

## تحضير وتشخيص ودراسة الفعالية البيولوجية لبعض المعقدات الفلزية لمشتق

### الايوكسادايازول

عامرة جهاد احمد الشاهين<sup>1</sup>، محمد مؤيد ضياء الدين العمري<sup>2</sup>

<sup>1</sup>قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة الموصل

<sup>1</sup>a.inorganic@yahoo.com

<sup>2</sup>مديرية تربية نينوى / ثانوية اشق

<sup>2</sup>mohamedmoayed@yahoo.com

تاريخ قبول البحث: 2015 / 1 / 7

تاريخ استلام البحث: 2014 / 5 / 15

### الملخص

تم تحضير معقدات الليكاند 2-(3-حامض البروبانويك) ثايو-5-فيل-1 و3 و4- اوكسادايازول مع ايونات المنغنيز (II) والحديد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) والرصاص (II) والكاديوم (II) والفضة (I) . شخّصت المعقدات المحضرة باستخدام تقنيات كيميائية وفيزيائية وطيفية مختلفة مثل اطياف الاشعة تحت الحمراء والاطياف الالكترونية والعزم المغناطيسي والتوصيل المولارية والتحليل الدقيق للعناصر وتبين من الدراسات الفيزيوكيميائية المذكورة اعلاه ان للمعقدات الصيغ العامة  $[M(OXP)(H_2O)_3]Cl$  حيث ان  $Mn(II)=M$  او  $Fe(II)$  ;  $[M(OXP)_2]$  ،  $Mn(II)=M$  ،  $[Ag(OXP)]NO_3$  ،  $Pb(II)$  ،  $Cd(II)$  ،  $Ni(II)$  ،  $Co(II)=M$  ،  $[M(OXP)(H_2O)]Cl$  ،  $Ni(II)$  ،  $Co(II)$  ،  $Fe(II)$  . بينت دراسات الاشعة تحت الحمراء بأن الليكاند OXP يسلك كليكاند ثلاثي السن احادي القاعدة يتناسق مع الايون الفلزي من خلال ذرات N, S, O ما عدا ايون الفضة (I) الذي سلك معه كليكاند ثنائي السن متعادل تناسق من خلال ذرات N, S وتبين من الدراسات الفيزيوكيميائية المذكورة اعلاه ان لهذه المعقدات بينات ثمانية السطوح ورباعية السطوح في حين امتلك ايون الفضة (I) بنية خطية منحرفة . كما شخّصت الفعالية الفطرية لليكاند ومعقداته على نوعين من الفطر *Aureobasidium*, *Trichoderma* وقد أثبتت المعقدات بأن لها فعالية كمضادات للفطريات .

الكلمات الدالة: معقدات الاوكسادايازول، الفعالية البيولوجية، المعقدات الفلزية.

## Synthesis Characterization and Biological Activity of Some Metal Complexes Derived from Oxadiazole

Amira J. Al-Shaheen<sup>1</sup> , Mohamed Moayed<sup>2</sup>

<sup>1</sup>قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة الموصل

<sup>1</sup>a.inorganic@yahoo.com

<sup>2</sup>مديرية تربية نينوى / ثانوية اشق

<sup>2</sup>mohamedmoayed@yahoo.com

Received date: 15 / 5 / 2014

Accepted date: 7 / 1 / 2015

### ABSTRACT

*Complexes of 2-(3-propionic acid) thio-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole with Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) and Ag(I) have been synthesized and characterized on the basis of physicochemical investigations including infrared and electronic spectroscopy, magnetic moment measurements, molar conductance and elemental analysis.*

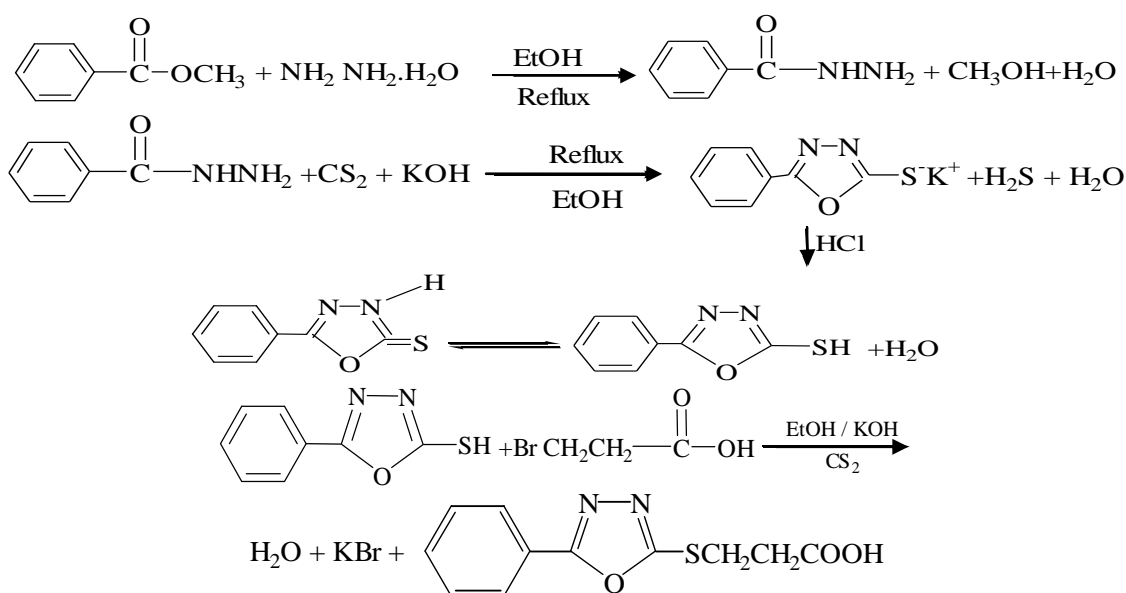
*The have been assigned the formula:  $[M(OXP)(H_2O)_3]Cl$ ; where  $M=Mn(II)$ , or  $Fe(II)$ ,  $[M(OXP)_2]$ , Where  $M=Mn(II)$ ,  $Fe(II)$ ,  $Co(II)$  and  $Ni(II)$ ,  $[M(OXP)(H_2O)]Cl$ ; where  $M=Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cd(II)$  and  $Pb(II)$  and  $[Ag(OXP)](NO_3)$ .*

*Infrared spectral data suggest that the ligand OXP: behaves as a, monobasic tridentate ligand with N,S,O donor sequence towards the metal ions except the silver (I); it acts as neutral bidentate ligand coordinating via N,S atoms. On the basis of the above physicochemical data, octahedral, tetrahedral and non linear geometries were assigned for the complexes. The ligand and its complexes were screened for their antifungal activities against two species of fungi, Trichoderma and Aureobasidium; and it was found that the complexes possess certain degree of activity.*

**Keywords:** oxadiazole complexes, Biological Activity, Metal Complexes.

## 1. المقدمة (Introduction)

استخدمت الهيدرازيدات وما تزال تستخدم في مجالات كيميائية وبيولوجية كثيرة، استخدمت كمواد لمعالجة السل [1]. فضلا عن امكانية تحويلها الى مركبات خماسية الحلقة غير متجانسة مثل الترايازول والاكسادايازول والثايو دايازول والتي اظهرت تأثيرا بيولوجيا في دراسات عديدة [2-4]. اذ يمكننا الحصول على عدد كبير من المركبات الحلقية غير المتجانسة مختبريا والتي تمتاز بخواص قيمة كمواد علاجية كيميائية وعقاقير واصباغ ومرافقات انزيمية وبوليميرات [5]. ان للمركبات الحلقية الغير متجانسة المحتوية على مجموعة الثايو اميد -N-C=S- اهمية في تحضير معقدات للعناصر الانتقالية والغير انتقالية والتي لها دور في مجال العلاج بالادوية المحتوية على العناصر [6]. حديثا اظهرت المشتقات العديدة 1 و3 و4 واكسادايازول اهمية علاجية خصوصا الحاوية على مجاميع معوضة في الموقعين (2، 5) لحلقة الاكسادايازول وبشكل خاص 2-مركبتو اوكسادايازول التي تتميز باحتوائه على مجموعة الثايوامايد المهمة في نقل السموم والتي تدخل في تركيب العديد من المركبات الدوائية [7]. ويعود الاهتمام الكبير لهذه المجموعة وذلك لوجود ذرة الكبريت اللينة (Soft) بجانب ذرة النتروجين (Hard) التي تجعل المركب العضوي ليكون فعال على مدى واسع مع مختلف الايونات الفلزية فضلا كون ذرة الكبريت تجعلها مراكز فعالة لعدد من الانزيمات المهمة حيث تتاصر مع عدد من الايونات الفلزية الانتقالية [8] نظرا لاهمية هذه المركبات لذا ارتأينا تحضير مشتق جديد للاكسادايازول (Oxp) وبعد تشخيصه بعدة تقنيات تم دراسة فعاليته على نوعين من الفطريات المهمة صحيا واقتصاديا. وفيما يلي الصيغ التركيبية للمواد الاولية ولليكاند الاساس والمشتق.



## 2.المواد وطرائق العمل (Experimental)

1- المواد الكيميائية: جميع المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة مجهزة من شركة (Aldrich,Fluka,BDH)

واستخدمت كما هي بدون تنقية.

### 2- تحضير المواد الاولية:

أ- تحضير المركب بنزوايل هيدرازين: يضاف (0.1 مول، 5 غم) من الهيدرازين المائي الى (0.1 مول، 13,6 غم) من بنزوات المثل على شكل قطرات مع التحريك المستمر وبعد الانتهاء من الاضافة يصعد المزيج لمدة 2 ساعة ثم يبرد المحلول في حمام ثلجي يتكون من راسب ابيض يرشح ويغسل بالايثانول البارد ويخفف [9] وكانت نسبة الناتج 87% درجة الانصهار بنزوايل الهيدرازين 114م°.

القيمة المعتمدة في المصادر 112م°

الصيغة الكيميائية  $C_7H_8N_2O$

N%	H%	C%
20.95	5.91	نظريا 61.68
20.81	5.82	عمليا 61.37

ب- تحضير الليكاند الاساس 2-ثايو-5-فنيل-1 و 3 و 4- اوكسادايازول (OXH) حضر هذا الليكاند حسب الطريقة المستخدمة من قبل يونك ودد Yang wood [10، 11] يذاب (0.1 مول، 13.6غم) من بنزوايل الهيدرازين في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1 مول 5.6 غم) في 70 مل ايثانول ثم يضاف الى المزيج تدريجيا (0.2 مول، 12 مل) من ثنائي كبريتيد الكاربون ويجرى التصعيد الحراري لمدة 18 ساعة حتى يتوقف انبعاث غاز  $H_2S$  ويستدل على وجوده من رائحته الكريهة واسوداد ورقة ترشيح مبللة بمحلول خلات الرصاص، ويبخر المذيب تحت الضغط المخلخل ويضاف الحجم القليل المتبقي الى الثلج المجروش ثم يحمض بحامض الهيدروكلوريك المخفف مع التبريد والتحريك يتكون راسب ابيض وتعاد بلورته من الايثانول وكانت نسبة الناتج 85%.

درجة انصهار الليكاند (OXH) الملاحظة 220°م

درجة انصهاره المقررة 219°م.

الصيغة الكيميائية  $C_8H_4N_2O_5$

N%	H%	C%	
15.81	3.51	54.23	نظريا
15.73	3.61	53.91	عمليا

ج- تحضير الليكاند 2-(حامض البروبانويك) ثايو-5-فنيل-1 و3 و4-اوكسادايازول (OXP) انيب (0.1 مول ، 17.7 غم) من 2-ثايو-5-فنيل-1 و3 و4-اوكسازول في محلول كحولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (5.6 غم مذاب في 100 مل ايثانول) مع التحريك ثم يضاف اليه (0.1 مول، 15.29غم) من برومو حامض البروبانويك على شكل قطرات مع التحريك المستمر واجري التقطير الارجاعي لمدة 3 ساعات ثم يرد المربع الى درجة حرارة المختبر حيث لوحظ تكون راسب بني اللون واعيدت بلورته من الايثانول وكانت نسبة الناتج 92%.

درجة انصهاره الليكاند OXP 150°م.

الصيغة الكيميائية  $C_{11}H_{10}N_2O_3S$

د- تحضير المعقدات تحضر المعقدات بنسبة (1:1 او 2:1) فلز : ليكاند :

يضاف (0.01 مول من الملح الفلزي المذاب في اقل كمية من الماء المقطر او الايثانول الى 0.01 او 0.02 مول من الليكاند OXP المذاب في 25 مل من الايثانول (96%) ويصعد المزيج حراريا لمدة ساعتين ثم يبرد ويرشح الراسب المتكون ويغسل بالايثر وتعاد بلورته بالايثانول الساخن ثم يجفف، حضرت معقدات للفلزات المذكورة سابقا كما في الجدول.

(1).

هـ- القياسات التحليلية والفيزيائية:

تم قياس التحليل الدقيق لعناصر CHN لليكاند المحضر من مواد الاولية وكذلك للمعقدات باستخدام جهاز Combustion

System Model 4010 من نوع Costech Instruments Elements

في قسم الكيمياء-كلية العلوم- جامعة الموصل في حين تم تقدير كل من المنغنيز (II) والحديد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) والخاصين (II) والكاديوم (II) والرصاص (II) والفضة (II) بطريقة طيفية باستخدام جهاز الامتصاص الذري في كلية التربية- قسم الكيمياء جامعة الموصل من نوع Sons GBA Scientific Equipment بعد هضم المعقدات بحامض النتريك المركز وتحضير محاليل بتركيز تقع ضمن حدود تراكيز النماذج القياسية المتوافقة مع المدى الخطي للمنحني المعياري للعناصر المقاسة (الجدول 2). كذلك قيست درجات الانصهار او التفكك للمركبات المحضرة في قسم الكيمياء- كلية التربية- جامعة الموصل باستخدام جهاز Melting Point Apparatus موديل SMP30 والمصنع من قبل شركة Bibby Scientific Limited سنة 2003. لقد قيست التوصيلية الكهربائية المولارية للمعقدات المحضرة بجهاز Consort C832 باستخدام مذيب DMF بتركيز  $10^{-3}$  M وعند درجة 25 °م.

اما القياسات المغناطيسية لبعض المعقدات استخدمت طريقة فارادي بجهاز Magnet Brucker BM6 بعد حساب معامل التصحيح المغناطيسي (D) باستعمال ثوابت باسكال الخاص بالذرات المكونة للمعقدات في قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة الموصل حيث ان  $D = (\text{غم. ذرة})^{-1} \sum = \text{عدد الايونات او الذرات للعنصر} \times \text{ثابت باسكال}$ .

اما الاطياف الاشعة تحت الحمراء سجلت للمواد الاولية والليكاند ومعقداته في قسم الكيمياء - كلية التربية- جامعة الموصل باستخدام جهاز Infrared Spectrophotomer FTIR-Tensor 27- Brucker Co., Germany في المنطقة المحصورة ما بين (400-4000) سم<sup>-1</sup> بدلالة العدد الموجي وعلى شكل اقراص بمادة KBr، 2003. وسجلت الاطياف الالكترونية للمعقدات للاشعة فوق البنفسجية والمرئية بجهاز Shimadzu-uv-visible 1800 Spectrophotomer وباستعمال مذيب ثنائي مثيل فورمامايد وباستعمال خلايا الكوارتز قطرها 1 سم في المدى 200-1000 نانوميتر.

و- تقييم الفعالية الفطرية:

تم في هذه الدراسة اختبار الفعالية التثبيطية لبعض المركبات المحضرة في نمو نوعين من الفطريات:

- 1- Aureobasidium Pullans.
- 2- Trichoderma viride.

لدراسة تأثير المركبات المحضرة في نمو الفطريات اتبعت طريقة Bauer [12] وتم تحضير اقراص من ورقة الترشيح من نوع (Whatman No.1) ويقطر 6 ملم واذيف 0.1 سم<sup>3</sup> من مذيب DMSO المذاب فيه وزن معين من تراكيز (200، 100، 50) ملغم/سم<sup>3</sup> من المادة قيد الدراسة اي حاوية على اقراص معقمة وبعدها تم تثبيت الاقراص المشبعة بالتراكيز المختلفة بواسطة ملقط معقم على وسط أكار البطاطا الملقح بنقل 3-5 مستعمرة نقية وفتية من الفطريات المذكورة اعلاه وحضنت الاطباق في درجة حرارة 25-28 م° ولمدة 5 ايام وبعدها تم قياس منطقة التثبيط باستخدام مسطرة مدرجة وسجلت النتائج كما في الجدول(5).

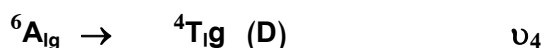
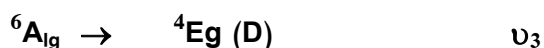
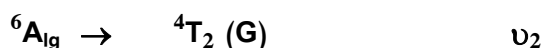
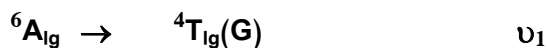
### 3. النتائج والمناقشة (Results & Discussion)

ان المعقدات الناتجة جميعها مواد صلبة واغلبها ملونة ومستقرة في الهواء ولها القابلية على الذوبان في مذيب DMF و DMSO، ولقد بينت القياسات التوصيلية الكهربائية المولارية في مذيب DMF و DMSO، بان نصف المعقدات تسلك سلوك المركبات غير المتعادلة فهي الكتروليتية بنسبة 1:1 وبعض الآخر من المعقدات متعادلة فهي غير الكتروليتية وضعيفة التوصيل في المحلول وكما موضح في الجدول(1).

لقد قيست العزوم المغناطيسية لمعقدي المنغنيز (II) وقد اعطى معقدي 1 و 2 قيمة عزم مغناطيسي 2.3 ، 1-2 BM على التوالي وهذا يشير الى ان ذرة المنغنيز سداسية التناسق ذات شكل ثماني السطوح واطى البرم وهذا يتفق بشكل عام مع معقدات ثمانية السطوح المنشورة في الادبيات [13]. كذلك اظهر معقدي الحديد (II) (3 و 4) عزوما مغناطيسية بمقدار 5.1 B.M , 4.95 B.M وتتفق مع معقدات الحديد ثمانية السطوح عالية البرم [14]. كما وجد من خلال القياسات العملية لمعقد الكوبلت (II) (5) ان العزم المغناطيسي 4.05 M وهذه القيمة تتفق مع معقدات الكوبلت (II) ذات الشكل رباعي السطوح [14-16]. اما المعقد (6) للكوبلت (II) كانت قيمة العزم المغناطيسي له 4.63 B.M مما يشير الى ان ذرة الكوبلت سداسية التناسق ذات شكل ثماني السطوح عالي البرم [13 و 17] اما معقد النيكل (II) (7) فقد اظهر خواص ديامغناطيسية فهو يمتلك بذلك شكل مربع المستوي [18] في حين اظهر معقد النيكل (II) (8) خواص بارامغناطيسية اذ كانت قيمة العزم المغناطيسي 2.85 B.M وتتفق مع قيم معقدات النيكل (II) ثمانية السطوح عالية البرم [19]. كما موضح في الجدول(1).

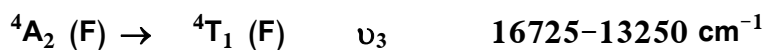
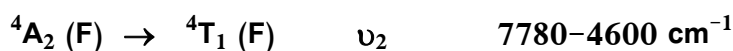
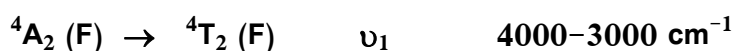
قيس طيف الأشعة فوق البنفسجية لليكاند OXP باستخدام مذيب DMF وقد أعطى الحزمة<sup>-1</sup> 31746 cm وتعود للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  لمجموعة C=S. بينما تعود الحزمة<sup>-1</sup> 363636 cm الى الانتقال الالكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  لمجموعة C=N، اما الحزمة<sup>-1</sup> 41152 cm تعود الى تداخل الانتقاليين السابقين [20]. وفي دراستنا هذه للأطياف الالكترونية للمعقدات المحضرة وقيست اطيايف انتقالات d-d في مذيب DMF وبتركيز  $10^{-3}$  M فضلا عن اطيايف انتقال الشحنة الجدول (3) .

تظهر معقدات المنغنيز (II) ثمانية السطوح اربع انتقالات وهي:



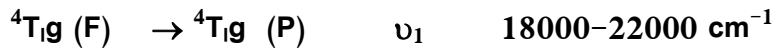
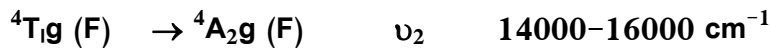
قد اظهرت معقدات المنغنيز (II) المحضرة (1و2) حزمة (14888 و 14492) سم<sup>-1</sup> تابعة الى  $\nu_1$  وحزمة امتصاص اخرى عند 21833 و 21929 تم اتابعه الى  $\nu_2$  وحزم اخرى عند 32467 و 31230 سم<sup>-1</sup> تم تعود  $\nu_3$  وحزم عند 38759 و 467128 سم<sup>-1</sup>. تعود الى امتصاصات حزمة انتقالات الشحنة بين الفلز والليكاند (M-L) وهذه تتفق مع بنية ثمانية السطوح [21]. اما الطيف الالكتروني لمعقدات الحديد (II) ثمانية السطوح عالية البرم فتعطي حزمة امتصاص واحدة وقد اعطت المعقدات 3 و 4 حزمة عند 10904 و 11848 سم<sup>-1</sup> وهي تعود الى الانتقال  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  وهذا يتفق مع معقدات الحديد (II) ثمانية السطوح عالية البرم [14].

تظهر معقدات الكوبلت (II) رباعية السطوح ثلاث انتقالات [20] في المديات على التوالي:





وتظهر  $\nu_3$  احيانا كحزمة عند المدى 13000-18000 سم<sup>-1</sup> تعود جميعها الى انتقال واحد  $\nu_3^4A_2 \rightarrow ^4T_1 (P)$  اما الانتقالات  $\nu_1$  و  $\nu_2$  فانها لا تظهر حزما لكونها تقع خارج مدى الاجهزة المستعملة. فالمعقد الكوبلت (II) (5) اظهر حزمة عند 15880 سم<sup>-1</sup> وهذه تمثل  $\nu_3$  اما الحزم  $\nu_1$  و  $\nu_2$  تقع خارج مدى الجهاز. اما في حالة الكوبلت (II) سداسي التناسق ثماني السطوح عالي البرم فيظهر ثلاث انتقالات مسموحة برما.

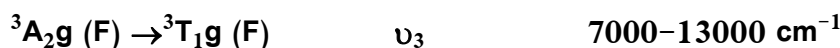
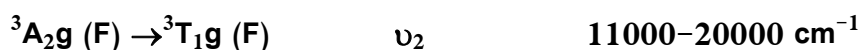
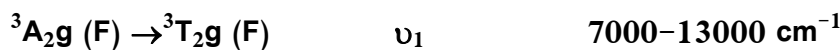


اظهر المعقد (6)  $\nu_1$  11804 سم<sup>-1</sup> و  $\nu_2$  16247 سم<sup>-1</sup> تعود الى  $\nu_2$  اما الحزمة  $\nu_3$  فقد ظهرت عند 21830 سم<sup>-1</sup> على التوالي [22] لسداسي التناسق ثماني السطوح اما معقد النيكل (II) (7) فقد اظهر حزما في المديات  $\nu_1$  15084 سم<sup>-1</sup> و  $\nu_2$  22624 سم<sup>-1</sup> او  $\nu_3$  32894 سم<sup>-1</sup> وغالبا تعود هذه الحزم الى الانتقالات الالكترونية [17].



وهو بدورها تتفق مع حزم الطيف الالكتروني لمعقدات النيكل (II) رباعية التناسق ذوات بنية المربع المستوي. ان غياب حزمة الامتصاصات في معقدات النيكل (II) المربعة المستوية في المدى اقل من 10000 سم<sup>-1</sup> ووجودها في معقدات النيكل (II) الثمانية السطوح يعد الفرق المهم بين الطيف الالكتروني لكلا النوعين [14].

اما معقدات النيكل (II) سداسية التناسق فتكون معقدات ثمانية السطوح وينقسم تيرم الحالة المستقرة لايون النيكل (II) الحر في مجال ثماني السطوح الى تيرمات ثلاثية وتترتب حسب زيادة طاقتها لذلك نتوقع ثلاث انتقالات الكترونية مسموحة برمها وهي:



لقد اظهر معقد النيكل (II) (8) حزما ثلاث في المدى 11245 سم<sup>-1</sup> و 16896 سم<sup>-1</sup> و 22727 سم<sup>-1</sup> على التوالي تعود الى بنية ثماني السطوح لمعقدات النيكل (II) [20].

سجلت اطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند OXP ومعقداته في المدى 400-4000 سم<sup>-1</sup> ودرست مواقع الجهات التناسقية في جزئية الليكاند وتكوين الاواصر بين الفلز والليكاند بمقارنة اطيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الحر ومعقداته، حيث اظهر طيف الليكاند OXP حزمة قوية وعريضة في المنطقة 703 سم<sup>-1</sup> وتعزى الى التردد الامتطاطي لاصرة -UC s وعند مقارنتها بطيف الليكاند الاوكسادايازول الاصلي (OXH) الحاوي على حزم S-H، C=S، و N-H وعدم وجودها في OXP تدل على اختلافها وتحويله الى مشتق الاوكسادايازول فضلا عن ذلك ظهور حزمة متوسطة الشدة في طيف OXP عند 1405 سم<sup>-1</sup> تعزى الى التردد الانحنائي لاصرة S-CH<sub>2</sub> وعدم وجودها في طيف OXH، كذلك اظهر طيف OXP حزمة امتصاص ضعيفة عند الموقع 2920 سم<sup>-1</sup> تُعزى الى التردد الامتطاطي المتماثل والغير متماثل لاصرة C-H الاليفاتية ولمجموعة CH<sub>2</sub> الاليفاتية وهذه الحزمة بقيت في مواقعها في طيف المعقدات وتؤكد تحول OXH الى OXP [23].

تراح الحزمتان العائدتان لمجموعة الكاربوكسيل التماثلية واللاتماثلية [24] نحو التردد العالي والواطي وعلى التوالي. يظهر في دراستنا التردد التماثلي في المنطقة 1422 سم<sup>-1</sup> والتردد اللاتماثلي في المنطقة 1615 سم<sup>-1</sup> لليكاند OXP. وعند الارتباط مع الفلزات ازاحت الحزمة التماثلية نحو التردد الاعلى او بقيت في المنطقة نفسها، بينما تراح الحزم اللاتماثلية عند المنطقة 1500-1580 سم<sup>-1</sup> ويعد الفرق في التردد التماثلي واللاتماثلي تشخيصا لسلوك مجموعة الكاربوكسيل، اذ ان قيمة  $\nu\Delta$  لا يون الحر تساوي 200 سم<sup>-1</sup> بينما تكون قيمة  $\Delta\nu$  لا يون الكاربوكسيل المرتبط بشكل احادي السن تساوي 150-180 سم<sup>-1</sup> وبشكل ثنائي السن مساوية لاقل من 120 سم<sup>-1</sup> ومن قيمة  $\nu\Delta$  المبينة في الجدول (4) يتضح ان ايون الكاربوكسيل يرتبط بشكل احادي السن بعد فقدان البروتون ما عدا معقد الفضة لم يتأثر.

اظهر طيف OXP حزمة امتصاص عند المنطقة 1625 سم<sup>-1</sup> والى تعزى الى التردد الامتطاطي لاصرة C=N، والتي تراح نحو ترددات واطنة بمقدار 6-22 سم<sup>-1</sup> في طيف المعقدات دلالة على تناسق الفلز مع النتروجين وهذا يتفق مع ما نشر في الادبيات من بحوث [25]. كما لوحظ التردد الامتطاطي لاصرة N-N في طيف الليكاند OXP في المنطقة 975 سم<sup>-1</sup> تراح هذه الحزمة في طيف المعقدات التي يتم الارتباط عن طريقها وتظهر بشكل حزمة امتصاص عريضة في

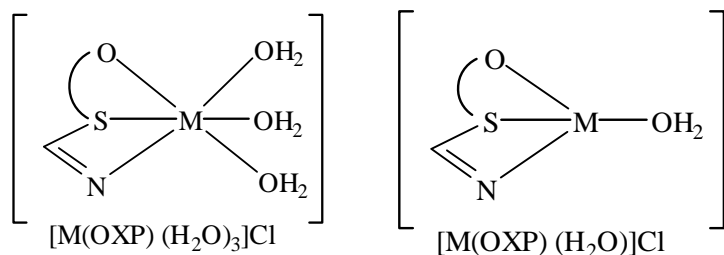
الموقع 989-1009 سم<sup>1-</sup> والتي ازيحت الى ترددات عالية لتأصر الليكاند عن طريق ذرة النتروجين مع الفلز ، كذلك اظهر طيف الليكاند OXP حزمة امتصاص لمجموعة C-O-C ضمن حلقة الاوكسادايازول الواقعة في المنطقة 1079 سم<sup>1-</sup> في طيف الاشعة تحت الحمراء ولم تتراح هذه الحزمة في طيف المعقدات وهذا يؤكد عدم حدوث تناسق الفلز مع ذرة الاوكسجين اذ ان الزوج الالكتروني الموجود على ذرة الاوكسجين يساهم في ريزونانس الحلقة [26].

طيف الاشعة تحت الحمراء للمعقدات في منطقة التردد الواطيء اظهر ثلاث حزم عند المنطقة 418-425 سم<sup>1-</sup> و 490-520 سم<sup>1-</sup> و 560-570 سم<sup>1-</sup> وقد عزيت هذه الحزم الى ترددات الامتصاص لكل من اواصر M-S و M-N و M-O على التوالي [21]. لقد اظهرت المعقدات الحاوية على الكلور حزمًا في المنطقة 590-660 سم<sup>1-</sup> وهي دلالة على ارتباط الكلور بشكل ايوني في المعقدات بينما لم يلاحظ الكلور المرتبط بشكل اصرة فلز-كلور والتي عادة تظهر عند 200-563 سم<sup>1-</sup> لانه يقع خارج مدى جهاز القياس. إلا انه تم الكشف عنه بعد هضم المعقد باستعمال حامض النتريك المركز ثم يضاف نترات الفضة التي ترسب فيها الكلور على شكل راسب ابيض من AgCl [27] بينما اظهر المعقد 9 حزمة عند 1380 سم<sup>1-</sup> وهي اشارة على ارتباط ايوني لمجموعة النترات في المعقد [28] وهذا يطابق النتائج المحصول عليها في قياس التوصيلية الكهربائية لهذا المعقد.

حدد الباحث Gamo [29] حزم التآرجح في المعقدات المائية عند 650-880 سم<sup>1-</sup> للاملاح اللاعضوية للماء المتناسق ، كذلك اوضح بعض الباحثين [23] ان وجود ماء التبلور يشخص بظهور حزمة عريضة وضعيفة تشمل المدى 3200-3600 سم<sup>1-</sup> وعند وجود ماء التناسق اضافة لماء التبلور فان ماء التناسق يعطي حزمة قوية عند المنطقة 3400-3440 سم<sup>1-</sup> المطبوعة على الحزمة العريضة أنفة الذكر **والجدول (4)** يظهر تفاصيل جزئيات الماء الموجودة في المعقدات حيث يلاحظ وجود حزمة عريضة وضعيفة في غالبية المعقدات بينما يتميز القسم الاخر بوجود حزمة حادة وقوية في المنطقة 3350-3450 سم<sup>1-</sup> وتمثل  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  اضافة الى حزمة اخرى ضعيفة عند (800-879) سم<sup>1-</sup> وتمثل Rocking للماء  $\text{R}(\text{H}_2\text{O})$ . نتيجة الدراسات الفيزيائية والكيميائية والطيفية والتحليل الدقيق للعناصر يمكن التوصل الى ان الليكاند OXP يسلك كليكاند ثلاثي السن احادي القاعدة يتناسق مع الذرة الفلزية من خلال ذرات النتروجين والكبريت والاكسجين الكربوكسيلية بينما سلك كليكاند ثنائي السن مع ايون الفضة (I) حيث تناسق معه من خلال ذرتي النتروجين والكبريت وتم الحصول على معقدات OXP بنسب 1:1 و 2:1 (فلز: ليكاند) كما في **الشكل (1)** ، فقد تم عزل معقدات

البيكاند OXP للأيونات الفلزية المنغنيز (II) والحديد (II) بنسبة 1:1 وكونت معقدات سداسية التناسق ذات بنية ثمانية السطوح. كما في الشكل (A) ، اما ايونات الكوبلت (II) والنيكل (II) والنيكل (II) والكادميوم (II) والرصاص (II) فقد كونت معقدات رباعية التناسق كما في الشكل (B).

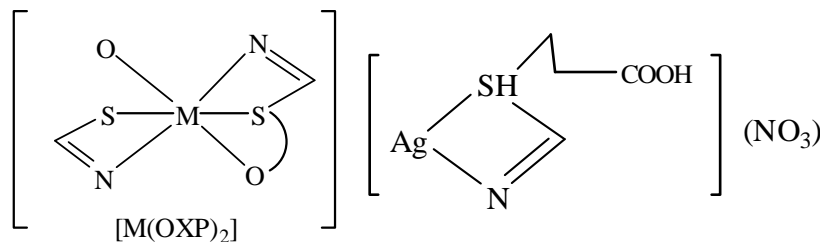
بينما تكونت معقدات سداسية التناسق لل OXP بنسبة 2:1 مع كل من المنغنيز (II) والحديد (II) والكوبلت (II) والنيكل (II) كما في الشكل (C) كذلك لوحظ تكوين معقد مع ايون الفضة (I) ذي نتيجة خطية منحرفة كما في الشكل (D).



M= Mn (II) and Fe (II)      M= Co(II) , Ni(II) , Cd(II) and Pb(II)

الشكل (A) : نسبة 1:1

الشكل (B) : نسبة 1:1



M= Mn(II) , Fe(II) , Co(II) and Ni(II)

[Ag(OXP)] NO<sub>3</sub>

نسبة 2:1

نسبة 1:1

الشكل (C)

الشكل (D)

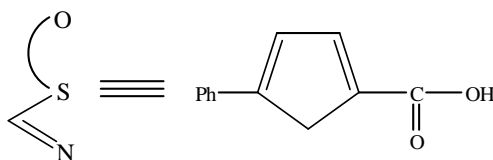


Figure (1)

جدول(1): النتائج التحليلية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات OXP.

رقم المعقد	ملح الفلز	وزن الملح الفلزي غم	وزن الليكاند غم	صيغة المعقد المقترح	درجة الانصهار او التفكك °م	اللون	التوصيلة المولارية او م <sup>1-</sup> سم <sup>2</sup> مول <sup>1-</sup>		Meff B-M	التركيب الفراغي
							Λ <sub>DMF</sub>	Λ <sub>DMSO</sub>		
1	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1.98	2.5	[Mn(OXP)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl	115	ابيض	90	55	2.3	ثمانى السطوح
2	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1.98	5.0	[Mn(OXP) <sub>2</sub> ]	198	ابيض	25	27	2-1	ثمانى السطوح
3	FeCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1.99	2.5	Fe(OXP)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CL	300 d	بنى	76	52	5.1 0	ثمانى السطوح
4	FeCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1.99	5	[Fe(OXP) <sub>2</sub> ]	300 d	بنى	4	19	4.9 5	ثمانى السطوح
5	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.37	2.5	[Co(OXP)(H <sub>2</sub> O)] Cl	155 d	اخضر	63	60	4.0 5	رباعى السطوح
6	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.37	5.0	[Co(OXP) <sub>2</sub> ]	170 d	اخضر	15	20	4.6 3	ثمانى السطوح
7	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.37	2.5	[Ni(OXP)(H <sub>2</sub> O)]Cl	295 d	زيتونى	67	55	1.1	مربع مستوي
8	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.37	5	[Ni(OXP) <sub>2</sub> ]	208	اخضر	15	8	2.8 5	ثمانى السطوح
9	AgNO <sub>3</sub>	1.69	1.78	[Ag(OXP)]NO <sub>3</sub>	230	اخضر فاتح	70	51	--	خطى منحرف
10	Cd Cl <sub>2</sub>	1.83	2.5	[Cd(OXP)(H <sub>2</sub> O)]Cl	190	فستقى	90	56	---	رباعى السطوح
11	PbCl <sub>2</sub>	2.78	2.5	[Cd(OXP)(H <sub>2</sub> O)]Cl	210 d	اصفر	88	61	---	رباعى السطوح

d=dec.

الجدول(2): يوضح التحليل الدقيق للعناصر CHN والفلز للمعادن المحضرة.

رقم المعقد	صيغة المعقد المقترح	النسبة المئوية للعناصر نظريا (عمليا) %			
		C	H	N	M
1	[Mn(OXP)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl	33.46	4.05	7.09	13.94
		(33.72)	(3.99)	(6.89)	(14.20)
2	[Mn(OXP) <sub>2</sub> ]	47.56	3.60	10.09	9.90
		(47.61)	(3.51)	(9.95)	(10.0)
3	[Fe(OXP)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl	33.37	4.04	7.07	14.15
		(33.50)	(3.95)	(6.92)	(14.22)
4	[Fe(OXP) <sub>2</sub> ]	47.48	3.23	10.07	10.07
		(47.63)	(3.61)	(9.90)	(11.10)
5	[Co(OXP)(H <sub>2</sub> O)]Cl	36.41	3.22	10.01	10.55
		(36.52)	(3.30)	(9.91)	(10.15)
6	[Co(OXP) <sub>2</sub> ]	47.22	3.22	10.01	10.55
		(47.34)	(3.41)	(9.94)	(10.20)
7	[Ni(OXP)(H <sub>2</sub> O)]Cl	36.41	3.31	7.72	10.27
		(36.65)	(3.50)	(7.93)	(10.57)
8	[Ni(OXP) <sub>2</sub> ]	47.22	3.22	10.01	10.55
		(47.43)	(3.43)	(9.91)	(10.50)
9	[Ag(OXP)]NO <sub>3</sub>	31.42	2.38	10.00	25.71
		(31.58)	(2.27)	(9.89)	(25.93)
10	[Cd(OXP)(H <sub>2</sub> O)]Cl	25.02	2.27	5.30	21.23
		(24.88)	(3.01)	(5.54)	(21.33)
11	[Pb(OXP)(H <sub>2</sub> O)]Cl	25.85	2.35	5.48	40.54
		(25.94)	(2.44)	(5.50)	(40.81)

الجدول(3): الاطياف الالكترونية(سم<sup>-1</sup>) لمعدقات OXP المحضرة باستخدام مذيب DMF(10<sup>-3</sup>M).

رقم المعد	d-d (سم <sup>-1</sup> ) انتقالات			
	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	CF
1	14888	21833	32467	38759
2	14992	21929	31230	46728
3	10904	27722	38759	---
4	11848	29063	35671	---
5	15880	35971	---	----
6	11809	16247	21830	37878
7	15084	22624	32894	---
8	11245	16896	22727	36757

الجدول(4): يوضح عدد من الحزم المهمة لليكاند OXP ومعقداته في طيف الاشعة تحت الحمراء (سم<sup>-1</sup>).

Comp. No.	$\nu_{C=N}$	$\nu_{N-N}$	$\nu_{C-S}$	$\nu_{S=O}$	$\nu_{C=O}$	$\nu_{M-N}$	$\nu_{M-S}$	$\nu_{M-O}$	Others
OXP	1625	975	703	1422	1610	---	---	---	-C-H,2920 $\nu_{C-O-C}$ , 1079
1	1611	990	688	1422	1503	490	418	550	$\nu_{H_2O}$ , 3350, $R_{H_2O}$ 850 $\nu_{ionic\ Cl}$ 600
2	1603	989	684	1429	1503	520	420	570	----
3	1607	1006	705	1430	1500	493	420	560	$\nu_{H_2O}$ , 3450, $R_{H_2O}$ 800 $\nu_{ionic\ Cl}$ 600
4	1605	991	685	1430	1505	518	420	560	----
5	1610	1001	684	1432	1504	520	420	565	$\nu_{H_2O}$ , 3350, $R_{H_2O}$ 820 $\nu_{ionic\ Cl}$ 590
6	1611	1008	634	1428	1505	520	420	570	----
7	1611	1009	668	1424	1508	515	420	565	$\nu_{H_2O}$ , 3360, $R_{H_2O}$ 820 $\nu_{ionic\ Cl}$ 590
8	1610	999	632	1426	1503	518	418	570	----
9	1619	975	695	1420	1550	520	418	570	$\nu_{ionic\ NO_3}$ 1380
10	1610	990	700	1423	570	516	424	560	$\nu_{H_2O}$ , 3450, $R_{H_2O}$ 820 $\nu_{ionic\ Cl}$ 590
11	1615	995	680	1430	1580	515	425	565	$\nu_{H_2O}$ , 3450, $R_{H_2O}$ 800 $\nu_{ionic\ Cl}$ 590



## الدراسة البيولوجية

تم اختبار الليكاند وبعض معقداته كمضادات للفطريات بطريقة الانتشار بالاقراص (Disk Diffusion Method) وباستعمال عدة تراكيز للمركبات (50, 100, 200) mg/ml وتشير النتائج المبينة في الجدول (5) الى ان معظم المعقدات اظهرت تاثير تثبيط متباين في نمو الفطريات وحسب زيادة التركيز، حيث تميزت المعقدات (9,8,6,5,4) بفعاليتها التثبيطية العالية حتى عند استعمال تراكيز قليلة من المادة. ويمكن ملاحظة تاثير المعقد اكثر من الليكاند OXP وهذا ما يعرف بالتاثير المتداوب في المعقدات وذلك بادخال الذرة الفلزية اي الليكاند العضوي وتعزى هذه الفعالية لعدة اسباب منها قد يسبب وجود المجاميع الالكيلية والاروماتية والكاربوكسيلية الى تكوين معقدات مع العناصر الموجودة داخل الخلية مثل  $K^+$  ,  $Zn^{2+}$  ,  $Co^{2+}$  ,  $Cu^{2+}$  التي تحتاجها خلية الفطر وفقدانها تؤدي الى موتها.

الجدول(5): يوضح الفعالية التثبيطية للمركبات على الفطر *Aureobasidium* علما ان قطر دائرة التثبيط مقاسا بالملم.

Compound	قطر دائرة التثبيط مقاسا بالملم					
	<i>Aureobasidium</i>			<i>Trichoderma</i>		
	50mg/ml	100mg/ml	200mg/ml	50mg/ml	100mg/ml	200mg/ml
Oxp	0	2	5	0	7	12
1	7	9	13	0	7	10
2	5	8	11	5	7	11
3	7	13	14	8	12	14
4	25	27	30	8	11	35
5	9	13	14	8	11	35
6	9	13	14	8	11	35
7	0	7	10	3	5	9
8	7	10	28	7	10	29
9	6	14	14	4	8	12
10	0	3	7	0	6	13
11	0	3	6	2	4	7



(References) المصادر

- [1] D.Lednieer and L.Misher, (1977), "*The Organic Chemistry of Drug Synthesis*" A Wiley Interscience Publication, Vol.2, P.253.
- [2] B.S. Vashi,D.S. Mehta and V.H. Dalli (1996) "*Synthesis of 2,5- Disubstituted-1,3,4-Oxadiazole-5-Disubstetuted-2-Mercapto Derivatives as Potential Antimicrobial Agent*", J.Indian Chem. Soc., 35,111-115.
- [3] G.Mazzon; F.Bohina; R.B.Arrigo and G.Blanino (1980), "*Synthesis of Pharmaceutically Significant of Thiosemicarbazide Derivatives*", Farmaco, Ed. Sci., 36,3,181.
- [4] S.G. Papakonstantion (1998) "*Synthesis and Pharmacochemical Investigation of Some Novel 1,2,4- Triazoles with Potential Antiviral Activity*", J.Pharmacol,50,1,117-124.
- [5] Malhdra; M., Hans, P., Sharma S., Deep, A. and phoyat; P. (1202), "*Syntheses and Characterization of Methoxyphenyl-5-pyridine-4-y1-1,3,4-Oxadiazole Derivatives as Potent Anti fungal Agents*". Acta Pol Pharm-Drug Res.69 (3), 433-438.
- [6] H.Vahren and K.Agew (2001), "*Pharmacochemical Importance of Thiols*", J.Pharm and pharmacol,129, 1713.
- [7] Taher A.T., Georgey H.H. , El-Subbagh H.I. (2011) "*Synthesis and pharmaco Chemical Investigation of Some Novel 1,3,4-Oxadiazole with Potential Antidisase Agents*" European J.of Med.Chem,37, PP.1-7.
- [8] A.J. Hasan, (2002), "*Synthesis and Antimicrobial Evalulation of Some New Bis 1,3,4- Oxadiazole Derivatives*" M.SC. Thesis University of Baghdad, Iraq.



- [9] Amira J. Al-shaheen and Ahmad M. Mohammed, (2013) "**Preparation of New Complexes of Ligand 2-(2-butyl)thio-5- Phenyl-1,3,4-Oxadiazole with Studying their Biological Activities**" J.of Baghdad for Science, 3,10, pp 497–508.
- [10] Yong Wood (1955), "**The Cyclization of 3-acyl Dithiocarbazates Esters**, *J.Am-Chem-Soc.*, 77,400.
- [11] A.H. Jassim,R.N.N. Al-Hassani and T.M. AL-Mumin, (2001), "**Synthesis, Characterization and Antibacterial Evaluation of Some Metal Complexes of Substituted 1,3,4-Oxadiazole-2-Thione**," *Nat.J. Chem.*,2,215–233.
- [12] A.W. Bauer. W.A.M. Kirby, I.S. Sherris and M.Turk, (1966), "**Antibiotic Suceptibility Testing by a Standard Single Disk Method**", *Am.J.Clin. Pathol.*, 45,493–496.
- [13] <http://www.Chem.UWmona.edu.j/MagneticMoment.html> (2011).
- [14] D. Nicholls (1975), "**The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel**", Pergamon Press Oxford, pp.1087.
- [15] R.R. Shukla, C.P. Pandey and G.Narain, (1982), "**Complexes of Copper (II) and Cobalt (II) with Some Anionic Schiff bases**" *J. Indian Chem.Soc.*,60,397.
- [16] S.A. Shaker, H.A.Mohammed and A.A. Salih, (2010), "**Preparation, Physico-Chemical Investigation of Cluinalizorin Complexes with Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) , Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II)**", *Aus.J. Basic and applied Sci.*4(10), 5178–5183.
- [17] S.S. Konstantinovic, B.C. Radovanovc, S.P.Sovllj and S.Storojevis (2008) "**Antimicrobial Activity of Some Isatin-3-Thiosemcarbazone Complexes** , " *J. Serb. Chem. Soc.*, 73(1), 7–13.



- [18] M.P. Sathisha, V.K. Revankar and K.S.R. Pai, (2008), "**Synthesis, Structure and Antitum Activity Against Carcinoma in Swiss Albino Mice**)", Metal based Drugs , Vol.2008, Article. ID362105, PP1–11.
- [19] C. Spina, M. Pleniceau and C. Tigae, (2008), "**Biologically Active New Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) Complexes of N(2-thienyl Methylene) Methanamine**", J. Serb. Chem. Soc.,73 (4), 415–421.
- [20] D. Suttan, (1998), "**Electronic Spectra of Transition Metal Complexes**", Mc. Grow–Hill Publishing , London , pp. 11–21.
- [21] P.R. Kagthara, N.S. Shah, R.K. Doshi and H.H. Parekh, (1999), "**Synthesis of 2,5-disubstitued–1,3,4-oxadiazole as Biologically Active Heterocycles**", J. Indian. Chem., 38A, 572.
- [22] J.C. Bailar, H.J. Emeleus, Sir R. Nyholm and A.F. Trotman–Diskenson, (1973)", Comprehensive Inorganic Chemistry, 1<sup>st</sup> .ed., Pergamon Press, Oxford , 1151,
- [23] T.A.Kabanos and J.M.Tsangaris (1984), "**Deprotonated and Non-Deprotonated Complexes of Carboxamide with Co(II), Ni(II), Cu (II) and Pb(II)**", J. Coord. Chem., 1389.
- [24] B.Bocian and w. Ferene, (2002) , "**Magnetic and Spectroscopic Properties of 5-Chloro–2–Methoxy Benzoate of Mn(II) , Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)**", J. Serb hem. Soc. , 67 (8–9) , 605–615.
- [25] Issam J. Sallomi and Amira J. Al-Shaheen, (1994), "**Complexes of Hydrazide Schiff Basis, Transition Metal Chemistry , 19, 275.**

- [26] F.A.Cotton and Wilkmsn, (1980), "*Advance Inorganic Chemistry*" , 2th ed.John Wiley and Sons, Inter science, New York , p. 783.
- [27] Amira J. Al-Shaheen (2010), "*Study on Synthesis and Antibacterial Activity of Co(II) and Ni(II) Complexes Including Isopropyl Acetone Thiosemicarbzone and Cresol*, : National J. of Chemistry, 37,111-127.
- [28] R. Chira Bhattacharjee, Pankak Gosurimi, Sankar Neogi and Saptarshi Dhibar (2010), "*Transition Metal Complexes of Furfuraldohyde and Hydrazine Hydrate*, J.of Sci & Technol., 5(2), 81-87.
- [29] I. Gamo, (1961) " *Infrared Spectra of Water of Crystallization in Some Inorganic Chlorides and Sulfute*, Bull, Chem. Soc., 34, 760, 1430.

المؤلف

عامرة جهاد احمد: بكالوريوس وماجستير في جامعة الموصل / قسم الكيمياء سنة 1982,1980 . الدكتوراه في جامعة الموصل 1999 . استاذة في قسم الكيمياء/كلية التربية/جامعة الموصل.

