

---

## The bioremediation of some heavy mineral elements by using of some blue green algae isolated from Euphrates at Nassiriah city

Ahmed M. Athbi\*    Sabah N. Nasir    Abdul – Wahab R. Ayyal

*Thiqar Univ. / Education College for Pure Science / Biology Dept.*

### Abstract :

In the present study two species of blue green algae ( *Oscillatoria amoena* and *Nostoc linckia* ) were treated by two kind of heavy mineral elements are cobalt (Co.) and cadmium (Cd.) in different concentration ( 0.10 , 0.25 , 0.5 , 1.0 and 2.0 ) mg / l for two weeks to know their capability in the accumulation . The results of the study were revealed that , the algal *Oscillatoria amoena* accumulated more of cobalt element at the treatment ( 2 ) mg / l was ( 1.726 )  $\mu\text{g} / \text{gm}$  of dry weight , whereas , the concentration was ( 1.535 )  $\mu\text{g} / \text{gm}$  of dry weight in the algal *Nostoc linckia* at the same treatment. On the other case , the algal *Nostoc linckia* was accumulated more of cadmium element ( 1.28 )  $\mu\text{g} / \text{gm}$  of dry weight on the compares with the algal *Oscillatoria amoena* which accumulated ( 0.59 )  $\mu\text{g} / \text{gm}$  of dry weight of the same element at the same treatment ( 2 ) mg / l . A difference was observed between the treatments of the added element concentrations , the concentration of the heavy element was a gradually increases on the algal with the increase of the concentration on the treatment , and from the results of the statistical analysis some significant differences were found on the concentrations of cobalt and cadmium elements on the two algae species between the used treatments .

تخليق ودراسة طيفيه لمشتق حلقي غير متجانس  
ومعقداته مع بعض العناصر السلسلة الانتقالية الأولى

فاطمة عبد الحسن نادر

هيئه التعليم التقني | معهد تقني الناصرية | قسم التحليلات المرضية

Email : fatimanader1280@yahoo.com

### الملخص:-

تم تحضير الليكاند 4-methylbenzaldehyde[5-(3-furyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]hydrazine ومعقداته مع بعض املاح العناصر الانتقالية التالية :-

(CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ,FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ,CoCl<sub>3</sub> ,NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ,CuCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)

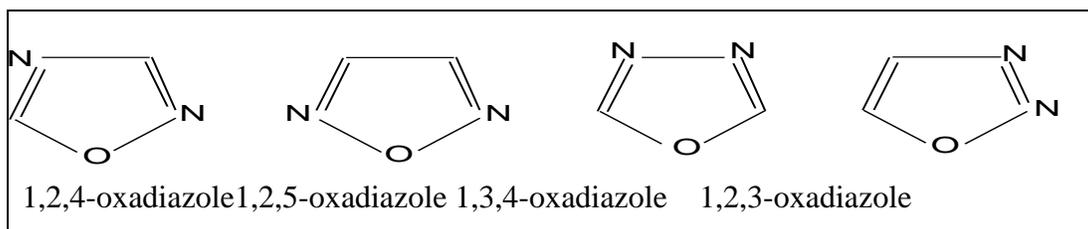
وشخص الليكاند ومعقداته باستخدام التوصيل المولاري، أطياف الكتلة (Mass Spectroscopy)، تقنية التحليل الدقيق للعناصر (C,H,N)، أطياف تحت الحمراء (IR)، وأطياف الرنين النووي المغناطيسي (<sup>1</sup>H) (NMR) كانت النتائج مطابقة لما هو متوقع عمليا" وكان الشكل الفراغي للمعقدات المحضرة وكما يلي :-

- ١- معقد الكروم الثلاثي ثمانية السطوح.
- ٢- معقد الحديد الثلاثي ثمانية السطوح واطئة البرم .
- ٣- معقد الكوبلت الثلاثي ثمانية السطوح دايا مغناطيسي .
- ٤- معقد النيكل الثنائي رباعية السطوح
- ٥- معقد النحاس الثنائي تمتلك شكل رباعية السطوح

كلمات البحث:- ١,٣,٤- أوكساديازول، معقدات ثمانية السطوح ، معقدات رباعية السطوح

## المقدمة:-

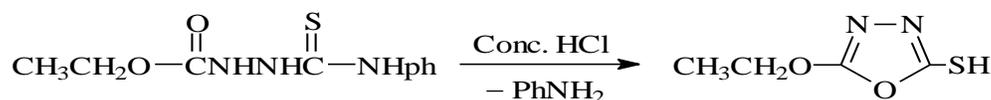
المركبات الحلقية غير المتجانسة هي المركبات التي تمتلك تركيباً حلقياً مكوناً من ذرة كربون واحدة أو أكثر مع ذرات أخرى مختلفة. ويعداوكسادايازولمركب خماسي الحلقة أروماتي غير متجانس يمتلك ذرة أوكسجين واحدة وذرتي نتروجين. وله أربعة أيزومرات كما هو موضح في الشكل ادناه:



الشكل (١)

تعد ايزومر ٤،٣،١-اوكسادايازول من المركبات الاروماتية والتي تمتلك استقرارية عالية تجاه الحرارة وان هذا الاستقرار يعتمد على التعويض على الحلقة بمجاميع الاكسيل او الفينيل<sup>(١)</sup>.

ونظرا لاهمية مركبات ٤،٣،١-اوكسادايازول من الناحية البايولوجية والصناعية فقد اهتم الباحثون كثيرا في ايجاد طرق مختلفة لتحضير هذه لمركبات. اذ حضر كل من الباحثين (Cuha and Majumadar)<sup>(٢)</sup> الاوكسادايازول ولاول مرة عام ١٩٣٣ م وذلك من خلال مفاعلة حامض الهيدروكلوريك المركز مع اثيل-٤-فينيل ثايسيميكاربازيد-١-كاربوكسيلاات اذ يفقد الاخير جزيئة انيلين ليعطي ٥-ايتوكسي-١-٤،٣،١-اوكسادايازول-٢-ثايلول.



معادله (١).

تعد المركبات الحاوية على حلقة الاوكسادايازول من المواد ذات الاستخدامات الواسعة بسبب فعاليتها البايولوجية وفوائدها الصناعية، فقد استخدمت بوصفها موادا دوائية ومبيدات واصباغ<sup>(٣)</sup>. تعد هذه المركبات عوامل مثبطة للفطر المسمى (*Aspergillus niger*) وفي المجال الصناعي اظهر المركب ٥،٢-بيس(٤-ثنائي مثيل امينو فنيل)-١،٣،٤-اوكسادايازول فعالية مضادة لصدأ الفولاذ عند وجوده في الاوساط الحامضية<sup>(٤)</sup>.



الشكل (٢)

## الجزء العملي :-

## ١- الاجهزة المستخدمة

## ١-٢ : جهاز نقطة الانصهار:

تم تعيين نقطة الانصهار لليكاندات المحضرة ومعقداتها باستخدام جهاز من نوع

Melting Point / SMP31 في معهد تقني الشطره

## ٢-٢ :- جهاز التوصيلية الكهربائية المولارية :

سجلت التوصيلية الكهربائية المولارية لجميع المعقدات المحضرة في مذيب ثنائي مثل سلفوكسايد باستخدام جهاز Inolabcond 720 وبقطب من البلاتين وكان ثابت الخلية المستخدم مساويا إلى  $475 \text{ cm}^{-1}$  ، بتركيز  $10^{-3} \text{ M}$  عند درجة حرارة الغرفة في مختبرات .جامعة ذي قار / كلية العلوم / قسم الكيمياء.

## ٢-٣ :- جهاز أطيف تحت الحمراء :

تم تسجيل أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها ضمن المدى  $(200-4000) \text{ cm}^{-1}$  باستخدام جهاز من نوع (Testscan Shimadzu FT-IR 8000 series spectrophotometer) وذلك في مختبرات جامعة النهرين / كلية العلوم / قسم الكيمياء.

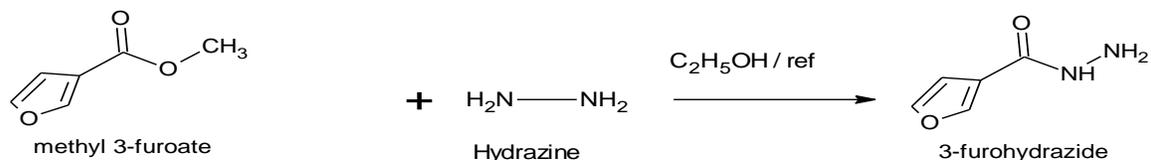
## ٢-٤ :- جهاز التحليل الدقيق للعناصر

تم تقدير نسبة الكربون والهيدروجين والنترجين باستخدام باستخدام جهاز ( Thermofinigan flash ) في ايران /جامعة طهران.

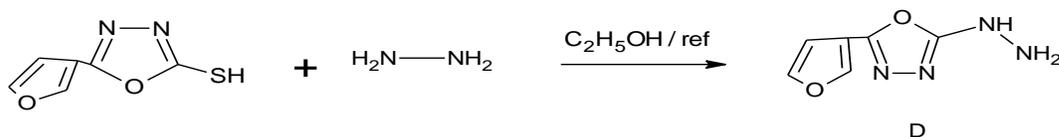
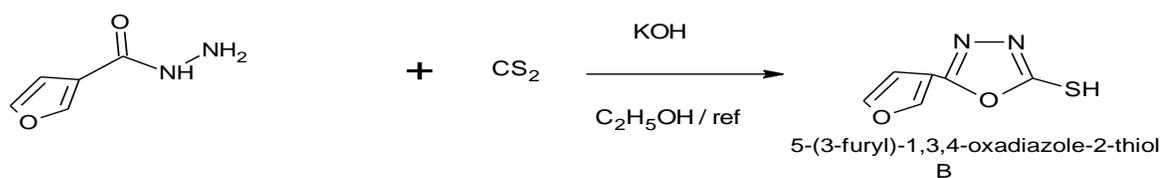
## طريقه العمل المختبري (٥) :-

- تم مزج (12g,0.1moL) من methyl 3-furoate مع (10mL,0.2moL) من الهيدرازين المائي في (150ml) من الايثانول المطلق وسخن المزيج ارجاعيا لمدة (3hr) ركز المحلول الى نصف حجمه وترك ليبرد ورشح الراسب وغسل وتم اعادة بلورته في الايثانول المطلق والناتج عبارة عن بلورات بيضاء اللون ابريه (A) درجة الانصهار (103-105)م<sup>o</sup> وزن الناتج (10 g) ، الحصيله %83.
- أذيب (12g,0.1moL) من الهيدرازيد (A) مع (5.6g,0.1moL) من هيدروكسيد البوتاسيوم في (100ml) من الايثانول المطلق .ترك حتى يبرد ودرجة (0)م<sup>o</sup> اضيف اليه (7.6mL,0.1moL) من ثنائي كبريتيد الكربون بشكل دفعات صعد المزيج حتى توقف انبعاث غاز ثنائي كبريتيد الهيدروجين لمدة (10hr) بخر المذيب الى النصف واضيف الحجم المتبقي منه الى ماء مثلج ثم حمض باستخدام حامض الهيدروكلوريك المخفف ورشح الراسب المتكون واعيدت بلورته بالايثانول المطلق ليعطي بلورات بيضاء اللون صفاتحبة المركب (B) ، درجة الانصهار (120 -123)م<sup>o</sup> النسبة المئوية لناتج هي (69%).
- مزج (16.8g,0.1moL) من B مع (10mL,0.2moL) من الهيدرازين المائي في (150ml) من الايثانول المطلق وسخن المزيج ارجاعيا حتى توقف انبعاث غاز  $\text{H}_2\text{S}$  ركز المحلول الى نصف حجمه وترك ليبرد ورشح الراسب وغسل وتم اعادة بلورته في الايثانول المطلق والناتج عبارة عن بلورات بيضاء اللون ابريه (D) درجة الانصهار (155-157)م<sup>o</sup> وزن الناتج (12 g) ، الحصيله %71.
- مزج (16.6g,0.1moL) من (D) مع (5.8mL,0.1moL) من (4-methyl bezaldehyde)

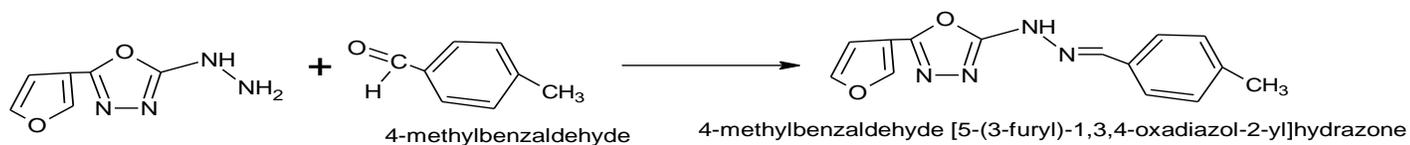
في (ml150) من الايثانول المطلق وسخن المزيج ارجاعيا لمدة (4hr) ركز المحلول الى نصف حجمه وترك ليبرد ورشح الراسب وغسل وتم اعادة بلورته في الايثانول المطلق والناتج عبارة عن بلورات صفراء اللون درجة الانصهار (180-182)م° وزن الناتج (14 g) ، الحصيعة 84%.



A



D



L

No	Formula	M.Wt	M.P. C°	Yield%
L	[C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ]	٢٨٦	180-182	٨٤
1	[Cr (L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	695	189-191	٩٠
2	[Fe (L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	699	168-170	٨٨
3	[Co (L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	702	177-179	٩٣
4	[Ni LCl <sub>2</sub> ]	397	184-186	٩٠
5	[Cu LCl <sub>2</sub> ]	402	175-153	٨٩

جدول (١):-الصيغة الجزيئية وبعض الخواص الفيزيائية لمعقدات

### النتائج والمناقشة:-

تم قياس التوصيل المولاري لمحاليل المعقدات للأيونات **Cu(II)** ، **Ni(II)** ، **Co(III)** ، **Fe(III)** ، **Cr(III)** مع اليكاند. قد ادرجت النتائج في الجدول (٢) التي تبين قيم التوصيلية للمعقدات. ولوحظ ان البعض من المعقدات تسلك سلوك المركبات المتعادلة (غير الكتروليتية) لانعدام اية صفة أيونية، والبعض الآخر يسلك سلوك المركبات أيونية وتكون متفاوتة التوصيل فيها اعتمادا على عدد ايونات الكلوريد خارج كرة التناسق كأيونات مرافقة للأيون المركزي.

كما تم التأكد من وجود الكلور خارج الكرة التناسقية بوساطة اضافة المحلول المائي AgNO<sub>3</sub> الى محلول المعقد (مذاب في DMSO)، حيث لوحظ تكون راسب ابيض في حالة وجود الكلور خارج الكرة التناسقية ويزداد التعكير بزيادة عدد ذرات الكلور خارج الكرة التناسقية ، وعدم ظهور راسب أو تعكر المحلول يشير الى عدم وجود ايون الكلوريد خارج الكرة التناسقية كأيون مرافق ان النتائج التي تم الحصول عليها كانت متلائمة مع الصيغ الجزيئية والفراغية المقترحة للمعقدات المحضرة<sup>(١)</sup>.

Number	Complexes	$\Lambda_M S .cm^2 .mole^{-1}$	Electrolyte Type
1	[Cr (L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	37	1:1
2	[Fe (L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	35	1:1
3	[Co(L) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	33	1:1
4	[Ni (L) Cl <sub>2</sub> ]	22	non Electrolyte
5	[Cu(L)Cl <sub>2</sub> ]	17	non Electrolyte

(٢):-جدول تم قياس قيم التوصيلية المولارية  $\Lambda_M$  لمعقدات الليكاند في مذيب

DMSO بتركيز  $10^{-3}M$  عند درجة حراره  $298K^0$

تم استخدام طيف الكتلة للتشخيص الليكاند ومعقداته<sup>(٧)</sup>. وتميز طيف الكتلة لليكاند بظهور الايون الجزيئي (M<sup>+</sup>) عند M\ ٢٦٨ كما لوحظ ايون عند M\ ١٧٥ يعود الى  $(C_8H_6N_4O)^{+}$  يؤكد على وجود الاوكسادايازول المعوضه بحلقه بنزينو ظهور عدد من الايونات عند M\ (91,133,164) تعزى الى  $\{ [C_7H_7]^+ , [C_8H_9N_2]^+ , [C_6H_4N_4O_2]^+ \}$  على التوالي.

طيف الكتلة للمعقد  $[Cr(L)_2Cl_2]Cl$  :-

بظهر الايون الجزيئي (M<sup>+</sup>) عند ٦٩٥ لوحظ ايون عند M\ ٦٦٠ عائد الى  $[Cr(L)_2Cl_2]^+$  كما لوحظ ايونات عند M\ 589, ٦٢٤ عائد الى  $\{ [Cr(L)_2]^+ , [Cr(L)_2Cl]^+ \}$  على التوالي.

طيف الكتلة للمعقد  $[Fe(L)_2Cl_2]Cl$  :-

بظهر الايون الجزيئي (M<sup>+</sup>) عند ٦٩٩ لوحظ ايون عند M\ (326,358, 406) عائد الى  $[FeC_{18}H_{18}N_6O_2]^+$   $[FeC_{10}H_6N_8O_4]^+$  ،  $[FeC_{12}H_6N_4O_4]^+$  على التوالي.

طيف الكتلة للمعقد  $[Co(L)_2Cl_2]Cl$  :-

بظهر الايون الجزيئي (M<sup>+</sup>) عند ٧٠٢ لوحظ ايون عند M\ ٦٦٦ عائد الى  $[Co(L)_2Cl_2]^+$  كما لوحظ ايونات عند M\ 596, ٦٣٠ عائد الى  $\{ [Co(L)_2]^+ , [Co(L)_2Cl]^+ \}$  على التوالي.

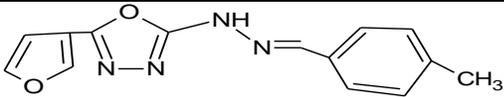
طيف الكتلة للمعقد  $[Ni(L)Cl_2]^+$  :-

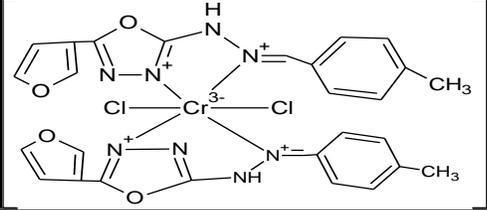
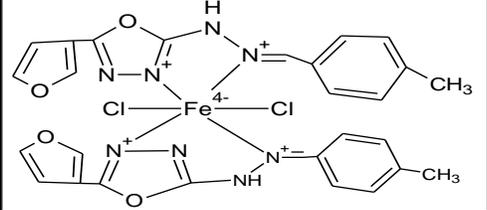
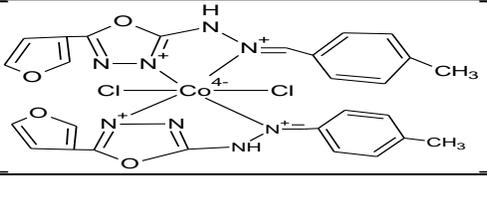
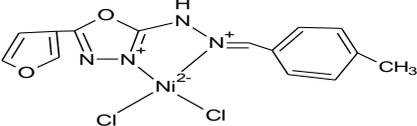
بظهر الايون الجزيئي (M<sup>+</sup>) عند ٣٩٧ كما لوحظ ايونات عند M\ (٢٣٣، ٢٢٢، ٩١) عائد الى  $[C_7H_7]^+$  ،  $[C_6H_4N_4NiO_2]^+$  ،  $[C_9H_9N_3NiO]^+$  على التوالي.

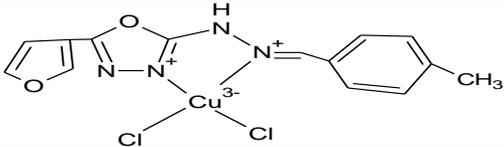
طيف الكتلة للمعقد  $[Cu(L)Cl_2]^+$  :-

بظهر الايون الجزيئي (M<sup>+</sup>) عند ٤٠٢ عند كما لوحظ ايونات عند M\ (٣٦٧، ٣٣١) عائد الى  $[Cu(L)Cl]^+$  ،  $[Cu(L)]^+$

والذي مبين بشكل مفصل في الجدول (٣) والاشكال (٣-٥)

Ion	the structure	Molcular Ion
L		268
$[C_5H_3NO_2]^+$		109
$[C_9H_9N_3O]^+$		175
$[C_8H_9N_2]^+$		133
$[C_6H_4N_4O_2]^+$		164
$[C_7H_7]^+$		91

$[\text{Cr}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$		Cl	695
$[\text{Cr}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$			660
$[\text{Cr}(\text{L})_2\text{Cl}]^+$			624
$[\text{Cr}(\text{L})_2]^+$			589
$[\text{H}_6\text{C}_{10}\text{N}_2\text{O}_4]^+$			218
$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2]^+$			402
$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}]^+$			182
$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_4\text{Cr}]^+$			380
$[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$		Cl	699
$[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$			663
$[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Cl}]^+$			628
$[\text{Fe}(\text{L})_2]^+$			592
$[\text{FeC}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2]^+$			406
$[\text{FeC}_{10}\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4]^+$			358
$[\text{FeC}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4]^+$			326
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$		Cl	702
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}_2]^+$			666
$[\text{Co}(\text{L})_2\text{Cl}]^+$			630
$[\text{Co}(\text{L})_2]^+$			596
$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_4\text{Co}]^+$			387
$[\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_2\text{Co}]^+$			409
$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]^+$			397
$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}]^+$			362
$[\text{Ni}(\text{L})]^+$			326
$[\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{NiO}]^+$			233
$[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{NiO}_2]^+$			222
$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$			91

$[C_5H_3NO_2]^+$		109
$[Cu(L) Cl_2]^+$		٤٠٢
$[Cu(L) Cl]^+$		367
$[Cu (L)]^+$		331
$[C_9H_9CuN_3O_2]^+$		238
$[C_6H_4CuN_3 O]^+$		213
$[C_6H_3CuN_2O_2]^+$		198
$[C_8H_8 N]^+$		118

جدول (٣):- بيانات طيف الكتلة لليكاند ومعداته

أجري التحليل الدقيق للعناصر لليكاندات المحضرة ويوضح الجدول(٤) مدى التطابق بين النسب المئوية العملية للعناصر N,H,C مع النسب المئوية النظرية المحسوبة لهذا الليكاند المحضرة.

المركب	العملية			النظرية		
	C %	H %	N %	C %	H %	N %
L	٦٢,٣٤	٤,٢١	٢٠,٩١	٦٢,٦٨	٤,٥١	٢٠,٨٨

الجدول (٤):- بيانات التحليل الدقيق للعناصر لليكاند

وان دراسته اطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) لليكاند ومعداتها واطيف (IR) حزم امتصاص لليكاند الحر من خلال الطيف وملاحظه التغير الحاصل لهذه الحزم في الشكل والشدة والموقع بعد التاصر الليكاند مع الايون الفلزي (8) حزم امتصاص عند  $3340\text{cm}^{-1}$ ،  $3247\text{cm}^{-1}$  والتي تعزى الى الاهتزاز الامتطاطي لمجموعة ال C-H الاروماتيه و NH على التوالي كذلك اظهر طيف اليكاند حزمة امتصاص قوية عند الموقع  $1633\text{cm}^{-1}$  تعود الى اهتزاز مط الاصرة. اظهر طيف IR للمعدنات المحضره مع الليكاند ازاحه حزم الامتصاص للاصره (C=N) نحو التردد اقل مع العناصر (Cr,Fe,Co,Cu) كذلك عانت هذه الحزمة من انخفاض في الشدة دلالة على تناسق الليكاند مع الايون الفلزي من خلال ذرة النتروجين. وهناك أدله أخرى لحدوث التناسق حيث اظهر طيف المعقد حزم امتصاص جديدة تعود الى (M-N) و (M-Cl) و (M-O) لم تكن موجودة في طيف الليكاند كما موضح في كفاي الجدول (5) والاشكال من (٦-٨).

NO	Compound	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\nu$ C-O-C	$\nu$ M-Cl	$\nu$ M-N
L	$[C_{14}H_{12}N_4O_2]$	٣٢٤٧	1663	1361(asy) 1425(sy)	-----	-----
١	$[Cr (L)_2 Cl_2]Cl$	٣٢٩٨	١٦٣٨	١٣17(asy) ١٤٨9(sy)	٣٤٣	٥٧٩
٢	$[Fe (L)_2 Cl_2]Cl$	٣٢٤٠	١٦٤٥	١٣٤٣(asy) ١٤١٩(sy)	٤٦٧	٥٤٠
٣	$[Co (L)_2 Cl_2]Cl$	٣٢٨٥	١٦٤٨	١٣35(asy) ١٤03(sy)	٣٨٠	٥٧٩

٤	[Ni LCl <sub>2</sub> ]	٣٢٣٤	١٦٥٥	١٣30 (asy) ١٤٢٠ (sy)	٣٩١	٥٩٠
٥	[Cu LCl <sub>2</sub> ]	3275	١٦٣٩	1388 (asy) 1477 (sy)	٣53	٦٠١

الجدول (5):- بيانات الاشعة تحت الحمراء IR للبيكاند ومعقداته

واظهر طيف الرنين المغناطيسي (<sup>1</sup>H-NMR) للبيكاند حيث اظهر حزمه عند 2.504-2.511 δ عائد الى 3H تابع الى CH<sub>3</sub> وعند δ 7.581-7.630 عائدة الى 4H يعزى الى H-Ar<sup>(9)</sup> وعند δ 5.799 عائد الى 1H الى NH وعند δ 4.97 عائد الى 1H يعزى الى CH=N<sup>(10)</sup> وعند δ 8.04-8.964 عائدة الى 3H furyl<sup>(11)</sup> وكما هو مبين في الشكل (٩)

### Abstract:

A new ligand [4-methylbenzaldehyde[5-(3-furyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl]hydrazine] (L) and its Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes were synthesized. The authenticity of the ligand and its transition metal complexes were established by elemental analyses and conductance measurements, as well as spectroscopic (IR, <sup>1</sup>H-NMR, mass). It may be concluded that the ligand coordinates through Nitrogen atoms for all the complexes. This view is further supported by the appearance of a band corresponding to the metal-nitrogen stretching vibration at cm<sup>-1</sup> in the complexes. The molar conductance studies suggest an octahedral and tetrahedral geometry of the complexes. The Ni and Cu atoms leading to the formation of tetrahedral geometry. Octahedral geometry was proposed for the Cr(III), Fe(III) and Co(III) prepared complexes.

**Keywords:** - 1,3,4-oxadiazol, complexes octahedral, tetrahedral complexes.