aromatic amines. *J. Arg. Chem. Soc.*; 96(1-2): 13-21.
- [6] El-Bayoumi, M. A.; El-Aasser, M. and Abdel-Halim, (1971) F. Electronic spectra and structures of Schiff's bases. I. Benzanils. *J. Am. Chem. Soc.*; 93(3): 586.
- [7] A. Azzouz, A. Rahman and A. Taka , (2003) *J. Edu. Sci.*; 15(2): 1-5.
- [8] Dudek, G. O. and Holm, (1962) R. H. Nuclear magnetic resonance studies of keto-enol equilibria. III.  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated- $\beta$ -ketoamines. *J. Am. Chem. Soc.*; 84(14): 2692.
- [9] Nair, M. L. and Siji, (2009) V. L. Synthesis, spectral, thermal and antimicrobial studies of oxomolybdenum (V) and dioxomolybdenum (VI) complexes of Schiff base derived from 4-aminoantipyrine and 2, 4-dihydroxyacetophenone. *J. Indian Chem. Soc.*; 86(5): 441-448.
- [10] Grivani, G.; Bruno, G.; Rudbari, H. A.; Khalaji, A. D. and Pourteimouri, .( 2012) P. Synthesis, characterization and crystal structure determination of a new oxovanadium(IV) Schiff base complex: The catalytic activity in the epoxidation of cyclooctene. *Inorg. Chem. Commun*; 18: 15-20.
- [11] Alam, M. S.; Choi, J. H. and Lee, (2012) D. U. Synthesis of novel Schiff base analogues of 4-amino-1, 5-dimethyl-2-phenylpyrazol-3-one and their evaluation for antioxidant and anti-inflammatory activity. *Bioorg. Med. Chem.*; 20(13): 4103-4108.
- [12] Dhanaraj, C. J.; Johnson, J.; Joseph, J. and Joseyphus, (2013) R. S. Quinoxaline-Based Schiff Base Transition Metal Complexes: Review. *J. Coord. Chem.*; 66(8): 1416-1450.
- [13] Abu-Dief, A. M. and Mohamed, I. M. A. (2015). A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* 4(2): 119–133.
- [14] Rîmbu, C.; Danac, R. and Pui, (2014) A. Antibacterial Activity of Pd(II) Complexes with Salicylaldehyde-Amino Acids Schiff Bases Ligands. *Chem. Pharm. Bull.*; 62(1): 12–15.
- [15] Maurya, R. C. and Patel, (1999) P. Synthesis, magnetic and special studies of some novel metal complexes of Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn [II], Nd (III), Th (IV), and UO<sub>2</sub> (VI) with schiff bases derived from sulfa drugs, viz., Sulfanilamide/Sulfamerazine and o-vanillin. *Spectrosc. Lett.*; 32(2): 213-236.
- [16] Ramadan, R. M.; Al-Nasr, A. K. A. and Noureldeen, (2014) A. F. Synthesis, spectroscopic studies, antimicrobial activities and antitumor of a new monodentate V-shaped Schiff base and its transition metal complexes. *Spectrochim. Acta, Part A*; 132: 417-422.
- [17] Adetoye, A. A.; Egharevba, G. O.; Obafemi, C. A. and Kelly, (2009) D. R. Synthesis and physicochemical properties of Co (II), Cu (II), Fe (III), Mn (II), and

- Ni (II) complexes of the isatin derivative of sulfanilamide. *Toxicol. Environ Chem.*; 91(5): 837-846.
- [18] Subudhi, B. B. and Ghosh, (2012) G. Synthesis and antibacterial activity of some heterocyclic derivatives of sulfanilamide. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*; 26(3): 455-460.
- [19] Singh, K.; Barwa, M. S. and Tyagi, (2006) P. Synthesis, characterization and biological studies of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) complexes with bidentate Schiff bases derived by heterocyclic ketone. *Eur. J. Med. Chem.*; 41(1): 147-153.
- [20] Jhaumeer-Laulloo, B. S. and Bhowon, (2003) M. G. Synthesis, biological and catalytic properties of Ru (II) benzamides Schiff base complexes. *Indian J. Chem., Sect A*; 42(10): 2536-2540.
- [21] The United States Pharmacopeia. (USP33-NF28). (2010). The United States Pharmacopeial Convention, 2021.
- [22] Saini, S.; Pal, R.; Gupta, A. K. and Beniwal, V. (2014). Microwave assisted synthesis and antibacterial study of hydrazone Schiff's base 2-cyano-N'-(1-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl) ethylidene) acetohydrazide and its transition metal complexes. *Der pharma chem.* 6(2): 333.
- [23] Dizaj, S. M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., & Adibkia, K. (2014). Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C* 44: 278.