DOI: http://dx.doi.org/10.21123/bsj.2016.13.2.2NCC.0019

تحضير ودراسة طيفية لمعقدات بعض ايونات المعادن مع قاعدة شيف -[5-(2-هيدروكسي فنيل)- 4,3,1- اوكسادايزول] -2-يل مثيل ايمين[5,1-ثنائي مثيل -2-فنيل-2,1- ثنائي هيدرو بايرازول -3-اون]

ناصر ضياء شعلان زينب حسين فاضل وسن عبد الرزاق
عباس علي صالح الحمداني

قسم الكيمياء، كلية العلوم للبنات، جامعة بغداد، بغداد، العراق

البريد الالكتروني:ndsh1972@gmail.com

استلام البحث 7/ 2015/10
قبول النشر 20/ 2015/12

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International Licens

الخلاصة

حُضِّرت معقدات جديدة ثنائية النوى نوع $M_2(L)_2(H_2O)_4$، من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى الكوبلت (II) والنيكل (II) والنحاس (II) فضلاً عن الخارصين (II) مع الليكاند رباعي السن (L)= 4-[5-(2-هيدروكسي فنيل)- 4,3,1- اوكسادايزول] -2-يل مثيل ايمين[5,1-ثنائي مثيل -2-فنيل-2,1- ثنائي هيدرو بايرازول -3-اون] في وسط كحولي حضر من تفاعل 5-(2-هيدروكسي فنيل)4,3,1-اوكسادايزول مع 4-انتي بايرين كربوكسي الدهايد في الكحول النقي . شخصت المعقدات المحضّرة بتقنية الأطياف تحت الحمراء والأطياف الإلكترونية وطيف الكتلة والرنين النووي المغناطيسي البروتوني وكذلك تم قياس الحساسية المغناطيسية .كما استعمل التحليل العنصري للمساعدة في عملية التشخيص. تم قياس النسب المولية المتغيرة في المحلول فأعطت نتائج مطابقة مع تلك التي تم الحصول عليها في الحالة الصلبة ومن نتائج الاطياف تم اقتراح شكل البنية الأساسية للمعقدات.

الكلمات المفتاحية:- قواعد شيف ، التحضير الميكرويفي، الاشعة فوق الصوتية.

المقدمة

تُعد ليكاندات قواعد شيف متعـــددة السن مميزة وفعالة وتُدرس على نطاق واسع في الكيمياء التناسقية وخاصة تلك التي تمتلك المركبات الحاوية على مركبات حلقية غير متجانسة مع مجموعة الازوميثين حيث تمتلك خواصاً قاعدية بسبب وجود مزدوج الكتروني منفرد على ذرة النتروجين الآيزوميثين (-C=N) وغالبا ما تكون حلقات كليتية خماسية أو سداسية مع الايون المعدني [1]. أصبح الاهتمام بالليكاندات متعـــددة السن يتزايد بشكل مستمر بسبب صفاتها الفريدة واستعمالها في عمليات الاستخلاص على نطاق واسع .اذ أن لها القدرة على التفاعل مع العديد من الايونات الفلزية بسبب احتواء هذه الليكاندات على ذرات مانحة للأزواج الإلكترونية الحرة وتشكيل معقدات ملونة قابلة للذوبان في المذيبات العضوية[2,3] . تعد مشتقات 4،3،1- الاوكسادايزول من المركبات الحلقية غير المتجانسة التي ازداد الاهتمام بتحضيرها لكون هذه المركبات من المواد الفعالة بايولوجيا ،بسبب احتوائها على مجموعة (-N-C-O) . وهذا أعطاها أهمية صيدلانية وخاصة مع بعض أنواع البكتريا (*Staphylococcus aureus*) كما تمتلك معوضات 1 , 3 , 4 - اوكسادايزول فعاليات بايولوجية مختلفة . فمثلا تستعمل بوصفها مضادات للديدان الطفيلية (*anti-tubercular*) ومسكنات للألم (*analgesic*) والحمى (*anti-pyretic*) ومضادات للالتهابات (*anti-inflammatory*) ومضادات للفيروسات (*anti-viral*) . علاوة على ذلك تدخل مركبات اوكسادايزول بالتركيب الاساس للأدوية وكذلك تستعمل بوصفها أصباغ ومواد حساسة للضوء والتوصيل الكهربائي [4,5]. ان قواعد شيف المشتقة من الانتي بايرين لها اهمية في تكوين المعقدات وفي بحثنا هذا تم تحضير عدد من معقدات Co(II), Ni

(II), Cu (II) and Zn (II) مع قاعدة شيف مشتقة من تفاعل 5-(2-هيدروكسي فنيل)4,3,1-اوكسادايزول مع 4-انتي بايرين كربوكسي الديهايد وتم تشخيصها بالطرائق الطيفية

الجزء العملي

جميع المواد المستعملة في البحث مستوردة من شركة سگما Sigma aldrich تم إجراء قياسات أطياف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات المحضّرة فضلاً عن الليكاندات المحضّرة وذلك باستخدام جهاز طيف الامتصاص الضوئي تحت الحمـــــراء IR (FT- IR spectrum) Jasco 4200 من شركة يابانية. في المنطقة المحصورة بين (400-4000 سم$^{-1}$) بدلالة العدد الموجي وبإستعمال أقراص (KBr). تم اجراء قياسات الاطياف الالكترونية بإستعمال جهاز Shimadzu UV-Vis. 160 A-Ultra-violet Spectrophoto meter, range (200-1100) nm. تم إجراء تحليل العناصر (C.H.N.O) بإستعمال جهاز(Elementer-vario Micro-CUBE).تم تعيين كمية الفلزات لكل من (النيكل ،والكوبلت، والنحاس، والزنك) للمعقدات المحضّرة بطريقة طيفية وذلك بإستعمال جهاز مطياف الامتصاص الذري من النوع (AA-1275 spectrophtomter at MINTEK, and GBC 909 AA spectrophotometer. تم إجراء قياس الكتلة بوساطة جهاز(**LC-MS**) لليكاند المحضّر . تم إجراء قياسات طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H-NMR) لليكاند المحضّرة بإستعمال جهاز Bruker 400 MHz AVANCE spectrometer باستعمال المذيب $CDCl_3$.

1) - تحضير 5(2-هيدروكسي فنيل)4,3,1-اوكسادايزول (A)

تم تحضير المركب من الطرائق المذكورة في المصادر[6] وتم تشخيصه بقياس درجة الانصهار وطيف الاشعة تحت الحمراء وكانت النتائج مطابقة لما مذكور في المصادر.

2) تحضير 4-[5-(2-هيدروكسي فنيل)- 4,3,1-اوكسادايزول] -2-يل مثيل ايمين[5,1-ثنائي مثيل -2-فنيل-2,1- ثنائي هيدرو بايرازول -3-اون] (L)

تم تحضير الليكاند بثلاث طرائق مختلفة منها الطريقة العامة (1) وكذلك طريق المايكرويف (2) و طريقة الاشعة فوق الصوتية (3):

طريقة رقم (1):

يُحضّر هذا المركب من اذابة (0.01 مول) 4-انتي بايرين كربوكسي الدهايد في الإيثانول المطلق في دورق زجاجي دائري سعة (200مل) ويضاف (0.01 مول) من المركب المحضّر (A) المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق ويضاف ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي . يتم التفاعل بنسبة مولية (1:1) من الأمين المحضر(A) و الألديهايد على التوالي، يصعد المزيج (Reflux) مع التحريك مدة أربع ساعات فيتكون راسب يرشح الراسب ويغسل بكمية من الكحول(85%) وتتم اعادة البلورة بوساطة مزيج من كحول الايثانول والميثانول (20:80) على التوالي وكانت نسبة الناتج 70%.

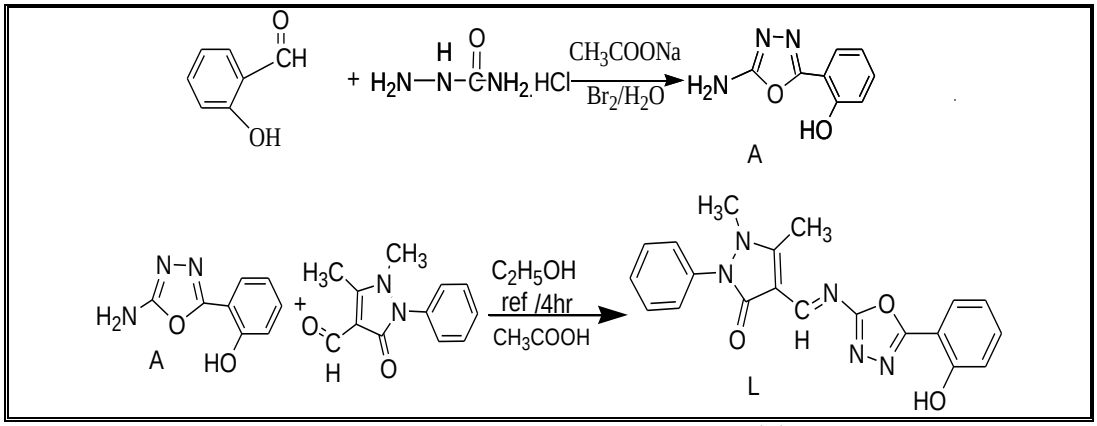
طريقة رقم (2):

يمزج (0.01 مول) 4-انتي بايرين كربوكسي الديهايد مع (0.01 مول) من المركب (A) في بودقة خزفية وتطحن ثم نضع البودقة في جهاز الميكرويف بقدرة 280 واط لمدة (15) دقيقة تم فحص التفاعل بوساطة TLC لتحديد انتهاء التفاعل وبعد ذلك يؤخذ الناتج ويغسل بكمية من الكحول وتتم اعادة بلورته بوساطة مزيج من كحول الايثانول والميثانول (20:80) على التوالي وكانت نسبة الناتج 79%.

طريقة رقم (3).

يحضّر هذا المركب من اذابة (0.01 مول) 4-انتي بايرين كربوكسي الديهايد في الإيثانول المطلق في دورق زجاجي دائري سعة (200مل) ويضاف (0.01 مول) من المركب المحضر (A) المذاب في 30 مل من الإيثانول المطلق ويضاف ثلاث قطرات من حامض الخليك الثلجي . يتم التفاعل بنسبة مولية (1:1) من الأمين المحضر و الألدهايد على التوالي ، يوضع مزيج التفاعل في حمام الموجات فوق الصوتية لمدة ساعة نلاحظ تكون راسب يرشح الراسب ويغسل بكمية من الكحول وتتم اعادة البلورة بوساطة مزيج من كحول الايثانول والميثانول (20:80) على التوالي وكانت نسبة الناتج 81%. والمعادلة العامة الاتية توضح تحضير الليكاند بالطريقة (1) و(3) باستعمال المذيب.

الجدول رقم (1) يحوي على الصيغة الوضعية وقيم التحليل الدقيق للعناصر والنسب المئوية للناتج للمركب (L), (A) .



المخطط (1) تحضير المركب (A) الليكند (L)

تحضير المعقدات

تم تحضير هذا النوع من المعقدات بمزج (0.474 غم، 0.002 مول) من $CoCl_2.6H_2O$ والمذاب في (10مل) من الايثانول (0.75 غم، 0.002 مول) من الليكاند (L) والمذابة في (10مل) من مزيج (75:25) من الايثانول والميثانول كنسبة (2:2) (M:L)، وتكون الاضافة بصورة تدريجية مع التحريك المستمر والتسخين لمدة ساعتين حيث يتكون راسب يرشح ألراسب ويغسل بكحول من مزيج (75:25) من الايثانول والميثانول على التوالي ثم بالايثر ، يجفف تحت الضغط المخلخل بالطريقة نفسها تم تحضير بقية المعقدات مع الليكاند وبنسب مولية 2:2 (L:M) والاملاح المستعملة $(NiCl_2.6H_2O)$، $(CuCl_2.2H_2O)$، $(ZnCl_2.2H_2O)$. الجدول رقم (1) يحوي على الصيغة الوضعية وقيم التحليل الدقيق للعناصر والنسب المئوية للمعقدات المحضّرة.

جدول (1) الصيغة الوضعية وقيم التحليل الدقيق للعناصر والنسب المئوية للناتج للمعقدات المحضّرة

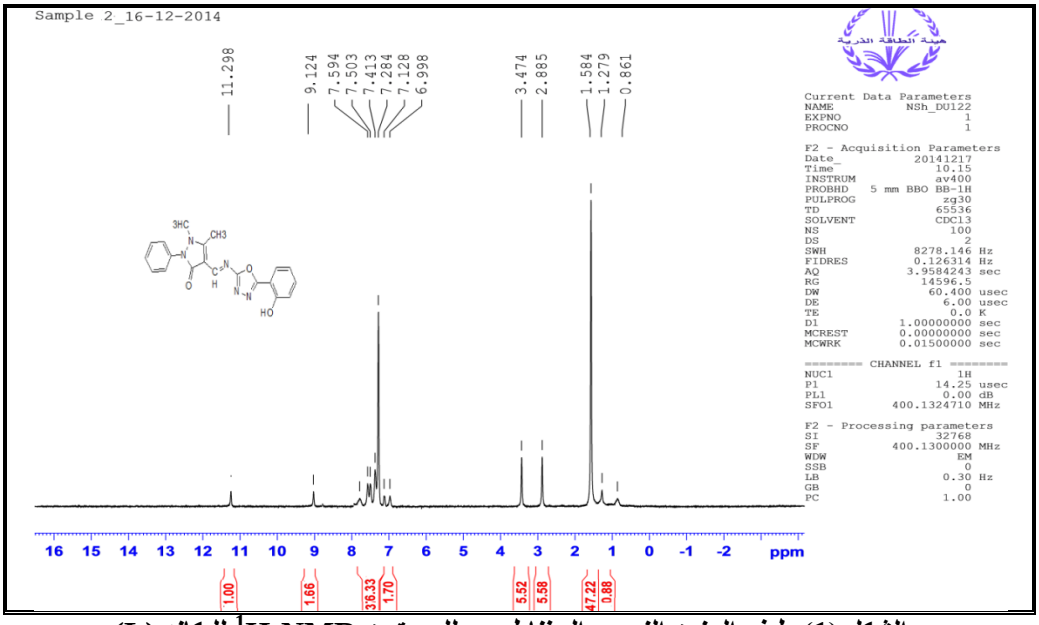
Compound Formula,	Yield	C	H	N	O	Cl	M
A $C_8H_7N_3O_2$	70%	54.60 (54.24)	3.82 (3.98)	23.39 (23.72)	18.19 (18.06)	---	--
L $C_{20}H_{17}N_5O_3$	طريقة (1) 70%	64.77 (63.99)	4.88 (4.56)	18.23 (18.66)	12.12 (12.79)	---	--
	طريقة (2) 79%						
	طريقة (3) 81%						
$[Co_2 (L)_2 (H_2O)_4] Cl_2$	77%	47.90 (47.49)	4.07 (4.18)	13.71 (13.85)	16.02 (15.82)	7.13 (7.01)	11.53 (11.65)
$[Ni_2 (L)_2(H_2O)_4] Cl_2$	71%	46.94 (47.51)	4.26 (4.19)	14.19 (13.85)	15.23 (15.82)	7.18 (7.01)	11.71 (11.61)
$[Cu_2 (L)_2(H_2O)_4] Cl_2$	69%	47.99 (47.061)	4.24 (4.15)	13.35 (13.72)	15.12 (15.67)	7.03 (6.95)	12.27 (12.45)
$[Zn_2 (L)_2(H_2O)_4] Cl_2$	70%	47.28 (46.89)	4.07 (4.13)	13.30 (13.67)	15.93 (15.62)	7.01 (6.92)	12.41 (12.77)

النتائج والمناقشة

ان طريقة تحضير الليكاند (L) موضحة في المخطط (1) . أظهرت أطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر اختفاء الحزم الخاصة بمجموعة الكربونيل للالديهايد ومجموعة (NH_2) الأمينية في المنطقة (3213–3402) سم$^{-1}$ وظهور حزم جديدة هي حزم المجموعة الإيمنية وان حزم الامتصاص لمجموعة الإيمين لليكاند المحضّر كانت بحدود (1615سم$^{-1}$) والتي تعود إلى مجموعة الازوميثين، وترددات حلقة الاوكسادايزول ظهرت عند (1418-1483 سم$^{-1}$)، الجدول (3) يحتوي على قيم اطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاند المحضر.

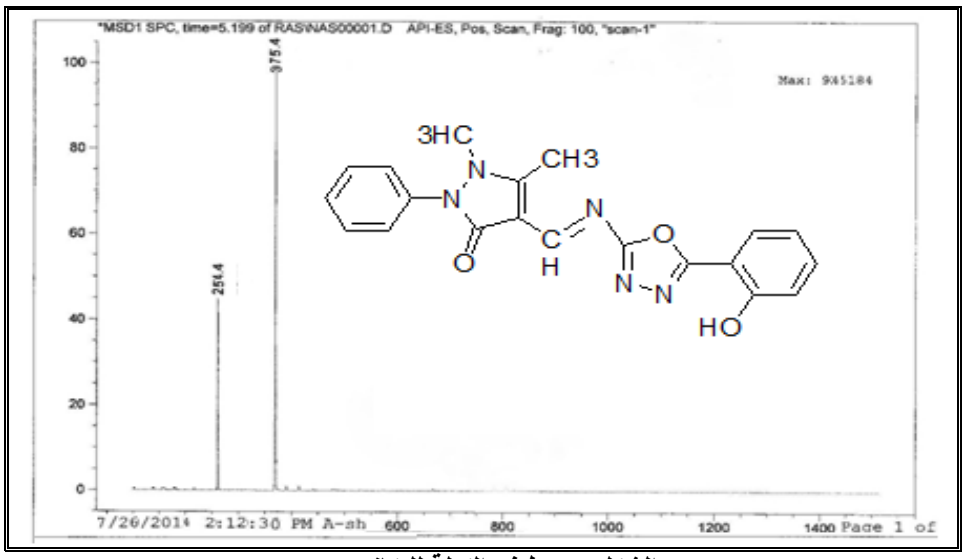
أظهرت أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (^{1}H-NMR) كما في الشكل (1) إنزياحات كيميائية متعددة للبروتونات المختلفة لليكاند المحضر والموضحة أهمها الإنزياحات الكيميائية للبروتونات الإيمينية والتي تشير إلى تشكل الليكند الجديدة [7] . وكما يأتي:

^{1}H-NMR($CDCl_3$-400MHz) δ= 11.298(s, H, OH), 9.124 (s, H, CH=N), 6.998 -7.59 (m,9 H, Ar-H), 2.88 and 3.74 (s, 6H, CH3), 1.58 (solvent)



الشكل (1) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ^{1}H-NMR لليكاند (L)

تم قياس الوزن الجزيئي باستخدام مطيافية الكتلة (LC-MS) بتقانة (SIM)، وهي تقوم بتحديد الكتلة الجزيئية للمادة المراد تحليلها دون تشظيها اظهر طيف الكتلة ان (M+1) .375.4 m/z كما في الشكل (2) وطيف الكتلة المحسوب نظرياً هو 373.13.



الشكل (2) طيف الكتلة لليكاند (L)

تم تحضير المعقدات من خلال تفاعل الليكاند مع املاح المعادن ثنائية التكافئ Co(II)و Ni(II) و Cu(II)و Zn(II). بنسبة مولية (2:2) وتم التحقق منها بطريقة جوب وطريقة النسب المولية و تم تعيين كمية الفلزات كل من (النيكل، والكوبلت ،والنحاس ، والزنك) للمعقدات المحضّرة بمطياف الامتصاص الذري .

اظهرت أطياف (UV-Vis) لليكاند المحضر في مذيب ثنائي مثيل فورماميد قمة امتصاص رئيسة ،الأولى (220 nm) تمثل الإثارات الموضعية ($\blacktriangle \rightarrow \blacktriangle^{*}$) لحلقة اوكسادايزول و الحلقات الاروماتية الأخرى و الثانية (285 nm) تعود إلى الانتقالات ($n \rightarrow \pi^{*}$) الناتجة عن وجود مجاميع (-C=O) و(-C=N) الحاملة للمزدوجات الإلكترونية اللاتآصرية. [8].

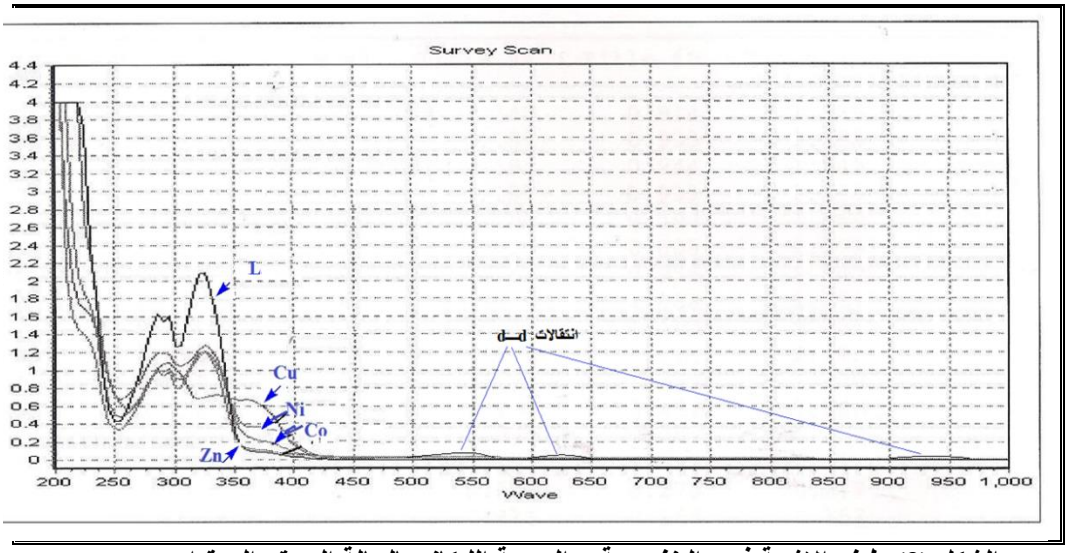
لدى مقارنة أطياف الليكاند بأطياف المعقدات قيد الدراسة لوحظ وجود إزاحة تراوحت ما بين (5-20) نانومتر و ويوجد فرق بين أطياف محلولي الليكاند والأيون الفلزي ،فضلا عن الاختلاف الواضح في ألوان محاليل المزج عن محلولي الليكاند والأيون الفلزي قبل المزج ، وهذا يعد دليلا واضحا على حصول تناسق بينهما[9]. مواقع هذه الحزم تتفق مع

معقدات ثمانية السطوح [14-10]، و كما موضح في الجدول (2) والشكل (3) وان نتائج المغناطيسية أعطت قيماً للعزم المغناطيسي والتي تتوافق مع الشكل الفراغي ثماني السطوح.

جدول (2) بعض الخواص الفيزياوية والطيف الالكتروني للمعقدات المحضّرة باستعمال مذيب DMF

Compound	m.p^{0}C	Conductivity ohm^{-1}cm^{2}mol^{-1}	B.M	Color	Absorption Bands (nm)	Assigned Transition
A	244	-	-	اصفر شاحب	215	▲ ▲*
					285	n ▲*
L	292d	--	-	اصفر غامق	220	▲ ▲*
					285	n ▲*
[Co^{+2}] complexes	300d	142	4.75	بني	750	^4T_1g ^4A_2g
					560	$^4T_1g_{(F)}$ $^4t_1g_{(p)}$
					360	Charge Transfer
[Ni^{+2}] complexes	300d	166	3.11	اخضر	225	▲ ▲*
					295	n ▲*
					385	Charge Transfer
					650	^3A_2g $^3t_1g_{(F)}$
					950	^3A_2g $^3t_2g_{(p)}$
[Cu^{+2}] complexes	300d	134	1.92	اخضر مزرق	230	▲ ▲*
					280	n ▲*
					375	Charge Transfer
					435	^2B_1g ^2Eg
					623	^2B_1g ^2B_2g
[Zn^{+2}] complexes	300d	149	Dia	اصفر فاتح	325	Charge Transfer

d= decomposition



الشكل (3) طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية الليكاند بالحالة الحرة والمعقدات

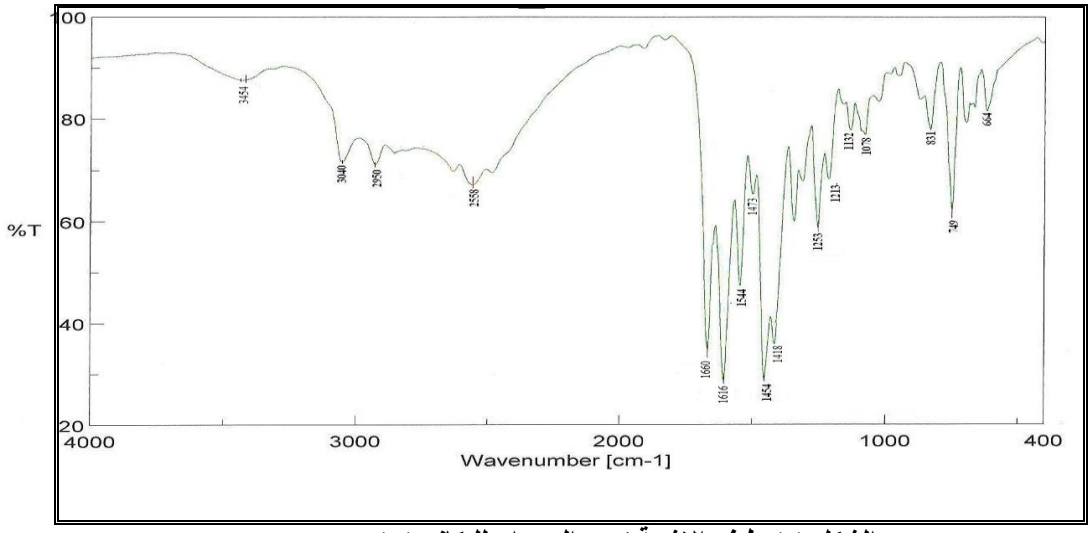
جدول (3) قيم اطياف الأشعة تحت الحمراء (سم$^{-1}$) لليكند وللمعقدات المحضّرة

المركب	▶(C=N)	▶(C-N-N-C) oxadizol-rig	▶(C=O) كيتونية	▶(C-H) Arسم$^{-1}$	▶(M-O)	▶(M-N)	تمايل ▶H_2O	تأرجح ▶H_2O	▶(OH)
$C_{20}H_{17}N_5O_3$	1615	1473-1418	1660	2950					3454
$[Co_2L_2(H_2O)_4]Cl_2$	1601(s)	1470-1428m	1669(s)	-	565w	431w	613(s)	775(s)	
$[Ni_2L_2(H_2O)_4]Cl_2$	1599(s)	1483-1437m	1673(s)	-	571w	453w	611(s)	758(s)	
$[Cu_2L_2(H_2O)_4]Cl_2$	1603(s)	1481-1425m	1670 (s)	-	541w	445w	639(w)	769(s)	
$[Zn_2L_2(H_2O)_4]Cl_2$	1608(s)	1475-1439m	1671 (s)	-	556w	419 w	627(s)	783(s)	

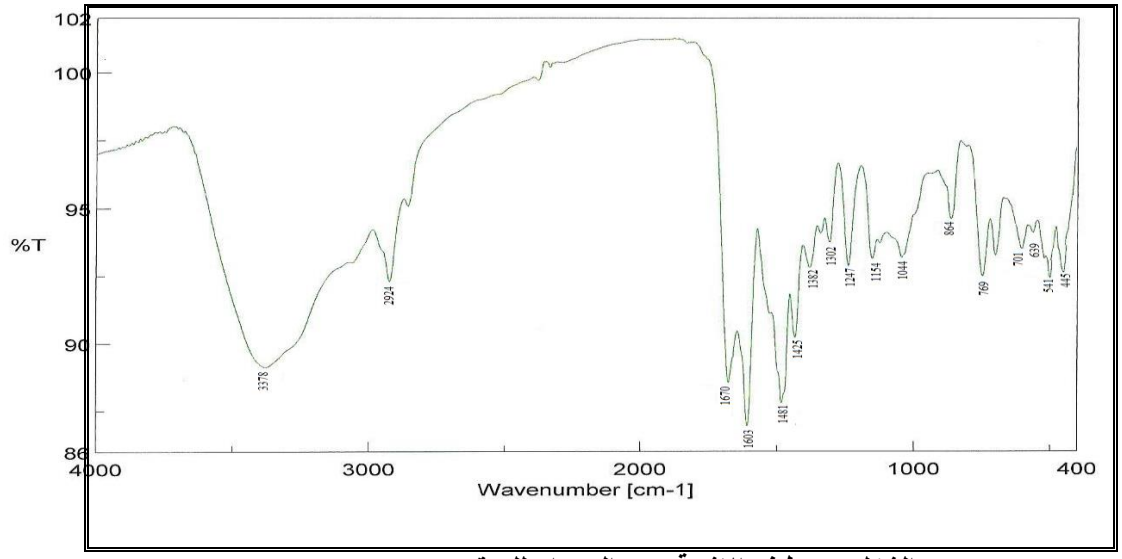
أظهرت قياسات الاشعة تحت الحمراء (FT-IR)

التردد الامتطاطي لمجمـــــوعة (C=O)▶ في الليكاند في المنطقة (1660) كما وجد أن هذه الترددات الامتطاطيــة في جميع المعقدات تزاح إلى ترددات أعلى مما هو في الليكاند لدى إرتباطها عن طريق ذرة الاوكسجين مما يدل على اشتراك (C=O) في التناسق مع الفلز[15]. كما لوحظ ظهور ترددات تختلف عن تردد الايمين في الليكاند مما يؤكد ارتباط الفلزات بالليكاند عن طريق مجموعة الايمين (C=N)، وهذا يتفق مع ما ذكر من بحوث متعلقة بقواعد شيف[20-16]. تظهر حزم الامتصاص في جميع الليكندات في المدى (1184سم$^{-1}$-1331سم$^{-1}$) وعند تكوين المعقدات تزاح بمقـدار($\Delta\upsilon$ = 35-39 cm-1) وتنسب للروابط (=N-N=) في حلقة الاوكسادايزول والذي يؤكد ارتباط الفلزات بالليكاند عن طريق مجموعة (=N-N=)، وهذا يتفق مع ما ذكر من بحوث متعلقة الاوكسادايزول [21]. ان اختفاء حزم الامتصاص العريضة التي تتراوح في المدى (3414سم$^{-1}$) إلى (3477.2سم$^{-1}$) العائدة لمجموعات الهيدروكسيل الفينولية (OH) في المعقدات المحضّرة يعد دليلاً على ارتباطها عن طريق ذرة الاوكسجين الفينولية[22].

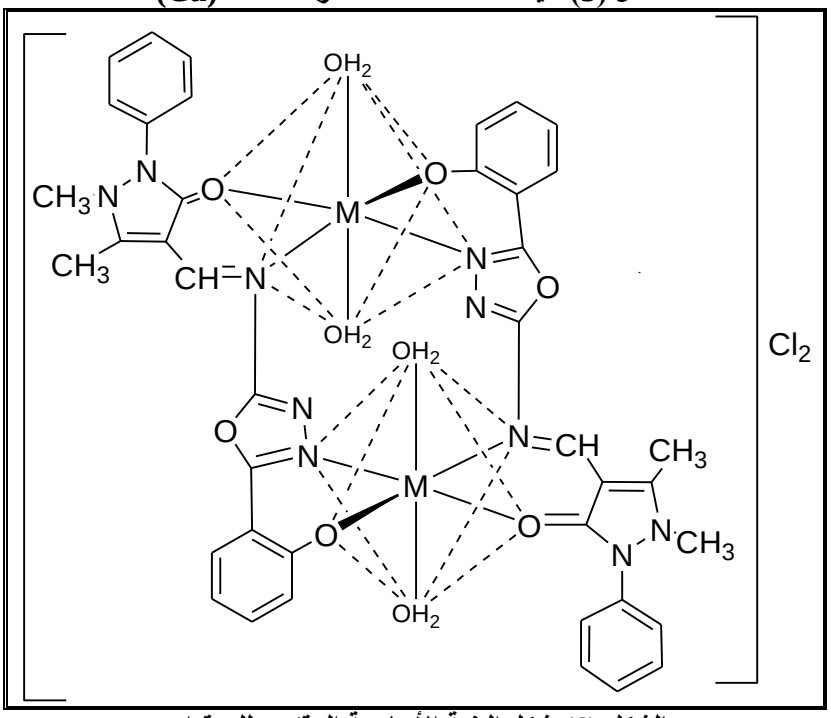
أظهـر طيـف الأشـعة تحـت الحمـراء مـط المجموعة (M-N) للمعقدات المحضّرة في المنطقة المحصـورة بـين (419-453سـم$^{-1}$)، مؤكـدة إرتبـاط الفلـز مـع قواعـد شـيف عـن طريـق ذرة النتـروجين التابعـة لمجموعـة الايمين[23,24] وكذلك تشير إلـى إرتباط الفلز في المعقدات المحضّـرة عن طريق ذرة النتروجين التابعة لمجموعة الاوكسادايزول. وظهرت في اغلب المعقدات حزمـة جديدة عند المدى (571-541) سم$^{-1}$ تعود إلى اهتزازات مط المجموعـة (M-O) [25] مما يدل على ارتباط الفلز في هذه المعقدات بـذرة الاوكسـجين فـي الليكانـد .فضـلاً عـن الأشـكال الرئيسة الثلاثة لجزيئة الماء الحرة فإن الماء المتناسق أيضـاً يبـين أشـكالاً أخـرى، إهتـزازات تـأرجح ومـط [26]. الاشكال M↖O فعالة في طيف الاشعة تحت الحمراء إذا كانت حزمة M↖O ذات ترابط تساهمي كـافي. إن وجـود هـذه الحـزم فـي المعقـدات المائيـة عند (783-758cm^{-1}) للأمـلاح اللاعضويـة لشـكل التأرجـح للماء المتناسق[27,28]. إن مواقع التمايـل للماء للمعقدات المائية تظهر بنحو (639-611cm^{-1}) [29] وجـود جزيئـة المـاء يـؤدي إلـى ظهـور حزمة عريضة في الموقع (3285-3385 cm^{-1}) [30] . جميع قيم طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات موضحة في الجدول (3).



الشكل (4) طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (L)



الشكل (5) طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقد (Cu)



الشكل (6) شكل البنية الأساسية المقترح للمعقدات
M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

المصادر:

[1]Palaska, E.; Sahin, G.; Kelicen, P.; Durlu , N.T. and Altinok,G. 2002. Synthesis and anti-inflammatory activity of 1-acylthiosemicarbazides 1,3,4-oxadiazoles-1,3,4-thiadiazoles and 1,2,4-triazole-3-thiones. Farmaco, 57(2):101-107

[2]Zoltán, N.; István, F.; Attila, B. and Imre, S. 2003. Thermodynamic, kinetic and structural studies on the mixed ligand complexes of palladium(II) with trid1entate and monodentate ligands.J.Inorg. Biochem . 94(3)291-299.

[3]Jiban, K. ; Sanjib ;P and Chittaranjan, S., 2001. Transition metal complexes with a polydentate Schiff base derived from 3-formylsalicylic acid and 1,2-bis(o-aminophenylthio) ethane Trans.Met.Chem.26(1)237-240

anticonvulsant agents. J. Pharm. Sci., 57(5) 384-3899.

[13] Ronald, E. O.; Bennett, J.W; On-Hou M and Larry Y. 1968.Centrally Acting Isosteric Mannich Bases J. Pharm. Sci. 57(10) 1014-1017.

[14] Singh, B.; Singh, M. K. and Aggarwal, R. C. 1983.Some new bimetallic tetrakisdithiocarbamates. Indian J. Chem. 22A: 533-534,

[15] Bibhesh, K. S.; Narendar, B. and Anant, P. 2012. Unsymmetrical Schiff Base Functionalized as Monobasic Tridentate Ligand on Complexation with Some Transition Metal Ions, E-J of Chemistry, 9(2): 532-544,

[16] Chandra, S. and Gupta, E.2004 .Spectroscopic, characterization of tetradentate Macrocyclic ligand and its transition metal complexes. Spectroch -imica Acta Part A. 60(12) 2767-2774.

[17] Yang, Z. Y.; Yang ,R .D.; Li.F.S. and Yu, K .B.2000. Crystal structure and antitumor activity of some rare earth metal complexes with Schiff base , Polyhedron, 19(26) 2599-2604.

[18] Masoud, S.N. and Fatemeh, D. 2006, Host (nanodimensional pores of zeolite Y)–guest (3,10-dialkyl-dibenzo -1,3,5,8,10,12-hexaazacy-clotetrad -ecane, $[Ni(R_2Bzo_2[14]aneN_6)]^{2+}$) nanocomposite materials: Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexene, Inorganic Chem Comm.9(3) 263-68 .

[19] Robert,W. H.; Andrew, D; Philip,L. and Ya,D. L**.** 1997.Padlock macrocyclic complexes. The synthesis of a range of nickel(II) complexes of N-alkyl azacyclams and the crystal structure of (3-ethyl-1, 3, 5, 8,12-penta-azacyclotetradecane) nickel(II) perchl -orate, Polyhedron, 16(16) 2777-2783.

[20] Emad, A.Y; Ameer A. A and Ahmed S. M. 2004. Complexes of 2-Amino -5- (p-propoxyphenyl)-1,3,4-

[4] Ali, J.H. 1998.Synthesis and characterization 1,3,4-oxadiazol derive. Iraq J.Sci. 39A:2-21.

[5] Yan, Z.; Ren-Zhong, Q.; Peng-Fei, X.; Zi-Yi, Z. and Qin ,W. 2002. Li-Min Mao and Kai-Bei YuSynthesis and Antibacterial Activities of 2-(1-Aryl-5-Methyl-1,2,3-triazol-4-yl)-1,3,4-Oxadiazole Derivatives. J Chin Cheml Soc., 49(1) 369-373

[6] Johnsoa, A. and Wilcox,X. 1969. Lab. Exp. Org. Chem. (The Macmillan Company, Collier Macmillan Limited, London,.

[7] Suman, M.; Suparn, G. and Bharti, J. 2010. Synthesis, Spectral and Biological Studies of Some Metal Chelates of Bidentate Schiff Base Derived from Acetazolamide J. Ind. Council Chem. 27(2): 173-176.

[8] Fan X.; Zhang, G. and Zhu C . 1998. Synthesis of 2-[2-(5-Methylbenzoth -iazolyl) azo] -5- dimethylamino benzoic Acid and its Application to the Spectrophotometric Determination of Nickel. Analyst, 123 :109-112,

[9] Sahoo, K. K.; Das, P. K. and Nayak, S.C. 1973. Synthesis and Characterization of Some Cobalt (III); J. Elctronal Chem ,35: 1011-1017

[10] Raman, N.; Esthar, S. and Thangaraja, C. 2004. A new Mannich base and its transition metal (II) complexes Synthesis, structural characterization and electrochemical study. J. Chem. Sci, 116(4): 209-213.

[11] Agosta, B.; William, C.; and Amos, B. 1970. Preparation and reactions of 2,2-dimethyl-4-cyclopentene-1,3-dione. Journal of Organic Chemistry, 35 (11): 3856-60.

[12] Clemson, H.C.; Magarian. E.O and Fuller, G.C. 1968, Langner. R.O.Synthesis of derivatives of N-methyl-2-phenylsuccinimide involving a lithium salt condensation and a novel application of the Mannich reaction. Potential

[25] Vidali, M.; Vigato P.A.; Casellato, U. 1975.Mixed uranyl complexes containing multidentate Schiff bases. J. of Inorganic and Nuclear Chemistry, 37(4) 955-61.

[26] Boghaei, D. M and. Lashanizadegan, M. 2000. Synth React Inorg Met Org Chem.;30:1393-1404.

[27] Fujita J, Nakamoto K and Kobayashi M. 1956. Physical properties of linear-chain systems. II. Optical spectrum of cesium tribromomanganate. J. Am. Chem. Soc., 78(16) 3963-3965.

[28] Nimai, C, M; Bipin, B.1979, Compl -exes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) with ethyl acetoacetate semicarbazone and thiosemicarba - zone. J of Inor and Nuc Chem, 41(3) : 408-410

[29] Ichiro, N. and Takehiko, S .1964. Infrared absorption spectra of aquo complexes and the nature of co-ordination bonds, Spectrochim. Acta., 20(3)429-439.

[30] Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. and Morrill, T.C. 1981. Spectrometric Identification of Organic Compound, 4th Edn., John Wiley and Sons, Inc. New York.

thiadiazole With Some Metal Ions. J. N. Uni.Sci.7(2):65-69.

[21] Elemike, E.E; Oviawe, A.P. and Otuokere, I.E. 2011. Potentiation of the Antimicrobial Activity of 4-Benzylimino-2,3-Dimethyl-1-Phenylpyrazal-5-One by Metal Chelation Research. J of Chemical Sci. 1(8): 6-11, .

[22] Sacconi, L.; Sabatini, A. and Gans, P.1964. Infrared Spectra from 80 to 2000 Cm $^{-1}$ of Some Metal-Ammine Complexes, Inorg. Chem., 3, 1772.

[23] Achilleas, G.; Spyridoula, K.; Christine,A.; Mitsopoulou, J. S, Christos, P and Nick, H.1998. Metal complexes of the Schiff base ligand L=1,2-bis (2′-pyridylmethy - leneimino)benzene with Ni^{2+}, Fe^{2+} and Cu^{2+} and their reactions with bridged bidentate ligands. The crystal structure of the complex $[NiL(H_2O)_2]Cl_2$. Polyhedron, 18(1) :39-47.

[24] Nakamoto, K.1997.Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", part B, 5th Ed., Wiley Interscience Publication, New York, (a). 204-205, 184, 14, 197, 274, (b) 55.

Synthesis and characterization Studies of Metal Complexes with Schiff base derived from 4-[5-(2-hydoxy-phenyl)-[1,3,4-oxadiazol-2-ylimino methyl]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one

Naser Shaalan ***Zaynab Hussein Fadel***
Wasn Abdulrazzar Mahmood ***Abbas Ali Salih Al-Hamdani***

Department of Chemistry, College of Science for Woman, University of Baghdad, Baghdad, Iraq

Received 7/10/2015
Accepted 20/12/2015

Abstract:

New metal complexes of the ligand 4-[5-(2-hydoxy-phenyl)-[1,3,4- oxadiazol -2-ylimino methyl]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1,2-dihydro-pyrazol-3-one (L) with the metal ions Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) were prepared in alcoholic medium. The Schiff base was synthesized through condensate of [4-antipyrincarboxaldehyde] with[2-amino-5-(2-hydroxy-phenyl-1,3,4- oxadiazol] in alcoholic medium . Two tetradentate Schiff base ligand were used for complexation upon two metal ions of $Co^{2+,}$ $Ni^{2+,}$ Cu^{2+} and Zn^{2+} as dineucler formula $M_2L_2.4H_2O$. The metal complexes were characterized by FTIR Spectroscopy, electronic Spectroscopy, elemental analysis, magnetic susceptidbility measurements, and also the ligand was characterized by ^{1}H-NMR spectra, and mass spectra. The Structures of complexes were proposed from the measurements.

Key words:- Schiff base, Microwave synthesis, Oxadiazol, Ultrasonic