

## تحضير وتشخيص معقدات قواعد شف لـ (Zn(II)) مع اورثو - هايدروكسى بنزلايين - ١- فنيل-٣,٢- ثانى مثل - ٤- امينو - ٣- بايروزولين - ٥- آون .

عباس على صالح الحمداني \*

٢٠٠٥/١١/١٥ تاريخ قبول النشر

### الخلاصة :

حضرت قاعدة شف (LH) الجديدة من تفاعل بارا - أmino - ٣،٢ - ثانى مثل - ١ - فنيل-٣ - بايروزولين- آون مع الساليسيل الديهايد ، شخص الليكائد بواسطة التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) وطيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) وطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) . وقد حضرت معقدات Zn(II) Ni(II) Co(II) Cu(II) من تفاعل القاعدة (LH) مع أملاح العناصر بنسبة (١:٢) ليكائد : فلز ، حيث تم التوصل الى هذه النتيجة بدراسة النسبة المولية . ولقد تم تشخيص المعقدات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R) التي أظهرت سلوك القاعدة (LH) ثنائية السن عند ارتباطها مع Ni(II) وثلاثية السن عند ارتباطها مع بقية الفازات كما أظهرت نتائج طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) والتوصيلية الكهربائية المولارية أن المعقدات ذات شكل ثمانى السطوح .

ارتباطها مع العناصر وتكونتها للمعقدات مما يجعل المعقد الناتج هو المسؤول عن الفعالية البايولوجية وقد نالت هذه المعقدات أهمية ورعاية فائقة لفعاليتها العالية اتجاه أمراض السرطان وعملت مضادات للبكتيريا والفطريات والأورام(الخراج ) (9,8) ، ومنها معقدات عناصر النikel والنحاس والكوبالت والخارصين ثنائيات الكافو المتفاعلة مع قاعدة شف p-amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one حيث كونت معقدات ثنائية السطوح وبنسبة (٢:١) فلز : ليكائد . لقد حضرت معقدات عديدة بتفاعل أيونات العناصر مع قاعدة شف حاوية على سبع ذرات واهبة (N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) من النفاع لـ التكتيف للـ tris(2-salicylaldehyde) مع (12,11,10) aminoethyl)amine . كذلك حضرت قاعدة شف متعددة السن (N<sub>7</sub>) من تفاعل tripododal tetra amines 2-pyridine carboxaldehyde or 2-acetylpyridine لتكوين معقدات مع النikel الثنائي (14,13) .

### المقدمة :

قواعد شف تعدد ذات أهمية مميزة في مجال الصناعة والطب (١) . اذ تعود أهمية قواعد شف الى عملها كاليكائدات لها القابلية على التناسق مع الذرات الفازية المركزية (2,3) ، اذ ترتبط الايونات الفازية مع ليكائدات قواعد شف عن طريق ذرة التتروجين بمجموعة الازوبيثين (N-C) فضلا عن ارتباطها مع ذرات مانحة أخرى في الليكائد وتوزيعها ، اذ إن عدد الذرات المانحة في الليكائد وتوزيعها يؤثر بشكل كبير في استقرارية المعقد الناتج (5) فضلا عن شكله الفراغي والإعاقه الفراغية التي تعملها كلها تؤثر في استقرارية المعقدات (6) . لدراسة تأثير الفلز على الخلايا والأنسجة الحية والسيطرة على تركيز ايونات الفازات الضرورية في هذه الكائنات يتطلب معرفة الصفات المشتركة بين الفلز الانتقالي الذي له خصائص مميزة بامتلاكه حالات أكسدة متعددة وبين مجموعة الليكائدات المحيطة به لتكوين معقدات تناسقية ايونية أو متعدلة (7) .

أظهرت الدراسات الحديثة في مجال الكيمياء التناسقية ازدياد الفعالية البايولوجية لقواعد شف عند

\* مدرس مساعد/قسم الكيمياء/كلية العلوم للبنات/جامعة بغداد

## الجزء العملي :

المواد والأجهزة:

الميثانول ، الإيثانول ، الكلوروفورم ، ثنائي مثل فورم أمайд ، بارا - أمينو - ٣،٢ - ثبائي مثل ١- فنيل - ٣ - بابروزولين - ٥ - آون و الساليسيل الديهيد وثنائي كلوريد النيكل سداسي الماء مجهرة من شركة (B.D.H) إما  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  فهي مجهرة من شركة Fluka .

اما الأجهزة المستعملة في هذا البحث فهي :

- ١- تحليل العناصر الدقيق (C.H.N) بواسطة جهاز Elba C.H.N Analyzer, Type110, (Car).
  - ٢- قياس درجة الانصهار باستعمال الجهاز الحراري الكهربائي (Gallen Kamp).
  - ٣- اطیاف الأشعة تحت الحمراء (I.R): FTIR-
  - ٤- اطیاف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) (SHIMADZU) SPECTROPHOTOMETER , U.V-160.

٥- قياس التوصيلية الكهربائية المولارية  
PW 9527 Digital conductivity meter  
(Philips)

تحضير المركبات :

#### **١- تحضير المكان:**

**O-hydroxybenzylidene-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-3-pyrazolin-5-on.(LH):-**

حضر الليكائد من مزج (0.26ml,2.47mmol) من (salicylaldehyde) (0.5g,2.47mmol) مع (0.26ml,2.47mmol) من بارا - أمينو - ثانوي مثل - ١ - فينيل - ٣ - بابيروزولين - ٥ - أون مذابة في (10ml) من الإيثanol ، ترك المزيج لعملية التصعيد العكسى ولمدة ساعة ونصف حيث لوحظ تكون راسب اصفر ، بعدها أجريت عليه عملية إعادة البلاوره إذ تم الحصول على راسب اصفر فسفوري لمام بوزن (0.65 g) وبنسبة (86%) . انصهر بـ (188-189°C<sup>0</sup>)

وقد تم تحضير معدقات النikel والنحاس ثانيا التكافؤ  
مع ليكان دات متع ددة السسن (N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) أو-4 (salicylaldehyde) بتفاعل tris(3-amino hydroxy(salicylaldehyde) propyl) amine التي استعملت لمعالجة أمراض السرطان (15).

كما شخصت ودرست الوضعيات الفراغية والشكل الهندسي والفعالية الضوئية لقواعد شف متعددة السن المحضرة من تفاعل ( )

مع salicylaldehyde ) 2,2-diamino- ( 16 ) .  
و 1,1-dinaphthalene , diamine Cyclohexane  
ف 1,2- diphenylene diamine  
فعاليتها كمضادات للبكتيريا في الأدوية عند تناولها

ذلك تم تحضير وتشخيص معقدات النحاس الثنائي مع قاعدة شف متعددة السن-2-(1,3-bis{hydroxy-3,5-chloroSalicylaldene)-(17) amine)-propan-2-ol}

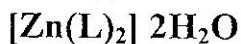
ولقد حضرت معقدات النيكل ، النحاس ، الكوبالت والخارصين بتكافئهما الثنائي مع قواعد شف المحضررة من تفاعل الاثنين مع مشتقات benzyl 2,4-dinitro phenyl hydrazone ، أذ ثبتت الدراسات الحديثة في مجال الكيمياء التناسقية زيادة فعالية قواعد شف البيولوجية عند ارتباطها مع العناصر (18).

شخصت جميع هذه المعدات بواسطة اطیاف-UV, Vis , I.R CNMR ,HNMR Mass, C.H.N

تم في هذا البحث تحضير وشخيص ليكائد (LH) لقاعدة شف من تفاعل بارا - أمينو -3,2-ثنائي مثل -1 - فنيل -3 - بسايروزولين -5 - أون مع الساليسيل الديهيد وتم تحديد شكل الليكائد بعد تشخيصه بواسطة I.R, UV-Vis, C.H.N.

حضرت معدات Zn(II) Ni(II) Co(II) من تفاعل القاعدة Cu(II) مع أملاح العناصر حيث كونت شكل ثمانيسطوح للمعدات وبنسبة (١:٢) ليكائد فلز ، كما وجد ان النيكائد يسلك سلوك ثالثي السن عند تفاعله مع النيكل الثنائي بينما يكون سلوكه ثالثي السن عند تفاعله مع بقية العناصر ، تم التوصل الى هذه النتائج بعد تشخيص المعدات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء وظيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية .

## ٥- تحضير معقد الخارصين الثنائي :

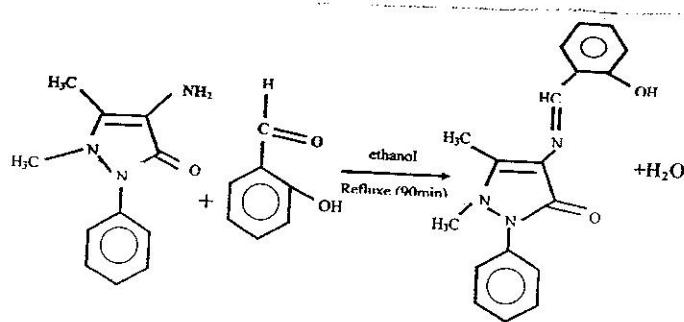


Bis-(*o*-hydroxy benzylidene-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-3-pyrazolin-5-on) Zink(II) dihydrate.

حضر المعقد بنفس الطريقة السابقة بالفقرة (٢) وبنفس النسب المولية وباستعمال (0.22g, 1mmol) من  $\text{Zn}(\text{Aco})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  و (0.614g, 2mmol) من (LH) الليكائد علماً أن المزيج ترك لعملية تصعيد عكسي لمدة ساعتين ونصف ، بعدها أجريت عملية إعادة البلورة للمعقد اذا تكون راسب احمر بوزن (0.48g) وبنسبة (67%) كما انصهر بدرجة (288°C°).

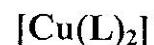
## النتائج والمناقشة :-

حضر ليكائد (أورثو- هايدروكسى بنزيلدين-4- أمينو -3،2- ثانى مثل -1- فنيل -3- بايروزولين -5- آون ) الجديد حسب المعادلة الآتية:



تم قياس النسبة المئوية لعناصر الكاربون والهيدروجين والنتروجين بواسطة جهاز التحليل الدقيق (C.H.N) وموارنتها مع النتائج النظرية اذا وجد تطابق النتائج العملية مع النتائج النظرية للصيغة  $\{ \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2 \}$  (307.36) ، (C=69.8% ، H=6% ، N=13.1%) علماً ، بينما كانت النتائج النظرية (C=70.34% ، H=5.5% ، N=13.67).

## ٦- تحضير معقد النحاس الثنائي :



Bis-(*o*-hydroxy benzylidene-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-3-pyrazolin-5-on)Copper(II)

حضر معقد النحاس الثنائي من إضافة  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  من (0.241g, 1mmol) المذابة في (10ml) ميثanol الى (0.614g, 2mmol) (LH) الليكائد المذاب في (15ml) كلوروفورم مع التحريك المستمر ووضع المزيج لعملية تصعيد عكسي لمدة ساعة ، تكون راسب اخضر حشيشي بعدها أجريت عملية إعادة البلورة للراسب باليثانول اذا تكون راسب اخضر داكن من المعقد بوزن (0.72g) وبنسبة (64%) وانصهر بـ (286°C°).

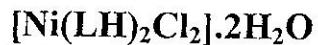
## ٧- تحضير معقد الكوبالت الثنائي :



Bis-(*o*-hydroxy benzylidene-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-3-pyrazolin-5-on) Cobalt(II)

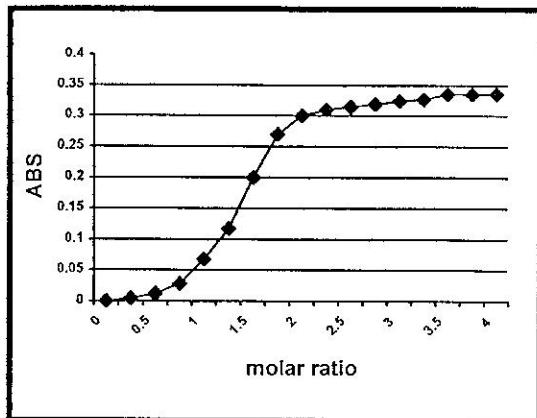
حضر المعقد بنفس الطريقة أعلاه وبنفس النسب المولية باستعمال (0.291g, 1mmol) من (0.614g, 2mmol)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LH) الليكائد . أجريت عملية إعادة البلورة للمعقد الناتج وحصل على راسب وردي محمر بوزن (0.78g) وبنسبة (66%) كما انصهر المعقد بـ (D.C286°C°).

## ٨- تحضير معقد النيكل الثنائي :



Dichloro bis-(*o*-hydroxy benzylidene-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-3-pyrazolin-5-on) Nickel(II) dihydrate.

حضر المعقد بنفس الطريقة السابقة بالفقرة (٢) (0.24g, 1mmol) وبنفس النسب المولية باستعمال (0.614g, 2mmol) من  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (LH) الليكائد . وبعد اجراء عملية إعادة البلورة تكون راسب برتقالي من المعقد بوزن (0.62g) وبنسبة (79%) حيث انصهر المعقد بـ (160°C°).



شكل (١) يمثل منحني النسبة المولارية لتعيين نسبة  $LH : Co(II)$  عند  $\lambda_{max} = 344$  نانوميتر

$$(1-8) \times 10^{-4} = [LH] / 4 \times 10^{-4} M = [Co(II)]$$

$$M$$

$$[LH] / [Co(II)] = 2/1$$

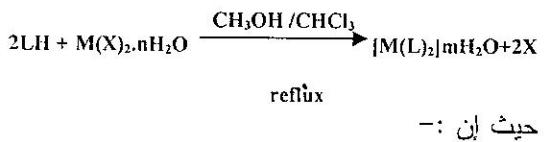
كما أظهرت نتائج التوصيلية الكهربائية للمعقدات المذابة بـ DMF (ان المعقدات غير الكترونلية (1-8) و(20,19,14,13,9).

#### الأطياف الإلكترونية :-

شخصت المركبات بواسطة طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis ، إذ أعطت الامتصاصات الإلكترونية للمركبات المذابة في شائي ليكائد مثلث فورامايد النتائج المدونة في الجدول [١] :

إذ أظهر طيف (UV-Vis) للليكائد ثلاثة قمم امتصاص كما في الشكل ((٢)) ، قمتين تقع ضمن المدى (362-340) نانوميتر تعزى إلى الانتقال الإلكتروني ( $n \rightarrow \pi^*$ ) العائد إلى مجموعة الأزوبيتين ( $N=C$ ) للجزئية كل وقمة ظهرت عند (256) نانوميتر تعزى إلى الانتقال الإلكتروني ( $\pi^* \rightarrow \pi$ ) الذي يعود إلى حلقة البنزين (٩) .

كما تم تحضير المعقدات ذات الصيغة العامة  $[Ni(L)_2Cl_2].2H_2O$  و  $[M(L)_2].mH_2O$  من تفاعل الليكائد (LH) وهو: أورثو- هايدروكسى بنزلايين-٤- أمينو-٣،٢- ثالثي مثل-١- فنيل-٣- بايروزولين-٥- آون مع أيونات  $Zn, Cu, Co$  وحسب المعادلة الآتية :-



حيث إن :-

M	Co(II)	Cu(II)	Zn(II)
X	$NO_3$	$NO_3$	$CH_3COO$
n	6	3	2
m	-	-	2

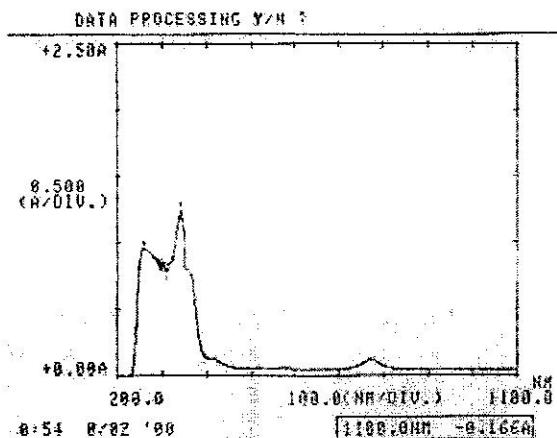
إما بالنسبة لمعقد النيكل فإن معادلة تفاعلاته هي :-



لقد استعملت طريقة النسب المولية لإيجاد نسبة مكونات المعقدات من ليكائد وأيونات فلزية ، تضمنت الدراسة تحضير سلسلة من المحاليل تحتوي على تركيز ثابت من أيون الفلز وتراكيز مختلفة من الليكائد ، رسمت العلاقة البيانية بين الأيون وعد مولات الليكائد لكل مول من محلول المعقد الإلكتروني ، إذ ان تقاطع الخطوط المستقيمة تمثل نسبة الليكائد الى الأيون الفلزي الداخل في تركيب المعقد وهي متساوية للنسب المولية التي يتكون بها المعقد . أظهرت النتائج ان النسب المولية لمعقدات العناصر هي (١:٢) ليكائد : فلز وكما في الشكل ((١)) :-

طيف امتصاص المعقد بالمنطقة فوق البنفسجية والمرئية

الجدول [١]: يوضح موقع حزم الامتصاص ومعامل الامتصاص المولاري وبعض الخصائص الفيزيائية للليكائد ومعقداته.



شكل ((٣)) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمعقد  $[Cu(L)_2]$

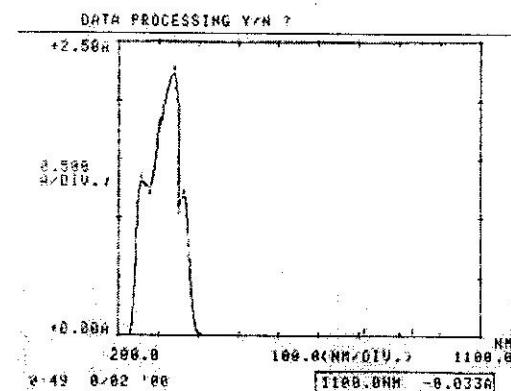
## ٢- معقد ايون النيكل الثنائي :

اظهر قمتى امتصاص عند (665),(510) نانوميتр تعود الى الانتقالات الالكترونية بالفلز نفسه ( $^3A_2g \rightarrow ^3T_1gF$ ) (d-d) العائد الى الانتقال ( $^3A_2g \rightarrow ^3T_2g$ ) حسب مخطط (Tanabe and Sugano) حيث تؤكد ان شكل المعقد هو ثمانى السطوح (22,19,9) ، وقمة تقع عند (438) نانوميتر تعود الى انتقال الشحنة ( $L \rightarrow M$ ) والقمة التي تقع عند (٣٣٠) نانوميتр عايدة الى الانتقال الالكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) للليكائد حيث أزيحت نحو طول موجي اطول لزيادة التماقب . (7)

## ٣- معقد ايون الكوبالت الثنائي :

اظهر المعقد قمة عند (٧٦٥) نانوميتر تعود الى الانتقالات الالكترونية بالفلز نفسه (d-d) (Ligand to metal charge transfer bands) التي تتمثل بالانتقالات ( $^4T_{1g} \rightarrow ^4A_{2g}$ ), ( $^4T_{1g} \rightarrow ^4T_{1gP}$ ) ، والتي حسب المخطط (Tanabe and Sugano) تشير الى ان الشكل الهندسي للمعقد ثمانى السطوح (22,21,19) واما القمة عند (٣٤٤) نانوميتر تعود الى انتقالات نقل الشحنة ( $L \rightarrow M$ ) (23) ، بينما القمة عند (٢٥٨) نانوميتر تعود الى الانتقال الالكتروني ( $\pi^* \rightarrow \pi$ ) (ليكائد وقد أزيحت الى طول موجي اطول (7) .

Compounds	Yield	Color	$\lambda_{max}(E_{max},M^{-1}cm^{-1})$	Conductivity
LH	86%	أصفر	256(2632),340(4458), 362(2354), 260(1910),345(2478), 768(294)	0.8
$[Cu(L)_2]$	64%	فiolet	268(2158),344(3494), 765(140)	2.1
$[Co(L)_2]$	66%	برتقالي	268(2158),344(3494), 765(140)	35.2
$[Ni(L)_2Cl_2]_2H_2O$	79%	احمر	330(1890),428(1600), 510(310), 665(279), 258(2789),414(640)	2.8
$[Zn(L)_2]_2H_2O$	67%			



شكل ((٢)) طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للليكائد  $[LH]$

## أطياف امتصاص المعقدات :

### ١- معقد ايون النحاس الثنائي:

أظهر قمة امتصاص عند (768) نانوميتر تعود للانتقال الالكتروني (d-d) المتضمن الانتقال ( $^2Eg \rightarrow ^2T_{2g}$ ) اذ يشير ان الشكل الهندسي لمعقد ثمانى السطوح (22,21,19) ، وقمة عند (345) نانوميتر تعود الى انتقال الشحنة (LMCT Ligand to metal charge transfer bands) وقمة بحدود (260) نانوميتر تعود الى الليكائد ناتجة عن الانتقال الالكتروني ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) وقد أزيحت نحو طول موجي اطول لزيادة التماقب (Conjugation) (8,7) والشكل ((٣)) يوضح

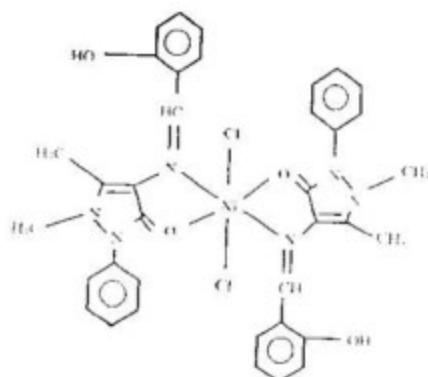
أظهر الليكائد بالحالة الحرجة حزماً حادة عند  $1656\text{Cm}^{-1}$  و  $1600\text{Cm}^{-1}$  تعود إلى  $(\text{C}=\text{O})$  و  $(\text{C}=\text{N})$  ، بينما أظهرت المعقادات تغير في موقع حزם الامتصاص بمقدار  $(+ 20 - 56)$  سم بسبب عودة إلى تناسق ذرة النتروجين بمجموعة الأزوبيثين  $(25,24,19,16)$  ، كذلك تناسق ذرة الأوكسجين بمجموعة الكاربونييل  $(23,15)$  .

كما أظهر الليكائد حزماً عند  $1265\text{Cm}^{-1}$  تعود إلى  $(\text{C}-\text{O})$  الفينولية تظهر بالحالة الحرجة بينما وجد أن هذه الحزمه تختفي إلى ترددات اوسطاً في بعض المعقادات وفي بعض الأحيان ت分成 هذه الحزمه وكما في الجدول [2]، يعود ذلك إلى الارتباط  $\text{O}-\text{M}$  .



(المعقادات تشير إلى أرتباط  $\text{OH}$ )

خلال ذرة الأوكسجين مع الذرة الفلزية  $(18,7)$  . بينما وجد أن معدن النيكل الثنائي قد أظهر حزماً عند  $1265\text{Cm}^{-1}$  تعود إلى مجموعة الفينول لم تزاح والسبب يعود لذرة الأوكسجين في مجموعة الفينول إذ أنها لم تتناسق مع الأيون الفلزي  $(20,9)$  (20,9) وبهذا يكون الليكائد الثنائي السن بدلاً من ثلاثي السن وإن الارتباط يكون من خلال التناصر مع ذرة النتروجين بمجموعة الأزوبيثين وذرة الأوكسجين لمجموعة الكاربونييل ، وعلى ضوء نتائج التشخيص تم اقتراح الشكل الهندسي لمعدن النيكل وكما يلي :



الشكل المقترن لمعدن النيكل الثنائي  $[\text{Ni}(\text{LH})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### ٤- معدن ايون الخارصين الثنائي :

لقد أظهر قيمة تقع عند  $(414)$  نانوميتر تعود إلى انتقال الشحنة (LMCT)  $\text{Ligand to metal 1 charge transfer bands}$  وجود قيمة عند  $(258)$  نانوميتر تعود إلى الليكائد  $(18)$  .

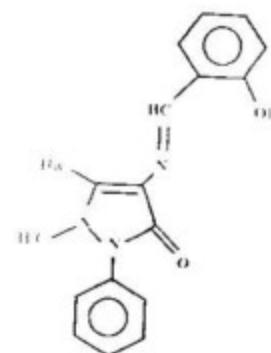
#### أطيف الأشعة تحت الحمراء I.R :-

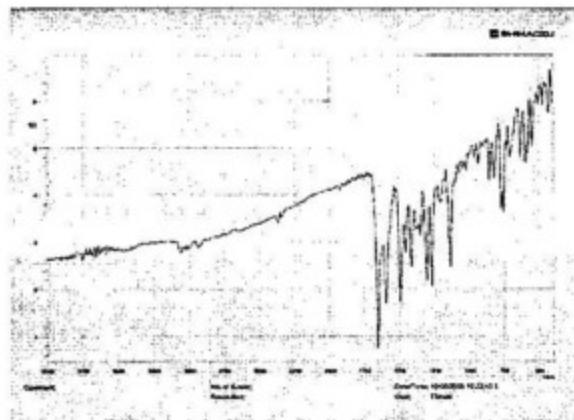
تعتبر أطيف الأشعة تحت الحمراء تقنية مفيدة لفحص تركيب الليكائد ومعقداتها الفلزية بدقة وتعيين الجهات. التناصية التي ترتبط من خلالها بالذرات الفلزية .

سجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء للإيكائد ومعقداته المحضرة وكما هي موضحة في الجدول [2] حيث تظهر موقع الحزم المهمة للمجاميع التي تتميز بها قواعد شفاف والتي تعود إلى الترددات الامتصاصية لكل من مجاميع  $(\text{C}=\text{N}-\text{O})$  ،  $(\text{C}=\text{O}-\text{O})$  ،  $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  فضلاً عن حزم أخرى . تتأثر هذه الحزم بتتناسب القواعد مع الذرات الفلزية .

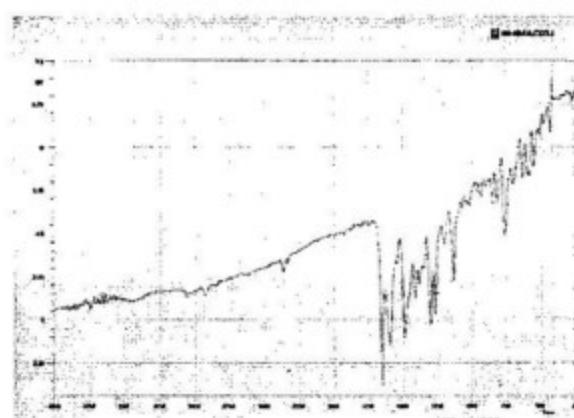
طيف الأشعة تحت الحمراء للإيكائد المشتق من الصاليسيل الديهيدروجين أظهر حزماً واسعة عند  $3465\text{Cm}^{-1}$  تعود إلى  $(\text{O}-\text{H})$  ، حزماً  $(\text{O}-\text{H})$  في الحرارة

تظهر بصورة عامة بين  $3500-3650\text{Cm}^{-1}$  (20) الانزياح الحاصل بسبب التداخل الجزيئي لآخرة الهيدروجين بين  $(\text{H}-\text{O})$  مجموعة  $(\text{C}=\text{N})$  ونتروجين بمجموعة  $(\text{C}=\text{O})$  إذا فإن الصيغة المقترنة للفاعدة عند التناصر مع الفلز هي :





طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمعقد (LH)

طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) للمعقد [Cu(L)<sub>2</sub>]

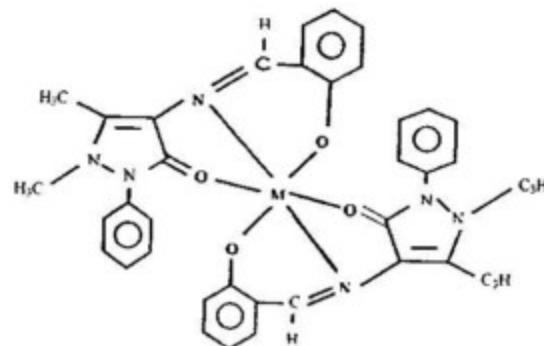
المصادر:

- Takeuchi,TBottcher,A  
Quezada,C.M Simon,M.I  
Meade, T.J and Gray, H.B 1998.  
Selective Inhibition of human  $\alpha$ -Thrombin by Cobalt (III) Schiff Base Complexes ..  
*J.Am.chem.Soc.*120 (33) : 8555-8556.
- Sallomi,I.J and A.L.-Fadhel,M.s.1998.Complexes of Lanthanum(III)with furfuraldehyde Schiff Bases ., *J .ed . Sci .*32:71.

الشكل المقترن لمعقد النikel الثاني الشاني  $[Ni(LH)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$ 

إن أطياف معقدات  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$  اظهرت حزم ضمن المدى (425-445)  $cm^{-1}$  و (505-515)  $cm^{-1}$  تعود إلى (20,19,18,14,9,7) ( $M - O$ ) و ( $M - N$ )

ذلك ظهرت مجموعة الفنيل حزمة حادة لـ  $H$  عند (3060)  $cm^{-1}$  ( $C-H$ ) و حزمة حادة لـ  $C$  عند (1490)  $cm^{-1}$  ( $C = C$ ). والشكل الآتي يوضح إشكال المعقدات المقترنة على ضوء النتائج التي تم الحصول عليها :

الشكل المقترن للمعقدات حيث ان :  
 $M=Cu(II)$ ,  $Co(II), Zn(II)$   
 $H_3C$ 

جدول [3] يوضح ترددات الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة بالـ (سم⁻¹)

Compounds	$C - N$	$C = O$	$C - O$	$O - H$	$C - H$	$C = C$	$M - N$ $M - O$
LH	1600	1656	1265	3465	3060	1490	-
[Cu(L) <sub>2</sub> ]	1580	1600	1200	3450	2925	1475	515
[Co(L) <sub>2</sub> ]	1570	1630	1200	3450	2940	1455	505
[Ni(L) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1572	1640	1263	3466	2960	1480	446
[Zn(L) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1590	1635	1260	3457	2950	1470	420

- dilead Schiff bases complex ., *J. chem.. Soc., Dalton. Trans .* 3149-3150 .
12. Kanesato, M Yokoyama, T Itabashi, O Suzuki, T.M and Shiro, M . 1996. Synthesis and Structural Characterization of Praseodymium (III) and Neodymium(III) Complexes of tripodal tris-[2-(Salicylidene amino) ethyl]amine ., *Bull. Chem.. Soc. Jpn.* 69: 1297-1302.
13. Keypour, H Salehzadeh, S Pritchard, R.G and Parish, R.V. 1998. Nickel(II) Complexes of partially condensed Schiff base Ligand derived from tris(3-amino propyl ) amine acetyl pyridine., *Transition. Met. Chem..* 23: 605-607 .
14. Kirchner, R. M Mealli, C Baily, M House, N Torrel, L.P Wilson, L. J Andrews, L.C Rose, N. J and Lingafelter, E.C. 1987. The Variable Coordination Chemistry of a potentially heptadentate Ligand with a series of 3d transition metal ions the chemistry and structures of  $[py_3tren]^{2+}$ , where M(II) = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn ( $py_3tren$ ) =  $N\{CH_2CH_2N=CH(C_6H_4N)\}_3$  ., *coord. Chem.. Rev.* 77: 89-163.
15. Keypour,H Salehzadeh,S and Parish,R. V. 2002. Synthesis of two potentially heptadentate ( $N_4O_3$ ) Schiff base ligand derived from condensation of Tris-(3-amino propyl)-amine and Salicylaldehyde or 4-hydroxy Salicylaldehyde Ni(II) and Cu(II) complexes of the former ligand .. *J. Molecules.* 7: 140-144.
16. Gao, W.T and Zheng, Z. 2002. synthesis studies on
3. Bhashare,C.K and More,P.G .1986.Cobalt (II) Complexes of tridentate Schiff Bases .,*J . Indian.chem.Soc .* 63 :270.
4. Basolo,F and Johnson, R.C.1964.Coordination Chemistry ., Inc . Menlo park . California ; 114 .
5. Marinovich , A.F O'Mahony, R.S Waters, J.M and Waters, T.N.1999.Schiff Base Complexes of Copper (II) ., *Croatica. Chemical. Acta .* 72( 2-3) : 685-703 .
6. Houghton, R.P. 1979. Metal Complexes in Organic Chemistry ., Cambridge Univ London . New York .
7. Dakhyl, A.B.2001. Spectral study of some Schiff base., Salah al deen Univ . College of Education Tikrit. Iraq .
8. Chakravarty, A.R Nreddy, A.P Santra,B.K and Thomas, A.M.2002. Copper Complexes as chemical nucleases ., *J . Indian. Chem . Sci .* 114 (4) :391-401 .
9. Sonmez, M and Sekerci,M.2002. Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) Schiff base Complexes from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-on with Salicylaldehyde ., *Polish . J . chem. .* 76 : 907-914 .
10. Costes, J.P Dupuis, A Commenges, G Lagrave, S and Laurent, T.P .1999 . Mononuclear Lanthanide Complexes of Tripodal Ligand Synthesis and Spectroscopic Studies ., *Inorg . Chim . Acta .* 285 :49-54 .
11. Bhattacharyya, P Parr, J Rass, A.T and Slawin, A.M.Z. 1998. First synthesis of a unique

20. Lever, A.B.P.1984. Inorganic Electronic Spectroscopy., Elsevier. Amsterdam.
21. Dunn, T.M.1960. The Visible and Ultraviolet spectra of complex Compounds in modern Coordination Chemistry., New York; Inter Science.
22. David,N. 1984.Complexes and First Row Transition Elements., Translated by Wissam,I.A., mosl Univ. Iraq.
23. Bellamy,L.J.1978.The Infrared Spectra of complex Molecules., chapman and Hall, London.
24. Ali,A.K Kamellia, N and Zolfaghar, R.2005. syntheses Characterizations and study of the Oxidation of styrene by Molecular Oxygen., J. Molecules. 10:302-311.
25. Silverstein, R.M Bassler,G.C and Movril, T.C. 1981. Spectroscopic identification of Organic Compounds., 4thedn; New York; Wiley.
- optically active Schiff base ligands derived from condensation of 2-hydroxy acetophenone and chiral di amine., *J. Molecules*. 7: 511-516.
17. Elerman,Y Kara,H and Elmali,A.2003.Relation between Magnetic, spectroscopic and structural properties of bi nuclear Copper(II) complexes of pent dentate Schiff base ligand Semi-empirical and ab-initio calculations., *Z. Natur forsch*. 58a: 363-372.
18. Ravichandran,N.S and Thangaraja, C. 2004. Copper(II) , Cobalt(II), Nickel(II) and Zinc(II) complexes of Schiff base derived from benzyl-2,4-dinitro phenyl hydrazone with aniline., *J. chem.. Sci.* 116 (4) : 215-219.
19. Cezar,S Angela,K. 2000.Co(II) ,Ni(II) and Cu(II) Complexes of bidentate Schiff bases., *ActaChim.Slov.*47:179-185

## Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Schiff Base Complexes with *o*-hydroxybenzylidene-1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-3-pyrazolin-5-on

\*Abbas Ali Salih

\* Chemistry Department, college of Science for Women, Baghdad University.

### Summary

A new Schiff base (LH) has been prepared from the reaction between *p*-amino -2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on with salicylaldehyde. This ligand was identified, by (C.H.N) micro analysis, (F.T I.R) and (UV-Vis) spectroscopy. The ligand behaves as bidentate and tridentate chelating agent.

Complexes of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) ion with this ligand have been prepared with (2:1) metal/ligand . ratio method and I.R spectroscopy indicate the bidentate behaviour with Ni(II) ion and tridentate behaviour with other metal ions . Conductivity and UV-Vis technique indicated an octahedral structures of the prepared complexes .