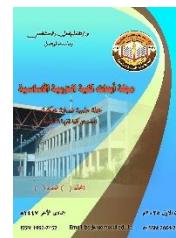




College of Basic Education Researches Journal

<https://berj.uomosul.edu.iq/>



Synthesis of New Seven Heterocyclic Compounds from Azo-Schiff & Study of Their Biological Activity

Ruwa M. Mauf¹

Neam H. Saleem²

¹Dep. of Chemistry, College of education for Girls, University of Mosul, Iraq.

²Dep. of Chemistry, College of Education for Pure Science, University of Mosul, Iraq.

Article Information

Abstract

Article history:

Received: September 26,2024

Reviewer: January 1, 2025

Accepted: January 12, 2025

Available online

Keywords:

*Schiff bases, 4-aminoantipyrine,
Oxazapines.*

Correspondence:

E-mail: orgachem@uomosul.edu.iq

In this study, a number of heterocyclic compounds were prepared and characterized, which consist of seven-membered rings and compounds containing active groups such as azo and imine groups, in addition to preparing more than one active group in one compound, starting from the active chemical substance (4-amino antipyrine). Due to importance of this compound, which is considered an amino drug with its products, adding an amino group to an active drug molecule leads to improvements in a group of therapeutic drugs, it is therefore considered a basic component in the development of many drug treatments(1). The 4-amino antipyrine compound is included in composition of most vitamins such as vitamin C, which has rings containing nitrogen and oxygen. Antipyrine ligands attracted attention of researchers, as their complexes have been used in industrial applications and preparation of polymers. The study relied on nitrogenating of compound (4-amino antipyrine) using coupling reaction with (4-hydroxybenzaldehyde) at low temperatures (0-5 degrees Celsius), then using the product. (4-hydroxy-3-((1-methyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)diazaryl) benzaldehyde (m1)) was used to prepare a number of new Schiff bases (m6-m2) using crushing method. Then, oxazepanes (m11-m7), (m16-m12) were produced from reaction of Schiff bases with phthalic anhydride and maleic anhydride, respectively. NMR, IR and mass spectrometry were used as a means to identify these compounds, in addition to evaluate biological activity using types of pathogenic bacteria.

نعم حازم سليم

رؤى مزاحم معروف الشمام

¹جامعة الموصل/كلية التربية للبنات/قسم الكيمياء / موصل / العراق

²جامعة الموصل/كلية التربية للعلوم الصرفة/قسم الكيمياء / موصل / العراق

المستخلاص

تم في هذه الدراسة تحضير وتشخيص عدد من المركبات الحلقية غير المتجانسة والتي تتكون من حلقات سباعية ومركبات حاوية على مجاميع فعاله كمجاميع الازو والايدين فضلا عن تحضير اكثر من مجموعه فعاله في مركب واحد ابتداء من المادة الكيميائية الفعالة (amino antipyrine-4) ولأهمية هذا المركب الذي يعتبر عقار أميني مع منتجاته حيث تؤدي إضافة مجموعة أمينية إلى جزيء دوائي نشط إلى تحسينات في مجموعة من الأدوية العلاجية لذلك يعتبر مكون اساسي في تطوير العديد من العلاجات الدوائية (1) يدخل مركب 4- امينو انتي بايرين في تركيب اغلب الفيتامينات كفيتامين C والتي تمتلك حلقات تحوي النتروجين والاوكسجين وحصلت ليكندات الانتي بايرين اهتمام الباحثين اذ ان معقداتها استخدمت في التطبيقات الصناعية وتحضير البولميرات وقد اعتمدت الدراسة على أزوتة المركب (amino -4) hydroxybenzaldehyde-4 (antipyrine) باستخدام تفاعل الازدواج مع (hydroxy-3-((1-methyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4--4--5 درجة سيليزية ثم استخدام الناتج (hydroxy-3-((1-methyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4--4--5 درجة (m1 diazenyl benzaldehyde (m1) في تحضير عدد من قواعد شيف الجديدة (m6-m2) باستخدام طريقة السحق. ثم انتاج الاوكسازابينات (m16-m12,m11-m7) من تفاعل قواعد شف مع الفثالك انهيدريد والماليك انهيدريد وعلى التوالي .وتم استخدام طيف الرنين النووي المغناطيسي ،وطيف الاشعة تحت الحمراء وظيف الكتلة كوسيلة لتشخيص تلك المركبات، بالإضافة الى تقييم الفعالية البايولوجية باستخدام انواع من البكتيريا المسئولة للمرض.

الكلمات المفتاحية: قواعد شف ، 4-امينوانتي بايرين، اوكسازابينات.

١- المقدمة:

مركبات الازو هي أقدم وأكبر صنف من اصناف صناعة الاصباغ العضوية المحضرة⁽²⁾. اما كواشف الازور - شف فأنها تحتوي على مجموعه الازو ($-N=N-$) ومجموعة الازو $(-CH=N-CH=)$ والتي تمتلك خواص ممتازة في الكيمياء التناسقية⁽³⁾ ولها تطبيقات عديده في مختلف المجالات⁽⁴⁾. وتعتبر مركبات الازو الحاوية على قاعده شف مركبات ذات خواص بايولوجية فعاله مهمه منها ما هو مضاد للتشنجات، للفطريات، للسرطان، والملاريا. كما واستخدم البعض منها كبادئات في عديد من تفاعلات الاكسدة والاختزال للتفاعلات العضوية⁽⁵⁾.

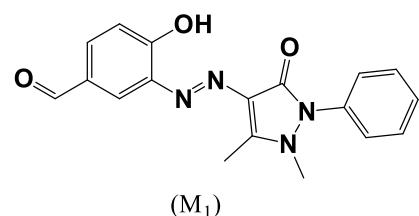
وفي مجال تطوير برنامج الخزن الكيمياوي بأسخدام طريقة الصهر المعتدل تم تحضير وتشخيص مركبات ازو - شف جديده بمنتج جيد بأسخدام التصعيد لساعات طويلة.⁽⁶⁾ وتم تحضير صنف من المركبات الحلقيه الغير المتجانسة السباعية غير المشبعة التي تحتوي ذرة نتروجين وذرة أوكسجين في بنيتها وهي الاوكسازابينات حيث تتخذ ذرتى الاوكسجين والنتروجين المواقع 1,2 أو 1,3 أو 1,4 في الحلقة بالإضافة الى الذرات الخمسة من الكاريون⁽⁷⁾ ولذلك لها ثلث ايزيومرات اعتماد على موقع ذرتى النتروجين والاوكسجين⁽⁸⁾. ولمركبات (1,3-oxazapine-one) خصائص علاجية فعاله منها ما هو بوليمرات او جزيئات صغيرة تستخد ضد مرض السرطان، كما واستخدمت طبيا كعقار ضد الكآبة (Dibenzoxazepine)⁽⁹⁾ وتم استخدام بعض من مشتقات الاوكسازابين في تخفيف تشنجات العضلات والسيطرة على الانفعالات الحادة عند تناول الكحول والسيطرة على التوتر والقلق⁽¹⁰⁾. وقد وجد أن الأوكسازابين يستخدم كمضاد للبكتيريا والجراثيم ،لفطريات والهستامين وللالتهابات⁽¹¹⁾، ومنها ما هو مضاد للأورام السرطانية⁽¹²⁾.

2-الجزء العملي :

1-2: طرق تحضير المركبات:- Syntheses methods compounds

1-1-2: تحضير ملح الديازونيوم وصبغة الازو (13) (14)

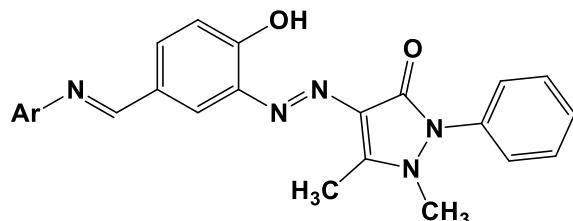
في بيكر سعه 100 مل تم اذابه (3.36 gm, 0.01 mol) من المركب 4-amino antipyrin في خليط مكون من (7 ml) حامض الهيدروكلوريك المركز(37%) مع (7 ml) من الماء في حمام ثلجي عند (0-5 C°) وفي بيكر اخر أذيب (1.6 gm) من نتریت الصودیوم في (8 ml) من الماء في نفس ظروف التبريد السابقة، بعدها يضاف محلول نتریت الصودیوم وعلى شکل دفعات الى محلول الاول مع التحريك المستمر مع الحفاظ على حرارة الحمام الثلجي (0-5 C°) لتكوين ملح الديازونيوم وفي حمام ثلجي تم تحضير محلول بوزن (0.1 gm) من Vaniline ، 4-hydroxybenzaldehyde وعلى التوالي واذابتهم كل على حدا في (2 ml) من 10% من هیدروکسید الصودیوم مع (5 ml) من الماء في بيكرات سعه (100 ml) وعند نفس حرارة التبريد يضاف اليهم وبشكل تدريجي (2 ml) من محلول ملح الديازونبیوم المحضر مسبقاً مع التحريك فنلاحظ تكوين راسب أصفر كثيف من المركب المحضر (M₁) يترك لمده 15 دقيقة ثم يرشح وتعاد بلورته باستخدام الايثانول : الماء بنسبة 2:1 وبدرجة انصهار مقدارها (168-169 C°)، وبنسبة مئوية مقدارها 92% .



3-2-2: تحضير قواعد شف الجديدة (m₇-m₃) : Synthesis of New Schiff bases (15)(16)

Schiff bases:

تم اخذ مولات متساوية من المركب (m1) (0.1 gm, 0.01 mol) مع بعض الامينات الاولية (4-نتروانلين، 4-شائي نتروانلين، 4-امينو بيريدين، 4-امينوانتي بايرين، وخلطهم في Morter ثم سحقهم ولمده 15 دقيقة وتركهم لمده ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم اذابه المخلوط في الايثانول والماء وبنسبة 2:1 لغرض اعاده بلوره الناتج، تمت متابعة التفاعل باستخدام تقنية الطور المتحرك ميثانول بنزين وبنسبة 4:2 والخصائص الفيزيائية للمركبات المحضرة موضحة في الجدول (1).



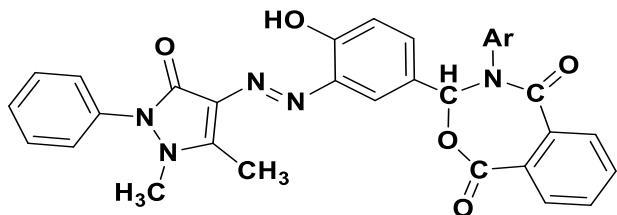
الجدول (1-2) الخصائص الفيزيائية للمركبات (m₆-m₂)

Comp. No	Ar	Molecular Formula	M.wt gm/mole	m.p (C°)	Yield	Colour
m ₂	-C ₆ H ₄ -NO ₂	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₄	456	130-132	70	Orange
m ₃	-C ₆ H ₄ -NO ₂	C ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₄	456	141-142	72	White
m ₄	-C ₆ H ₄ -N	C ₂₃ H ₂₀ N ₆ O ₂	412	228-231	60	Orange
m ₅	-C ₆ H ₄ -N(C ₆ H ₅) ₂	C ₂₉ H ₂₇ N ₇ O ₃	521	226-228	64	Orange
m ₆	-C ₆ H ₄ -NO ₂	C ₂₄ H ₁₉ N ₇ O ₆	485	178-179	70	Orange

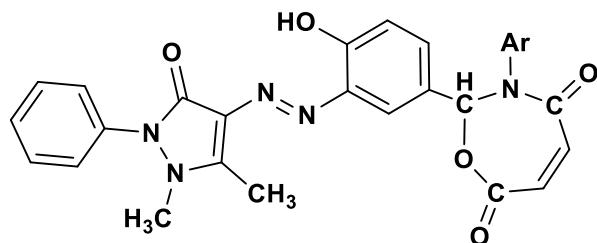
4-2-2: تحضير معوضات البنزوكسازيبين والوكسازيبين ⁽¹⁷⁾ ($m_{16}-m_{12}$) ($m_{11}-m_7$)

 Synthesis of benzoxazipien & oxazipine substituted : ($m_{11}-m_7$) ($m_{16}-m_{12}$)

في ورق دائري تم منج (0.01 mol) من قواعد شف المحضره (m_6-m_2) مع اضافه (0.098 gm,) من انهيدريدات (الفثاليك، الماليك) عن التوالي المذابة في (25 ml) من البنزين الجاف وصعد المزيج لمده (6-7 ساعات) ثم يترك المزيج ليبرد في درجه حرارة الغرفة وبعد عملية الترشيح وغسل الراسب بالماء وغسله بمحلول مكون من 15% HCl وتجفيفه ثم اعاده تبلوره بالايثانول والخصائص الفيزيائية موضحة في الجدولين (4-1)(3-1)


 الجدول (13-1) الثوابت الفيزيائية للمركبات ($m_{11}-m_7$)

Comp. No	Ar	Molecular Formula	M.wt gm/mole	m.p (C°)	Yield	Colour
m_7		$C_{32}H_{24}N_6O_7$	604	157-160	60	Orange
m_8		$C_{32}H_{24}N_8O_7$	604	178-180 180-178	70	Orange
m_9		$C_{31}H_{24}N_6O_5$	560	118-120 120-118	73	White
m_{10}		$C_{37}H_{31}N_7O_6$	669	121-124	68	Yellow
m_{11}		$C_{32}H_{23}N_7O_9$	649	148-150	62	Orange


 الجدول (2-4) الثوابت الفيزيائي لمركبات ($m_{16} - m_{12}$)

Comp. No	Ar	Molecular Formula	M.wt gm/mole	m.p (C°)	Yeild	Colour
m_{12}		$C_{28}H_{26}N_6O_7$	558	102– 105	62	Dark brown
m_{13}		$C_{28}H_{26}N_6O_7$	558	90–91	75	Brown
m_{14}		$C_{27}H_{19}N_6O_5$	507	293– 295	73	White
m_{15}		$C_{33}H_{30}N_6O_6$	606	126– 128	73.5	Yellow
m_{16}		$C_{28}H_{22}N_7O_9$	600	130– 133	64	Yellow

2.5 دراسة النشاط البيولوجي لبعض المركبات: (18)(19)

تم استخدام وسط زراعي من "مولار هينتون أكار" وفقاً لتوجيهات شركة الإنتاج الهندية. تم التحضير للدراسة الحالية على النحو التالي: إذابة (38 جرام) من الأكار المذكور في لتر واحد من الماء المغلي المقطر، ثم تم تحديد الدالة الحامضية لوسط الزراعة عند ($7 = \text{PH}$). وتم وضع محلول الناتج في جهاز التعقيم (Autoclave)، عند (121) درجة مئوية وضغط ((150 pounds/ang)). بعد ذلك، صب محلول الناتج عن الزراعة في أطباق زجاجية معقمة بسمك (1-0.5) لكل طبق، مع خفض درجة

الحرارة إلى (50) درجة مئوية. للتأكد من خلو الوسط من التلوث، ثم اتركه ليتصلب في الحاضنة عند 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة تقريباً.

تم تشخيص خمسة أنواع من هذه البكتيريا وهي المكورات العنقودية الذهبية (*staphylococcus*) *Proteus mirabili*, *Ecoli*, *aurous* وهي بكتيريا موجبة الجرام، وبكتيريا سالبة الجرام منها (*Morganella Morgani*, *citrobacter*) باستخدام طريقة الحفر.⁽²⁰⁾

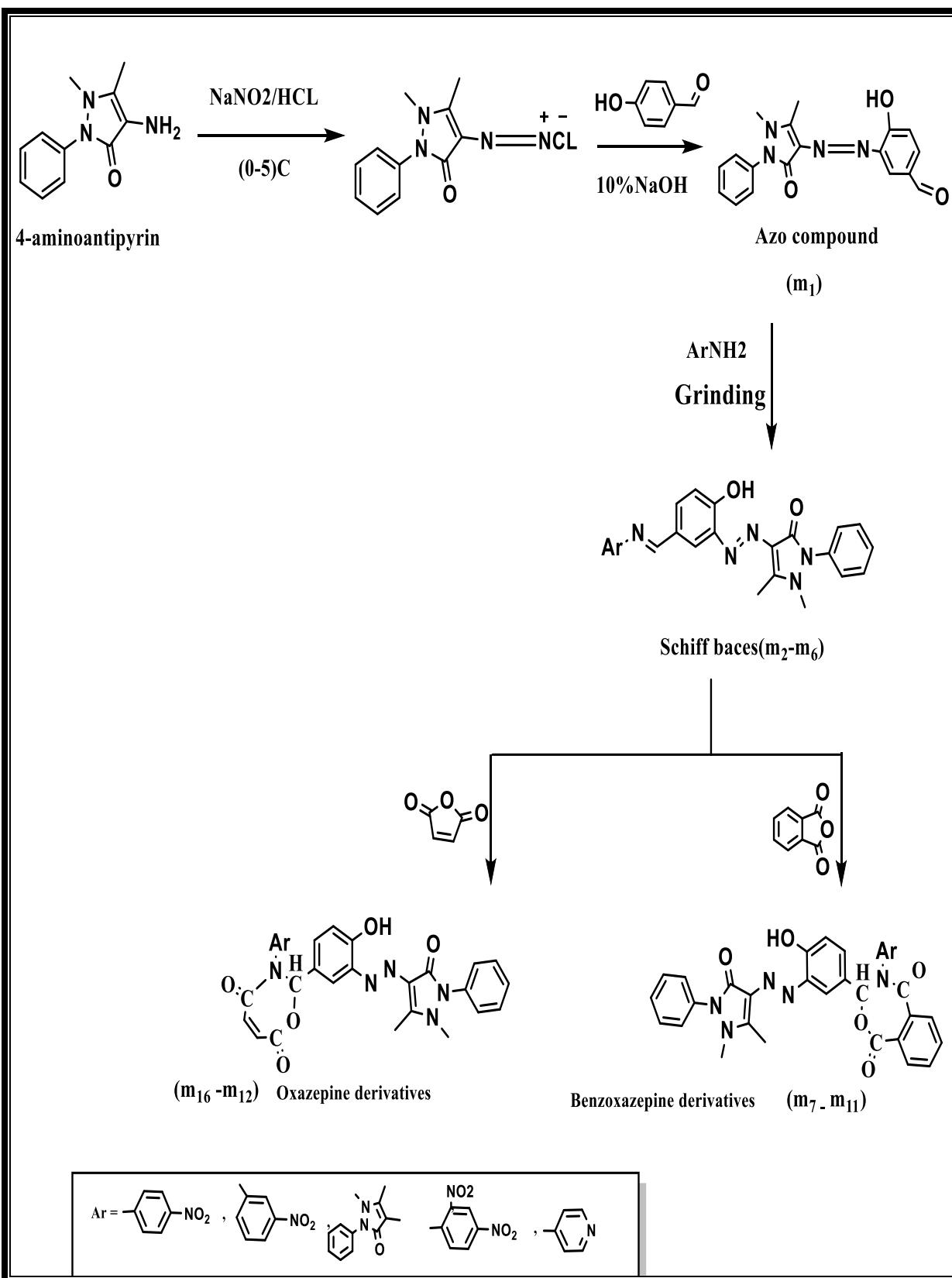
تم إجراء حفر الفلين المعقم لإحداث ثقوب في الوسط ونشر البكتيريا المختارة على سطح الطبق باستخدام قطعة قطن معقمة باستخدام طريقة المسح. توضع الأطباق عند درجة حرارة 37 درجة مئوية لمدة 20 دقيقة. ، تذوب المحاليل المحضررة من المركبات الكيميائية المحضررة في مذيب ثاني ميثيل سلفوكسيد بتركيزين (200 مجم/1 مل و 500 مجم/1 مل). يوضع محلول الناتج داخل الثقوب المحضررة مسبقاً في وسط مع إغلاق الأطباق المحكمة باستخدام شريط خاص.

ثم توضع الأطباق المحضررة داخل الحاضنة عند درجة حرارة 37 درجة مئوية لمدة 24 ساعة تقريباً. وبعد تثبيط نمو البكتيريا يتم قياسها اعتماداً على طريقة بريسكوت، باستخدام مسطرة قياس إلكترونية تستلزم لقياس قطر التثبيط.

النتائج والمناقشة:

تم تحضير المركب (m_1) والحاوي على المجموعة الوظيفية الفعالة وهي مجموعة الفورميل والتي قد تتفاعل وبسهولة لتنتج العديد من المركبات الجديدة⁽¹⁸⁾. وباستخدام مولات متكافئة من المركب (m_1) مع بعض الامينات المختارة (4- نترو انلين، 3- نترو أليلين، 4,2- ثائي نترو اليلين ، 4- امينو بيريدين ، 4- أمينوانثييرين) وبظروف صديقة للبيئة تم تحضير مركبات هذه السلسلة من قواعد شف (m_6-m_2) بطريقة السحق بمنتج جيد وتلوث أقل وإن مخطط التفاعلات موضح كالتالي:

وقد تم التأكيد من سير التفاعلات من خلال كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC). وشخصت المركبات باستخدام الاشعة تحت الحمراء FTIR والرنين النووي المغناطيسي للبروتون H^1NMR ، كما وثبتت الوزن الجزيئي الدقيق للمركب من قياس نسبة M/Z عن طريق طيف كروماتوغرافيا الغاز - الكتلة (GC-Mass) لتشخيص الصيغ التركيبية، وأظهر المركب (A1) عند دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء الشكل (1) حزمة امتصاص عند 1436 سم^{-1} عائدة إلى مجموعة الازو($N=N$)، وحزمة امتصاص عند تردد $(1681)\text{ سم}^{-1}$ تعود إلى مجموعة الكاربونيل الالديهايدية، وحزمة واضحة عند تردد $(3236)\text{ سم}^{-1}$ تعود إلى مجموعة OH الفينولية كذلك حزمتي مط وثنى مجموعة $\text{C}-\text{H}$ الاليفاتية عند (2922) ، $(1382)\text{ سم}^{-1}$ ، وحزمة للاهتزازات الهيكيلية تعود لحزم $\text{C}_\text{...}\text{C}$ $(1597-1436)\text{ سم}^{-1}$ للنظام الاروماتي .⁽²¹⁾.

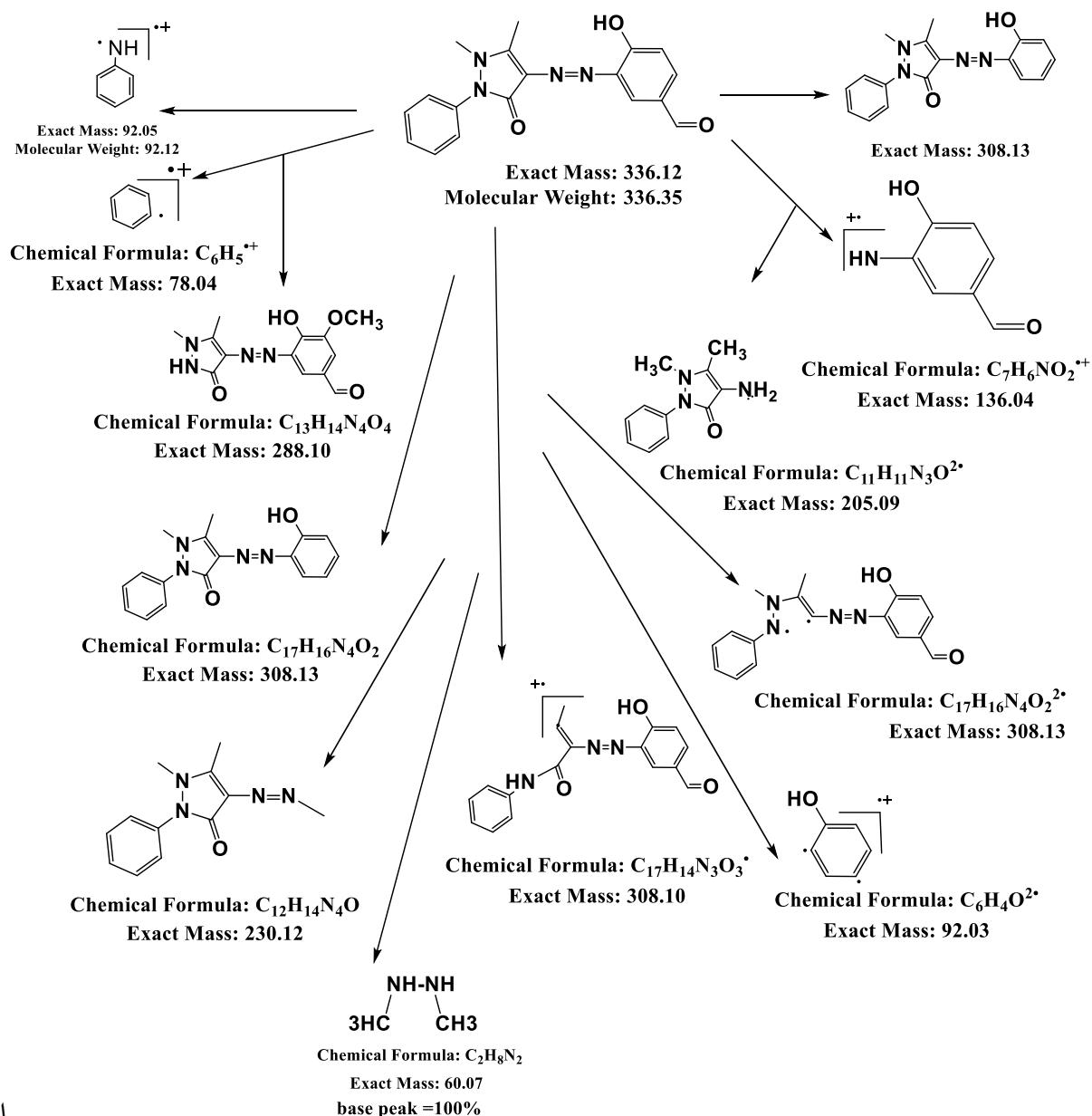


اما طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون للمركب (A_1) وباستخدام مذيب DMSO-d_6^6 فقد اظهر اشارة احادية أعزىت لبروتونات مجموعة $(\text{C}-\text{CH}_3)$ عند الازاحة الكيميائية (2.44) جزء من المليون ، وإشارة احادية واضحة تعود الى مجموعة $(\text{N}-\text{CH}_3)$ عند ازاحة كيميائية (3.15) جزء من المليون ، وبين الطيف مدى لبروتونات H 8 في الحلقة الاروماتية حلقة البنزين عند (7.95-6.95) جزء من المليون عائدة للمركب (A_1)، وإشارة احادية واضحة تعود لبروتون مجموعة الكاربونيال الالديهيدية عند ازاحة (9.44) جزء من المليون للمركب (A_1)، و اشارة احادية قوية تابعة لبروتون مجموعة الفينول (OH) عند الازاحة الكيميائية (9.82) جزء من المليون للمركب (A_1) والشكل (2) يوضح الشكل الطيفي للمركب (A_1) اما الجدول (1) يوضح المعلومات الطيفية لذلك المركب.

(A1-4) يبين المعلومات الطيفية للمركب (A_1)

Comp. No	Ar	${}^1\text{H-NMR(PPM)}-\text{DMSO-d}_6$
A_1		2.44 ppm (s, 3H, CH_3), 3.15 ppm (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 6.95 – 7.39 ppm (m, 8H, Aromatic ring), 9.79 (s, 1H, C=O group), 9.82 (s, OH, 1H OH group)

ومن أجل التأكيد من الهيكل التركيبي لمركب الازو المحضر (A_1) قبل استخدامه كوحدة تركيبية بنائية لتحضير عدد من المركبات الحلقية الغير المتتجانسة الجديدة كان لابد من استخدام طيف الكتلة لتشخيص المركب وبالشكل الدقيق حيث اعتمدت تقنية (الغاز – الكتلة) في تشخيصها لهذا المركب كما في الشكل (5) وقد أعطى وزناً جزيئياً (M/Z) للمركبين (336)، وبذلك أكد الصيغة التركيبية وبالشكل الصحيح والشكل المفصل لعملية التجزئة المقترحة Expected fragmentation pattern موضحة في المخطط (1) والتي جاءت متطابقة مع المتوقع .

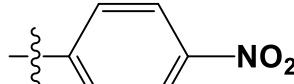
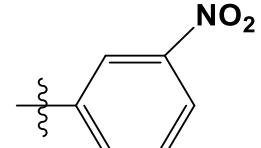
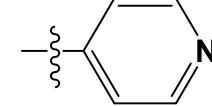
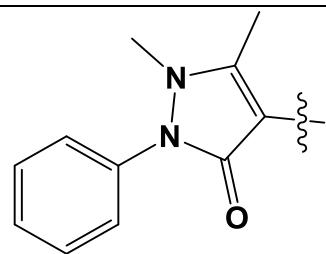
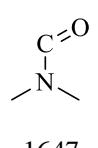
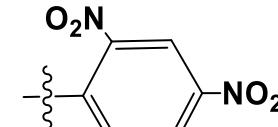


لمخطط (1) يوضح تشظية المركب (A_1)

شخصت مركبات قواعد شف (m_6-m_2) باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء وقد أظهرت حزم امتصاص عند المدى (3383-3217) سـ⁻¹ تعود الى تردد مط مجموعة الهيدروكسيل ، وحزم امتصاص عند المدى (1626 - 1577) سـ⁻¹ تعود الى تردد مط مجموعة الایمين $C=N$ ، وحزم امتصاص عند المدى (1493-1424) تعود الى تردد مجموعة الازو $N=N$ ، وعند المدى (1600-1560) حزم امتصاص

امتصاص لتردد امتصاص مجموعة $C=C$ الاروماتية،⁽²¹⁾ والجدول (4-3) يبين المعلومات الطيفية التي تعطي دليل مبدئي عن التراكيب الكيميائية لمركبات قواعد شف المحضره ، و الشكل الطيفي (2) للمركب (m₂) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء

الجدول(3-4) طيف الاشعة تحت الحمراء لمركبات (m₆-m₂)

IR in KBr, γ (cm ⁻¹)							
Comp No	Ar	OH	C=C	C=N	N=N	C-O-C	Other
m ₂		3217	1614	1597	1493	1054	NO ₂ Sym (1337) Asym (1512)
m ₃		3419	1614	1598	1492	1055	NO ₂ (sym(1383–1343 asym(1555– 1511))
m ₄		3383	1647	1626	1489	1068	
m ₅		3586	1601	1577	1456	1074	 1647
M ₆		3331	1614	1598	1423	1058	NO ₂ Sym (1331) Asym (1512)

ومن خلال دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركبات هذه السلسلة (m_6-m_2)، فقد أظهر المركبان ($m_6 - m_4$) باستخدام مذيب DMSO-d6 إشارة أحادية أعزىت لبروتونات مجموعة $(C-CH_3)$ عند الإزاحة الكيميائية (2.44) جزء من المليون ، وأشارت أحادية واضحة تعود إلى مجموعة $(N-CH_3)$ عند إزاحة كيميائية (3.17-4) جزء من المليون للمركب وعلى التوالي ، وأوضحت الطيف مدى لبروتونات الحلقة الاروماتية حلقة البنزين عند (7.52-6.92) ، (7.66-6.92) جزء من المليون ما بين حزم ثانية ، متعددة وأحادية لحلقات البنزين في المركب ، وأعطى المركب إشارة أحادية عند (8.87-8.88) جزء من المليون لبروتونات مجموعة الایمين في المركب ، وأشارت أحادية قوية تابعة لبروتون مجموعة الفينول (OH) عند الإزاحة الكيميائية (9.77-9.86) جزء من المليون. بالإضافة إلى الحزم الأخرى الموضحة في الجدول (2).

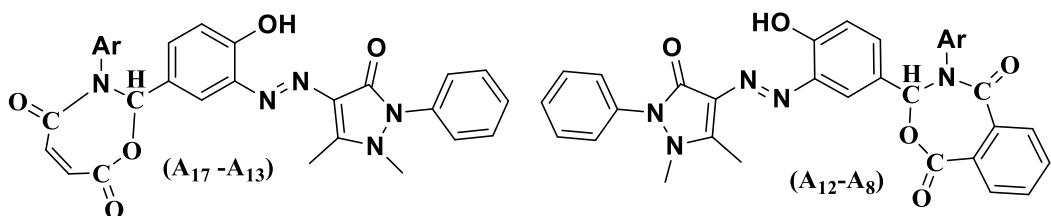
الجدول(2) طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركبات ($m_6 - m_4$)

Comp. No	Ar	1H NMR(PPM)-DMSO-d6
m_4		2.44 (s, 3H, 3H for CH ₃), 3.17 (s, CH ₃ , 3H for N-CH ₃), 6.92 (d, CH, 1H for aromatic ring), 7.42 (m, CH, 6H for aromatic ring), 7.66 (S,CH,1H for aromatic ring), 8.43 (d, CH, 2H for pyridine ring), 8.88 (s, CH, 1H for imin group), 9.86 (s, OH, 1H for phenol)
m_6		2.44 (s, CH ₃ ,3H for CH ₃), 3.15 (s, CH ₃ , N-CH ₃), 6.92-7.52 (m, CH,7H for aromatic ring), , 8.45 (d, CH,1H for phenyl ring), 9.4 (s, CH, 1H for imin group), 9.77 (s, OH,1H for phenol)

كما تم تحضير معوضات الاوكسازابين والبنزووكسازابين ($m_7 - m_{16}$) بالتصعيد الحراري لقواعد شف مع انهيدريدات (الفثالك ، الماليك) وعلى التوالي في مذيب من البنزين الجاف. حيث تبدأ (m_6-m_2) ميكانيكية تفاعل تلك المركبات بالهجوم النيکلیوفیلی من قبل زوج الالكترونات الموجودة على ذرة N باتجاه

مجموعة الكاربونيل في الانهيدريدات المستخدمة لاعطاء مركب وسطي ثائي القطب والذي سرعان ما يتحول ليكون حلقة سباعية من حلقات الاوكسازابين⁽²²⁾. وقد شخصت مركبات هذه السلسلة بقياس درجات انصهار المركبات المحضرة حيث لوحظ الفرق بدرجات الانصهار عن المواد الاولية، كما وتم استخدام طيف الاشعة تحت الحمراء حيث اعطت حزم مميزة للمركبات المحضرة باختفاء حزم مط مجموعه الایمين ($C=N$) وظهور حزم مميزة لمط مجموعه الاكتون عند المدى (1786 - 1672) سم⁻¹ ، وحزم مط تعود لمجموعه الازو عند المدى (1496-1441) سم⁻¹ ، كما أظهر حزم للمجموعه ($C-O-C$) عند المدى (1012- 1155) سم⁻¹⁽²³⁾ بالإضافة الى حزم المجاميع الاخرى والموضحة في الجدول (3) .

الجدول (3) يبين طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات ($m_7 - m_{16}$)



IR in KBr, γ (cm ⁻¹)							
Comp No	Ar	C=O lacton	C=O lactam	N=N	C = = C Aromatic	C-O	Other
m_7		1688	1672	1441	1400-1548	1025	NO ₂ sym(1382) asym(1512-)
m_8		1765	1671	1467	1400-1583	1069	NO ₂ sym(1349 -1382) asym(1525 -1552)
m_9		1786	1671	1445	1400-1597	1069	

m_{10}		1786	1703	1492	1451–1581	1070	
m_{11}		1720	1620	1467	1404–1580	1065	NO2 sym(1329) asym(1512)
m_{12}		1722	1630	1496	1400–1585	1022	NO2 sym(1303) asym(1512)
m_{13}		1745	1632	1440	1430–1654	1066	NO2 sym(1300) asym(1510)
m_{14}		1725	1666	1456	14421– 1525	1027	
m_{15}		1762	1728	1450	1450–1606	1026	
m_{16}		1722	1689	1490	1425–1583	1012	NO2 sym(1328) asym(1500)

ومن خلال دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي لبعض من مركبات هذه السلسلة مثل المركبات (m_{14} - m_{10}) باستخدام مذيب DMSO-d6، فقد أعطى المركب (m_{10}) إشارة أحادية أعزىت إلى بروتون مجموعة (C-H) في الحلقة السابعة والتي ظهرت عند الازاحة الكيميائية (7.97) جزء من المليون،

وإشارة أحادية قوية الشدة تعود الى بروتون (OH) في حلقة الفينول، فضلا عن الاشارات الاحادية لبروتونات (C-CH₃) و (N-CH₃) عند الازاحت الكيميائية (2.24) و (3.24) جزء من المليون لتلك المجاميع وعلى التوالي، أما المركب (m₁₄) فقد أعطى إشارة ثنائية أعزيت الى بروتون مجموعة (=CH-) (CO-O) عند الازاحة الكيميائية (6.10) جزء من المليون، و إشارة ثنائية أعزيت الى بروتون مجموعة (=CH-CO-N) عند الازاحة الكيميائية (6.93) جزء من المليون في الحلقة السباعية، وإشارة احادية متوسطة الشدة أعزيت الى بروتون حلقة الفينول عند الازاحة الكيميائية (9.93) جزء من المليون. فضلا عن الاشارات الاخرى التابعة لبروتونات الحلقات الاروماتية والحلقات الغير المت詹سة الاخرى والموضحة في الجدول (7-3) .

الجدول (4) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات (m₁₄-m₁₀)

Comp. No	Ar	H ¹ NMR(PPM)-DMSO-d6
m ₁₀		2.24 (s, 3H, for C-CH ₃), 3.24(s, 3H, for N-CH ₃), 6.83-7.92 (m , 17H, for aromatic ring), 7.97 (s , 1H, methane group), 10.69 (S, 1H , 1H for phenol)
m ₁₄		2.16 (s, 3H, for C-CH ₃), 3.00(s, 3H, for N-CH ₃), 6.10 (d , 1H, for =CH-CO-O), 6.93 (d , 1H, = CH- CO-N), 6.96-7.52 (m, 8H , for aromatic ring), 6.96-8.41(m ,4H ,for pyridine ring), 9.93 (s,1H, for phenol)

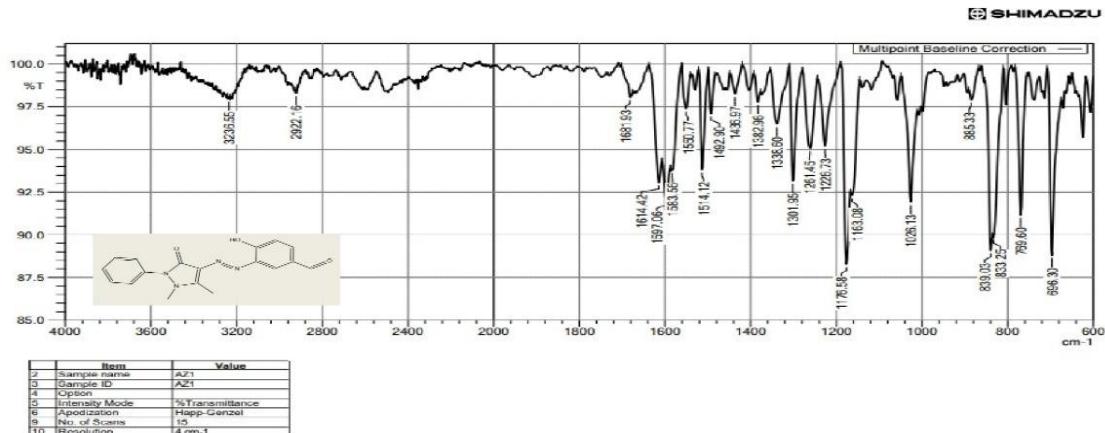
4-نتائج الدراسة البيولوجية:

تم تقييم النشاط البكتيري لبعض المركبات المحضرة مختبريا حيث تم تحضير كل مركب ضد نوع واحد من البكتيريا المعزولة والمحددة وهي البكتيريا السالبة الجرام وهناك أربعة أنواع معزولة منها (*Proteus*) والبكتيريا (*Citrobacter*, *Mirabili*, *Morganella* *Morgani*, *Ecoli* *staphylococcus aurousis*) وأظهرت المركبات المختبرة نشاطاً ثبيطياً عالياً وبعضها كان متوسطاً ضد بعض أنواع من البكتيريا المرضية وبنسب متفاوتة وذلك عند تراكيز (500mg/1ml) (200mg/1ml) للمركبات المحضرة علماء دراسة تجريبية أجريت عند تركيزات أقل من 200 mg/1ml كما ورد في المراجع ولم تعط أي فعالية معنوية.

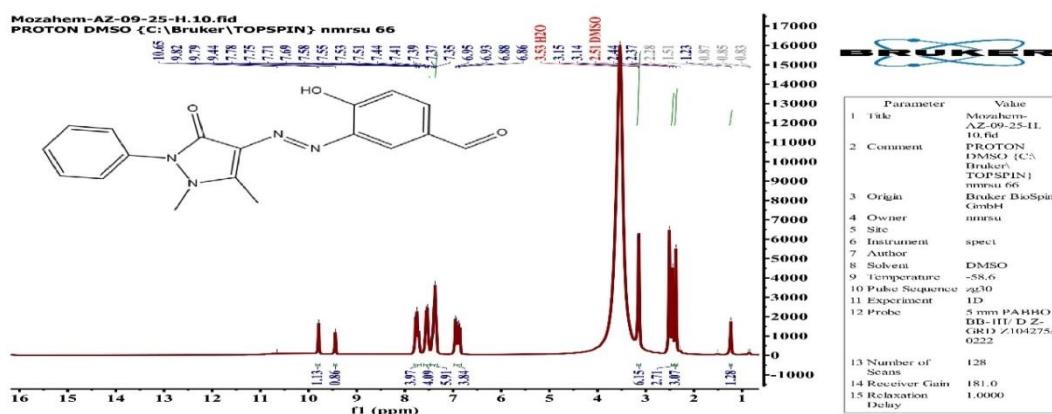
وتميز البعض منها بفعالية عالية وبقطر ثبيطي 30 او اعلى منه مثل المركبات (m₆) ، وبعضها تميزت بفعالية متوسطة ، بينما لم يظهر البعض الآخر أي فعالية تذكر . والجدول (4) يظهر حساسية تلك المركبات المحضرة ضد بعض أنواع من البكتيريا الممرضة للإنسان.

الجدول (4) نتائج الفعالية للمركبات المحضرة ضد البكتيريا المرضية

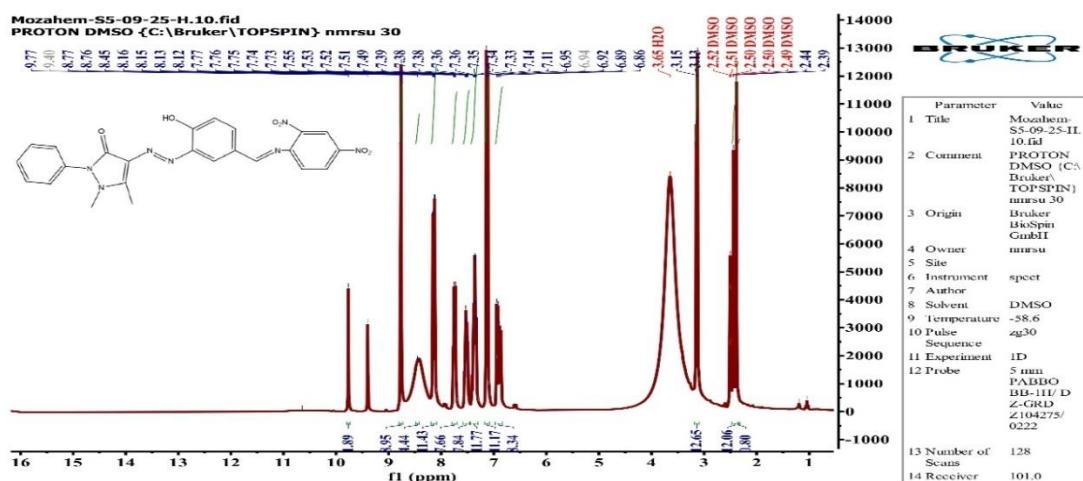
Com. No	<i>Staph aureu</i>		<i>E.coli</i>		<i>Morganella Mirabilis</i>		<i>Proteus Mirabilis</i>		<i>Citrobacter</i>	
	200 mg/1ml	500 mg/1ml	200 mg/1ml	500 mg/1ml	200 mg/1ml	500 mg/1ml	200 mg/1ml	500 mg/1ml	200 mg/1ml	500 mg/1ml
m ₁	14	24	16	22		21	15	----	----	----
m ₃				15						
m ₅		26								
m ₆	15	23	----	22	----	----	15	30	----	22
m ₁₃		25	15	25		----	----	----	----	22
m ₁₇		35	----	20	----	19	---	20		



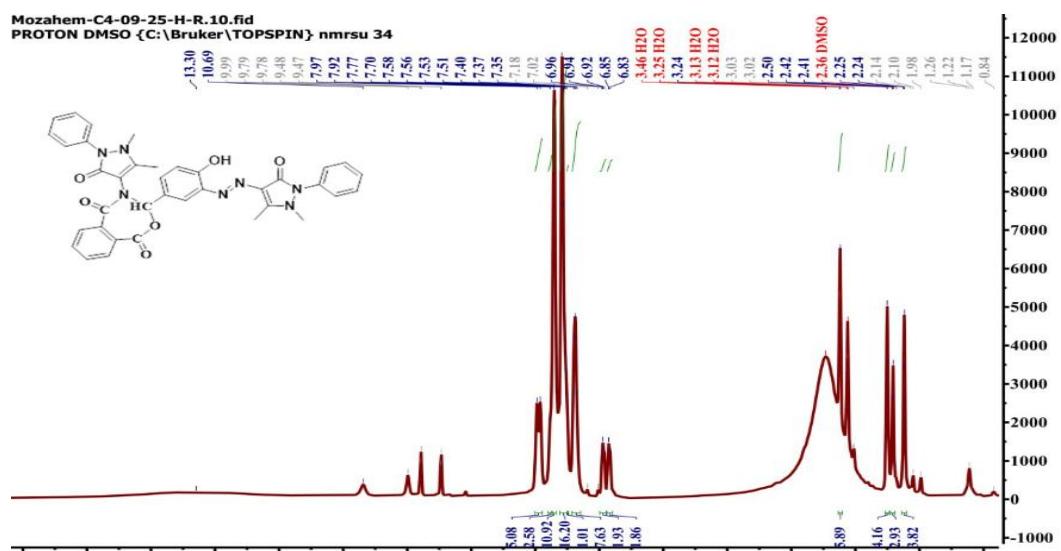
الشكل (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (m_1)



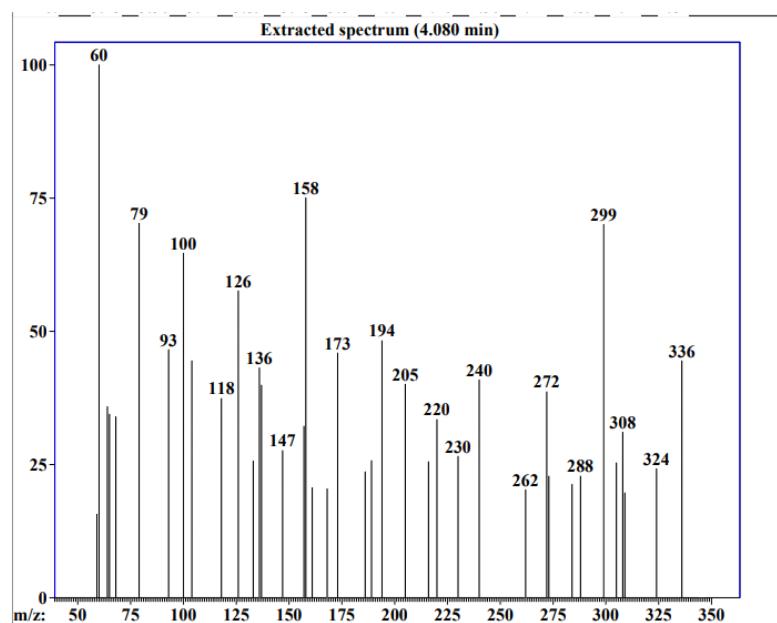
الشكل (2) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (m_1)



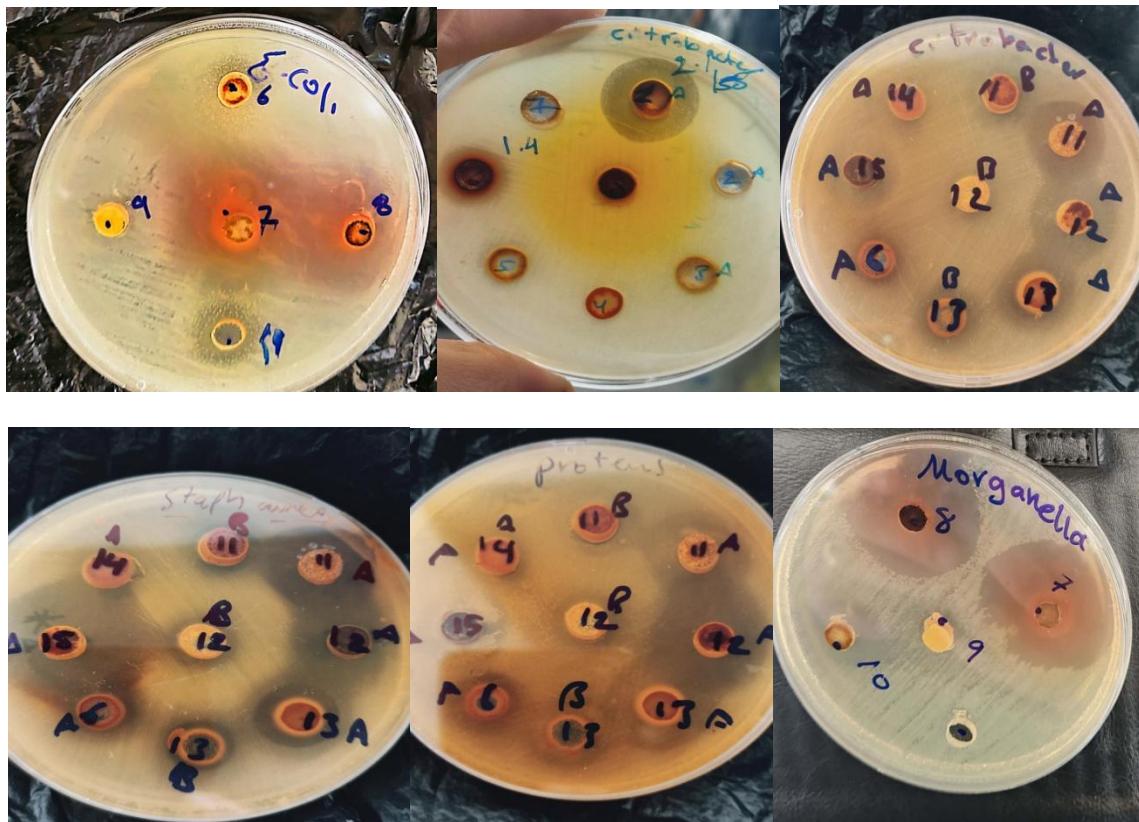
الشكل (3) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (m_7)



الشكل (4) طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (m_{11})



الشكل (5) طيف الكتلة للمركب (A1)



الشكل (5) يبين تأثير بعض المركبات المحضرات على البكتيريا المسئولة للأمراض

المصادر :

1. Alsahib, S. A. and Baqer, S. R. (2021) Synthesis, identification of some new derivatives of 4-amino antipyrine bearing six and seven membered rings. **Journal of Physics: Conference Series**(1853) :12010.
2. Benkhaya. S, M'rabe.t S, El Harfi, A.(2020) Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*. 6(1):e03271.
3. Mahdi, R. T., Ali, A. A. M., & Noaman, H. A. (2014). Preparation and characterization of some metal complexes with new heterocyclic Schiff-azo ligand. *Al-Nahrain Journal of Science*, 17(4): 51-58.
4. Kazemnejadi, M., Dehno Khalaji, A., & Mighani, H. (2017). Synthesis and characterization of Schiff-base polymer derived from 2, 5-dichloroaniline and 2-hydroxybenzaldehyde. *Iranian chemical communication*, 5(3) : 237-363.
5. Alabidi, H. . Farhan, M.A. M. Salh, N. S. and Aljanaby, A. A. J. (2023) New Azo-Schiff Compounds and Metal Complexes Derived from 2-

- Naphthol Synthesis, Characterization, Spectrophotometric, and Study of Biological Activity. *Current Applied Science and Technology*. 23 (4).
- 6. Tapabashi, N., Taha, N., & El-Subeyhi, M. (2021). Synthesis and Characterization of Some New Azo-Schiff Bases as Energy Rich Candidate Compounds Derived from 1, 5-Diaminoanthraquinone by Fusion Method. *Kirkuk Journal of Science*, 16(2): 51-63.
 - 7. Omar, F. A., Hamad, A. S., & Taha, N. I. (2022). Synthesis, Characterization and Evaluation Antibacterial Activity of Some (1, 3-Oxazepine-4, 7-dione and 1, 3-Benzooxazepine-4, 7-dione) Derived from Sulphamethoxazole using Irradiation Method. *Kirkuk Journal of Science*, 17(2).
 - 8. Yass, I. A., Aftan, M. M., Dalaf, A. H., & Jumaa, F. H. (2020). Synthesis and identification of new derivatives of bis-1, 3-oxazepene and 1, 3-diazepine and assess the biological and laser efficacy for them. In The Second International & The Fourth Scientific Conference of College of Science-Tikrit University.(P4) : 77-87.
 - 9. Dawood, A. A., Mohammed, S. R., & Mahmoud, M. (2020). Synthesis, Identification and Biological Activity of New Heterocyclic Compounds from Reaction of New Schiff-Bases with Phthalic Anhydride. **Science Journal of University of Zakho**, 8(1), 12 18.
 - 10. Al-labban, H. M. Y., & Aljanaby, A. A. J. (2020). An overview of some heterocyclic organic compounds; synthesis, characterization, thermal properties and antibacterial activity. **International Journal of Pharmaceutical Research**, 1.
 - 11. Khashash, A. H. (2020). Synthesis and Characterization of Tetrachloro-1, 3 Oxazepine Derivatives and Evaluation of Their Biological Activities. **Acta Chimica Slovenica**, 67(1): 113-118.
 - 12. Khelifi, I., Pecnard, S., Bernadat, G., Bignon, J., Levaique, H., Dubois, J., ... & Alami, M. (2020). Synthesis and Anticancer Properties of Oxazepines Related to Azaisoerianin and IsoCoQuines. **ChemMedChem**, 15(16): 1571-1578.
 - 13. Saad, S. T. (2024). Synthesis, characterization and theoretical aspects of copper and zinc divalent ion complexes with azo dye derived from 4, 5-diphenylimidazole. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, 38(2), 313-323.
 - 14. Nasser, H. Khalil, M.(2014) Preparation and characterization of some metal complexes ionophors for using in the selective ions memberance. **Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series**. 36 (2) :45-59.

- 15.Nagar, S., Raizada, S., & Tripathee, N. (2023). A review on various green methods for synthesis of Schiff base ligands and their metal complexes. **Results in Chemistry**, 101153
- 16.Zarei, M., & Jarrahpour, A. (2011). Green and efficient synthesis of azo Schiff bases. **Iranian Journal of Science**, 35(3), 235-242.
- 17.Al-Naseeri, A. K., Saleh, H. K., & Jassim, I. K.(2021) Synthesis, Characterization, and Theoretical Study of New Schiff bases from (S)-2-amino-3-(3, 4-dihydroxyphenyl)-2-methyl propanoic acid as Initial Material of 1, 3-Oxazepine-1, 5-dione. 699 **International Journal of Drug Delivery Technology**, 11(2),258-264.
- 18.Sharma A and Arora SK. a Review study on green synthesis of schiff bases. **Indian J. Appl. Res.** 2021,vol. 18(2),pp.69–72. [doi: 10.36106/ijar/9529205](https://doi.org/10.36106/ijar/9529205).
- 19.Rashmi A., Ashish K., Gill N. S., Rana A. C, **IRJP**. 2012.volm 3(7),pp. 185- 188.
- 20.Bauer AW, Kirby WM, Sherris JC, Turck M.(1966) Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. **Am J Clin Pathol.**;45(4):493-6.
- 21.Shi, Z., Xu, G., Deng, J., Dong, M., Murugadoss, V., Liu, C., & Guo, Z. (2019). Structural characterization of lignin from D. sinicus by FTIR and NMR techniques. **Green Chemistry Letters and Reviews**, 12(3), 235-243.
- 22.Allamy, A. K. N., & Mejbel, S. A. (2022). Preparation, characterization and biological activity of some new seven-membered heterocyclic compounds. **World Journal of Advanced Research and Reviews**, 15(1), 662-678.
23. Majeed, N. S. (2024). Synthesis, Evaluation of the Biological Activity and Anti-Oxidant for Some Heterocyclic Compounds Seven-membered Rings Derived from Schiff Bases. **Journal of Kufa for Chemical Sciences**, 3(2), 415-434.