

تحضير، تشخيص وتقييم الفعالية البيولوجية لبعض معقدات النيكل (II)، الفضة (I)، والزئبق (II) لصبغة الأزو الجديدة للبايرين

نور خالد ياسين 1، ايمان عبد الواحد عثمان 2، ملاذ خلف رشيد 3

1- قسم الكيمياء التطبيقية، كلية العلوم التطبيقية، جامعة سامراء (noorrose796@gmail.com)

2- قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة سامراء

3- قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة سامراء

البحث مستل من رسالة ماجستير الباحث الاول

الخلاصة:

معلومات البحث:

تضمن البحث تحضير ليكاند جديد من أصباغ الأزو والمشتقة من البايرين وذلك من ازدواج ملح الديازونيوم للمركب الاميني 4-امينو انتي بايرين مع الاسيتايل اسيتون فتم الحصول على الليكاند (L) ومن ثم تم عملية تعقيد الليكاند (L) مع املاح الايونات الفلزية ($Ni^{(II)}, Ag^{(I)}, Hg^{(II)}$) بنسبة 1:2 ليكاند : فلز شخص الليكاند والمعقدات بواسطة تقنية التحليل الكمي الدقيق للعناصر (C.H.N.S) وأطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية وأطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي ، وأجريت قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد النيكل حيث اظهرت هذه القياسات وجود صفة البارامغناطيسية لمعقدات النيكل (II). ومن خلال النتائج التي تم التوصل إليها تم اقتراح الصيغ التركيبية للمعقدات المخيلية التي تبين من خلالها أن ليكاند الأزو يسلك كليكاند ثنائي السن ، وبينت النتائج إلى تكوين معقدات مخيلية اتخذت الشكل ثماني السطوح في معقدات النيكل (II) بينما معقدات الفضة (I) والزئبق (II) اتخذت الشكل رباعي السطوح. تم دراسة الفعالية البكتيرية لليكاند و المعقدات المحضرة بنسبة 1:2 باستخدام نوعين من البكتيريا هي السالبة لصبغة كرام (*Sehigella dysenteria*) ، والموجبة لصبغة كرام (*Bacillus pumilus*) إذ أثبتت قدرتها على تثبيط البكتريا المنتخبة.

تاريخ الاستلام: 2020/05/30

تاريخ القبول: 2020/07/09

الكلمات المفتاحية:

اصباغ الأزو ، 4-امينوانتي بايرين ،
اسيتايل اسيتون

المقدمة:

تعد أصباغ الأزو ليكاندات مهمة في الكيمياء التناسقية كونها تمتلك مراكز التناسق مع العديد من الفلزات الانتقالية، إذ تتشابه أصباغ الأزو جميعها في طريقة التحضير، إذ تم استخدامها لتحضير المركبات الحلقية غير المتجانسة مثل الحلقات الخماسية [1]. اكتشفت أصباغ الأزو منذ زمن طويل إذ استطاع العالم Greiss من اكتشاف نوع من المركبات العضوية عام 1860 وذلك بتشخيص وجود ذرتي نتروجين مرتبطتين معا بأصرة مزدوجة (-N=N-) في الجزيئة [2]، ترتبط مجموعة الأزو بمجاميع اليقاتية أو اروماتية فعند ارتباطها بمجاميع اليقاتية تسمى أصباغ الأزو الاليفاتية وهذا النوع غالبا ما يكون قليل الاستعمال بسبب تفككها إلى النتروجين والهيدروكربون في درجات الحرارة الاعتيادية [3]، تربط مجموعة الأزو بين ذرتي كربون ذات تهجين sp^2 لهما نظام عدم تموقع الكتروني كما تحتوي هذه الأصباغ على حلقة اروماتية فتسمى أصباغ الأزو الاروماتية [4]. إن الطريقة العامة لتحضير هذا النوع من الأصباغ يتم من خلال تفاعل ملح الديازونيوم (Diazonium Salt) مع مركب حلقي آخر يدعى بكاشف الإزدواج (Coupling reagent) في تفاعل الديازة (Diazotization) [5].

ان 4 - أمينو أنتي بايرين أو (4-امينو فينازون) هو الاسم الشائع للمركب 1- فليل ، 2-3- ثنائي مثيل بايرازول 5- أون [6]، وينتمي 4- أمينو أنتي بايرين (4-AAP) إلى مجاميع البايروزولات التي تنتمي الى المركبات الحلقية غير المتجانسة تتكون من

حلقة خماسية تحتوي ذرتي نتروجين وأصرة مزدوجة [7]، بعد (4AAP) من المسكنات للألام المفاصل والعظام وعلاج الروماتزم [8]، وخافضاً للحرارة [9] في بعض الحالات التي لا يؤثر فيها الأسبرين ، مثل مرض هودكنز (Hodgkins) وحالات الحمى [10]، ويعمل كمضاد للالتهابات ، ومضاد للجراثيم والفطريات [11]، فضلاً عن استعماله كاشفاً تحليلياً في تعيين فعالية الأنزيمات، مثل انزيم كلوكوز اوكسيديز (Gox) [12] ، وتقدير بقايا بيروكسيد الهيدروجين في معلبات السمك والسمك المجفف، ومضافات الطعام إلى سمك السردين المملح [13]، والكشف عن مستويات انزيم المايوسين العالية في عضلات الخنازير والجرذان والأرانب [14]. أمكن أزوته (4AAP) لإنتاج ملح الدايازونيوم الذي يزدوج مع العديد من المركبات الفينولية لتكوين نواتج ملونة يمكن قياسها طيفياً [15].

أستاييل أستيتون مركب عضوي له الصيغة $C_5H_8O_2$ بنتان-4،2- داي اوناو الصيغة $CH_3COCH_2COCH_3$ وهو سائل عديم اللون، يصنف على أنه 1.3 داي كيتون [16] ، ان مركب الاستيل أستيتون يحتوي على صيغتين توتمرية هما كيتو واينول ويحتوي شكل اينول على مجموعة تناسق C_2v ، مما يعني أن ذرة الهيدروجين يتم مشاركتها بالتساوي بين ذرات الأوكسجين. يكون ثابت الاتزان في مرحلة الغاز لـ $K_{keto} \rightarrow enol$ ، هو 11.7 للشكل $enol$. ويمكن تمييز الشكلين $tautomeric$ بواسطة التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وغيرها من الطرق [17].

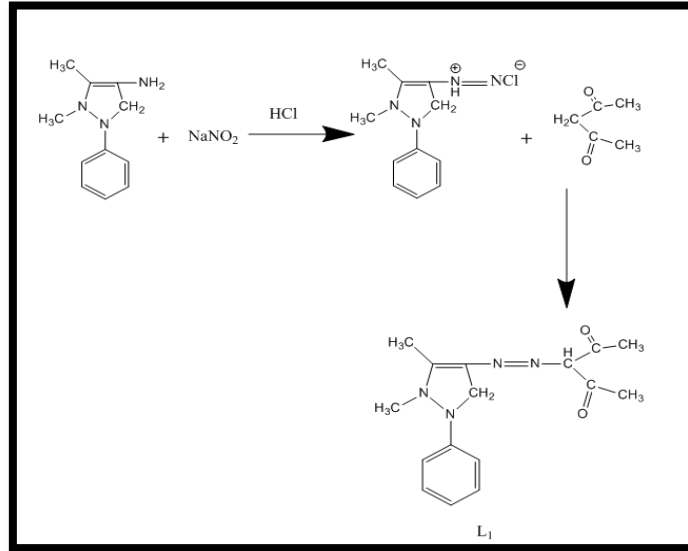
المواد وطرائق العمل

تم تحضير الليكاند في خطوتين فالخطوة الأولى من إذابة (1 g 0.005 mol) من 4-امينو انتي بايرين في مزيج مكون من 2 ml من 12M حامض الهيدروكلوريك 2ml من الماء المقطر و 5ml من الايثانول المطلق . بُرد المزيج إلى درجة $0^\circ C$ وأضيف له 5 ml من محلول نترتيت الصوديوم المائي 10% قطرة قطرة مع التحريك المستمر مع ملاحظة عدم ارتفاع درجة الحرارة فوق $5^\circ C$ ، تُرك المحلول ليستقر لمدة 15 دقيقة بعد إتمام الإضافة أعقبها إضافة محلول ملح الدايازونيوم قطرة قطرة مع التحريك المستمر، الخطوة الثانية إضافة محلول (0.005mol و 0.5ml) من استاييل استون و 10 ml الايثانول و 5 ml من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10% المبرد إلى درجة $5^\circ C$ - لوظف تلون المحلول باللون اصفر. تُرك المحلول إلى اليوم التالي ، أضيف له الماء المقطر وحمض بقطرات من حامض الهيدروكلوريك فترسب راسب اصفر، درجة الانصهار $178-180^\circ C$ ، نسبة المنتج 80% ، غسل عدة مرات بالماء المقطر بعد ترشيحه باستعمال محلول الايثانول - ماء 1:1 و إعادة البلورة استعمل هكسان و داي كلورميثان 1:1 [18].

تم تحضير المعقدات $[M(L1)_2]$ وذلك من اضافة (1mmole) لكل من كلوريدات وخلات الايونات Hg^{+2} و Ag^{+1} و Ni^{+2} على التوالي وكلا على حده والمذابة في 10ml من الكحول الايثيلي الى (0.2 g, 6 mmole) من الليكاند L1 (صيغة الازو) المذاب في 10ml من الكحول الايثيلي بصورة تدريجية مع التحريك المستمر ترك المزيج في عملية التصعيد العكسي لمدة ساعتين وبدرجة حرارة $50^\circ C$ رشح المحلول وهو ساخن للحصول على الراسب وغسل بالايثانول ثم جفف ووزن.

النتائج والمناقشة

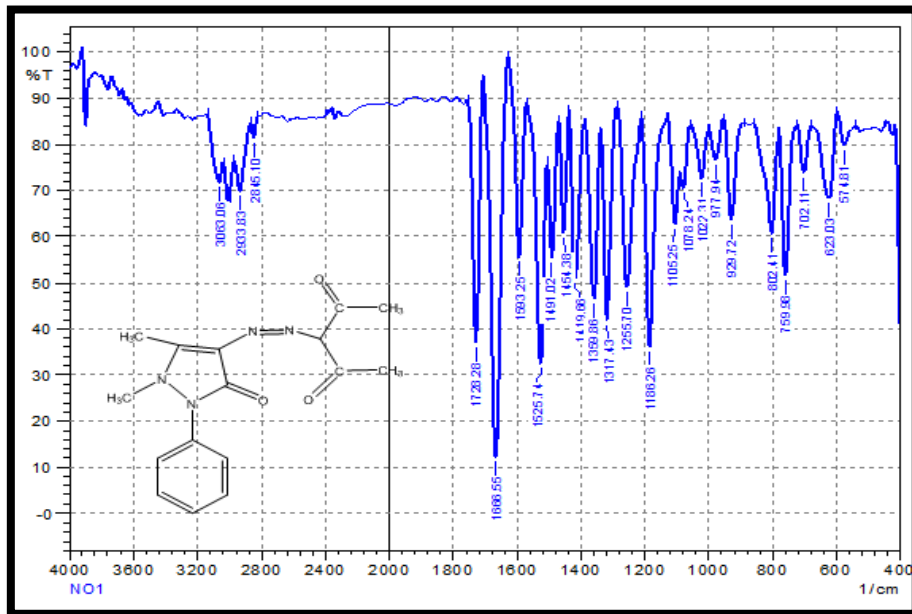
تم تحضير الليكاند اعتماداً على حقيقة حدوث الهجوم الالكتروفيلي على حلقة الانتي بايرين، إذ يزدوج ملح الدايازونيوم لمركب ال- 4 -امينو انتي بايرين مع الاستاييل اسيتون في محلول كحولي قاعدي لإنتاج صبغات ازو زاهية [19]. فقد اتبعت طريقة الباحث (Shibata) وجماعته [18] في تحضير ملح الدايازونيوم للمركب الاميني بالطريقة التقليدية، أعقبها إضافة ملح الدايازونيوم إلى محلول كحولي قاعدي لل- 4 -امينو انتي بايرين للحصول على الليكاند (L) في الشكل 1.



الشكل 1: ميكانيكية تحضير ليكاند ازو (L)

1 - طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المعقدات المحضرة

شُخصّ الليكاند L_1 بدراسة طيف الأشعة تحت الحمراء له ومقارنته بطيف الأشعة تحت الحمراء للمواد الأولية 4-AAP+Acac المستعملة في تحضيرها ، أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد 1454cm^{-1} لليكاند L_1 تعود إلى التردد الامتطاطي لمجموعة $N=N$ [18]، مقارنة باختفاء الحزمتين للمادة الأولية 4-AAP عند cm^{-1} 3433,3327 العائدتين لمط NH_2 المتناظرة وغير المتناظرة وهذا يدل على تحول مجموعة الأمين الأولي إلى مجموعة الازو، كما اظهر الليكاند حزمتين عند $2933, 3009\text{ cm}^{-1}$ التي تعود إلى مجموعة المثل المتناظرة وغير المتناظرة أما الحزم العائدة لمجاميع $C=C$ فتظهر عند التردد 1525 cm^{-1} والتردد 1419 cm^{-1} والحزمة ذات التردد 1491 cm^{-1} تعود إلى $C-N$ وظهرت حزمة امتطاطية حادة وذات شدة عند التردد 1666 و 1728 cm^{-1} تعود إلى التردد الامتطاطي لمجموعة $C=O$ [20]. كما مبين في شكل 2 وجدول 1.



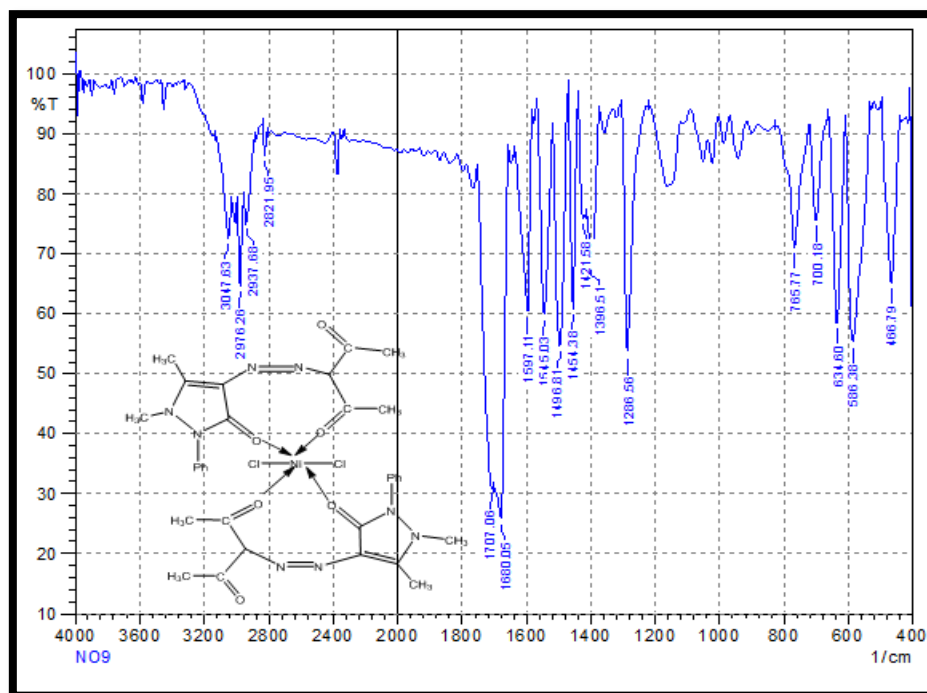
الشكل 2: طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر (L)

الجدول 1: قيم حزم الامتصاص الرئيسية لطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات بوحدة Cm^{-1}

Com.	$\nu(\text{N}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\frac{\nu(\text{NH}_2)_{\text{asy}}}{\nu(\text{NH}_2)_{\text{sy}}}$	$(\text{N}-\text{H})^\delta$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Ar}}$	$\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{AV}}$
4-AAP	—	1645(S)	3433(b) 3327	1587 (b)	—	1493(S) 1446(S)	3060(w)
Acac	—	1728(w) 1708(w)	—	—	—	1606(S) 1416(m)	1369(w)
L	1454(w)	1728(S) 1666(S)	-----	—	1491(w)	1525(m) 1419(m)	2933(w) 3009(w)

S= strong, w = weak, middle =m, broad = b

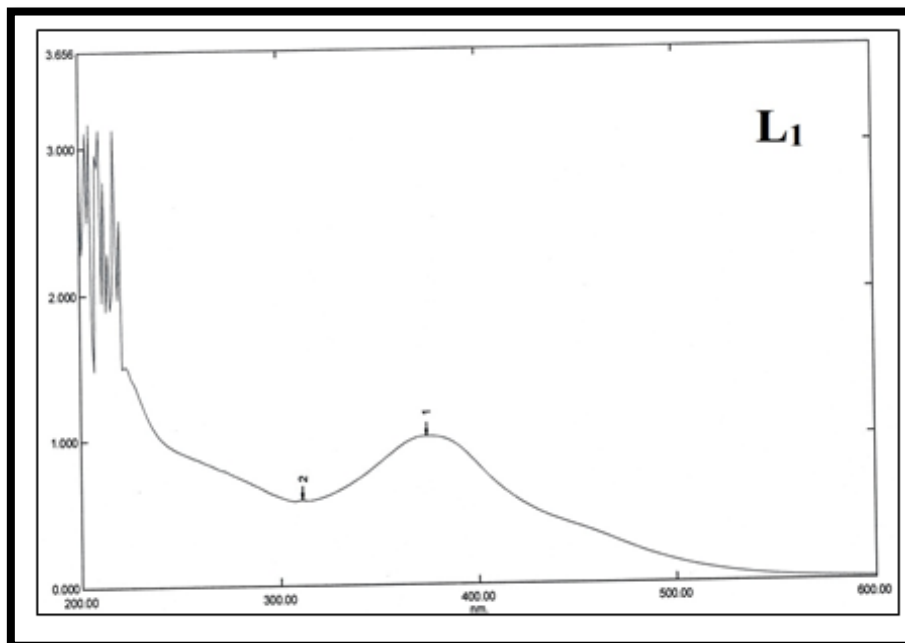
شخصت المعقدات المحضرة من خلال متابعة أطياف الأشعة تحت الحمراء لها ومقارنتها مع طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L المحضر والمبين في الشكل (3)، أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة وهي $[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$ ، $[\text{Ag}(\text{L})_2\text{Cl}]$ ، $[\text{Hg}(\text{L})_2]$ تغييراً ملحوظاً في تردد حزمة امتصاص لمجموعة $\nu(\text{C}=\text{O})$ الامتطاطي [21] في L تغيرت وازيحت إلى تردد اوطأ عند $1707\text{-}1680\text{cm}^{-1}$ ، $1722\text{-}1676\text{cm}^{-1}$ و $1694\text{-}1651\text{cm}^{-1}$ ، على التوالي وهذا ما يؤكد حصول تناسق بين الايون الفلزي وذرات الاوكسجين. أظهر طيف IR للمعد المحضر حزم امتطاطية جديدة فقد ظهرت عند التردد 501cm^{-1} ، 466cm^{-1} ، 582cm^{-1} على التوالي تعزى إلى التردد الامتطاطي للأصرة $\nu(\text{M}-\text{O})$ التي تؤيد حصول التناسق بين الايون الفلزي وذرات O الكربونيلية و اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند التردد 1454cm^{-1} لم تتغير تعود إلى التردد الامتطاطي لمجموعة $\text{N}=\text{N}$ [19] دليل على عدم ارتباطها بالفلز والشكل يبين طيف الاشعة تحت الحمراء لأحد المعقدات المحضرة.



الشكل 3: طيف الاشعة تحت الحمراء للمعد $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2]$

2 - الطيف الإلكتروني لليكاند والمعقدات المحضرة

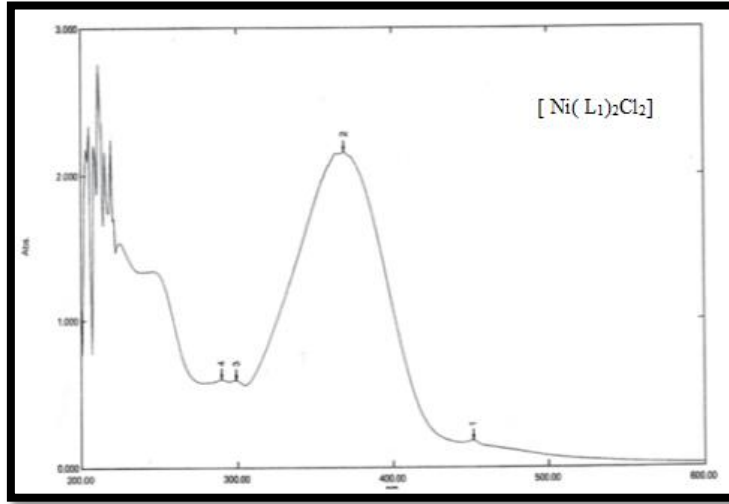
أظهر طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند المحضر (L_1) قمتين امتصاص الأولى متوسطة الشدة عند الطول الموجي $(374) \text{ nm}$ (26738 cm^{-1}) تعزى هذه القمة إلى الانتقال الإلكتروني نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ لوجود الزوج الإلكتروني الحر على كل من ذرات الأوكسجين و ذرتي N مجموعة الازو ($-\dot{\text{N}} = \dot{\text{N}} -$) [22] والقمة الثانية عند الطول الموجي $(310) \text{ nm}$ (32258 cm^{-1}) تعود هذه القمة إلى الانتقال الإلكتروني نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ سببها وجود الأواصر المزدوجة في الليكاند كما في الشكل 4.



الشكل 4: طيف الليكاند المحضر (L)

اما المعقدات فقد بينت نتائج طيف الاشعة فوق البنفسجية المرئية كما في الجدول 2، وشكل 5. **الجدول 2:** يبين قيم طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لليكاند والمعقدات المحضرة

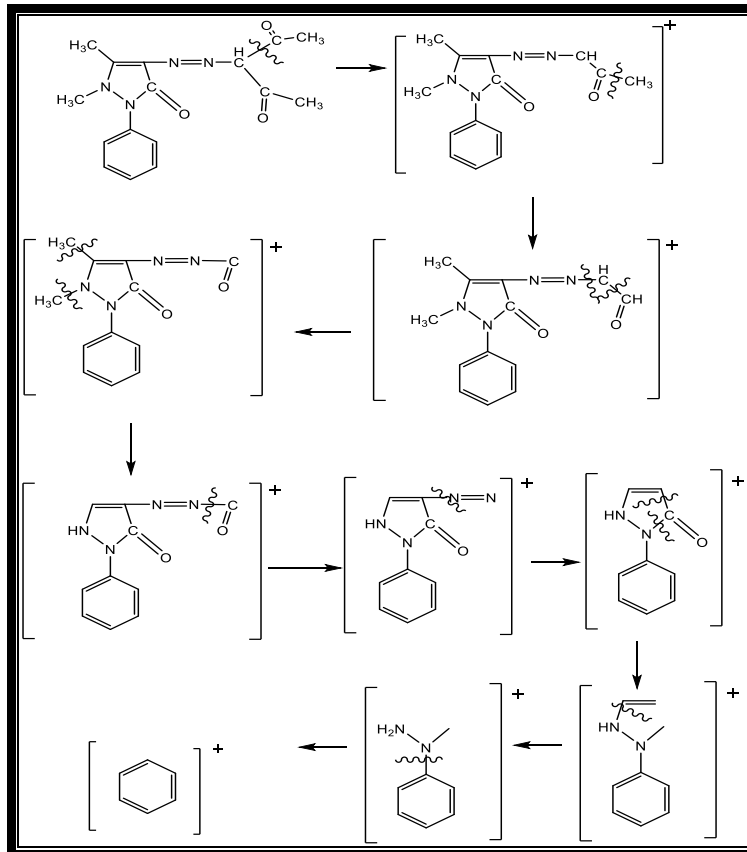
Comp. No	Complexes	cm ⁻¹	Nm	Transition	Suggested Formula
	L	32258	310	$\pi \rightarrow \pi^*$	
		26738	374	$n \rightarrow \pi^*$	
		40650	246	Intra-ligand	
		34482	290	Intra-ligand	
2	[Ni(L) ₂ Cl ₂]	33444	299	Intra-ligand	Octahedral
		27624	362	M-LCT	
		21645	462	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$	
3	[Hg(L) ₂]	36363	275	Intra-ligand	Tetrahedral
		25773	388	M-LCT	
4	[Ag(L) ₂] Cl	37735	265	M-LCT	Tetrahedral
		27027	370		



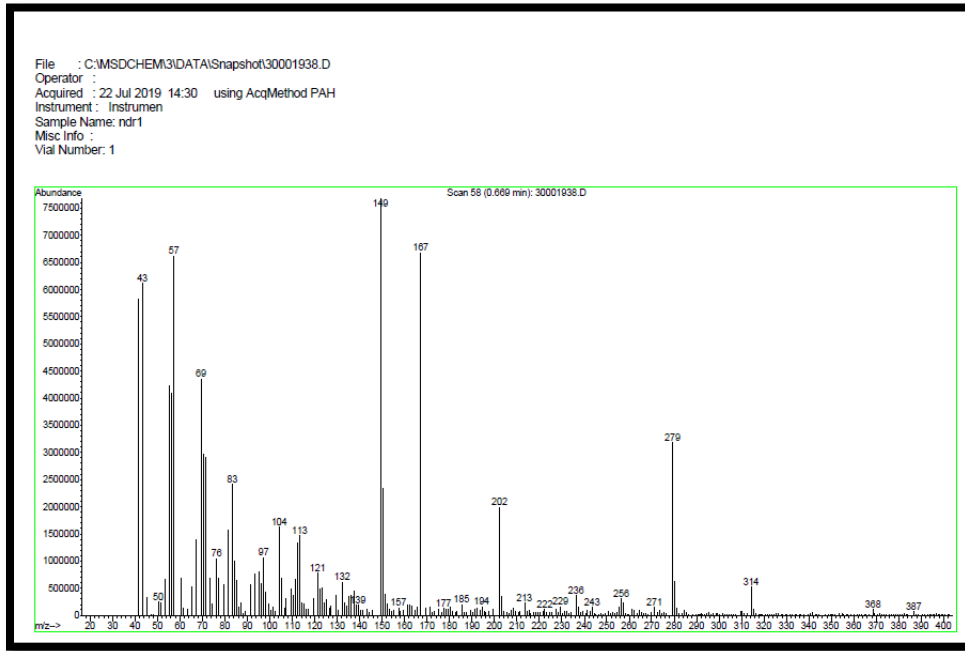
الشكل 5: طيف UV-Vis للمعقد $[Ni(L)_2Cl_2]$

3 – طيف الكتلة لليكاند المحضر

استخدمت تقنية (Mass) لدعم وتحديد الاوزان الجزيئية لليكاندات، إذ بينت النتائج تطابق الاوزان الجزيئية لليكاند المحضرة مع القيمة المحسوبة النظرية [23] إذ أعطى طيف الكتلة لليكاند (L) مجموعة من الذروات الموضحة في الشكل 7 كما وضحت التجزوات الكتليه المقترحة لليكاند في الشكل 6 إذ ظهرت ذروة رئيسة عند $m/z=314$ تعود إلى الوزن الجزيئي لليكاند (L) الذي يساوي (314.14) ذو الصيغ $[C_{16}H_{18}N_4O_3]$ ، في حين ظهرت ذروة عند $m/z=271$ وهي تعود إلى الأيون $[C_{14}H_{15}N_4O_2]^+$ نتيجة فقدان مجموعة $(COCH_3)$ ، وظهرت ذروة عند $m/z=256$ مقابلة للأيون $[C_{13}H_{12}N_4O_2]^+$ نتيجة فقدان مجموعة (CH_3) في حين ظهرت ذروة عند $m/z=243$ مقابلة للأيون $[C_{12}H_{11}N_4O_2]^+$ نتيجة فقدان مجموعة (CH) ، ظهرت ذروة عند $m/z=213$ مقابلة للأيون $[C_{10}H_5N_4O_2]^+$ نتيجة فقدان مجموعتين $(2CH_3)$ ، الذروة عند $m/z=185$ مقابلة للأيون $[C_9H_5N_4O]^+$ نتيجة فقدان مجموعة (CO) ، أما الذروتان عند $m/z=107$ و $m/z=77$ فتقابل الايونين $[C_8H_4N_2]^+$ و $[C_6H_6]^+$ نتيجة فقدان مجموعتين $(2NH)$ و (CO) بالنسبة للأيون الأول والثاني لفقدان حلقة البنزين.



الشكل 6: مخطط التجزؤ الكتلي لليكاند المحضر (L)



الشكل 7: طيف الكتلة لليكاند المحضر (L)

4 - التحليل الدقيق للعناصر

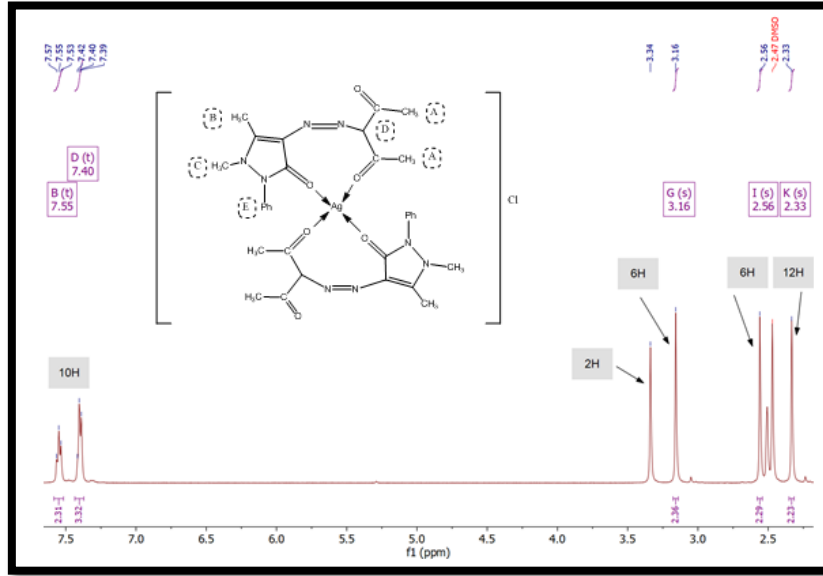
شخصت المعقدات المحضرة بوساطة التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.S)، وقياس نسبة الفلز باستعمال تقنية الامتصاص الذري (Atomic Absorption) للنيلك والزنبيق و الفضة، وتم قياس محتوى الكلور، وبينت النتائج ان تقارب القيم العملية المستحصلة مع القيم النظرية المحسوبة تدعم صحة الصيغ المقترحة للمركبات الناتجة وبالتالي صحة تكوين المعقدات المحضرة [19]، كما موضح في الجدول 3.

الجدول 3: التحليل الدقيق للعناصر لليكاند والمعدقات المحضرة ونسبة العناصر

Complexes	M.wt	Found %, (cal. %)				
		C	H	N	Metal	Cl
L ₁	314.35	16.06 (16.14)	5.70 (5.77)	17.82 (17.88)	---	----
[Hg(L ₁) ₂](CH ₃ OO) ₂	829.28	46.25 (46.35)	4.28 (4.38)	13.51 (13.57)	24.11 (24.19)	---
[Ni(L ₁) ₂ Cl ₂]	758.28	50.65 (50.69)	4.75 (4.79)	14.78 (14.80)	7.96 (7.74)	9.30 (9.35)
[Ag(L ₁) ₂]Cl	755.63	52.38 (52.45)	4.87 (4.93)	15.21 (15.28)	14.58 (14.64)	---

5 - قياسات الحساسية المغناطيسية

لقد بينت نتائج الدراسة للمعدقات ان معدقات النيكل (Ni⁺²) أعطت عزوماً مغناطيسية فعالة كما مبينة في الجدول أدناه فأنها تدل على وجود الكترولين منفردين معطية الشكل ثماني السطوح المنتظم بترتيب إلكتروني (t_{2g}⁶ eg₂²) وأن تهجين الذرة المركزية هو SP³d² ويدعى معقد أوربيتال خارجي وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات الخاصة بمعدقات النيكل (II) ثماني السطوح عالية البرم. أما معدقات الزنبيق (Hg⁺²) , (Ag⁺¹) هذه المعدقات جميعها دايمغناطيسية (Diamagnetic) نتيجة لعدم وجود إلكترونات منفردة في أوربيتال d لأنه ممتلئ بالإلكترونات نظام d¹⁰ وبذلك لا يمكن معرفة الشكل الهندسي لهذه المعدقات عن طريق الصفات المغناطيسية [25]. والجدول (9-3) يوضح قيم العزوم المغناطيسية والأشكال الهندسية المقترحة للمعدقات.



الشكل 9: طيف الرنين النووي المغناطيسي لبروتون المعقد $[Ag(L)_2]Cl$

7 - الفعالية الحيوية

1 - بكتيريا *B. subtilis* (صبغة كرام الموجبة)

اظهرت النتائج من خلال مقارنة المعقدات في التراكيز الثلاثة المستخدمة مع الليكاند وموادها الاساسية والمركب القياسي من خلال تأثيرها التثبيطي على البكتيريا ولوحظ من النتائج ان المادة الاساسية L_{1b} لم يكن لها تأثير تثبيطي على بكتيريا وكما موضحة في الجداول 5.

جدول 5: معدل التركيز التثبيطي للمعقدات 1,2,3 والليكاند على بكتيريا *B. subtilis* (كرام الموجبة)

No	Std.	L_1	L_{1a}	L_{1b}	A	B	C
1	12.0 ± 1.0 de	11.0 ± 1.0 e	13.0 ± 1.0 d	0.0 ± 0.0 f	23.0 ± 1.0 a	17.0 ± 1.0 b	15.0 ± 1.0 c
2	12.0 ± 1.0 ab	11.0 ± 1.0 b	13.0 ± 1.0 a	0.0 ± 0.0 c	12.0 ± 1.0 ab	0.0 ± 0.0 c	0.0 ± 0.0 c
3	12.0 ± 1.0 c	11.0 ± 1.0 cd	13.0 ± 1.0 B	0.0 ± 0.0 e	18.0 ± 1.7 a	12.0 ± 1.0 c	10.0 ± 1.0 d

كما يلاحظ من الجدول أعلاه تأثير تثبيطي لليكاند والتراكيز المأخوذة من المعقد الاول $[Hg(L)_2]$ إذ لوحظ حصول تأثير تثبيطي معنوي لكل من التراكيز A,B,C بينما كان تأثير تثبيطي لليكاند L وأحد موادها الاساسية L_{1a} غير معنوي كما بينت النتائج عدم تأثير كل من التراكيز B,C للمعقد الثاني $[Ni(L)_2Cl_2]$ وتأثير غير معنوي للتركيز A في حين كان التراكيز المستخدمة من الليكاند L ومادة الاساسية L_{1a} تأثير معنوي ، أما المعقد الثالث $[Ag(L)_2]Cl$ فكان التركيز A وتركيز المادة الاساسية L_{1a} ذو تأثير تثبيطي معنوي أما بقية المواد فلم تكن تراكيزها ذات تأثير تثبيطي معنوي .

2 - بكتيريا *S. dysenteria* (صبغة كرام السالبة)

عبرت النتائج من خلال مقارنة المعقدات في التراكيز الثلاثة المستخدمة مع الليكاند وموادها الاساسية والمركب القياسي من خلال تأثيرها التثبيطي على البكتيريا وكما موضحة في الجداول 6.

جدول 6: معدل التركيز التثبيطي للمعقدات 1,2,3 والليكاند على بكتيريا *S. dysenteria*

No	Std.	L_1	L_{1a}	L_{1b}	A	B	C
1	13.0 ± 1.0 e	9.0 ± 1.0 f	10.0 ± 1.0 f	17.0 ± 1.0 c	22.0 ± 1.0 a	19.2 ± 1.0 b	16.1 ± 1.0 d
2	13.0 ± 1.0 b	9.0 ± 1.0 d	10.0 ± 1.0 d	17.0 ± 1.0 a	11.0 ± 1.0 c	0.0 ± 0.0 e	0.0 ± 0.0 e
3	13.0 ± 1.0 d	9.0 ± 1.0 f	10.0 ± 1.0 ef	17.0 ± 1.0 a	16.3 ± 1.1 ab	15.0 ± 1.0 bc	14.1 ± 1.0 cd

إذ وجد في الجدول أعلاه تأثير تثبيطي لكل من الليكاند والتراكيز المأخوذة من المعقد الأول $[Hg(L)_2]$ إذ لوحظ حصول تأثير تثبيطي معنوي لكل من التراكيز A,B,C وكذلك الليكاند المستخدمة L_1 ومواده الأساسية L_{1a},L_{1b} .

والمعقد الثاني $[Ni(L)_2Cl_2]$ فقط في التركيز A لوحظ له تأثير تثبيطي معنوي على البكتريا أما بنية التراكيز لم يكن لها اي تأثير على البكتريا أما الليكاند L ومواده الأساسية L_{1a},L_{1b} لديه فروق معنوية. أما المعقد الثالث $[Ag(L)_2] Cl$ كانت جميع التراكيز A,B,C لها فروق معنوي ولكن فيما بينها لا توجد فروق معنوية مثلا ما بين A,B و B,C وكذلك الليكاند المستخدم L ومواده الأساسية L_{1a},L_{1b} لها فروق معنوية.

الاستنتاجات:

من خلال دراسة نتائج الدراسات الكيميائية والطيفية والفيزيائية التي أجريت في هذا البحث يتضح ما يلي:

- 1- سهولة تحضير الليكاند (L) من خلال ازدواج ملح الديازونيوم للأمين الأروماتي 4-امينو انتي بايرين واسيتايل اسيتون.
- 2- تحضير المعقدات الكيليتية حيث اتسمت هذه المعقدات بأنها صلبة ولا تتأثر بالرطوبة والهواء علاوة على درجات انصهارها العالية مما يشير إلى استقراريتها العالية.
- 3- بينت أطيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقدات الليكاند (L) اختلافاً في قمم الامتصاص مما قد يشير إلى إمكانية استعمالها في التقدير الطيفي للعناصر المدروسة. أما أطيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات فقد عانت من تغيرات في بعض الحزم فيما اختلفت في البعض الآخر عند مقارنتها بأطيف الليكاند (L)
- 4- تبين الصيغ التركيبية المقترحة للمعقدات وبشكل واضح أن الليكاند (L) يسلك كليكاند ثنائي السن مع جميع الأيونات الفلزية المستخدمة.
- 5- استنتج إن للمعقدات المحضرة فعالية ضد البكتيريا المستخدمة وتدرج قيمة التثبيط من العالية إلى المتوسطة.

References

- 1- Faghihi, K. and Hagibeygi, M. New Aromatic Polyamide with Azo and Phosphine Oxide Groups in the Main Chain ., *Turk. J. Chem.* 2017; 65-73.
- 2- Gurjaspreet Singh , Amandeep Saroa , Incorporation of azo group at axial position of silatranes: synthesis, characterization and antimicrobial activity , Volume 29,Applied organometallic chemistry, Issue Pages: i-iii, 489-572 , August ,2015 .
- 3- AJ Swallow,Radiation Chemistry of Organic Compounds: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials , 2016
- 4- Valery M. Dembitsky, Tatyana A. Glorizova &Vladimir V. Poroikov , Pharmacological and Predicted Activities of Natural Azo Compounds , *Natural Products and Bioprospecting* volume 7, pages151–169,2017,Cite this article ,2128 Accesses , 12 Citations
- 5- Carey, F. Organic Chemistry. 6th Ed. 2016; 22: 979-985.
- 6- Ali, Yousaf; Hamid, Shafida A.; Rashid, Umer , Biomedical Applications of Aromatic Azo Compounds , Mini Reviews in Medicinal Chemistry, Volume 18, Number 18, 2018, pp. 1548-1558(11).
- 7- Anupama B., Padmaja M. and Gyana Kumari C., Synthesis characterization biological activity and DNA binding studies of metal complexes with 4-Aminoantipyrine Schiff base ligand, e-Journal of Chemistry., 9(1), 2015, 389-400.
- 8- Yue Teng., Hao Zhang. and Rutao Liu., Molecular interaction between 4-aminoantipyrine and catalase reveals a potentially toxic mechanism of the drug, *Mol. Biosyst.*, 7(1), 2015 ,3157-3163.

- 9- JG Wagne. Pharmacokinetics for the pharmaceutical scientist, 2018
- 10- Chitra Varadaraju, G Tamilselvan, IVMV Enoch and Paulraj Mosae Selvakumar , Phenol Sensing Studies by 4-Aminoantipyrine Method–A Review, Organic & Medicinal Chem IJ, Volume 5 Issue 2 - January 2018 DOI:10.19080/OMCIJ.2018.
- 11- Mohamed A. Kareem , Halah Dawood Salman. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Transition Metal Complexes with Azo Ligand derivative from 4-Aminoantipyrine . Mesopotamia Environmental Journal.2017. p.83-91.
- 12- Goher M.A.S., Saber M.R., Mohamed R.G., Hafez A.K., Mautner F.A., J. Coord. Chem. 62 , 234;(b) M.A.S. Goher, F.A. Mautner, B. Sodin, B. Bitschnau, J. Mol. Struct. 879 ,2009, 96.
- 13- Sondhi, S. M., Sharma, V. K., Singhal, N., Verma, R. P., Shukla, R., Raghubir, R., and Dubey, M. P., Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem. 2017.
- 14- Bourne DWA, Mathematical modeling of pharmacokinetic data , General Treatment of Linear Mammillary Models with Elimination from any Compartment as Used in Pharmacokinetics, J. Pharm,2018
- 15- Evstopov A. N., Yavorovskaya V. E., Vorobev E. S., etal , Pharm. Chem. J. 26, 1992, 426.
- 16- Caminati, W.; Grabow, J.-U" The C_{2v} Structure of Enolic Acetylacetone". J. Am. Chem. Soc. 128 (3):2016, 854–857. doi:10.1021 / ja055333g PMID 16417375.
- 17- Manbeck, Kimberly A.; Boaz, Nicholas C.; Bair, Nathaniel C.; Sanders, Allix M. S.; Marsh, Anderson L. "Substituent Effects on Keto–Enol Equilibria Using NMR Spectroscopy". J. Chem. Educ. 88 (10):2015, 1444–1445.
- 18- Shibata, S.; Furukawa, M. and Nakashima, R. Synthesis of azo dyes containing 4,5 diphenylimidazole and there evaluation as analytical reagents. Anal. Chem. Acta. 1976 ; 81: 131.
- 19- Abbas Ali Salih Al-Hamdani a,* , Abdel Majid Balkhi a, A. Falah a, Shayma A. Shaker , Synthesis and investigation of thermal properties of vanadyl complexes with azo-containing Schiff-base dyes . Journal of Saudi Chemical Society ,2012.
- 20- Abdalla M. Khedr , Fawaz A. Saad, Synthesis, structural characterization, and antimicrobial e_iciency of sulfadiazine azo-azomethine dyes and their bi-homonuclear uranyl complexes for , chemotherapeutic use , Turk J Chem ,2015, 39: 267 – 280.
- 21- Nader Noroozi Pesyana, Vali Gholsanamlooa, Maryam Moradi Parb, etal. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new azo dyes derived from aniline derivatives based on acetylacetone and azo-metal (II) complexes and singular value decomposition (SVD) investigation , Iranian Chemical Communication , DOI: 10.30473/icc.2019.3951
- 22- Fadhil, H.A.; Jarad, A.J.; Tawfiq, G.A. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of 2-(4-aminoantipyrine azo)-4-nitroaniline with some metal ions. *Islamic College of education Journal*.2015;21(91):33-48.
- 23- Ahmed A. Fadda, Khaled M. Elattar , Synthesis of Novel Azo Disperse dyes Derived from 4-Aminoantipyrine and their Applications to Polyester Fabrics , American Journal of Organic Chemistry 2012, 2(3): 52-57.
- 24- Mabbs, F. and Machin, D. Magnetisium and Transition Metal Complexes. Chapman and Hall, London, England, 1973; 101.
- 25- Murty, R. N.; Dash, R. N. and Rao, D. R. Studies on complexes of Copper (II) and Nickel (II) with alkyl xanthates and their mixed chelates with oxine and 2-picolinic acid. J. Indian Chem. Soc. 1984; 61(943): 1-11.

- 26- Singh, K.; Barwa, M. S. and Tyagi, P. Synthesis, characterization and biological studies of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Hg (II) complexes with bidentate Schiff bases derived by heterocyclic ketone. *Eur. J. Med. Chem.* 2006; 41(1): 147-153.
- 27- Muna S. AL-Rawi, Huda A. Hassan, Dheefaf F. Hassan. 2018
- 28- Mahdi, R.T.; Ali, Ab.M.; Noaman, H. Preparation and Characterization of Some Metal Complexes with New Heterocyclic Schiff-Azo Ligand. *Journal of Al-Nahrain University Science.* 2014; 17(4): 51-58.

Synthesis , characterization and evaluation of the biological efficacy of some nickel (II), silver (I), mercury (II), complexes for the new azo dye for pyrene

Noor K. Yassin^{1*}, Eman A. Othman², Malath K. Rasheed³

1- Department of Applied Chemistry, College of Applied Science, University of Samarra, Iraq (noorrose796@gmail.com)

2- College of Dentistry, University of Samarra, Iraq

3- College of Dentistry, University of Samarra, Iraq

Article Information

Received: 30/05/2020

Accepted: 09/07/2020

Keywords:

Azo dyes, 4-aminoantipyri, acetyl acetone.

Abstract

This study included preparation of the new Ligand of azo dyes Derivative of 4-aminoantipyri. Procedure was by couple aldiazonium salt of amino compound 4-aminoantipyri with acetyl acetone, the ligand were obtained (L₁), second step was ligand complexity process (L₁) with metal ions and salts (Ni^(II), Ag^(I), Hg^(II)) with ratio 2:1 ligand. Identify these ligands by C.H.N.S analysis, Uv-Visible spectra and infrared spectra. Different techniques have also been used to identify these complexes. Identify these complexes by C.H.N analysis to some of this complexes, Uv-Visible spectra. The infrared spectra of them were also studied. They show obvious changes with the ligands spectrum. New bands have been appeared which are not existed in the ligands spectra this was due to the combination of the metal ions with the donating atoms in the ligands. On the other hand, other bands showed changes in the shape; position and intensity which is an evidence that a process of coordination had happened between the studied metal ions and the ligands. The conductivity measurements have of complexes in our research that. The magnetic susceptibility of the metal ions was also measured showing that the complexes of the Ni^(II) ions are paramagnetic. From the above observations, the geometrical structure of all complexes was octahedral, while complexes of the Ag(I) and Hg(II) the geometrical structure of complexes was Tetrahedral. As in the figure below. Ligand was studying bacterial efficiency and coordination prepared using two types of bacteria (*Shigella dysenteria*, *Bacillus pumilus*) where he demonstrated ability to kill bacteria.