

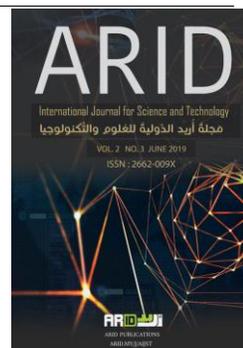


ARID Journals

**ARID International Journal for Science and Technology (AIJST)**

ISSN: 2662-009X

Journal home page: <http://arid.my/j/aijst>



## مَجَلَّةُ أُرَيْدِ الدَّوْلِيَّةُ لِلْعُلُومِ وَالتَّكْنُولُوجِيَا

العدد 3 ، المجلد 2 ، حزيران 2019 م

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION NUMBER COMPLEXES OF METAL IONS Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II) WITH MIXED HETEROCYCLIC LIGANDS AND EVALUATION OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY**

Modher Younis Mohammed , Mohanad Abdulkareem Suwaid AL-Rawi

*Department of Chemistry, College of Education for Women, University of Tikrit, Iraq*

تحضير وتشخيص عدد من معقدات أيونات عناصر Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II) مع هجين ليكنندات حلقيّة غير متجانسة وتقييم فعاليتها الحيويّة

مظهر يونس محمد ، مهند عبدالكريم سويد الراوي

قسم الكيمياء ، كلية التربية للبنات، جامعة تكريت ، العراق

[mhnd2005m@gmail.com](mailto:mhnd2005m@gmail.com)

[arid.my/0001-4120](http://arid.my/0001-4120)

---

**ARTICLE INFO**

---

**Article history:**

Received 11/12/2018

Received in revised form 10/03/2019

Accepted 03/04/2019

Available online 15/06/2019

---

**ABSTRACT**

The present study deals with synthesis , characterization and antibacterial properties of some complexes of Co (II) ,Ni(II), Cu(II),Zn(II) and Cd(II) with the ligands L<sub>1</sub>,L<sub>2</sub>,L<sub>3</sub> of type :

L<sub>1</sub>: 1,2-bis((benzoimidazol-2-yl)thio) ethane

L<sub>2</sub>: 1,3-bis((benzoimidazol-2-yl)thio) propane

L<sub>3</sub>: 1,2-bis(benzothiazol-2-ylthio) ethane

Adduct compounds have also been synthesized with 2-mercaptobezothiazole(bzizH) or 2-mercaptobenzoimidazole(bzimH) ligands.

The ligands and the complexes have been characterized by various physical – chemical techniques such as elemental analysis, molar conductive, magnetic susceptibility measurements ,infrared, nuclear magnetic resonance and electronic spectra . Based on these data, it is proposed an octahedral geometry for all complexes.

Antibacterial activity of the ligands and complexes was tested against some selected bacteria (*Klebsiella pneumonia* and *Streptococcus pyogenes*) and some of these complexes showed higher antimicrobial activity than ligands.

**Keywords:** heterocyclic ligands, the biological effectiveness of complexes Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II),Cd(II)

### الملخص

الدراسة الحالية تتعامل مع تحضير وتشخيص الخواص المضادة للبكتيريا لبعض معقدات Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II),

Cd(II) مع ليكندات  $L_1, L_2, L_3$  من النوع

$L_1$ : 1,2-bis((benzoimidazol-2-yl)thio)ethane

$L_2$ : 1,3-bis((benzoimidazol-2-yl)thio)propane

$L_3$ : 1,2-bis(benzothiazol-2-ylthio)ethane

وتم تحضير معقدات الاضافة مع ليكندات (2-mercaptopbenzothiazole)(bziztH) و (2-

mercaptopbenzoimidazole)(bzimtH). كما شخّصت الليكندات والمعقدات المحضرة بواسطة تقنيات فيزيائية و كيميائية

مختلفة مثل التحليل العنصري الدقيق والتوصيلية الكهربائية وقياسات الحساسية المغناطيسية واطياف الاشعة تحت الحمراء

والرنين النووي المغناطيسي والاطياف الالكترونية، واعتماداً على هذه النتائج نقترح بنية ثمانية السطوح لجميع المعقدات

المحضرة . وتم اختبار الفعالية المضادة للبكتيريا لليكندات والمعقدات ضد نوعين من البكتيريا (*Klebsiella pneumonia*) و

(*Streptococcus pyogenes*) . حيث اظهرت بعض هذه المعقدات فعالية اعلى من الليكندات المحضرة .

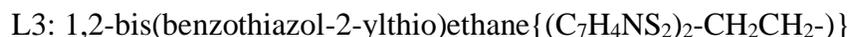
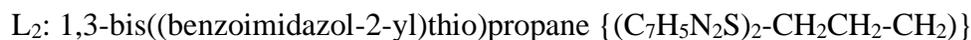
**الكلمات المفتاحية:** ليكندات حلقيه غير متجانسة , الفعالية الحيوية لمعقدات Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II), Cd(II) .

**1. المقدمة :**

احتلت مركبات الايميدازول والثايوزول المعوضة بمجموعة الثايول اهمية بالغة في مجالات الكيمياء والعلوم الصيدلانية ومجالات لا حدود لها . له تأثير مُحفز للجهاز العصبي المركزي، ومُنْتَبِطٌ للهستامين، ويشتق منه مركبات مضادة للعدوى الفُطْرِيَّة من أهمها الكيتوكونازول، والميكونازول، والكلوتريازول، ويدخل في صناعة بعض الأدوية المضادة للسرطان، خاصة سرطان الدم مثل المركابتوبورين المستخدم في علاج الأَبْيَضاض عبر تَدَاخُلِه في أنشطة الحَامِضُ الرَّيْبِيُّ النَّوَوِي المَنْزُوع الأوكسجين[1] .

مشتقات الأيميدازول المختزلة لها فعالية عقاقيرية قوية فمثلا : بريفين و بريسكول اللذان يستخدمان في توسيع الأوعية الدموية و تقلصها على التوالي[2] . كما ان لمركبات حلقيه غير متجانسة سباعية الحلقة لها خواص علاجية مفيدة و هي تؤثر على الجهاز العصبي المركزي CNS , فمثلا تستخدم مشتقات SH- ثنائي بنزو لعلاج الصرع والاكتئاب[3].

لهذا ارتأينا تحضير ثلاث مشتقات اثنين منها لـ (2-مركبتوبنزوايميدازول) و اخر لـ (2-مركبتوبنزوثايوزول) وهي



واستخدامها كليكاندات مع ايونات عناصر (Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) لتحضير معقدات ذات الصيغة [M(L<sub>n</sub>)

Cl] (bzttzH) حيث n=1,2 و [M(L<sub>3</sub>) (bzimth)]Cl, والتي لا تقل اهمية في هذا المجال عن بقية العناصر في دراسات

سابقاً والتي لها فعالية حيوية عالية[4],[5] وازدادت فعاليتها مع العناصر المستخدمة اعلاه بالذات في مجال تثبيط فعالية

البكتريا لهذا نركز عملنا في هذا البحث على دراسة دور هذه المعقدات في زيادة او نقصان الفعالية لهذين المركبين.

**2. الجزء العملي:**

المواد الكيميائية: تم العمل على المواد المزودة من الشركات الاتية :

شركة (Aldrich): 2-مركبتينزوايميدازول و 2-مركبتينزوثايزول و كاربونات الصوديوم و 1,2 ثنائي برومو ايثان و 1,3

ثنائي بروموبروبان و هيدروكسيد الصوديوم و بروميد البوتاسيوم

شركة (GCC): الايثانول و ثنائي مثيل فورماميد وثنائي مثيل سلفوكسايد و وسط الاكار للبكتريا.

### 3. الاجهزة المستعملة:

درجات الانصهار نوع|Melting Point |SMP30|المجهاز من شركة Stuart و أطياف الأشعة تحت الحمراء

FTIR-8400S ذو المدى  $4000-400\text{cm}^{-1}$  والمجهاز من شركة SHMADZU وعلى شكل أقراص KBr والتوصيلة

المولارية Digital Conductivity Meter وأطياف الرنين النووي المغناطيسي: قيست أطياف الرنين النووي

المغناطيسي  $^1\text{H.n.m.r}$  باستعمال جهاز (Bruker) ذو تردد 300Hz في مذيب ( $\text{DMSO-d}^6$ ) في مختبرات جامعة

غازي (Gazi Üniversitesi) كلية علوم الكيمياء في تركيا والقياسات المغناطيسية: أُجري قياس الحساسية المغناطيسية

للمعدات المحضرة باستعمال جهاز من نوع Magnetic Susceptibility Balace والمجهاز من

الشركة SherwoodScientific Cambridge/ UK والامتصاص الذري: تم تعيين نسبة الفلزات في المعدات المحضرة

الصلبة باستعمال تقنية الامتصاص الذري اللهب (Atomic Absorption) في مختبرات ابن سينا العامة التابعة لوزارة الصناعة

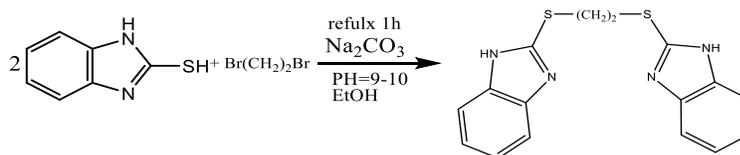
والمعادن باستعمال جهاز (shimadzu corporation model 6809) والتحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S: أُجري

التحليل الدقيق للعناصر C.H.N.S في مختبرات الخدمية جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم .

## 4. تحضير الليكاندات:

## 1.4 تحضير الليكاند 1,2-bis((benzoimidazol-2-yl)thio)ethane (L1)

تم تحويل الطريقة المذكور في المصدر [6] لتحضير الليكاند اذ وضع (2g , 0.013mole) من (2)- مركبتوبنزوايميدازول) المذاب في (30ml) من الايثانول مع التسخين والتحريك في دورق دائري سعة (100 ml) , بعد ذلك تم معايرته بمحلول كاربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) إلى أس هيدروجيني يتراوح بين (9-10) ثم أضيف (0.0066mole, 1.24g) من (1,2dibromoethane) الى المحلول المحضر, صُعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة (ساعة واحدة) ثم بُرد المزيج الى درجة حرارة الغرفة حيث تكون راسب ابيض , فُصل الراسب عن الراشح بعملية الترشيح وُغسل الراسب بالايثانول الساخن بعد ذلك غُسل بالايثر ثم جفف في فرن كهربائي درجة حرارته ( $60^\circ\text{C}$ ).

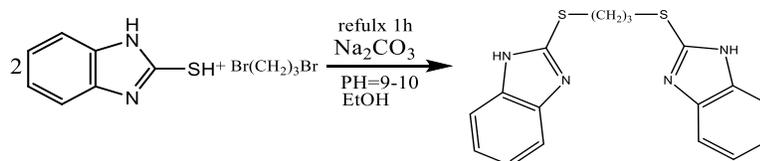


## 2.4 تحضير الليكاند 1,3-bis((benzoimidazol-2-yl)thio)propane (L2)

تم تحويل الطريقة المذكور في المصدر [6] لتحضير الليكاند إذ وضع (2g , 0.013mole) من (2-مركبتوبنزوايميدازول) المذاب في (30ml) من الايثانول مع التسخين والتحريك في دورق دائري سعة (100 ml), بعد ذلك تم معايرته بمحلول كاربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) الى اس هيدروجيني يتراوح بين (9-10) أضيف (0.0066mole , 1.34g) من (1,3dibromopropane) الى المحلول المحضر, صُعد المزيج مع التحريك المستمر لمدة (ساعة واحدة) ثم بُرد

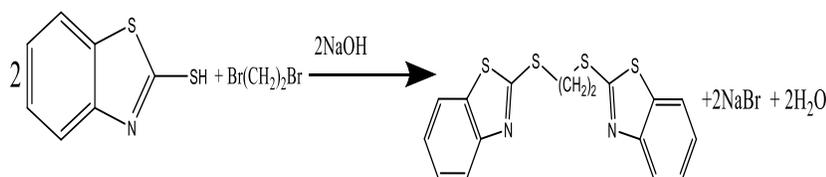
المزيج الى درجة حرارة الغرفة حيث تكون راسب ابيض , فصل الراسب عن الراشح بعملية الترشيح وغسل الراسب بالايثانول

الساخن بعد ذلك غسل بالايثر ثم جفف في فرن كهربائي درجة حرارته (60°C).



### 3.4 تحضير الليكاند 1,2-bis(benzothiazol-2-ylthio)ethane (L3)

حضر هذا الليكاند حسب الطريق المنشوره في المصدر [7]



### 4.4 تحضير المعقدات من النوع [M(Ln)].Cl2

حيث ان  $M = \text{Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)}$  و  $n = 1, 2, 3$ :

حُضر هذا المعقد حسب الطريقة المنشور في المصدر [8]

### 5.4 تحضير معقدات من النوع [M(Ln)(bztztH)]Cl

حيث ان  $M = \text{Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)}$  و  $n = 1, 2$  و  $(\text{bztztH}) = (2\text{-mercaptobenzothiazole})$

حُضر هذا المعقد بإضافة (0.0004mole, 0.074g) من ليكاند (bztztH) المذاب في (10ml) من الايثانول مع

التحريك والتسخين الى (0.25g, 0.0004mole) من المعقد المحضر اعلاه ذي الصيغة [M(Ln)].Cl2 المذاب في (10ml)

من DMF في دورق دائري سعة (50ml), صعد المزيج لمدة (3ساعات) ثم برد لدرجة حرارة الغرفة حيث تكون راسب ازرق

مخضر، فصل الراسب بعملية الترشيح ثم جفف الراسب في فرن تحت ضغط متخلخل، ويتم تحضير بقية المعقدات في الطريقة نفسها .

#### 6.4 تحضير معقدات من النوع $[M(L_3)(bzimH)]Cl$

حيث ان  $M = Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)$  ,  $(2-mercaptobenzoimidazole) = (bzimH)$

حُضِر هذا المعقد بإضافة (0.0005mole, 0.075g) من الليكاند (bzimH) المذاب في (10ml) من الايثانول مع التحريك والتسخين الى (0.0005mole, 0.3g) من المعقد المحضر اعلاه ذي الصيغة  $[Co(L_3)]Cl_2$  المذاب في (10ml) من DMF في دورق زجاجي سعة (50ml) صُعد المزيج لمدة (3ساعات)، ثم برد الى درجة حرارة الغرفة حيث تكون راسب ازرق فاتح، فصل الراسب بعملية الترشيح ثم جفف الراسب في فرن تحت ضغط متخلخل. ويتم تحضير بقية المعقدات الطريقة نفسها .

#### 5. النتائج والمناقشة:

يتضمن هذا الجزء النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التفاعلات التي استخدمت لتحضير الليكاندات ومعقداتها التناسقية مع الاملاح الفلزية  $(Zn(II), Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II))$  ودراستها بالوسائل التشخيصية الكيميائية والبايولوجية والمقارنة بينهما من حيث الفعالية الحيوية وتضمنت نتائج

أطياف الاشعة تحت الحمراء: استخدمت في هذه الدراسة تقنية الأشعة تحت الحمراء لقياس الاطياف الاهتزازية لليكاندات والمعقدات المحضرة ضمن المدى  $(400-4000cm^{-1})$  بعد تهيئتها على شكل اقراص KBr. حيث قورنت الاطياف الاهتزازية للمعقدات المحضرة بأطياف الليكاندات للتأكد من مواقع التناسق وتم التأكيد على المجاميع الفعالة الاتية:

1. اهتزازات مط المجموعة  $\nu(\text{N-H})$ : تبين ان حزم الامتصاص لمجموعة (N-H) لليكاندات المحضرة  $(L_1, L_2)$  تقع بين  $(3114-3434\text{cm}^{-1})$  [9] تختفي هذه الحزمة تماماً عندما يرتبط الفلز بأصرة تناسقية مع مجموعة الامين. حيث ظهرت حزم الامتصاص لمجموعة الأمين في المعقدات المحضرة وهذا يدل على عدم ارتباط الفلز مع مجموعة الامين .

2. اهتزازات مجاميع الثايو اميد الاربعة: تم قياس أطيايف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضرة ومقارنتها مع الليكاندات قبل التناسق ومن التغيرات الحاصلة في حزم الامتصاص تم التعرف على نوع المعقدات المتكونة , وتم الاعتماد على حزم امتصاص الثايوامايد الاربعة (VI,III,II,I), كما موضح في الجدول (1) التي تظهر في المعقدات وفي الليكاندات فضلا عن حزم  $\nu(\text{NH})$  و  $\delta(\text{NH})$  وحزم أخرى , إن هذه الحزم ذات فائدة تشخيصية كبيرة حيث إن حصول الإزاحات وكذلك التغير في شدة الحزم وتوزيعها يعطي فكرة عن مواقع التناسق لليكاند [10][11]

تمتاز ليكاندات الثايون باحتواءها على حزم الثايوامايد الاربعة (VI, III, II, I) كمجموعة رئيسية تظهر ضمن المدى  $(1637-600\text{cm}^{-1})$  فضلاً عن ظهور حزم امتصاص أخرى و ان حزم الثايوامايد [12] كانت كالآتي:

أ - **حزمة الثايوامايد (I)**: تعود هذه الحزمة بشكل رئيسي لـ  $\nu(\text{C=N})$  كتردد مط وبشكل ثانوي إلى  $\delta(\text{NH})$  و  $\delta(\text{CH})$  كتردد انحناء وظهرت عند الموقع  $(1637, 1616, 1622)\text{cm}^{-1}$  لـ  $(\text{S, NH, NH=X})$  على التوالي لليكاندات الحرة وتبقى هذه الحزمة أو تزاح بشكل طفيف نحو ترددات أعلى عند تكوين المعقد [10], خاصة اذا لم تشترك مجموعة NH في التناسق.

ب - **حزمة الثايوامايد (II)**: تعود هذه الحزمة بشكل رئيسي لـ  $\nu(\text{C=S})$  كتردد مط و  $\nu(\text{C=N})$  بشكل ثانوي [13] وظهرت في الليكاندات الحرة عند الموقع  $(1405-1350, 1430-\text{cm}^{-1} 1375)$  لـ  $(\text{S, NH =X})$  على التوالي و تبقى هذه الحزمة أو تزاح بشكل طفيف نحو ترددات اقل عند الارتباط من جهة الكبريت بشكل أحادي السن ونحو ترددات أعلى عند الارتباط من جهة النيتروجين، وعند الارتباط بشكل ثنائي السن من جهتي الكبريت والنيتروجين فإنها تنشط إلى حزمتين [10]

ج - **حزمة الثايوامايد (III):** تعود هذه الحزمة بشكل رئيسي لـ  $\nu(\text{C-N})$  وبشكل ثانوي لـ  $\nu(\text{C--N})$  [13] وظهرت عند الموقع ( $1024\text{cm}^{-1}$ ,  $1010$ ,  $1010$ ) لـ  $(\text{O}, \text{NH}, \text{S}=\text{X})$  على التوالي لليكاندات الحرة وتختزل بالشدة وتبقى هذه الحزمة أو تزاح بصورة طفيفة نحو ترددات اقل عند الارتباط وتكوين المعقد [10].

د - **حزمة الثايوامايد (VI):** تعود هذه الحزمة بشكل رئيسي لـ  $\nu(\text{C-S})$  وظهرت عند الموقع ( $770$ ,  $760\text{cm}^{-1}$ ) لـ  $(\text{NH}, \text{S}=\text{X})$  على التوالي لليكاندات الحرة وتبقى هذه الحزمة أو تزاح بشكل طفيف جداً نحو ترددات اقل عند الارتباط من جهة الكبريت ونحو ترددات أعلى جهة نتروجين الثايوامايد [10][17][16][15][14].

3. **اهتزازات مط المجموعة  $\nu(\text{M-S})$ :** نظرا لعدم ظهور هذه الانواع من الحزم في اطياف الليكاندات الحرة لذلك تدعى بالحزم التي لا تعود الى الليكاند (non-Ligands), وتقع الترددات الامتطاطية  $\nu(\text{M-S})$  ضمن المدى ( $420-380\text{cm}^{-1}$ ), في حين بين Nakamoto [20][21] انها تقع في المنطقة ( $350-300\text{cm}^{-1}$ ), ان ظهور حزم المجموعة  $\nu(\text{M-S})$  في بعض المعقدات المحضرة وكما موضح في الجداول (1) دلالة على حصول التناسق مع الفلز عن طريق ذرة الكبريت الطرفية [20].

4. **اهتزازات مط المجموعة  $\nu(\text{M-N})$ :** تظهر حزمة امتصاص لمجموعة  $\nu(\text{M-N})$  بشكل عام عند ( $400-500\text{cm}^{-1}$ ) وقد لوحظ ان معقدات المحضرة اعطت حزم امتصاص عن المدى ( $420-500\text{cm}^{-1}$ )

(<sup>1</sup>مما يدل على ارتباط الايون الفلزي بالليكاند عن طريق ذرة النتروجين لمجموعة  $(\text{C}=\text{N})$  . وكما موضح في الجدول (1)

**الاطياف الالكترونية:** في دراستنا هذه قيست الاطياف الالكترونية لليكاندات والمعقدات المحضرة باستخدام مذيب ثنائي مثيل فورماميد (DMF) بتركيز ( $10^{-3}\text{M}$ ) مولاري وقد اعطت المعقدات بعض المعقدات المحضرة اطياف d-d فضلاً عن اطياف انتقال الشحنة , وذلك من خلال استخدام تقنية طيف الأشعة فوق البنفسجة / المرئية أذ سجلت لليكاندات والمعقدات المحضرة

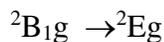
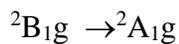
ضمن المدى

(200-800nm) وباستخدام خلية كوارتز (1سم) عند درجة حرارة الغرفة ( $25^{\circ}\text{C}$ ) وقد اظهرت الليكاندات المحضرة حزم امتصاص عن انتقالات الالكترونية وهي حزمة الانتقال الالكتروني من نوع  $\pi \rightarrow \pi^*$  وتظهر عند طول موجي -315) ( $253\text{nm}$  , وحزمة الانتقال الالكتروني من نوع  $n \rightarrow \pi^*$  التي تظهر عند ( $317\text{-}398\text{nm}$ ) كما تم قياس الاطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة وكما يلي:

**معقدات الكوبلت:** تم قياس الطيف الالكتروني لجميع معقدات الكوبلت (II), حيث اظهرت معقدات الكوبلت (1,6,1) (II) المحضرة حزم امتصاص عند المنطقة ( $14858,16420\text{cm}^{-1}$ )( $14947,16393\text{cm}^{-1}$ ) ( $14858,16447\text{cm}^{-1}$ ) التي تعزى الى الانتقالين ( ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  ( $\nu_3$ ) و ( ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$  ( $\nu_2$ ) وحزمة انتقال الشحنة عند المنطقة ( $30674\text{cm}^{-1}$ ) ( $33222\text{cm}^{-1}$ ) ( $31948\text{cm}^{-1}$ ) على التوالي إذ ان هذه الحزم تتفق مع بنية ثماني السطوح لمعقدات الكوبلت (II) [22]

**معقدات النيكل:** اظهرت معقدات النيكل (14,9,4)(II) المحضرة حزم امتصاص في المنطقة ( $14947\text{cm},23696\text{cm}$ ) و ( $14602\text{cm},23529\text{cm}$ ) و ( $14471\text{cm},23809\text{cm}$ ) تعود الى انتقالات  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  ( $\nu_3$ ) و  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  ( $\nu_2$ ) على التوالي وهذه القيم يتفق مع ترتيب معقدات النيكل (II) ثماني السطوح [23], كذلك ظهرت امتصاصات قوية في معقدات النيكل (II) ضمن المدى ( $38000\text{-}42192\text{cm}$ ) والتي تعود الى حزم انتقال الشحنة .

**معقدات النحاس:** تم قياس الطيف الالكتروني لجميع معقدات النحاس (II) حيث اعطيت معقدات (2-7-12) المحضرة أظهرت حزم الامتصاص ( $17240\text{cm}^{-1}$ ), ( $16400\text{cm}^{-1}$ ), ( $16320\text{cm}^{-1}$ ) على التوالي تابعة الى الانتقالات الاتية :



وهذه الانتقالات تتفق مع الشكل الهندسي ذات المربع المستوي .

التوصيلية المولارية: تشير دراسة التوصيلية الكهربائية المولارية لكافة المعقدات المحضرة بتركيز  $(1 \times 10^{-3} \text{M})$

بدرجة حرارة  $(25^\circ\text{C})$  باستعمال مذيب (DMF) والتي تشير الى أن جميع المعقدات الكتروليتية غير متعادلة كما موضح في الجدول (2)

### قياسات الحساسية المغناطيسية:

**معقدات الكوبلت:** كان العزم المغناطيسي لمعقدات الكوبلت (II) المحضرة (11,6,1) مساوياً الى ( 5.2,5.0,5.1

B.M) على التوالي الذي يبين أن للمعقدات خواص بارامغناطيسية وبنية ثمانية السطوح عالية البرم, والقيمة ظهرت أعلى من

المتوقع لمعقدات الكوبلت (II) ثمانية السطوح لوجود المساهمة الأوربيتالية [24][25]:

**معقدات النيكل:** أعطت معقدات النيكل (II) المحضرة (14,9,4) عزوما مغناطيسية (3.1,3.2,3.3 B.M) على التوالي وان هذه

القيم تتفق مع معقدات النيكل (II) ذات الشكل ثمانية السطوح [26]

**معقدات النحاس:** أعطت معقدات النحاس (II) المحضرة (12,7,2) عزوما مغناطيسية (2.19,1.99,2.0 B.M) على التوالي

والذي يكون مساوي لـ (2-2.2 B.M) حيث ان هذه القيم تتفق مع معقدات النحاس (II) ذات الشكل مربع مستوي [27] وكما

موضح في الجدول (2).

الفعالية البايولوجية: تمت دراسة تأثير الليكاندات وعدد من المعقدات المحضرة في هذا البحث على نوعي من البكتريا

(*Klebsiella pneumonia*) السالبة لصبغة الكرام , والنوع الاخر (*Streptococcus pyogenes*) موجبة تجاه صبغة

الكرام , وثنائي مثل سلفوكسايد (DMSO) , وكذلك تحضير نموذج سيطرة (Control) للمذيب ودراسة تأثيره على نمو

البكتريا في نفس الظروف لتجنب تداخلات المذيب وقد تم اجراء مقارنة مع نوع من المضادات الحيوية وهو

(Garamycin), باستخدام طريقة الحفر بالأكار , وكما موضح في الجدول (3) الذي يبين تأثير المضاد والليكاندات وبعض

المعقدات المحضرة على اجناس البكتريا المذكورة اعلاه.

حيث وجد ان لبعض المعقدات ذات نشاط تثبيطاً أكثر من الليكاندات.

جدول (3): الفعالية التثبيطية لليكاندات والمعقدات المحضرة المقاسة بالملي متر (mm)

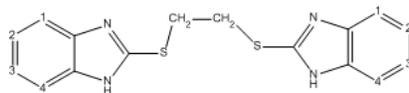
No:	Formula complexes	Conc mg/ml	S	K
L <sub>1</sub>	L <sub>1</sub>	20	--	--
		50	5mm	12mm
L <sub>2</sub>	L <sub>2</sub>	20	--	--
		50	--	8mm
L <sub>3</sub>	L <sub>3</sub>	20	--	--
		50	--	7mm
1	[Co(L <sub>1</sub> )(bztztH)]Cl	20	10mm	14mm
		50	15mm	17mm
3	[Cd(L <sub>1</sub> )(bztztH)]Cl	20	17mm	21mm
		50	21mm	24mm
4	[Ni(L <sub>1</sub> )(bztztH)]Cl	20	8mm	10mm
		50	15mm	16mm
5	Co(L <sub>2</sub> )(bztztH)]Cl	20	12mm	13mm
		50	16mm	16mm
6	[Cu(L <sub>2</sub> )(bztztH)]Cl	20	9mm	6mm
		50	11mm	13mm
8	[Cd(L <sub>2</sub> )(bztztH)]Cl	20	21mm	22mm
		50	16mm	26mm
9	[Ni(L <sub>2</sub> )(bztztH)]Cl	20	--	9mm
		50	--	11mm
10	[Zn(L <sub>2</sub> )(bztztH)]Cl	20	--	--
		50	--	11mm
11	[Co(L <sub>3</sub> )(bzimH)]Cl	20	--	--
		50	--	--
13	[Cd(L <sub>3</sub> )(bzimH)]Cl	20	15mm	15mm
		50	13mm	20mm
14	[Ni(L <sub>3</sub> )(bzimH)]Cl	20	--	7mm
		50	--	11mm
15	[Zn(L <sub>3</sub> )(bzimH)]C	20	--	7mm
		50	--	12mm
	Garamycin	10	20	18
	DMSO	-----	-----	-----



صور اطباق اختبار الفعالية الحيوية

طيف الرنين النووي المغناطيسي :

أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ( $H^1$ -NMR) لليكاند ( $L_1$ ) اشارتين رباعية ضمن المدى (7.61- $\delta$ ) (7.36 ppm) وقد عزيت هذه الاشارات من قيمة الازاحة الكيميائية والتكامل الى اثنتين من بروتونات ( $H^2, H^3$ ) من حلقات البنزين للبنزيميدازول متداخلة مع حلقات البنزين في الاتجاه المقابل واثنين من البروتونات الاخرى التابعة لـ ( $H^1, H^4$ ) من الحلقة نفسها , كما واظهر الطيف اشارة احادية عند الموقع ( $\delta$  12.4 ppm) تعود هذه الحزمة الى بروتون الامين (NH) حيث تبين ذلك من خلال التكامل كذلك أظهر الطيف اشارة احادية عند الموقع ( $\delta$  3.84 ppm) التي تعود الى اربع بروتونات كما تم استنتاج ذلك من خلال التكامل والازاحة الكيميائية أعزيت هذه الاشارة الى مجموعة ( $CH_2$ ) في الأيثان كما موضح في الشكل (1)

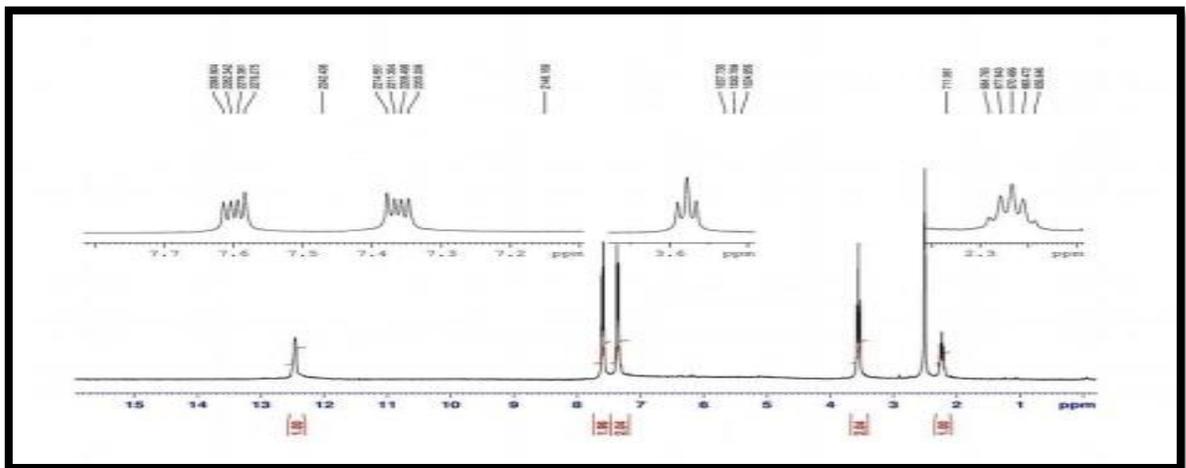
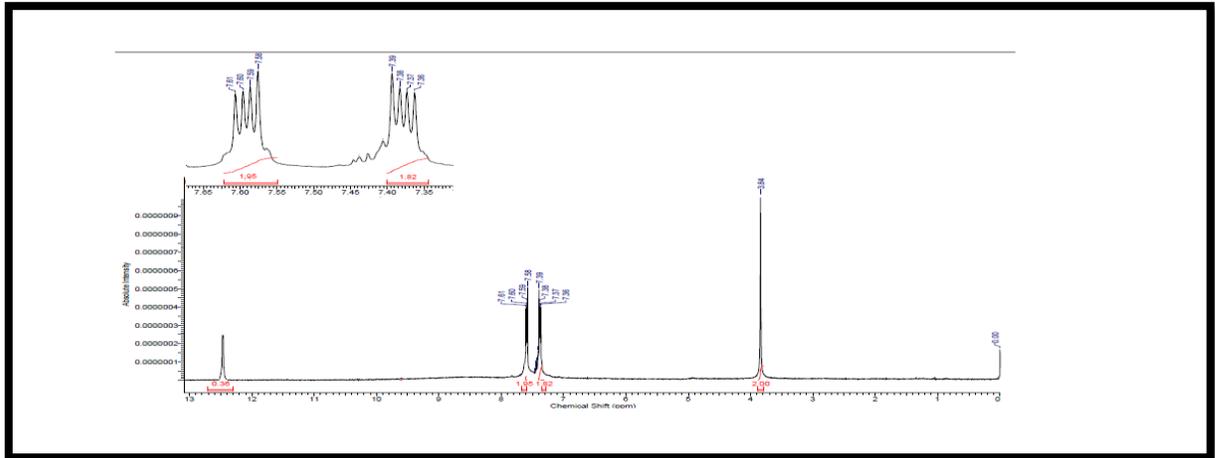


الشكل (1) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي لليكاند ( $L_1$ )

كما أظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي ( $H^1$ -NMR) لليكاند ( $L_2$ ) اشارتين رباعية ضمن المدى (7.7-7.3 ppm) وقد عزيت هذه الاشارات من قيمة الازاحة الكيميائية والتكامل الى اثنتين من البروتونات ( $H^2, H^3$ ) من حلقات البنزين للبنزيميدازول متداخلة مع حلقات البنزين في الاتجاه المقابل وكذلك اثنين من بروتونات التابعة لموقع ( $H^1, H^4$ ) من الحلقة نفسها. وكذلك اظهر الطيف اشارة احادية عند الموقع ( $\delta$  12.5ppm) التي تعود الى بروتون الامين (NH) , وأيضا اظهر الطيف اشارة خماسية عند الموقع ( $\delta$  2-2.3 ppm) تقابل اثنين من البروتونات حيث تم استنتاج ذلك من خلال التكامل اذ عزيت هذه الاشارة الى مجاميع ( $CH_2$ ) الوسطية الموجودة في البروبان , كما اعطي الطيف اشارة ثلاثية عند الموقع ( $\delta$ )

3.6ppm) وقد عزيت هذه الاشارات من قيمة الازاحة الكيميائية والتكامل الى اربع بروتونات والتي تعود الى مجموعة المثليين

(CH<sub>2</sub>) الطرفية من البروبان [28] كما موضح في الشكل (2).



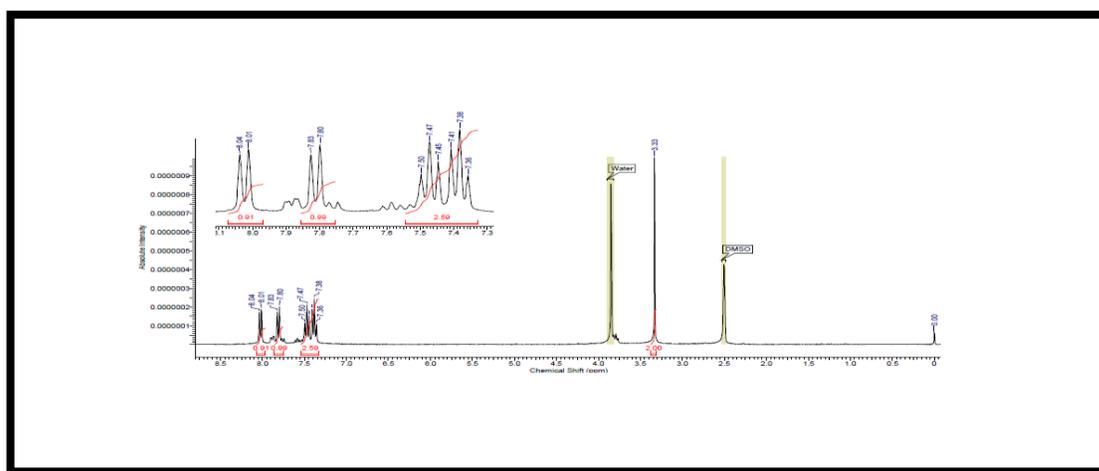
الشكل (2): يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للكابند (L<sub>2</sub>)

كما اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي (H<sup>1</sup>-NMR) للكابند المحضر (L<sub>3</sub>) اشارتين ثلاثية ضمن المدى (δ 7.50-

7.36ppm) تعود الى اربع بروتونات تابعة لـ (H<sup>2</sup>,H<sup>3</sup>) من حلقة البنزين الملتحمة مع حلقة الثايازول حيث أُثبت ذلك من

خلال الازاحة الكيميائية والتكامل , كذلك اظهر الطيف اشارة ثنائية في الموقع (δ 7.83-7.80ppm) التي تعود الى اثنين

من البروتونات التابعة لـ( $H^1$ ) من حلقة البنزين الملتحمة مع الثيازول المجاورة لذرة النتروجين, كما اظهر الطيف اشارة ثنائية عند الموقع ( $\delta$  8.04-8.01ppm) حيث تعود هذه الاشارة الى اثنين من البروتونات الموجودة في حلقة البنزين الملتحمة مع حلقة الثيازول في الموقع ( $H^4$ ) والذي أُثبت من خلال الازاحة الكيميائية والتكامل التابع له, كما اظهر الطيف ( $H^1$ -NMR) اشارة احادية عند الموقع ( $\delta$  3.33ppm) التي تعود الى اربع بروتونات تعود لمجموعة الايثان حيث اثبت ذلك من خلال التكامل والازاحة الكيميائية للطيف [29]. كما موضح في الشكل (3).



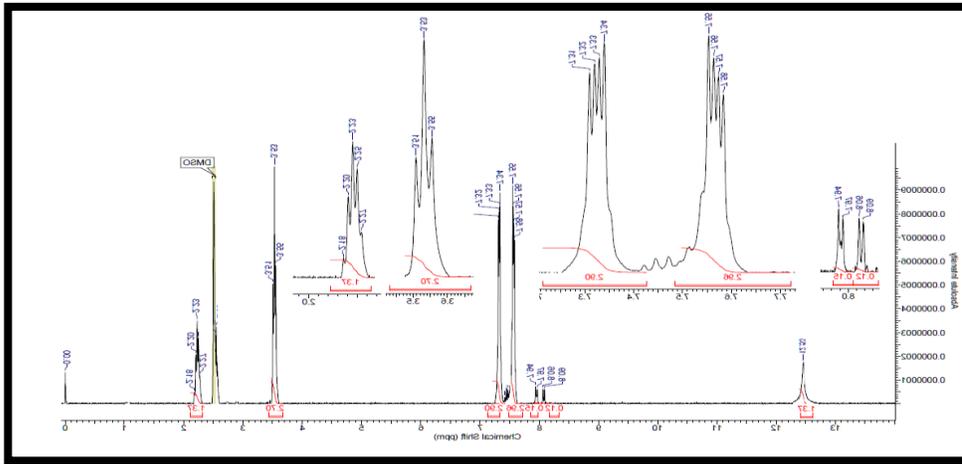
الشكل (3): يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي للليكاند ( $L_3$ )

اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي لمعقد  $[Cd(L_3)(bzimt)]Cl$  اشارتين ثلاثية عند الموقع ( $\delta$  7.50-7.36ppm) التي تعود الى ستة بروتونات ( $H^2, H^3, H^6, H^7$ ) من حلقة البنزين الملتحمة مع الثيازول والذي اثبت من خلال التكامل والازاحة الكيميائية, كما اظهر الطيف اشارة ثنائية عند الموقع ( $\delta$  7.83-7.80ppm) التي تعود الى اثنين من بروتونات ( $H^1$ ) من حلقة البنزين نفسها, كذلك اظهر الطيف اشارة ثنائية ايضاً تعود الى اثنين من بروتونات ( $H^4$ ) ولكن في موقع ( $\delta$  8.04-8.02ppm) كذلك اعطى طيف الرنين النووي المغناطيسي اشارة احادية عند الموقع ( $\delta$  3.85ppm) من الازاحة الكيميائية والتكامل تعود الى اثنين من بروتونات مجموعة الايثان حيث أعزيت الازاحة الكيميائية والتكامل الى ذلك.



المغناطيسي اشارة احادية عند الموقع ( $\delta$  12.5ppm) والتي تعود الى مجموعة الامين (NH) التابعة للاميدازول حيث قيم

التكامل والازاحة الكيميائية اعزيت الى ذلك [30] وكما موضح في الشكل (5)



الشكل (5): يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي لمعدن الكادميوم ذي الصيغة [Zn(L3)(bzimth)]

الجدول (1): حزم الامصاص الرئيسية لطيف الأشعة تحت الحمراء للبيكاندات والمعدن المحضرة

Compound	v(NH)	Thio amide				v(MS)	v(MN)	(CH)aliff	
		I	II	III	IV				
L1	3153	1622	1430	1015	743	---	---	2987	
L2	3365	1616	1405	1003	770	---	---	2959	
		1524	1375					2926	
L3	---	1637	1409	1076	753	---	---	2950	
			1350	995	723				
1	[Co(L1)(bzimth)]Cl	3114	1650	1425	1012	744	397	420	2989
		3153	1618	1357		711			
2	[Cu(L1)(bzimth)]Cl	3150	1660	1402	1004	730	385	418	2918
				1369					
3	[Cd(L1)(bzimth)]Cl	3160	1650	1402	1010	742	391	428	2962
			1617	1319					
4	[Ni(L1)(bzimth)]Cl	3170	1650	1404	1008	746	394	430	2989
		3325	1616	1311					
5	[Zn(L1)(bzimth)]Cl	3172	1655	1409	1006	759	390	445	2970
			1622	1311					
6	[Co(L2)(bzimth)]Cl	3170	1650	1402	927	752	391	433	2968
			1612	1332	1006				
7	[Cu(L2)(bzimth)]Cl	3166	1658	1409	1006	759	387	430	2925
			1608	1317	931				
8	[Cd(L2)(bzimth)]Cl	3170	1652	1425	995	729	393	420	2979
			1620	1375		750		474	
9	[Ni(L2)(bzimth)]Cl	3116	1649	1382	1003	752	383	428	2923
		3323	1614	1319					
10	[Zn(L2)(bzimth)]Cl	3170	1649	1406	1004	756	387	428	2981
		3205	1623	1348					
11	[Co(L3)(bzimth)]Cl	3115	1558	1390	993	723	390	430	2968
				1305		752		455	
12	[Cu(L3)(bzimth)]Cl	3112	1622	1404	993	720	394	422	2968
			1609	1305		750			
13	[Cd(L3)(bzimth)]Cl	3107	1649	1409	921	756	393	420	2962
			1593	1319	1010				
14	[Ni(L3)(bzimth)]Cl	3151	1650	1382	995	748	370	480	2962
		3118	1512	1309					
15	[Zn(L3)(bzimth)]Cl	3114	1622	1401	993	725	397	435	2922
		3226	1504	1369		754			

جدول(2): يوضح التحليل الدقيق للعناصر وقياس الحساسية المغناطيسية وقياس التوصيلية المولارية والخواص الفيزيائية للبيكاندات وبعض المعقدات المحضرة .

sequence	complex	color	Yield (%)	M.P. (°C)	Found (calacd) (%)					$n_{eff}$ (B.M)	$\Lambda$ ( $ohm^{-1}.cm^2 .mol^{-1}$ )
					C	H	N	S	M		
L <sub>1</sub>		ابيض	89	250	58.87 (58.85)	4.32 (4.27)	17.16 (17.59)	19.64 (20.00)			
L <sub>2</sub>		ابيض	93	240	59.97 (59.98)	4.69 (4.53)	16.44 (16.54)	18.83 (19.3)			
L <sub>3</sub>		ابيض مصفر	95	140	54.51 (54.49)	3.77 (3.69)	7.48 (7.59)	34.24 (34.9)			
1	[Co(L <sub>1</sub> ) (bzttzH)]Cl	ازرق مخضر	89	102-105	50.58 (49.99)	3.29 (3.21)	12.07 (12.19)	23.25 (23.19)	10.50	5.1	81
2	[Cu(L <sub>1</sub> ) (bzttzH)]Cl	كبريتي فاتح	90	235-238	49.70 (49.70)	3.26 (3.18)	12.59 (12.62)	23.06 (22.99)	11.37	2.0	73
3	[Cd(L <sub>1</sub> ) (bzttzH)]Cl	ابيض	82	215-217					17.45		60
6	[Co(L <sub>2</sub> ) (bzttzH)]Cl	ازرق	90	168-171	50.96 (51.00)	3.56 (3.49)	12.38 (12.43)	22.67 (22.59)	10.37	5.0	66
7	[Cu(L <sub>2</sub> ) (bzttzH)]Cl	كبريتي	88	205-208					10.45	1.9	68
8	[Cd(L <sub>2</sub> ) (bzttzH)]Cl	ابيض	85	99-103	46.56 (45.50)	3.26 (3.23)	11.31 (11.41)	20.71 (20.62)	18.01		61
9	[Ni(L <sub>2</sub> ) (bzttzH)]Cl	اخضر	90	185-188	50.98 (50.91)	3.57 (3.49)	12.38 (12.50)	22.68 (22.63)	10.29	3.2	74
10	[Zn(L <sub>2</sub> ) (bzttzH)]Cl	ابيض	91	212-214					10.69		62
11	[Co(L <sub>3</sub> ) (bzimzH)]Cl	ازرق فاتح	87	145-147					10.30	5.2	68
12	[Cu(L <sub>3</sub> ) (bzimzH)]Cl	كبريتي غامق	91	150-152	48.19 (48.10)	2.99 (3.01)	9.77 (9.83)	27.96 (27.85)	11.01	2.19	67
13	[Cd(L <sub>3</sub> ) (bzimzH)]Cl	ابيض	86	274-276	44.40 (44.60)	2.75 (2.90)	9.01 (9.09)	25.77 (25.70)	18.01		70
14	[Ni(L <sub>3</sub> ) (bzimzH)]Cl	اخضر فاتح	89	115-119	48.60 (48.04)	3.01 (2.88)	9.86 (9.93)	28.20 (27.79)	10.20	3.1	73
15	[Zn(L <sub>3</sub> ) (bzimzH)]Cl	ابيض	91	129-132	48.04 (47.99)	2.98 (2.88)	9.74 (9.93)	27.87 (27.79)	11.30		77

**6. الاستنتاجات والأشكال المقترحة :** كانت الفعالية المضادة للبكتريا لليكنيدات والمعقدات تم اختيارها ضد نوعين من البكتريا

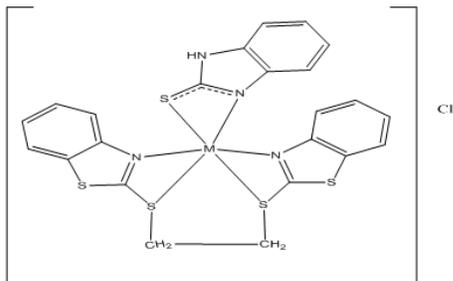
(*Klebsiella pneumonia*) و (*Streptococcus pyogenes*). بحيث اظهرت بعض هذه المعقدات فعالية اعلى من

اليكنيدات المحضرة والمضاد الحيوي Garamycin. طبقاً للنتائج المستحصلة من (أطياف الأشعة تحت الحمراء, الاطياف

الالكترونية, طيف الرنين النووي المغناطيسي , تحليل الدقيق للعناصر (C,H,N,S) , قياس الحساسية المغناطيسية , قياس

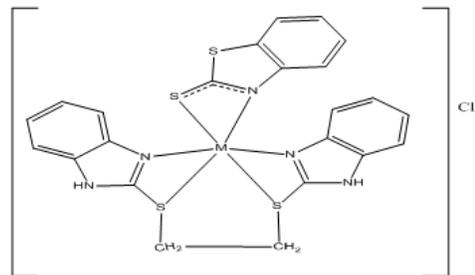
درجات الانصهار, التوصيلية الكهربائية المولارية , الامتصاص الذري ) للمعقدات المحضرة , فان الشكل المقترح للمعقدات

المحضرة هو شكل ثماني السطوح لمعقدات ( $Co^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}$ ) وكما موضح بالأشكال (6-10) التالية:



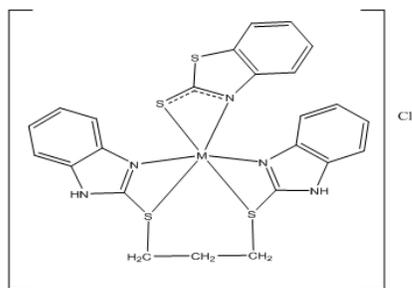
التركيب المقترح للمعدّات المحضرة ذوات الصيغة  $[M(L_3)(bzimth)]Cl$  حيث  
 $Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) = M$

(7) الشكل



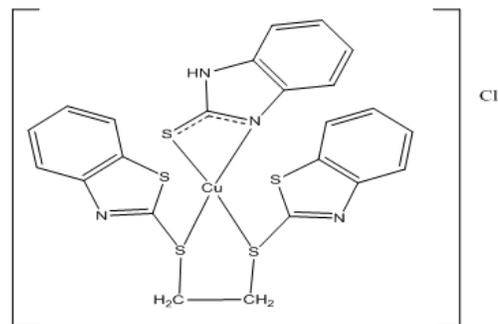
التركيب المقترح لمعدّات المحضرة ذوات الصيغة  $[M(L_1)(bztzth)]Cl$  حيث  
 $Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)$

(6) الشكل



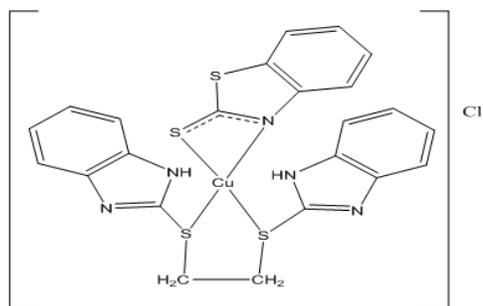
التركيب المقترح للمعدّات المحضرة ذوات الصيغة  $[M(L_2)(bztzth)]Cl$  حيث  
 $Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) = M$

(9) الشكل



التركيب المقترح للمعدّ النحاس ذو الصيغة  $[Cu(L_3)(bzimth)]Cl$

(8) الشكل



التركيب المقترح للمعدّ النحاس ذو الصيغة  $[Cu(L_1)(bztzth)]Cl$

(10) الشكل

## قائمة المختصرات

bzimtH	2-mercaptobenzoimidazole
bziztH	2-mercaptobenzothiazole
L <sub>1</sub>	1,2-bis((benzoimidazol-2-yl)thio)ethane
L <sub>2</sub>	1,3-bis((benzoimidazol-2-yl)thio)propane
L <sub>3</sub>	1,2-bis(benzothiazol-2-ylthio)ethane

- [1] K.Ravikumar, K. C. Mohan, M, Bidyasagar and G. Y. S. K. Swamy, "Crystal structure of 2-mercaptobenzimidazole and bis [2-mercaptobenzimidazole] dichlorocobalt (II)", *Journal of chemical crystallography*, 25(6) (1995) 325-329.
- [2] S. M. Ismail, I. K. Jebur and F. D. Khalid, "Synthesis of some new 2-mercaptobenzoxazol and study their biological activity against some plant pathogenic fungi", *Tikrit Journal of Pure Science*, 21(3) (2018) 67-75.
- [3] A. G. Fogg, R.Ismail, R.Ahmad and F. G. Banica, "Comparison of indirect cathodic stripping voltammetric methods based on accumulation of mercury, copper (I) and nickel salts or complexes at a hanging mercury drop electrode: determination of 2-mercaptobenzothiazole", *Analyst*, 121(12), (1996)1877-1879.
- [4] F. Arjmand, , M.Bhawana and S.Ahmad. "Synthesis, antibacterial, antifungal activity and interaction of CT-DNA with a new benzimidazole derived Cu (II) complex", *European journal of medicinal chemistry*, 40.11 (2005) 1103-1110.
- [5] I. I.Ozturk, S. K Hadjikakou, N.Hadjiliadis, N. Kourkoumelis, M.Kubicki, M. Baril and J. Balzarini, "Synthesis, structural characterization, and biological studies of new antimony (III) complexes with thiones. The influence of the solvent on the geometry of the complexes", *Inorganic chemistry*, 46(21) (2007) 8652-8661.
- [6] S. R. I. K. A. N. T. H. Gurralla, Y. R. Babu,., G. V. Rao, and B. M. Latha, "Symmetrical coupling of 2-mercapto benzimidazole derivatives and their antimicrobial activity", *Int. J. Pharma. Pharma. Sci*, 3(2) (2011) 217-220.
- [7] N. H. Buttrus, "Synthesis and Characterization of Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (H) complexes with 1, 1, 2, 2-tetrakis-(benzothiazolethio) ethylene and mercaptobenzothiazole salt", *Journal of Education and Science* , 18.13 (2006)32-42.

- [8] F. E. Hahn, M. C. Jahnke and T. Pape, "Synthesis of palladium and platinum complexes with phosphine-functionalized benzimidazolin-2-ylidene ligands", *Organometallics*, 25(25)(2006)5927-5936.
- [9] B. Singh, M. M. P. Rukhaiyar and R. J. Sinha, "Thioamide bands and nature of bonding—IV: chelating behaviour of 2-mercaptoquinazolin-4-one", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(1) (1977) 29-32.
- [10] A. A. S. Al-Hamdani, A. BALKHI, A. Falah, and S. A. Shaker, "NEW AZO-SCHIFF BASE DERIVED WITH Ni (II), Co (II), Cu (II), Pd (II) AND Pt (II) COMPLEXES: PREPARATION, SPECTROSCOPIC INVESTIGATION, STRUCTURAL STUDIES AND BIOLOGICAL ACTIVITY", *Journal of the Chilean Chemical Society*, 60(1) (2015) 2774-2785.
- [11] H. Lin, P. Y. Chen, S. G. Zhu, K. Li, H. Z. Li and X. H. Peng, "Theoretical investigation of pyridine derivatives as high energy materials", *Journal of Energetic Materials*, 32(3) (2014) 172-183.
- [12] S. A. Al-Jibori, A. S. Al-Zubair, M. Y. Mohammed and T. A. Al-Allaf, "Mixed ligand palladium (II) and platinum (II) complexes of tertiary diphosphines and benz-1, 3-imidazolin-2-thione, benz-1, 3-oxazolin-2-thione or benz-1, 3-thiazolin-2-thione", *Transition Metal Chemistry*, 32(3) (2007) 281-286.
- [13] Chr K. Jørgensen, "Absorption spectra of transition group complexes of sulphur-containing ligands", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 24.12 (1962) 1571-1585.
- [14] V. Arjunan, A. Raj, P. Ravindran, and S. Mohan, "Structure-activity relations of 2-(methylthio) benzimidazole by FTIR, FT-Raman, NMR, DFT and conceptual DFT methods", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118 (2014) 951-965.

- [15] V. Krishnakumar, and R. Ramasamy, "Scaled quantum chemical studies of the structure and vibrational spectra of 2-(methylthio) benzimidazole", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 62.1-3 (2005) 570-577.
- [16] Mohammed H.S Al-Jibori, , Nabeel H. Buttrus, and Ahmed S.M Al-Janabi. "Synthesis and Studies Pd (II)-NHC complexes with thiosaccharinate, saccharinate or benzothiazolate ligands", *Tikrit Journal of Pure Science* ,22.2 (2017)100-102.
- [17] E. M. Ramadthan, "Synthesis and Characterization of New Some First Transition Metals Complexes of Schiff Base N, N'-bis [2-Methylenethiophene]-1, 2-phenylenediimine", *Iraqi National Journal of Chemistry*, (50) (2013)154-166.
- [18] K. Nakamoto , "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" , 4<sup>th</sup> Ed. , Wiley-Interscience , New York (1986) .
- [19] K. Nakamoto , "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" , 5<sup>th</sup> Ed. , Wiley-Interscience , New York (1997) .
- [20] G. J. Palenik, M. Mathew, W. L. Steffen and G. Beran "Steric vs. electronic effects in palladium-thiocyanate complexes. Crystal structures of dithiocyanato [bis (diphenylphosphino) methane](II), isothiocyanatothiocyano [1, 2-bis (diphenylphosphino) ethane] palladium (II), and diisothiocyanato [1, 3-bis (diphenylphosphino) propane] palladium (II)", *Journal of the American Chemical Society*, 97(5) (1975)1059-1066.
- [21] F. Hueso-Urena, N. A. Illán-Cabeza, M. N. Moreno-Carretero and A. L. Penas-Chamorro, "Ni (II), Cu (II), Zn (II) and Cd (II) complexes with dinegative N, N, O-tridentate uracil-derived hydrazones", *Acta Chimica Slovenica*, 47(4), (2000) 481-488.
- [22] M. D. Abdul Salam and M.K. Marnmen and R.G. Abad, "Generation of pest management schemes in coconut-based intercropping systems", *Philippine Journal of Coconut Studies (Philippines)* 8, 1-2: 31-36. Abad, RG (1985); "Management of important coconut diseases", *Philippine Journal of Coconut Studies (Philippines)* 10 (1983) 11-16."

- [23] A. B. P. Lever, "Electronic spectra of some transition metal complexes: Derivation of Dq and B", *Journal of Chemical Education*, 45(11) (1968) 711.
- [24] S. D. Dhumwad and D. K. Suresh,"Synthesis, spectral characterization and biological studies of quinoline based ligands and their transition metal complexes", *Main Group Chemistry*,11(2)(2012). 135-149.
- [25] A.Kulkarni, D. Ajaykumar, A. Sangamesh Patil, and S. Badami Prema, "Electrochemical properties of some transition metal complexes: synthesis, characterization and in-vitro antimicrobial studies of Co (II), Ni (II), Cu (II), Mn (II) and Fe (III) complexes", *International Journal of Electrochemical Science* 4.5 (2009) 717-729.
- [26] S. Anand, S.Young, M. S. Esplin, B. Peaden, H. D. Tolley,T. F. Porter and S. W. Graves, "Detection and confirmation of serum lipid biomarkers for preeclampsia using direct infusion mass spectrometry", *Journal of lipid research*, 57(4) (2016) 687-696.
- [27] N.Raman and S. Sobha, "Synthesis, characterization, DNA interaction and antimicrobial screening of isatin-based polypyridyl mixed-ligand Cu (II) and Zn (II) complexes", *J Serb Chem Soc*, 75 (2010) 773-788.
- [28] S.Li, H. Xu, S. Cui, F. Wu, Y. Zhang, M. Su and J. Shan, "Discovery and rational design of natural-product-derived 2-phenyl-3, 4-dihydro-2 H-benzo [f] chromen-3-amine analogs as novel and potent dipeptidyl peptidase 4 (DPP-4) inhibitors for the treatment of type 2 diabetes", *Journal of medicinal chemistry*, 59(14) (2016) 6772-6790.
- [29] S. K.Mohamed, M. Albayati, W. A. Omara, A. A. Abdelhamid, H. Potgeiter, A. S. Hameed, and K. M. Al-Janabi, "Functionalization of Ibuprofen Core Structure Compound: Part 1 Synthesis of Potential Chemotherapeutic Agents Incorporated Ibuprofen Substructure and Their in vitro Antimicrobial Study", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(7) (2012). 3505-3517.

[30] S.Kallus, L. Uhlik, S.Van Schoonhoven, K. Pelivan, W. Berger, É. A.Enyedy and B. Keppler, “Synthesis and biological evaluation of biotin-conjugated anticancer thiosemicarbazones and their iron (III) and copper (II) complexes”, *Journal of inorganic biochemistry*, 190 (2019)85-97.