

تحضير وتشخيص مركبات لمشتقات الدايتايوكاربميت واستخدامها كقنصات لبعض العناصر الفلزية الثقيلة في الانظمة البيئية

سلام عبدالباسط عبدالله*1، ايمان عبدالواحد عثمان1، عيد صالح محمد2

1- قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة سامراء (ssmmssmm124@gmail.com)

2- قسم الكيمياء، كلية التربية للبنات، جامعة الانبار (aedchemistry@gmail.com)

البحث مستل من رسالة ماجستير الباحث الاول

معلومات البحث:	الخلاصة:
تأريخ الاستلام: 2020/04/16 تأريخ القبول: 2020/06/15	تم التحضير والتشخيص الطيفي لمجموعة من المعقدات الفلزية (II) المستندة إلى ليكاند الدايتايوكاربميت واستخدام الليكاند كقنص للعناصر الثقيلة في الانظمة البيئية. تم تحضير الليكاند من تفاعل ((ethane-1,2-2,2'-diylbis(azanediyl)) bis (methylene) diphenol مع CS ₂ بوجود قاعدة KOH والايثانول مذيباً. تكونت المعقدات الحلقية من تفاعل كلوريدات المعادن المناسبة مع الليكاند في وسط الإيثانول. حيث تم تحديد الشكل الفراغي للمعقدات المتكونة حول المراكز الايونية باستخدام مجموعة من التقنيات الطيفية والفيزيائية ومن هذه التقنيات: FTIR، Uv-Vis، مطيافية Mass spect، مطيافية الرنين النووي المغناطيسي ¹³ C، ¹ H-NMR، الحساسية المغناطيسية، درجة الانصهار والتوصيلية. اذ كشفت هذه البيانات الطيفية والتحليلية ان ايونات الحديد والكوبالت والزنك قد اخذت الشكل رباعي السطوح اما بالنسبة لمعقدات المنغنيز والنيكل والنحاس اخذت الشكل ثماني السطوح، وتم استخدام هذا الليكاند المحضر في ازالة العناصر الثقيلة المسببة للتلوث في المياه.
الكلمات المفتاحية:	
ليكاند الدايتايوكاربميت، المعقدات الفلزية الانتقالية، التشخيص الطيفي، اقتناص العناصر الثقيلة	

المقدمة

الدايتايوكاربميت هي المركبات التي يتم فيها استبدال ذرات الاوكسجين من الكربميت بوساطة ذرات الكبريت حيث تتحد ذرات الكبريت في ليكاند ثنائي الثايوكاربميت مع العناصر الانتقالية بشكل ثنائي السن. حيث تعد مركبات ثنائي الثايوكاربميت عبارة عن روابط مرنة ولديها القدرة على تكوين معقدات مع غالبية العناصر الانتقالية في حالات الأكسدة المختلفة [1]. تظهر ليكاندات الدايتايوكاربميت على الاقل بتسعة اشكال تناسقية مختلفة مما يؤدي الى تشكيل مجموعة كبيرة من الاشكال الجزيئية، الاختلافات الهيكلية لهذه الفئة من المركبات بدأ أساساً نتيجة السيطرة على الاستبدال على ذرة النتروجين لمجموعة الدايتايوكاربميت [2]. أملاح ثنائي الثايوكاربميت يتم اعدادها عن طريق تفاعل ثنائي كبريتيد الكربون مع امينات اولية او ثانوية وبوجود قاعده قوية [3]. تتكون معقدات الدايتايوكاربميت عن طريق تفاعل الايونات الفلزية مع ليكاند الثايوكاربميت وبأشكال تناسقية مختلفة كما في هذه المعقدات [4] [Ni(S₂CNiBu)₂] / [5] [Mo(DTC)₄].

لمركبات الدايتايوكاربميت عدة استخدامات ففي الجانب البيئي على سبيل المثال تم استخدام مركب dithiocarbamate-modified starch لامتزاز العناصر الثقيلة (Pb, Cd) المتواجدة في صرف المياه الصناعية المهمة [6]، اما من الناحية الطبية فان مشتقات dithiocarbamate-sugar اظهرت نشاطاً يماثل نشاط العقاقير المضادة لمرض السل [7]. كذلك لليكاند الدايتايوكاربميت تطبيقات زراعية، حيث ان مبيدات الفطريات Mancozeb، وهو ethylene-bis-dithiocarbamate (EBDC) مع المنغنيز والزنك هي مبيدات الفطريات النباتية تجارياً هي الأكثر شيوعاً [8].

المواد وطرائق العمل

المواد الكيميائية

استعملت المواد الكيميائية وهي (اثلين ثنائي امين، سالسليدهايد، ايثانول، بروميد الهايدروجين، ميثانول، بوروهيدريد الصوديوم، هيدروكسيد البوتاسيوم، ثنائي كبريتيد الكربون، ثنائي ميثيل سلفوكسيد) من مناشيء عالمية وبدرجة نقاوة عالية.

تحضير قاعدة شف

تم تحضير المركب $2,2'-((1E,1'E)-(ethane-1,2-diylbis(azaneylylidene)) bis(methaneylylidene))$ diphenol من خلال اضافة 40 ml من Ethanol و 3-4 قطرة من حامض HBr الى (1.78 mL, 16.70 mmol) من 2-hydroxybenzaldehyde، بعدها تمت اضافة (0.5g, 8.31mmol) من Ethylene diamine الى المحلول. ترك المزيج لعملية التصعيد الارجاعي لمدة 3 ساعات، برد المزيج ورشح ثم بخر المذيب تحت ضغط مخزل، معطيا راسباً (اصفر اللون) داكناً كثيف القوام بوزن (1.59 g) وبنسبة (71.62%). [9]

تحضير الامين الثانوي [10]

تم تحضير المركب $2,2'-((ethane-1,2-diylbis(azanediy)) bis(methylene))$ diphenol من خلال اذابة (0.75g, 2.79 mmol) من قاعدة شف المحضرة انفا والمذابة في (40 ml) من مزيج dichloromethane/methanol وبنسبة (1:3)، ثم اضيف (0.51 g, 13.48mmol) من $NaBH_4$ الى المحلول، ترك المزيج للتحرريك لمدة 12 ساعة، تم فصل الطبقة العضوية بإضافة الماء الى الخليط المضاف له dichloro methan وتم غسل الطبقة العضوية بالماء اربع مرات بنسبة (4 x 50 ml) ثم جففت بوساطة $MgSO_4$ ، رشح الخليط وبخر تحت ضغط مخزل، تم الحصول على راسب ابيض اللون بوزن (0.63g) وبنسبة (83.22%).

تحضير الليكاند [10]

حضر الليكاند potassium ethane-1,2-diylbis (2- hydroxybenzyl) carbamodithioate من خلال اذابة (0.40g, 1.47mmol) من الامين الثانوي المحضر انفا في (35 ml) من Ethanol، والمضاف له (0.32g, 5.71mmol) من KOH المذابة في 3 ml من مذيب Ethanol مع التحريك المستمر لمدة 15 دقيقة بعدها برد المحلول في حمام ثلجي لإضافة (0.44ml, 7.28 mmol) من CS_2 ترك للتحرريك المستمر لمدة ساعتين ليعطي راسب ملح الدايتاايوكاربميت المتكون بعد ترشيحه وغسله بوساطة الميثانول والاثير ثم تجفيفه تحت ضغط مخزل ليعطي راسباً ابيض اللون بوزن (0.55g) ونسبة (75.34 %).

الطريقة العامة لتحضير المعقدات الحلقية الكبيرة [11]

تم تحضير المعقدات من اضافة ملح ثنائي ثايوكاربميت البوتاسيوم (K DTC) الى محلول كلوريد الفلز الانتقالي $[Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}]$ وبنسبة (1:1). تم تحريك الخليط المحتوي على ملح الليكاند والفلز وما تحويه من مذيبات لمدة 3 ساعات، ويضاف الماء المقطر إذا لزم الأمر لإكمال الترسيب. فتم الحصول على راسب رشح وغسل بالمذيب ثم جفف ليعطي معقدات بالوان مختلفة حسب نوع الفلز ليعطي المعقد الحلقي (macrocyclic)

فعالية الليكاندات في الانظمة البيئية

تم اخذ نموذج من مياه الفضلات الصناعية من الشركة العامة للصناعات النحاسية والبلاستيكية في منشأة (عامرية الفلوجة)، حيث تم نقل نموذج من المياه الملوثة للمختبر لغرض تهيئتها لقياس العناصر الثقيلة فيها من خلال تقنية الامتصاص الذري، تم قياس هذه العناصر من خلال مقياس مطياف الامتصاص الذري في مركز بحوث السوق وحماية المستهلك في جامعة بغداد. وبعد انتهاء القياسات تبين ان تركيز عنصر الحديد ($Fe = 30.3440 \text{ ppm}$) وتركيز عنصر النحاس ($Cu = 5.5479 \text{ ppm}$)

اقتناص العناصر الثقيلة بوساطة الليكاند المحضر [12]

تم اذابة (0.10g, 0.2 mmol) من الليكاند المحضر potassium ethane-1,2-diylbis (2- hydroxybenzyl) carbamodithioate في 5 ml من الايثانول المطلق، وأضيف تدريجياً الى (30 ml) من الماء الذي يحتوي على العناصر الثقيلة في وسط قاعدي KOH، وبعد انتهاء وقت التفاعل تم ترك المزيج لمدة ساعة حيث لوحظ تكون راسب، رشح الراسب وجفف. تم اخذ عينة من المحلول وقيست له مرة ثانية طيف الامتصاص الذري، تبين انخفاض في تركيز ايون الحديد الى ($Fe = 0.4139 \text{ ppm}$) وبنسبة انخفاض (98.63 %)، اما بالنسبة لأيون النحاس قد انخفض تركيزه الى ($Cu = 0.1897 \text{ PPM}$) وبنسبة (96.58 %). والتي يمكن حساب النسب المئوية للإزالة من خلال المعادلة الآتية:

$$E(\%) = \frac{Co - Ct}{Co} \times 100$$

E(%) : النسبة المئوية للاقتناص

C_o : التركيز الاولي لكل من ايوني الحديد او النحاس

C_t : التركيز النهائي لكل من ايوني الحديد او النحاس

القياسات الفيزيائية

تم تشخيص المركبات المحضرة من خلال قياس نقطة انصهار المركبات باستخدام Model:DMP- Artist of science ، 500، أطيف الأشعة تحت الحمراء ضمن المدى (400 – 4000 سم⁻¹) على شكل اقراص بروميد البوتاسيوم KBr. قياسات التوصيلية الكهربائية للمعقدات المذابة في ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وبدرجة حرارة الغرفة ، بتركيز 10⁻³M باستخدام الجهاز Ohaus ، Starter 3100C ، 0، كما موضح في الجدول 1. فضلا عن قياس الأطياف الإلكترونية للمركبات العضوية والمعقدات الفلزية المذابة في DMSO من 200 - 1100 في درجة حرارة الغرفة مع طيف (UV-Vis) باستخدام جهاز من نوع JASCO -V- 650 ، تم تسجيل أطيف الرنين المغناطيسي النووي من كاربون وبروتون بواسطة جهاز بروكر عند التردد 400.77، 400.13 MHz ، وتم قياس الحساسية المغناطيسية للمعقدات باستعمال الجهاز Balance Magnetic : Susceptibility Model - M.S.B Auto ، علاوة على قياس مطيافية الامتصاص الذري ذات المواصفات (Type=AA) (Rom Version=1.01), (S/N=A30664700442) , Model Name=AA-7000) لعملية اقتناص الليكاند للفلزات.

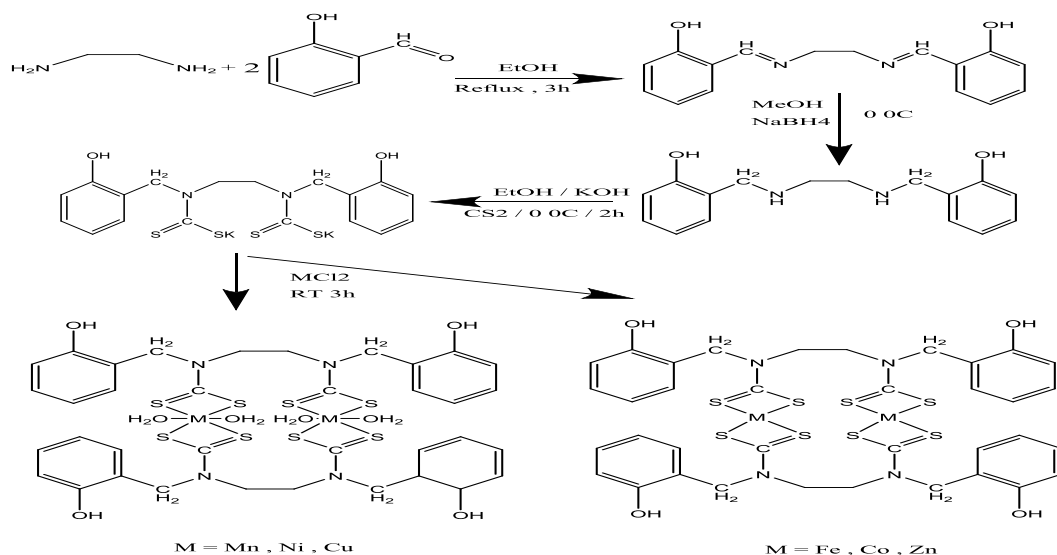
الجدول 1: الصيغة الكيميائية وبعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة.

النسبة المئوية للنتائج %	التوصيلية المولارية (سم ² . اوم ⁻¹ . مول ⁻¹)	درجة الانصهار (°م)	اللون	الصيغة الكيميائية	تسلسل المعقد
75.34%	-----	206-209	ابيض	C ₁₈ H ₁₈ K ₂ N ₂ O ₂ S ₄	L
67.10%	11.86	over 300	بنّي داكن	[Mn(L)(H ₂ O) ₂] ₂	1
65.78%	2.14	282*	احمر داكن	[Fe(L)] ₂	2
77.63%	7.23	over 300	اخضر داكن	[Co(L)] ₂	3
71.05%	12.51	198-201	اخضر	[Ni(L)(H ₂ O) ₂] ₂	4
84.41%	9.37	192-194	احمر داكن	[Cu(L)(H ₂ O) ₂] ₂	5
62.33%	5.78	202-204	ابيض	[Zn(L)] ₂	6

النتائج والمناقشة

تحضير وتشخيص المركبات العضوية والمعقدات الفلزية

تم تحضير المركبات العضوية (قاعدة شف)، (الامين الثانوي) و(ملح الليكاند)، اذ تضمنت عملية تحضير قاعدة شف من خلال التفاعل ما بين الامين الاولي والالديهيد (السالسليدهيد) بوجود مذيب الايثانول، بعد ذلك تم اذابة قاعدة شف في مذيبي الميثانول وداي كلورو ميثان ومعاملتها بإضافة NaBH₄ ليعطي الامين الثانوي ، وبعد اذابة الامين الثانوي تم اضافة ثنائي كبريتيد الكربون (CS₂) وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) حيث تكون ملح الليكاند . ونتج عن التفاعل ما بين 2,2'-((ethane-1,2- diylbis(azanediyl)) bis(methylene))diphenol وثنائي كبريتيد الكربون (CS₂) بوجود KOH اعطاء ملح الليكاند ونسبة جيدة ، اما المعقدات الحلقية فتم تحضيرها من تفاعل ملح الليكاند مع كلوريد الفلز ونسبة 1:1 . في هذه الطريقة يلعب ايون الفلز دورا بارزا في عملية التجميع الذاتي للمعقدات الحلقية ثنائية النواة والتي اعطت صيغتين عامة وهي الشكل رباعي السطوح والشكل ثماني السطوح كما في المخطط 1. شخصت المركبات المحضرة بواسطة قياس درجات الانصهار ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، التوصيلية الكهربائية المولارية، القياسات المغناطيسية، أطيف الرنين النووي المغناطيسي ومطيافية الكتلة .



المخطط 1: طريقة تحضير المعقدات الحلقية الكبيرة

طيف الأشعة تحت الحمراء IR

طيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) التابع لقاعدة الشف موضح في الجدول 2. حيث تتم مقارنة هذا الطيف مع كل من طيف الأمين الاولي (ethane-1,2-diamine) وطيف (2-hydroxybenzaldehyde) واللذان من خلالهما تم تحضير قاعدة شف. في طيف الأشعة (FTIR) الخاص بقاعدة شف لا يظهر اي حزمة امتصاص عند (3303 cm^{-1}) والتي تعود للأصرة $\nu(\text{NH}_2)$ مقارنة بالطيف الملاحظ في طيف الأمين الاولي حيث اظهر تردد اصرة $\nu(\text{NH}_2)$ امتصاص (3303 cm^{-1}) ، كذلك لا يظهر الطيف اي امتصاص حول التردد (1689 cm^{-1}) التي تعود الى الاصرة $\nu(\text{C}=\text{O})$ العائدة الى 2-hydroxybenzaldehyde في حين يظهر السالسدليهايد تردد اصرة $\nu(\text{C}=\text{O})$ عند (1689 cm^{-1}) [13]. كذلك يشير طيف مركب شف الى ظهور حزمة جديده عند (1635 cm^{-1}) تعود الى $\text{C}=\text{N}$ مما يدل على تحضير المركب الجديد [14].

الجدول 2: بيانات FTIR الطيفية لقاعدة شف

Compound	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
ethane-1,2-diamine	3303	-	-
2-hydroxybenzaldehyde	-	1689	-
Schiff base	-	-	1635

اما بالنسبة للأمين الثانوي لوحظ اختفاء التردد (1635 cm^{-1}) التابع للأصرة $\nu(\text{C}=\text{N})$ [15]. وتبين ظهور حزمة امتصاص جديدة عند التردد (3286 cm^{-1}) التابع لامتطاط الاصرة $(\text{N}-\text{H})$. وتبين ظهور حزمة امتصاص جديدة عند التردد (3286 cm^{-1}) التابع لامتطاط الاصرة $(\text{N}-\text{H})$. واطهر الطيف حزمة امتصاص عند (1257 cm^{-1}) التابع لامتطاط الاصرة $(\text{C}-\text{N})$ [14]. ويتضمن الجدول 3 تعيين قمم FTIR الظاهرة.

الجدول 3: بيانات FTIR الطيفية للأمين الثانوي

Compound	$\nu(\text{C}=\text{M})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$
Schiff base	1635	-	-
Secondary amine		3286	1257

اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند حزم امتصاص عند (1315 cm^{-1}) تعود للأصرة $\nu(\text{C}-\text{N})$ [16] ، واطهر الطيف حزم امتصاص عند (1149 cm^{-1}) تعود للأصرة $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{S})$ ، كذلك عند (975 cm^{-1}) عائد له للأصرة $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{S})$ [17]، فضلا عن ظهور حزمة امتصاص عند (1492 cm^{-1}) والتي تعود للأصرة $\nu(\text{N}-\text{CS}_2)$ [18]. اما فيما يخص المعقدات ظهرت لها حزم قوية في المدى $(1492-1446 \text{ cm}^{-1})$ تعود إلى امتطاط الاصرة $\nu(\text{N}-\text{CS}_2)$ مقارنة بالتردد عند (1492 cm^{-1})

التابعة لنفس الاصرة في الليكاند [18]. حزمة الامتصاص للاصرة $\nu_{as}(CS_2)$ في الليكاند ظهرت عند (1149 cm^{-1}) ، وبالمقابل تردد الاصرة $\nu_{as}(CS_2)$ اختلفت في المعقدات من واحد الى اخر . اما بالنسبة لحزمة الامتصاص عند (975 cm^{-1}) المتواجدة في الليكاند ، تشير إلى امتطاط الاصرة $\nu_s(CS_2)$ اذ اختلفت هذه الاصرة بمواقعها واشكالها في المعقدات المتبقية لتعطي الحزم $(933-1006\text{ cm}^{-1})$ ان هذا الاختلاف بالمواقع والاشكال دلالة على تناسق ذرة الفلز مع الكبريت [19] وظهرت في المعقدات حزم امتصاص جديدة تعود الى الاصرة $\nu(M-S)$ وهي $(462\text{ cm}^{-1} \nu Mn-S)$ ، $(439\text{ cm}^{-1} \nu Fe-S)$ ، $(\nu Co-S)$ ، 428 cm^{-1} ، $(439\text{ cm}^{-1} \nu Ni-S)$ ، $(428\text{ cm}^{-1} \nu Cu-S)$ ، $(455\text{ cm}^{-1} \nu Zn-S)$ [20]. وكما موضح في الجدول 4

الجدول 4: اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند والمعدقات المحضرة cm^{-1}

Comp	$\nu(N-CS_2)$	$\nu(C-N)$	$\nu_{as,s}(CS_2)$	$\nu(M-S)$
L	1492	1315	1149,975	-
[Mn(L)(H ₂ O) ₂] ₂	1446	1292	1149,1006	462
[Fe(L ₁)] ₂	1481	1269	1103,933	439
[Co(L ₁)] ₂	1481	1357	1149,999	428
[Ni(L ₁)(H ₂ O) ₂] ₂	1492	1307	1157,999	439
[Cu(L ₁)(H ₂ O) ₂] ₂	1482	1354	1180,975	428
[Zn(L ₁)] ₂	1485	1365	1153,952	455

مطيافية الكتلة

اظهر طيف الكتلة لقاعدة شف قمة عند m/z 268 والتي تعود للأيون الجزيئي الاساسي للمركب $(C_{16}H_{16}N_2O_2)$ ، القمة عند m/z 237 تعود للمركب $(C_{16}H_{16}N_2)$ ، القمة m/z 148 تعود للمركب $(C_9H_{12}N_2)$ ، القمة عند m/z 134 تعود للمركب $(C_9H_{11}N)$ ، القمة m/z 120 تعود للمركب (C_8H_9N) . اما بالنسبة للأيون الثانوي اظهر طيف الكتلة قمة عند 272.1 m/z التي تعود للأيون الجزيئي الاساس $(C_{16}H_{20}N_2O_2)$ ، القمة m/z 256.1 تعود للمركب $(C_{16}H_{20}N_2O)$ ، القمة 236.2 m/z تعود للمركب $(C_{16}H_{16}N_2)$ ، القمة m/z 213.2 تعود للمركب $(C_{14}H_{16}N_2)$ ، القمة m/z 136 تعود للمركب $(C_8H_{12}N_2)$. بالنسبة لملاح الليكاند اظهر طيف الكتلة قمة عند m/z 522 والتي تعود للأيون الجزيئي الاساسي $(C_{18}H_{17}K_2N_2NaO_2S_4)$ ولعنصر الصوديوم الذي حل محل الهيدروجين نتيجة اضافة $NaBH_4$ ، القمة m/z 467.4 تعود للمركب $(C_{18}H_{16}K_2N_2S_4)$ ، القمة m/z 313.3 تعود للمركب $(C_{11}H_{17}KN_2S_3)$ ، القمة m/z 272.1 تعود للمركب $(C_8H_{13}KN_2S_3)$ ، القمة m/z 257.1 تعود للمركب $(C_7H_9KN_2S_3)$.

اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية

اظهرت اطياف UV-Vis لمعقد المنغنيز قمم امتصاص عند (260) نانومتر، (38461) سم⁻¹، والقمة عند (294) نانومتر، (34013) سم⁻¹، واللذان تعودان للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ [21]، والقمة عند (412) نانومتر، (24271) سم⁻¹، والتي تعود الى $6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}$ (4G) والقمة عند (741) نانومتر، (13495) سم⁻¹، ذات الانتقال الالكتروني من نوع d-d التي تعود للانتقال $6A_{1g} \rightarrow 4E_g$, $4T_{1g}$ (4P) ويعزى هذا الانتقال الى الشكل ثنائي السطوح [22]. اما معقد الحديد فظهرت قمة امتصاص عند (260) نانومتر، (38461) سم⁻¹، والتي تعود للانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ [23]، والقمة عند (559) نانومتر، (17889) سم⁻¹، ذات الانتقال الالكتروني من نوع d-d والتي تعود للانتقال $5E_2 \rightarrow 5T_2$ ويعزى هذا الانتقال الى الشكل رباعي السطوح [24]. بما يخص معقد الكوبالت فظهرت قمة عند (259) نانومتر، (38610) سم⁻¹ والتي تعود للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وقمة عند (415) نانومتر، (24096) سم⁻¹ والتي تعود لانتقال الشحنة بين الليكاند والفلز، كما ظهرت قمة عند (633) نانومتر، (15797) سم⁻¹ والتي تعود للانتقال $4T_1 \rightarrow 4T_2$, $4A_2$ ويعزى هذا الانتقال الى الشكل رباعي السطوح [24]. اما بما يخص معقد النيكل فظهرت قمة عند (261) نانومتر، (38314) سم⁻¹ وقمة عند (292) نانومتر، (34246) سم⁻¹ واللذان تعودان للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ [21]، وظهرت قمة عند (440) نانومتر، (22727) سم⁻¹ والتي تعود للانتقال $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}(p)$ ، وقمة عند (559) نانومتر، (17889) سم⁻¹ والتي تعود للانتقال $3A_{2g} \rightarrow 3T_{1g}(f)$ ويعزى هذا الانتقال الى الشكل ثنائي السطوح [25]، بما يتعلق بمعقد النحاس فظهرت قمة عند (260) نانومتر، (38461) سم⁻¹، والتي تعود للانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وظهرت قمة عند (400) نانومتر، (25000) سم⁻¹، وقمة عند (423) نانومتر، (23640) سم⁻¹، واللذان تعودان للانتقال (C.T) [21]، وقمة عند (741) نانومتر، (13495) سم⁻¹ والتي تعود للانتقال $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$ ويعزى هذا الانتقال الى الشكل ثنائي السطوح [22]. اما بما يخص معقد الزنك فظهرت قمة عند (252) نانومتر، (39682) سم⁻¹، وظهرت قمة عند (272) نانومتر، (36764) سم⁻¹، وظهرت قمة عند (295) نانومتر،

(33898) سم⁻¹ التي تعود للانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، *، وقمة عند (371) نانومتر، (26954) سم⁻¹ والتي تعود الى C.T يعزى الانتقال الى الشكل رباعي السطوح [21]. كما هو موضح في الجدول 5 .

الحساسية المغناطيسية

بينت النتائج إن قياسات الحساسية المغناطيسية لمعقد المنغنيز (II) كانت $\mu_{\text{eff}}=1.98 \text{ B.M}$ دلالة على امتلاك الصفة البارامغناطيسية والتي توضح ان معقد المنغنيز (II) هو معقد ذو برم واطيء وأن الشكل المقترح للمعقد هو ثماني السطوح وذلك لوجود الكترون واحد منفرد في غلاف 3d وأن تهجين الذرة المركزية لأيون المنغنيز الثنائي التكافؤ هو d^2sp^3 حيث يمكن تصنيفه من معقدات الأوربیتال الداخلي [26]. اما معقدي الحديد (II) والكوبالت (II) فيمتلكان عزوما مغناطيسية عند $\mu_{\text{eff}}=5.42 \text{ B.M}$ ، $\mu_{\text{eff}}=4.67 \text{ B.M}$ على التوالي دلالة على امتلاك الصفة البارامغناطيسية والتي تبين ان البرم عالٍ وان الشكل المقترح هو رباعي السطوح لكلا المعقدين وذلك لامتلاك معقد الحديد اربعة الكترونات منفردة في غلاف 3d ، وثلاثة الكترونات منفردة لمعقد الكوبالت في غلاف 3d وبالتالي فان تهجين الذرة المركزية للمعقدين هو sp^3 [23]. اما بالنسبة لمعقد النيكل فإن قيمة العزم المغناطيسي عنده تساوي $\mu_{\text{eff}}= 3.18 \text{ B.M}$ دلالة على وجود صفة البارامغناطيسية والتي توضح ان معقد النيكل (II) هو معقد ذات برم عالي وان الشكل المقترح للمعقد هو ثماني السطوح كون ان الغلاف 3d يمتلك الكترونين منفردة وان تهجين الذرة المركزية لأيون النيكل ثنائي التكافؤ هو sp^3d^2 وهو من معقدات الاوربیتال الخارجي [25]. بما يخص معقد النحاس اظهرت نتائج القياسات بان له عزما مغناطيسيا يساوي $\mu_{\text{eff}}=1.94 \text{ B.M}$ وهي من الدلائل لصفة البارامغناطيسية والتي توضح ان المعقد ذات برم واطيء ان الشكل المقترح للمعقد هو ثماني السطوح وذلك لامتلاك الاوربیتال 3d على الكترون منفرد واحد وان تهجين الذرة المركزية لأيون النحاس ثنائي التكافؤ هو sp^3d^2 [22]. اما بالنسبة لمعقد الزنك فان قيمة العزم المغناطيسي هي اقل من الواحد وبالتالي فهي تمثل صفة الدايا مغناطيسية ، اذ ان الشكل المقترح للمعقد هو رباعي السطوح وان التهجين الخاص لأيون الزنك الثنائي هو sp^3 [27]. كما هو موضح في الجدول 5 .

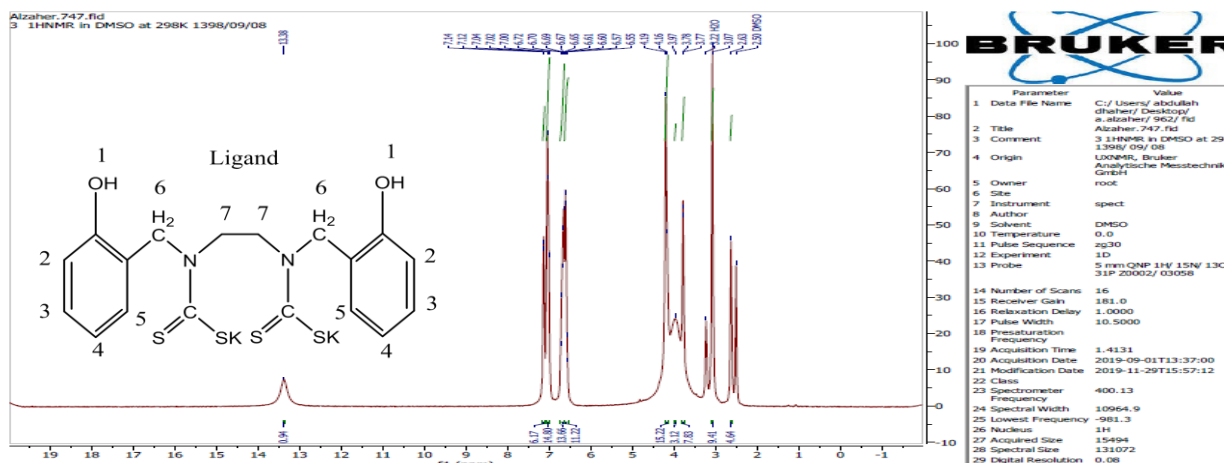
الجدول 5: يوضح الاطياف الالكترونية والقيم المغناطيسية للمعقدات المحضرة.

الهيئة	الاطياف الالكترونية	$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M})$	المعقد	ت
octahedral	260 , 294 , 412 , 741	1.98	$[\text{Mn}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	1
tetrahedral	260 , 559	5.42	$[\text{Fe}(\text{L}_1)]_2$	2
tetrahedral	259 , 633	4.67	$[\text{Co}(\text{L}_1)]_2$	3
octahedral	261 , 292 , 440 , 559	3.18	$[\text{Ni}(\text{L}_1)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	4
octahedral	260 , 400 , 423 , 741	1.94	$[\text{Cu}(\text{L}_1)(\text{H}_2\text{O})_2]_2$	5
tetrahedral	252 , 272 , 295 , 371	diamagnetic	$[\text{Zn}(\text{L}_1)]_2$	6

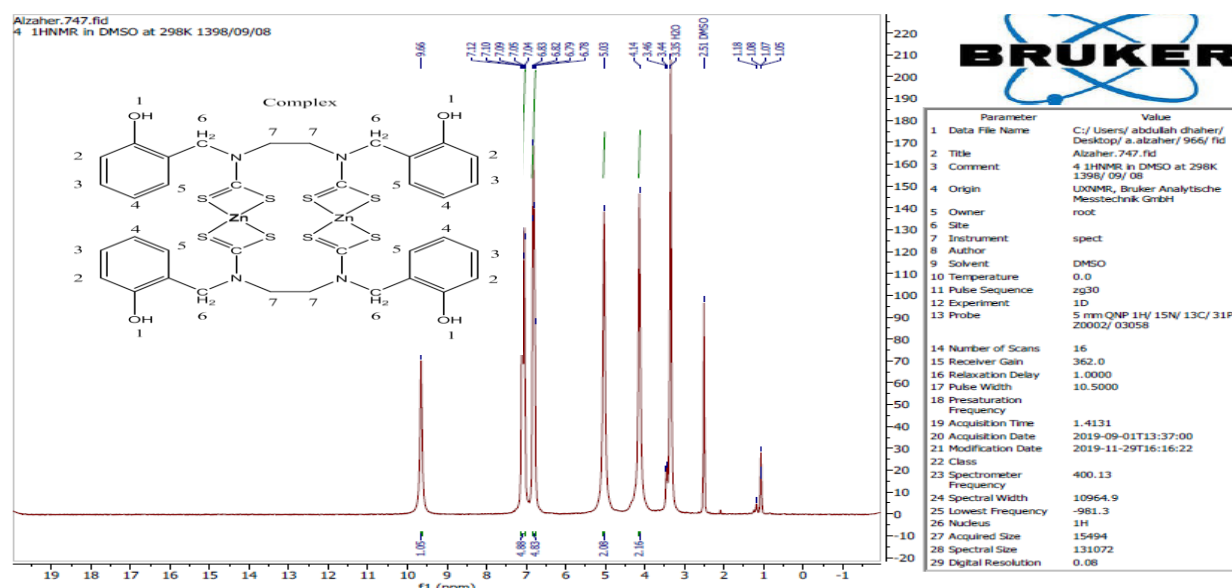
طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR

اظهر طيف ¹H-NMR لبيكاند اشارة عند الإزاحة الكيميائية (2H,s) $\delta=13.38 \text{ ppm}$ تعود للبروتونات (O-H) . الحزم الظاهرة من $\delta=7.14 \text{ ppm}$ الى $\delta=6.55 \text{ ppm}$ (8H) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية ($\text{C}_{2,2'}-\text{C}_{3,3'}-\text{C}_{4,4'}-\text{C}_{5,5'}-\text{H}$). الحزمة عند الإزاحة الكيميائية $\delta=4.19 \text{ ppm}$ (2H) تعود الى ($\text{C}_{6,6'}-\text{H}$) هذه الإزاحة تعود الى البروتونات الایمینیة (H- C=N). الحزمة الظاهرة عند الإزاحة الكيميائية $\delta=3.77 \text{ ppm}$ (2H) تعود الى ($\text{C}_{7,7'}-\text{H}$). الاشارة عند الإزاحة الكيميائية $\delta=3.22 \text{ ppm}$ تعود الى المياه المتبقية، والحزمة الظاهرة عند الإزاحة الكيميائية $\delta=2.50 \text{ ppm}$ فهي بسبب بقايا بروتونات المذيب DMSO-d_6 [28] كما في الشكل 1.

اما بالنسبة لمعقد الزنك فقد أظهر حزمة عند الإزاحة الكيميائية عند $\delta=9.66 \text{ ppm}$ (4H,s) تعود للبروتونات (O-H)، بينما الحزم الكيميائية من $\delta=7.12 \text{ ppm}$ الى $\delta=6.78 \text{ ppm}$ (16H) تعود الى بروتونات الحلقة الاروماتية ($\text{C}_{2,2'}-\text{C}_{3,3'}-\text{C}_{4,4'}-\text{C}_{5,5'}-\text{H}$). الإزاحة الكيميائية عند $\delta=5.03 \text{ ppm}$ (4H) تعود الى ($\text{C}_{6,6'}-\text{H}$) هذه الإزاحة تعود الى البروتونات الایمینیة (H- C=N). الحزمة الظاهرة عند الإزاحة الكيميائية $\delta=4.14 \text{ ppm}$ (4H) تعود الى ($\text{C}_{7,7'}-\text{H}$). الحزمة عند الإزاحة الكيميائية $\delta=3.35 \text{ ppm}$ تعود الى المياه المتبقية، والحزمة الظاهرة عند الإزاحة الكيميائية $\delta=2.51 \text{ ppm}$ فهي بسبب بقايا بروتونات المذيب DMSO-d_6 [29] كما في الشكل 2.



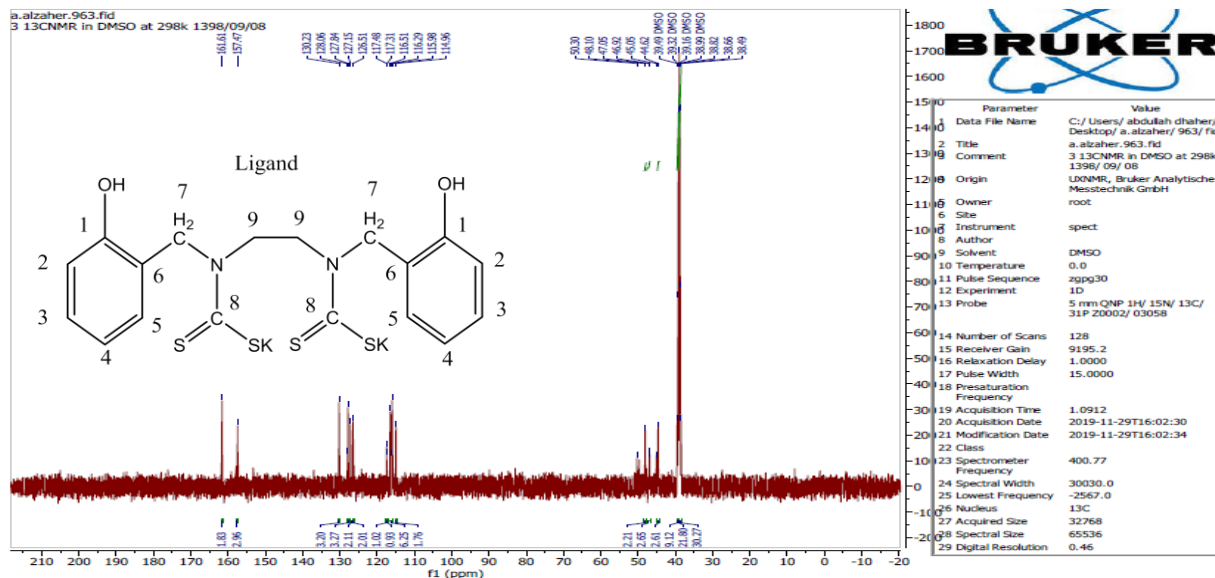
الشكل 1: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي (^1H -NMR) لملاح الليكاند



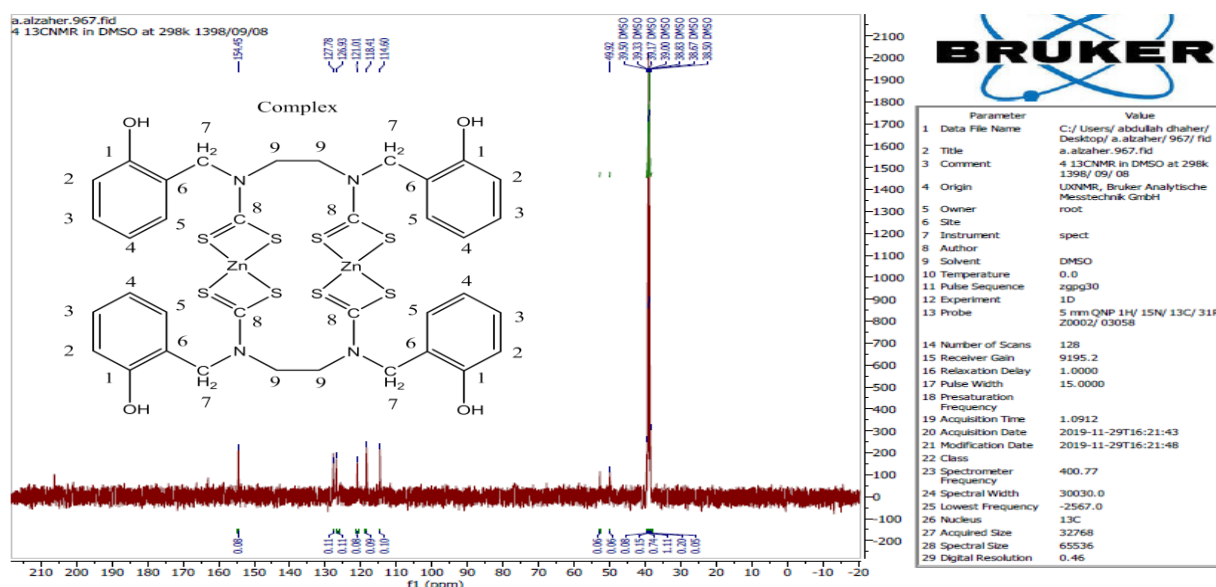
الشكل 2: طيف بروتون الرنين النووي المغناطيسي (^1H -NMR) لمعقد الزنك

طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي ^{13}C -NMR

طيف ^{13}C -NMR للليكاند اظهر مجموعة من الحزم المتعلقة بالحلقة الاروماتية من الازاحة الكيميائية $\delta=157.47$ ppm الى $\delta=114.96$ ppm (12C) تعود الى كربونات الحلقة الاروماتية ($\text{C}_{1,1'}$ - $\text{C}_{2,2'}$ - $\text{C}_{3,3'}$ - $\text{C}_{4,4'}$ - $\text{C}_{5,5'}$ - $\text{C}_{6,6'}$). بينما الازاحة الكيميائية عند $\delta=50.30$ ppm (2C) تعود الى ($\text{C}_{9,9'}$). الازاحة الكيميائية عند $\delta=48.10$ ppm (2C) تعود الى ($\text{C}_{7,7'}$) هذه الإزاحة تعود الى الكربونات الاليمينية ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$). والاشارة عند الازاحة الكيميائية $\delta=39.49$ ppm فهي بسبب بقايا المذيب $[\text{DMSO}-d_6]$. ولم يظهر الشكل 3 تردد كربون $\text{C}=\text{S}$ وذلك قد يكون موقعها خارج السكل، اما بالنسبة لمعقد الزنك اظهر الطيف حزمة عند الازاحة الكيميائية عند $\delta=205.32$ ppm (4C) تعود الى مجموعة NCS_2 ($\text{C}_{8,8'}$). بينما الازاحة الكيميائية من $\delta=154.45$ ppm الى $\delta=114.60$ ppm (24C) فهي تعود الى ذرات الكربون في الحلقة الاروماتية ($\text{C}_{6,6'}$). الازاحة الكيميائية عند $\delta=51.75$ ppm (4C) تعود الى ذرة ($\text{C}_{9,9'}$). الازاحة الكيميائية عند $\delta=49.92$ ppm (4C) تعود الى ذرة ($\text{C}_{7,7'}$) هذه الإزاحة تعود الى الكربونات الاليمينية ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$)، الاشارة عند الازاحة الكيميائية $\delta=39.50$ ppm تعود الى بقايا المذيب $[\text{DMSO}-d_6]$ كما في الشكل 4.



الشكل 3: طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي (^{13}C -NMR) لملاح الليكاند



الشكل 4: طيف كربون الرنين النووي المغناطيسي (^{13}C -NMR) لمعقد الزنك

الامتصاص الذري لاقتناص العناصر الثقيلة

اجري تحليل الامتصاص الذري للماء الذي يحتوي على عناصر الحديد والنحاس بعد اضافة الليكاند واطهرت النتائج ان تركيز الحديد قد انخفض الى $\text{Fe} = 0.4139 \text{ ppm}$ بعدما كان تركيزه قبل اضافة الليكاند هو $\text{Fe} = 30.3440 \text{ ppm}$ ، اما بالنسبة لتركيز النحاس قد انخفض الى $\text{Cu} = 0.1897 \text{ ppm}$ بعد ان كان تركيزه قبل اضافة الليكاند هو $\text{Cu} = 5.5479 \text{ ppm}$ ، وبالتالي فان النسبة المئوية لاقتناص عنصر الحديد حسب المعادلة التي ذكرت هي (98%)، والنسبة المئوية لاقتناص عنصر النحاس هي (96%)، وهذه دلالة واضحة على ان الليكاند المحضر قادر على اقتناص العناصر الفلزية وتكوين المعقدات [12].

الاستنتاجات

من خلال تحضير وتشخيص الليكاند ومفاعله مع ايونات فلزية واثبات الشكل الفراغي للمعقدات الناتجة من خلال القياسات الفيزيائية والكيميائية تبين تكوين نوعين من الاشكال الفراغية هما رباعي وثمانى السطوح ومن خلال اثبات هذه الخاصية تم اقتناص الايونات الثقيلة مثل الحديد والنحاس من الاوساط المائية الملوثة على شكل راسب يمكن ازالته.

References

1. Ghaffar, A., Khan, N., Samiullah, I. A., Akbar, A., Attiq-ur-Rehman, W. A. S., and Abdul Baqi, S. (2019). 67. Biological and electronic transition studies of the previously reported organotin (IV) dithiocarbamates of p-Fluoro-Nmethylbenzylaminedithiocarbamate. *Pure and Applied Biology (PAB)*, 8(1), 672-679.
2. El-Samanody, E. S. A., El-Sawaf, A. K., and Madkour, M. (2019). Synthesis, crystal structure, spectral and thermal investigations of morpholinyldithiocarbamate complexes: A novel coordinated precursors for efficient metal oxide nanophotocatalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 487, 307-315.
3. Andrew, F. P., and Ajibade, P. A. (2019). Synthesis, characterization, and electrochemical studies of Co (II, III) dithiocarbamate complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 72(5-7), 1171-1186.
4. Roffey, A., Hollingsworth, N., and Hogarth, G. (2019). Synthesis of ternary sulfide nanomaterials using dithiocarbamate complexes as single source precursors. *Nanoscale Advances*, 1(8), 3056-3066.
5. Zeng, N., Hopkinson, D. G., Spencer, B. F., McAdams, S. G., Tedstone, A. A., Haigh, S. J., and Lewis, D. J. (2019). Direct synthesis of MoS₂ or MoO₃ via thermolysis of a dialkyl dithiocarbamate molybdenum (iv) complex. *Chemical communications*, 55(1), 99-102.
6. Zeng, N., Hopkinson, D. G., Spencer, B. F., McAdams, S. G., Tedstone, A. A., Haigh, S. J., and Lewis, D. J. (2019). Direct synthesis of MoS₂ or MoO₃ via thermolysis of a dialkyl dithiocarbamate molybdenum (iv) complex. *Chemical communications*, 55(1), 99-102.
7. Andrew, F. P., and Ajibade, P. A. (2019). Synthesis, characterization, and electrochemical studies of Co (II, III) dithiocarbamate complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 72(5-7), 1171-1186.
8. Cheng, R., Xiang, B., Li, Y., and Zhang, M. (2011). Application of dithiocarbamate-modified starch for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 188(1-3), 254-260.
9. Takii, T., Onozaki, K., Mori, M., Kuroishi, R., Ito, S., Chiba, T., ... and Horita, Y. (2012). *The potential therapeutic usage of dithiocarbamate sugar derivatives for multi-drug resistant tuberculosis*. INTECH Open Access Publisher.
10. Santos, P. M., Simões, T., and Sá-Correia, I. (2009). Insights into yeast adaptive response to the agricultural fungicide mancozeb: a toxicoproteomics approach. *Proteomics*, 9(3), 657-670.
11. Selvaganapathi, P., Thirumaran, S., and Ciattini, S. (2019). Synthesis, spectra, crystal structures and anticancer studies of 26-membered macrocyclic dibutyltin (IV) dithiocarbamate complexes: Single-source precursors for tin sulfide nanoparticles. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(9), e5089.
12. Pratt, M. D., and Beer, P. D. (2004). Heterodinuclear ruthenium (II) bipyridyl-transition metal dithiocarbamate macrocycles for anion recognition and sensing. *Tetrahedron*, 60(49), 11227-11238.

13. Ibrahim, A. B., Farh, M. K., Santos, I. C., and Paulo, A. (2019). Nickel Complexes Bearing SNN and SS Donor Atom Ligands: Synthesis, Structural Characterization and Biological activity. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(9), e5088.
14. Jun, B. M., Her, N., Park, C. M., and Yoon, Y. (2020). Effective removal of Pb (ii) from synthetic wastewater using Ti 3 C 2 T x MXene. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 6(1), 173-180.
15. Yousif, E. I., Ahmed, R. M., Hasan, H. A., Al-Fahdawi, A. S., and Al-Jeboori, M. J. (2017). Metal Complexes of Heterocyclic Hydrazone Schiff-Bases: Preparation, Spectral Characterisation and Biological Study. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 41(1), 103-109.
16. Al-Jiboury, M. M., and Al-Nama, K. S. (2019). Preparation, Characterization and Biological Activities of some Unsymmetrical Schiff Bases Derived from m-phenylenediamine and their Metal Complexes. *Rafidain journal of science*, 28(2E: Chem.), 23-36.
17. Kaczmarczyk, B. (2013). FTIR study of conjugation in selected aromatic polyazomethines. *Journal of Molecular Structure*, 1048, 179-184.
18. Nabipour, H., Ghammamy, S., Ashuri, S., and Aghbolaghc, Z. S. (2010). Synthesis of a new dithiocarbamate compound and Study of Its biological properties. *J. Org. Chem*, 2, 75-80.
19. Al-Fahdawi, A. S., Al-Kafajy, H. A., Al-Jeboori, M. J., and Potgieter, H. (2014). New bimetallic bisdithiocarbamate-based macrocyclic complexes; Preparation and spectral characterization.
20. AL-OBAIDY, G. S., IBRAHEEM, K. R., and MESHER, M. F. (2020). Synthesis and Characterization of Some New Cu II, Co II, Ni II, Au III potassium 2-(2, 4-dinitrophenyl) Hydrazine-1-Carbodithioate Complexes and Evaluation of their Biological Activity. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 12(1).
21. Hasan, H. A., Yousif, E. I., and Al-Jeboori, M. J. (2012). Metal-assisted assembly of dinuclear metal (II) dithiocarbamate Schiff-base macrocyclic complexes: Synthesis and biological studies. *Global J. Inorg. Chem*, 3(10), 1-7.
22. Beniwal, S., Kumar, A., Chhimpa, S., Rai, J., John, P. J., Singh, Y., and Sharma, J. (2019). Synthesis and characterization of antimony (III) heteroleptic derivatives having oxygen, nitrogen and sulfur containing organic moieties with their antibacterial and antioxidant activities. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 194(9), 879-886.
23. Singh, V. K., Pillai, V., Patel, S. K., and Buch, L. (2019). Improving Cytotoxicity by Changing a Linker from Diphenylether to Diphenylmethane and now to Phenylene in Binuclear Dithiocarbamate Complexes: Synthesis and Cytotoxicity Study. *ChemistrySelect*, 4(29), 8689-8699.
24. Fayad, N. K., Al-Noor, T. H., Mahmood, A. A., and Malih, I. K. (2013). Synthesis, Characterization, and Antibacterial Studies of Mn (II), Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) Mixed-Ligand Complexes Containing Amino Acid (L-Valine) And (1, 10-phenanthroline). *Synthesis*, 3(5).

25. Yousif, E., Muaiad, F., and Adil, H. (2011). Synthesis and characterization of Fe (II), Mn (II), Co (II), Hg (II) and Cr (III) complexes of (benzothiazol-2-ylsulfanyl)-acetic acid ligand. *Al-Nahrain Journal of Science*, 14(1), 44-49.
26. Maruthamuthu, P., and Ashokkumar, M. (1988). Doping effects of transition metal ions on the photosensitization of WO₃ particles. *Solar Energy Materials*, 17(6), 433-438.
27. Trávníček, Z., Pastorek, R., and Slovák, V. (2008). Novel octahedral nickel (II) dithiocarbamates with bi-or tetradentate N-donor ligands: X-ray structures of [Ni (Bzppzdtc)(phen) 2] ClO₄· CHCl₃ and [Ni (Bz2dtc) 2 (cyclam)]. *Polyhedron*, 27(1), 411-419.
28. Chantrell, R. W., and O'Grady, K. (1984). Magnetic moments. *Physics in Technology*, 15(2), 103.
29. Mohammed, L. A., Mahdi, N. I., and Aldujaili, R. A. B. (2020). Preparation, Characterization and The Biological Activity Study of A new heterocyclic (Azo-Schiff base) ligand and Their Complexation with {Co, Ni, Cu, Zn (II)} Ions. *Egyptian Journal of Chemistry*, 63(1), 289-300.
30. Al-Nassiry, A. I., Al-Janabi, A. S., Al-Janabi, T., Omer, Y., Spearman, P., and Alheety, M. A. (2019). Novel dithiocarbamate-Hg (II) complexes containing mixed ligands: synthesis, spectroscopic characterization, and H [sub] 2 storage capacity. *Journal of the Chinese Chemical Society*, Accepted.
31. Al-Jibori, S. A., Al-Jibori, A. R., Mohamad, H. A., Al-Janabi, A. S., Wagner, C., and Hogarth, G. (2019). Synthesis and reactivity towards amines of benzisothiazolate-bridged paddlewheel dimers [M₂ (μ-bit) 4· 2H₂O](M= Mn, Co, Ni, Cu). *Inorganica Chimica Acta*, 488, 152-158.
32. Mangasuli, S. N., Hosamani, K. M., and Managutti, P. B. (2019). Synthesis of novel coumarin derivatives bearing dithiocarbamate moiety: An approach to microwave, molecular docking, Hirshfeld surface analysis, DFT studies and potent anti-microbial agents. *Journal of Molecular Structure*, 1195, 58-72.
33. Adeyemi, J. O., Onwudiwe, D. C., Ekennia, A. C., Okafor, S. N., and Hosten, E. C. (2019). Organotin (IV) N-butyl-N-phenyldithiocarbamate complexes: Synthesis, characterization, biological evaluation and molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure*, 1192, 15-26.

Preparation and characterization of compounds for di thiocarbamate derivatives and their use as scavenger for some heavy metals in environmental systems

Salam Abdulbasit Abdullah^{1*}, Eman Abdulwahed Othman¹, Aeed Saleh Mohammed²

1- Department of Chemistry, College of Education, University of Samarra, Iraq (ssmmssmm124@gmail.com)

2- Department of Chemistry, College of education for girls, University of Anbar, Iraq (aeedchemistry@gmail.com)

Article Information

Received: 16/04/2020

Accepted: 15/06/2020

Keywords:

*Dithiocarbamate ligand,
Transition metal complexes,
Spectral characterization,
Scavenger Heavy Metals*

Abstract

The preparation, spectral characterization and Environmental assessment of a range of metal (II) dithiocarbamate-based complexes are reported. The free dithiocarbamate ligand has been prepared by the reaction of 2,2'-((ethane-1,2-diylbis(azanediyl)) bis (methylene)) diphenol with CS₂ in with CS₂ in a ethanolic solution of KOH. Macrocyclic complexes were prepared from the reaction of the metallic transient chlorides with the Dithiocarbamate ligand in an ethanolic medium. The suggested geometries around metal centers were determined using a range of spectroscopic techniques and physicochemical. These include; FTIR, UV-Vis, mass spectroscopy ¹³C, ¹H-NMR, magnetic susceptibility measurement, melting point, and Electrical conductivity molar. The spectroscopic and analytical data revealed the formation of Macrocyclic complexes of the first general formula [M(L)]₂, where M= Fe(II), Co(II), Zn(II), the complexes of these ions are adopt square planar geometries about the metal center and the second general formula [M(L)(H₂O)₂]₂, where M= Mn(II), Ni(II), Cu(II) indicated octahedral structures around metal center. This forbidden ligand has been used to remove the heavy polluting elements in the water.