تحضير معقدات جديدة لأيونات كل من((Fe(III),Co(II), Cu(II)
مع ليكاند ثنائي ثايوكارباميت ودراستها طيفياً

أ.د.حسين جاسم محمد* أ.د.رحيم طاهر مهدي م.م ثناء عبد الامير هلال*****

جامعة الكوفة/كليةالعلوم/قسم الكيمياء,الجامعة المستنصرية,*** جامعة الكوفة/ كلية التربية/ قسم الكيمياء**

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير الليكاند (Ammonium(4-aminoantipayriyl-N-dithiocarbamate ومختصرها(APDTC) وهي احدى مركبات الثنائي ثايوكارباميت من خلال تفاعل (1-phenyl-2,3-dimethyl-4-aminoantipyrine) مع ثنائي كبريتيد الكاربون CS_2 بوجود هيدروكسيد الامونيوم .كما تم تحضير معقدات لهذه الليكاند مع ايونات النحاس(II) والحديد(III) والكوبلت (II)حيث تم التحضير بعد تثبيت الظروف الفضلى من خلال ايجاد التركيز الامثل و دراسة اطياف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية لمحاليل مزج هذه الايونات مع محلول الليكاند ولمدى واسع من التراكيز الخاضعة لقانون لامبرت – بير حيث تم التعرف على التراكيب المحتملة للمعقدات عن طريق ايجاد النسبة المولية لعلاقة (الفلز:الليكاند) وقد بينت الدراسة انها (1:2) لكل من المعقدات قيد الدراسة ,كما شخصت المعقدات الصلبة المحضرة بالوسائل التحليلية والطيفية حيث تم استعمال تقنية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية وأطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) كما تم قياس التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضرة فضلاًعن قياس مدى استقرارية المعقدات المحضرة وبازمان مختلفة بدءاً من لحظة مزج الليكاند مع الايون الفلزي ولغاية (180) دقيقة. كما تبين من خلال نتائج الحساسية المغناطيسية ان كل من معقدي النحاس و الحديد تمتلك صفات بارا مغناطيسية اما بالنسبة لمعقد الكوبلت يمتلك صفات دايا مغناطيسية ومن خلال النتائج التي تم التوصل اليها يمكننا اقتراح الاشكال الفراغية المحتملة للمعقدات المحضرة حيث يتخذ معقد النحاس (II) شكلا مربعاً مستوياً اما بالنسبة لمعقدي الحديد(III) والكوبلت(II) فقد اتخذت شكل هرم مربع القاعدة.

المقدمة

تميزت المركبات المحتوية على الكبريت وخصوصاً ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت ومعقداتها مع العناصر الانتقالية بقيمتها التجارية فضلاً عن فعاليتها الحيوية الواسعة مما جذب الباحثين نحو دراسة كيميائها والتعرف على خواصها,ان العديد من معقدات العناصر الانتقالية المحضرة مع ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت الاليفاتية والاروماتية لها تطبيقات واسعة في مجالات عديدة في الطب استعملت في تخليق الادوية المضادة للفطريات والمايكروبات كذلك استعملت في المجال الزراعي كمبيدات للآفات الزراعية و الاعشاب الضارة والادغال والحشرات [1]. تعد ايونات الثنائي ثايوكارباميت ($R_1R_2NCS_2$) من القواعد اللينة (Soft base) وهي احدى اليكاندات الكليتية المهمة في الكيمياء التناسقية وغالباً ما تسلك ليكاندات هذه المركبات سلوك ليكاندات ثنائية السن قد تكون بشكل متماثل اوغير متماثل (أي مشاركة تآصرية غير متساوية لذرتي الكبريت للمجموعة نفسها) وبالرغم من سلوك ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت بشكل ثنائية السن في الغالبية العظمى من المعقدات المحضرة غير ان سلوكها بشكل احادي السن مشخص ايضا وغالبا مايكون سبب هذا السلوك هو الاعاقة الفراغية حول ذرة الفلز المركزي [2و3] .تعد ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت مهمة جداً من وجهة نظر الكيمياء وذلك لتعدد استعمالاتها ولكونها تعمل على تثبيت مدى واسع من حالات الأكسدة لمختلف العناصر الفلزية وتزيد من استقرارية المعقدات الناتجة[4] وحديثاً تم تحضير العديد من مركبات الثنائي ثايوكارباميت مع العناصر الانتقالية مثل Fe^{2+},Ni^{+2}, Cu^{+2}, Mn^{+2},Cr^{+3}وCo^{+2} مع الليكاند بنتامثلين داي ثايوكارباميت (PMDTC) واستعملت في تقدير نسبة هذه الفلزات بالماء بإستعمال تقنية كروماتوكرافيا السائل العالي الاداءHPLC[5] وقد هدف البحث الى تحضير الليكاند (Ammonium(4-aminoantipayriyl-N-dithiocarbamate و مفاعلته مع ايونات كل من Fe(III),Co(II),Cu(II) للحصول على معقدات جديدة ومن ثم دراستها وتشخيصها بالطرق الطيفية.

الجزء العملي

1- الاجهزة المستعملة في البحث

استخدم مطياف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية (UV-Vis) لمسح اطياف الليكاند ومعقداتها الفلزية لبناء منحنيات المعايرة باستعمال جهاز

UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu – UV–Vis 1700)

وتم قياس امتصاص المحاليل عند الاطوال الموجية التي تقابل اعلى امتصاصية في عموم التجارب باستعمال الجهاز

UV-Visible Spectrophotometer , TR UV 754

في جامعة الكوفة –كلية التربية

كما تم قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند ومعقداتها الصلبة المحضرة بأستعمال جهاز

Testscan Shimadzu FTIR 8000 series

في جامعة النهرين- كلية العلوم

كذلك تم قياس درجة الانصهار لليكاند ومعقداتها المحضرة باستعمال جهاز .

Stuart Melting point Apparatus .

في جامعة الكوفة – كلية العلوم

تم قياس التوصيلية الكهربائية المولارية لمحاليل المعقدات المخلبية المحضرة باستعمال جهاز

Digital conductivitymeter Alpha – 800

في جامعة الكوفة – كلية العلوم

كذلك اجريت قياسات الحساسية المغناطيسية للمعقدات المحضره باتباع طريقة فرداي وباستعمال جهاز.

Balance Magnetic Susceptibility Model – M.S.B. Auto

في جامعة النهرين- كلية العلوم

تم تعيين نسب عناصر الكاربون والهيدروجين والنايتروجين والكبريت(C H N S) لليكاند ومعقداتها الصلبة المحضرة باستعمال جهاز Euroverctor,EA 300 A,Italy ..

في جامعة الكوفة-المختبرالمركزي

كما تم تعيين تراكيز الأيونات الفلزية لبعض المعقدات المحضرة باستعمال تقنية الامتصاص الذري اللهبي باستعمال جهاز:-

AA-6300 SHIMADZU.

في جامعة الكوفة-المختبر المركزي

2-المواد الكيميائية

يوضح الجدول (1) أهم المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعه لها.

تحضير الليكاند

حُضر الليكاند من خلال مفاعلة (1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino antipyrine) مع ثنائي كبريتيد الكاربون CS_2 بوجود هيدروكسيد الامونيوم بدرجة(°5م) وبعد ذلك صُعد المزيج لمدة ساعة وترك لمدة (2-4) ايام بعدها رُشح الراسب وغسل عدة مرات بالايثر وترك ليجف ثم أُعيدت بلورته وحسبت النسبة المئوية له والشكل1 يوضح طريقة تحضير الليكاند.

تحضير المعقدات الصلبة

تم تحضير المعقدات الكليتية الصلبة اعتماداً على الظروف الفضلى التي تم التوصل اليها حيث كانت النسبة المولية (1:2) (الليكاند:فلز) لجميع المعقدات المحضرة اذ تم تحضير المعقد [$Fe(APDTC)_2Cl$]من اضافة (0.004 مول ,1.184 غم) من الليكاند المذاب في الايثانول المطلق بصوره تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.002 مول ,0.540 غم) من كلوريد الحديديك المذاب في الايثانول المطلق حيث تغير اللون لحظة المزج الى بني محمر بعد ذلك صُعد المزيج لمدة ساعة وترك ليجف واعيدت بلورته بعدها تم حساب النسبة المئوية و درجة الانصهار له .كما تم تحضيرالمعقد [$Cu(C_{12}H_{12}N_3S_2O)_2$]من اضافة (0.004 مول, 1.184غم) من الليكاند المذاب في الايثانول المطلق بصوره تدريجية مع التحريك المستمر الى (0.002 مول ,0.483 غم) من نترات النحاس المذاب في الايثانول المطلق حيث تغير اللون لحظة المزج الى الاخضر ومن ثم جرى تصعيد المزيج لمدة ساعة وترك ليجف واعيدت بلورته بعدها تم حساب النسبة المئوية ودرجة الانصهار له اما المعقد [$Co(APDTC)_2Cl$] فقد تم تحضيره من اضافة (0.004 مول, 1.184غم) من الليكاند المذاب بالايثانول بصورة تدريجية مع التحريك المستمر الى(0.002 مول, 0.295غم) من كلوريد الكوبلت(II) المذاب بالايثانول حيث لوحظ ظهور راسب بنفسجي اللون لحظة المزج بعد ذلك صُعد المزيج حرارياً لمدة ساعة بدرجة حرارة 70C° وترك الناتج في زجاجة ساعة ليجف ثم جمع الراسب وأُعيدت بلورته وتم حساب النسبة المئوية و درجة الانصهار له.

النتائج والمناقشة

تشخيص الليكاند ومعقداتها الفلزية

اظهر طيف الاشعة فوق البنفسجية لمحلول الليكاند قمة امتصاص واضحه تمثل اعظم امتصاص عند الطول الموجي 240 نانومترتعود الى انتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) العائدة لحلقة الفنيل الاروماتية وتمثل هذه الحزمة (λ_{max}) في حين اظهرت المعقدات امتصاصاً ملحوظاً عند الاطوال الموجية 363 ,439 ,520 لكل من معقدات الحديد والنحاس والكوبلت على التوالي وان حدوث هذه الازاحة الكبيرة في قمم الامتصاص بالاضافة الى التغير الواضح في الوان المعقدات يدل على حدوث عملية التناسق والجدول (2) يوضح الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداتها الفلزية.

تعيين تكافؤية المعقدات(نسبة الليكاند:الفلز)

تعد طريقة النسب المولية[6] (Mole ratio method) من الطرائق المهمة المستعملة في تحديد نسبة (الفلز:الليكاند) فهي الاكثر شيوعاً في تحديد صيغ المعقدات الذائبة لما تتمتع به من سهولة وبساطة حيث تتلخص بقياس الامتصاصية لسلسلة من محاليل المعقدات الحاوية على كميات متزايدة من احدى المكونتين وهي مكونة الليكاند(تركيز الليكاند) مع ثبوت المكونة الاخرى وهو(تركيز الايون الفلزي)عند الطول الموجي (λ_{max}) المعين سلفاً اذ اظهرت النسبة المولية (نسبة الليكاند:الفلز) (1:2) لكل من المعقدات المحضرة في هذه الدراسة. ويوضح الجدول (3) العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولية لمحاليل المعقدات عند(λ_{max}) و التركيز الافضل لكل منها و الاشكال من 2 الى4 توضح منحنيات النسب المولية (الليكاند:الفلز) للمعقدات المحضرة.

حساب ثابت الاستقرارللمعقدات

يمكن استعمال الطرق الطيفية في حساب ثوابت الاستقرار لاسيما اذا كانت المعقدات المعنية ملونة [7]حيث يمكن الاستفاده من دراسة النسب المولية التي ورد ذكرها آنفاً في حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة وذلك باستغلال قيم الامتصاص المُستحصل عليها من محاليل مزج الليكاند مع الايون الفلزي المراد حساب ثابت استقراره .

وعليه فقد تم حساب ثابت الاستقرار للمعقدات المحضرة في محاليلها وفقاً للمعادلات الاتية[8] :

$$\beta = 1-\alpha / 4\alpha^3 c^2 \qquad .....(1)$$

تم حساب قيم (β) التي تمثل ثابت التكوين (او ثابت الاستقرار) للمعقدات الكيليتية من المعادلة (1) بعد حساب قيمة (α) التي تمثل (ثابت التفكك) من المعادلة (2) :

$$\alpha = Am-As/Am \quad .....(2)$$

اذ ان : (As) = هي قيمة الامتصاص عند النسبة المولية المختارة للمعقد .

(Am) = قيمة الامتصاص عند وجود زيادة من مكونة الليكاند في المحلول .

c = تركيز المعقد الذي يكافئ تركيز الملح للايون الفلزي المستعمل(التركيز الامثل لكل ايون فلزي).

وتبين الجداول (4)و(5) قيم كل من α و (β)و(Log β)و As و Am للمعقدات الكليتية المحضرة بالاضافة الى العلاقة بين الامتصاصية والنسب المولية لمحاليل الليكاند والمعقدات الكليتية المحضرة عند (λ_{max}) و التركيز الافضل لكل منها.

التوصيلية المولارية

تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الصلبة للايونات موضع الدراسة مع الليكاند (APDTC) بتركيز (10^{-3} ×1) مولاري في مذيب (DMSO) وفي درجة حراره (25C̊) وقد ادرجت النتائج في الجدول (6) حيث تبين من الدراسة انعدام الصفة الايونية لهذه المعقدات وقد اعطت النتائج دعماً للصيغ الجزيئية المقترحة وتتفق القيم المستحصلة لمحاليل هذه المعقدات مع ما ورد في الادبيات [9] بشأن التوصيل المولاري لمعقدات خالية من أي صفة ايونية وهذا يشير الى ارتباط الليكاند بشكل ايون سالب احادي بعد فقدان مجموعة ($^{+}NH_4$) المتصله بالكبريت .

القياسات المغناطيسية

كما تم حساب الحساسية المغناطيسية للمعقدات الكيليتية المحضرة في هذه الدراسة عند درجة (298K) كما جرى تصحيح الدايامغناطيسية للذرات في الجزيئات العضوية والجذور اللاعضوية والايونات الفلزية باستعمال (ثوابت باسكال) إن قيمة العزم المغناطيسي لمعقد الحديد (III) تساوي BM (1.85) وتقع هذه القيمة ضمن مدى قيم معقدات الحديد الخماسية التناسق واطئة البرم وهذا يؤكد صفة البارامغناطيسية وتتفق هذه القيم مع نتائج كثيرة من معقدات الحديد(III) الواردة في الأدبيات[10, 12,11] .لقد بينت نتائج الحساسية لمغناطيسية لمعقد النحاس (II) عزماً مغناطيسياً مقداره BM (1.76) وإن هذه القيمة تدل بوضوح على وجود صفة البارا مغناطيسية الناتجة من وجود الكترون منفرد لأيون النحاس في المعقد وبذلك يمكننا اقتراح شكل المربع المستوي لمعقد النحاس وهذا يتفق مع ما ورد في الأدبيات [13,14] , وقد أظهرمعقد الكوبلت صفات دايا مغناطيسية مما يدل على تغير حالة الاكسدة للأيون المشار اليه من حالة الاكسدة الثنائية الى الثلاثية وبذلك يمكن ان يتخذ المعقد شكل هرم مربع القاعده وهذا موافق لما ورد في الأدبيات بشأن سلوك الكوبلت (II) في معقداته وخصوصاً مع ليكاندات الثنائي ثايوكارباميت حيث غالباً ما يتأكسد الى الكوبلت(III) حتى في الظروف التجريبية الخالية من الأوكسجين[15-18] .

وقد أثبتت النتائج المستحصل عليها في الجدول (6) بأنها تتفق مع الصيغ التركيبية المقترحة لكل من معقدات الحديد (III) والنحاس(II) والكوبلت(II).

التحليل الدقيق للعناصر

تعتبر تقنية التحليل الدقيق للعناصر إحدى الطرق المهمة لتشخيص المعقدات الكيليتية الصلبة المحضرة ، حيث يتم من خلالها حساب نسبة عدد ذرات الكاربون والهيدروجين والنايتروجين و الكبريت في المركبات المحضرة كما حُسبت نسب العناصر الفلزية في معقداتها باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهبي وقد ادرجت نتائج التحليل المذكورة آنفاً في الجدول (7) . وعند مقارنة القيم المستحصلة عملياً بتلك القيم المحسوبة نظرياً يتبين بشكل جلي التقارب الكبير بينهما مما يؤكد صحة النسب المولية المضافة من (الفلز: الليكاند) وهي بعد ذلك تدعم صحة الصيغ المقترحة للمعقدات الكليتية المحضرة.

أطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية

في دراستنا الحالية أظهرت نتائج طيف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية لمحلول الليكاند المذاب في الايثانول ان أعلى قمة امتصاص كانت عند الطول الموجي (249nm) وعند مقارنتها بأطياف محاليل المعقدات الفلزية موضوع الدراسة لوحظ حدوث تغيير في اللون من الأصفر الفاتح (لون الليكاند) الى البني المحمر بالنسبة لمحلول معقد الحديد (III) واللون الاخضر بالنسبة لمعقد النحاس(II) والبنفسجي بالنسبة لمعقد الكوبلت (II) وقد صاحب هذا التغير اللوني ازاحة حمراء كما ان ظهور حزم امتصاص جديدة يدل على حصول عملية تناسق بين الايون الفلزي و الليكاند[19]

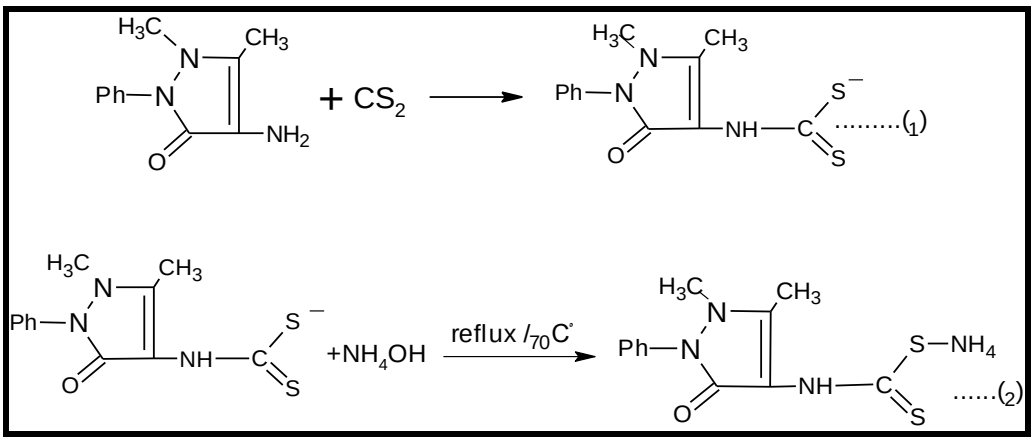
والاشكال من5 الى 8 توضح اطياف الاشعة فوق البنفسجية لمحاليل الليكاند والمعقدات.

أطياف الاشعة تحت الحمراء

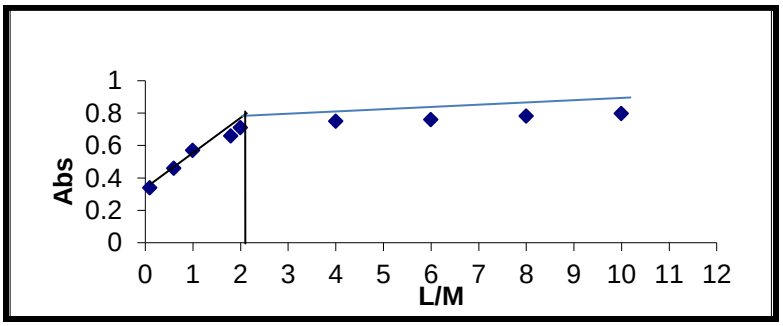
نظرا لأهمية أطياف الاشعة تحت الحمراء في تشخيص ودراسة ليكاندات الثنائي الثايوكارباميت ومعقداتها مع العناصر الانتقالية ، فقد كانت وما تزال موضوعاً للعديد من البحوث اذ انصب الاهتمام في اغلب الاحيان على تعيين مواقع حزم الامتصاص الناتجة عن اهتزازات مط المجاميع (C-S وC=S و M-S وC---N) اذ ان (M = ذرة احد الفلزات) في مركبات الثنائي ثايوكارباميت .وقد أظهرت أطياف المعقدات تشابهاً فيما بينها الى حد ما ولكنها اختلفت عن طيف الليكاند عموماً, كما أظهرت أطياف المعقدات اختلافاً في شدة الحزم مقارنة بحزم الليكاند, فضلاً عن حصول ازاحات متباينة لمعظمها, فقد أظهرطيف الليكاند حزمة مفردة في الموقع ($1064cm^{-1}$) تعود الى اهتزازات المجموعة C=S في حين ظهرت اهتزازات هذه المجموعة في أطياف المعقدات عند الموقع ($1072\ cm^{-1}$و1083) كذلك أظهر طيف الليكاند وجود حزمة عند الموقع ($999cm^{-1}$) عائده الى اهتزازات مجموعة C-S فيما أظهرت أطياف المعقدات حزماً عائده الى أهتزازات هذه المجموعة في المدى ($962\text{-}991cm^{-1}$) وتدل هذه التغيرات على حدوث عملية التناسق عن طريق ذرتي الكبريت مع الايون الفلزي لتكوين المعقدات[20-23] وقد لوحظ ظهور حزمة جديدة عند التردد($410cm^{-1}$) وهذه الحزمة تعود الى تناسق فلز الحديد (III) مع الليكاندة المحضر وكذلك ظهرت حزمة عند التردد($412cm^{-1}$) تعود الى تناسق فلزالنحاس (II) مع الليكاند المحضركما ظهرت حزمة عند التردد ($418cm^{-1}$) تعود الى تناسق فلز الكوبلت (II) مع الليكاند المحضر[24].

وقد لوحظ ظهورحزم في أطياف المعقدات مشابهة تقريباً لطيف الليكاند والعائدة الى اهتزازات كل من مجاميع N-H,C=O,C---N وان هذا التشابة الواضح في موقع وشدة وشكل الحزم يدل على عدم حدوث عملية التناسق بين الايون وهذه المجاميع[24,25] .وقد ادرجت اهم الحزم الرئيسة لطيف الليكاند و المعقدات الكليتية المحضرة في جدول (8) اما الاشكال من شكل رقم 9 ولغاية الشكل رقم 12 توضح طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند والمعقدات الكليتية المحضرة .

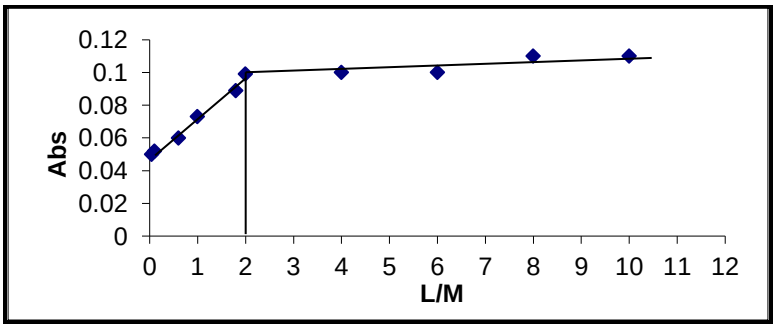
ومما تقدم من معطيات القياسات التشخيصية المذكوره آنفاً للمعقدات الكيليتية المحضرة في دراستنا هذه وبالاعتماد على ما ورد في الادبيات[3و5و6] حول مواقع التناسق المتاحة في الليكاند وكيفية ارتباطه مع الايونات الفلزية يمكن الاستنتاج بأن الليكاند ثنائية السن اذ تناسقت عن طريق ذرتي الكبريت بذلك يمكننا وضع الصيغة التركيبية المقترحة والشكل الفراغي للمعقدات موضع الدراسة ,حيث يتخذ كل من معقدي الحديد و الكوبلت شكل هرم مربع القاعدة بينما يتخذ معقد النحاس شكلاً مربعاً مستوياً و الاشكال13و14 توضح الاشكال الفراغية المقترحة للمعقدات المحضرة.



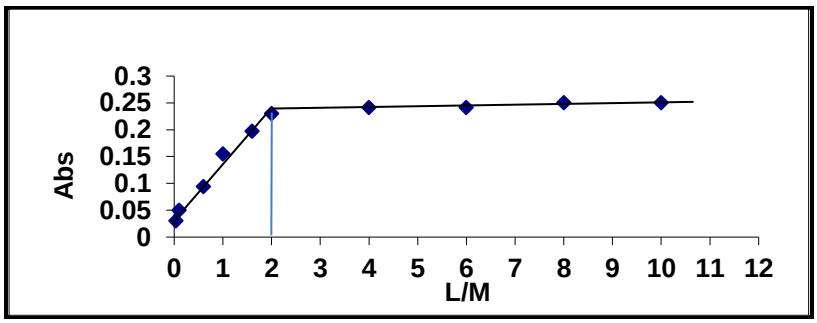
شكل 1: مخطط سير التفاعل لتحضير الليكاند



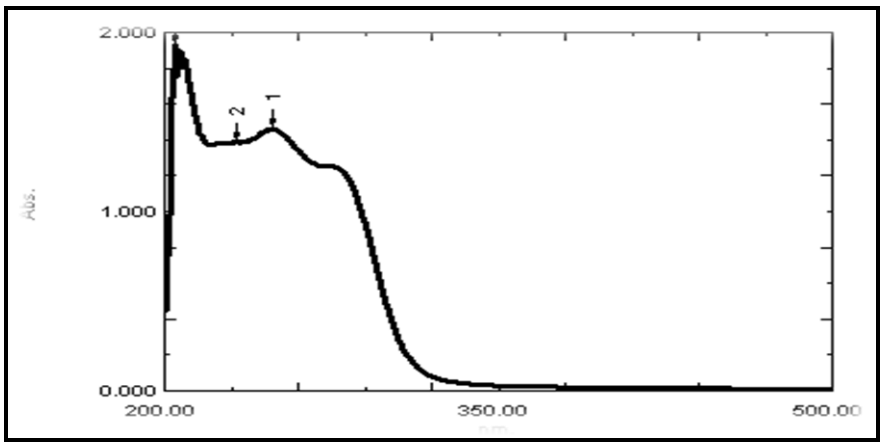
شكل2: منحني النسب المولية لتعين نسبة فلز الحديد (III) الى الليكاند(APDTC) عند الطول الموجي(363 nm)



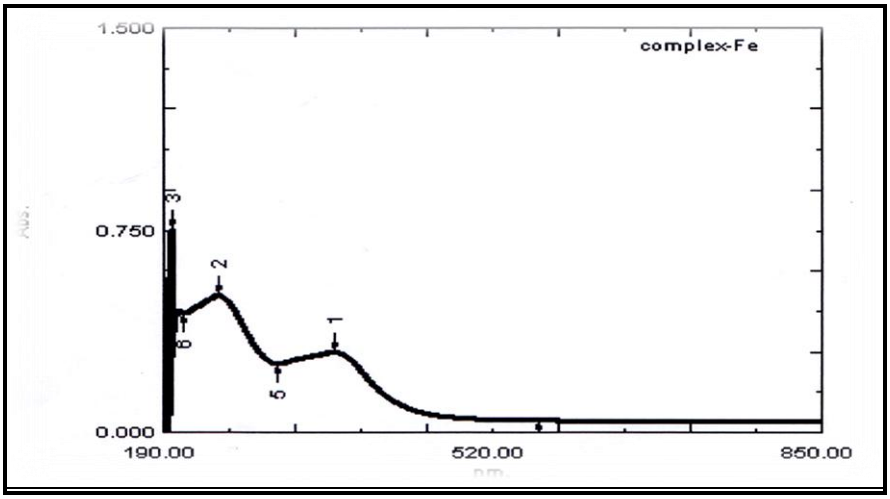
شكل3: منحني النسب المولية لتعين نسبة فلز الكوبلت(II)الى الليكاند (APDTC) عند الطول الموجي(520 nm).



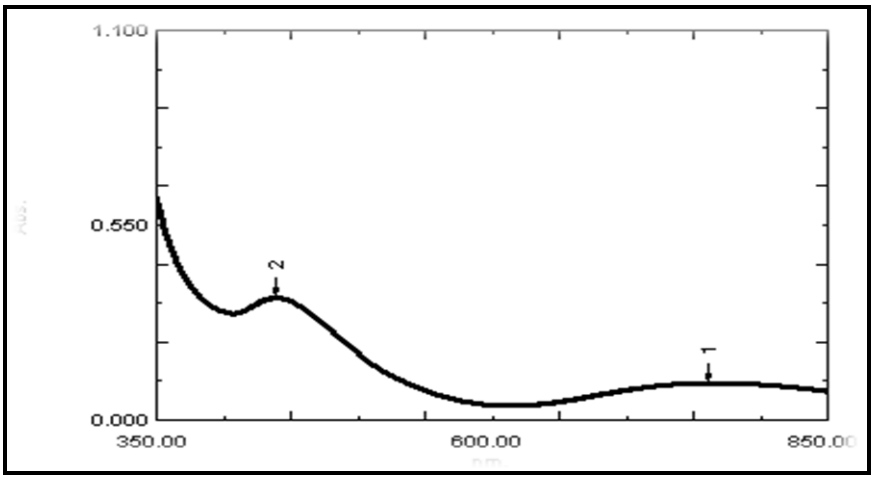
شكل4: منحني النسب المولية لتعين نسبة فلزالنحاس(II)الى الليكاند(APDTC) عند الطول الموجي(449)



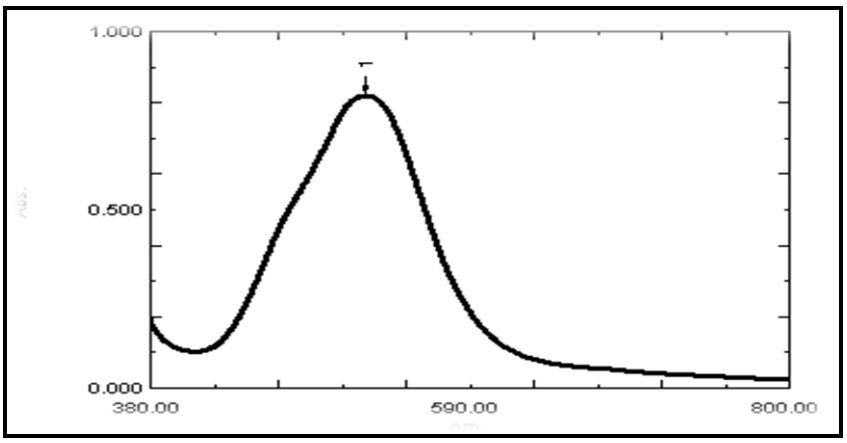
شكل 5: طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمحلول لليكاند (APDTC)



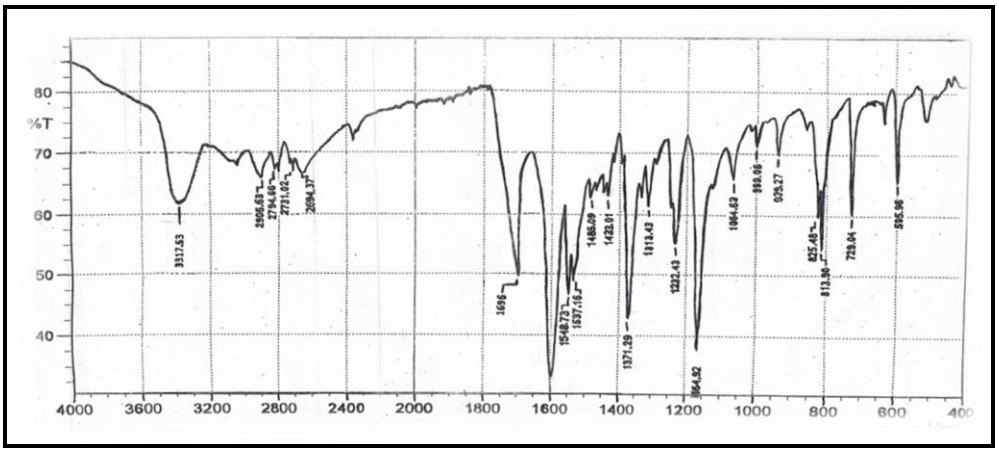
شكل 6: طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد الحديد (III)



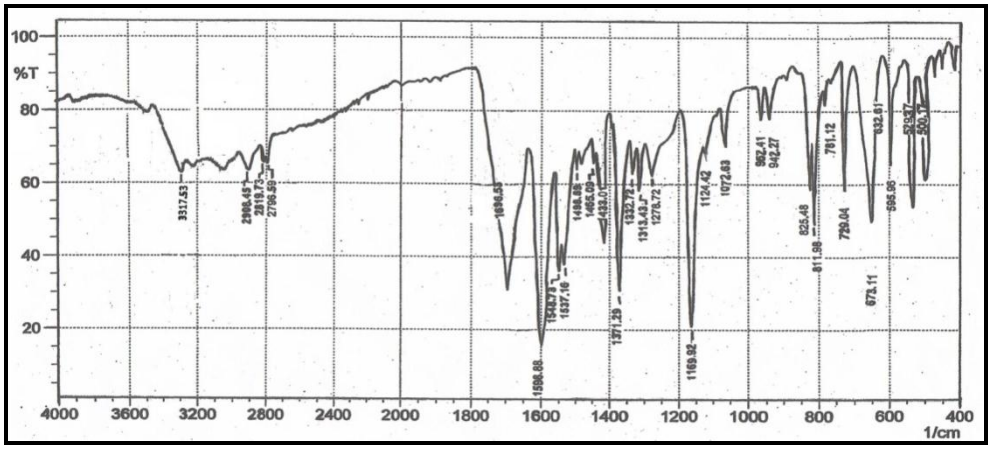
شكل 7: طيف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقد النحاس (II)



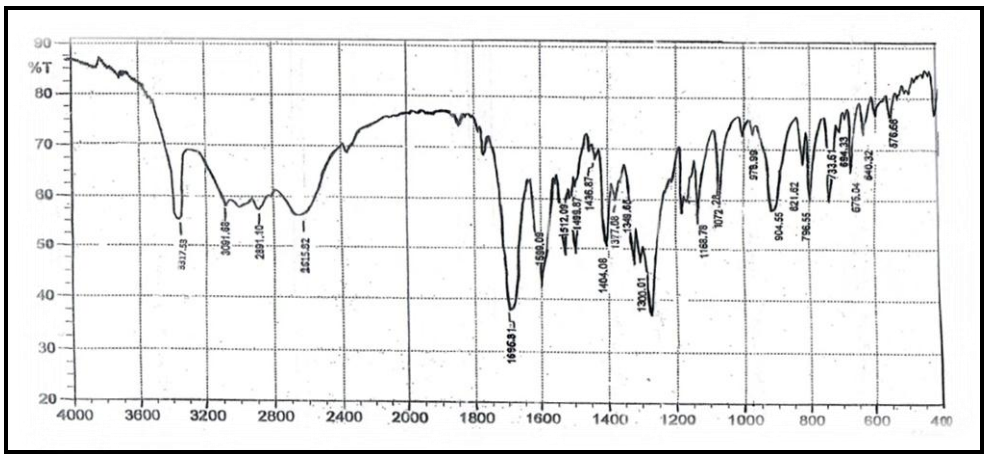
شكل8 : طيف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية لمعقدالكوبلت(II)



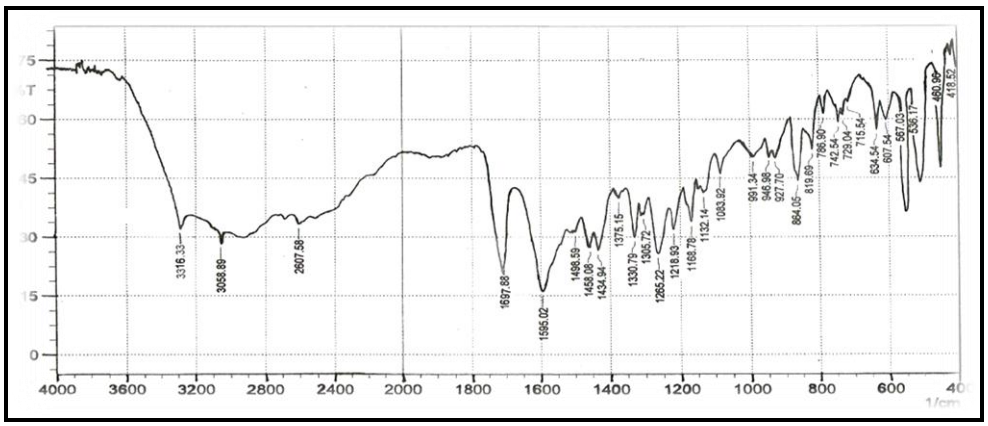
شكل 9: طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند (APDTC)



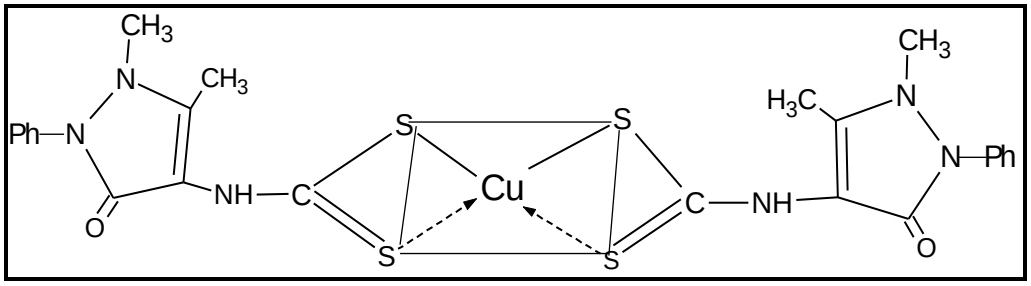
شكل 10: طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد النحاس(II)



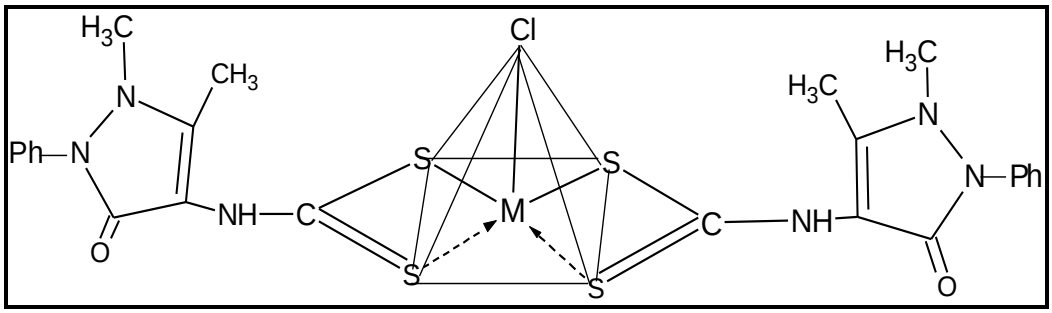
شكل11: طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الحديد(III)



شكل12: طيف الاشعة تحت الحمراء لمعقد الكوبلت(II)



شكل 13: الشكل الفراغي المقترح لمعقد النحاس (II) مع الليكاند (APDTC)



شكل 14: الشكل الفراغي المقترح لمعقدي الحديد(III) و الكوبلت (II)مع الليكاند (APDTC) حيث , $M=Co^{+2}$ Fe^{+3}

جدول1: المواد الكيميائية المستعملة في البحث ودرجة نقاوتها والشركات المصنعه لها.

Seq.	Substance	Formula	Company	Purity %
1-	Ammonium hydroxide	NH_4OH	B. D. H	99.99 %
2-	Copper Nitrate.tri hydrate	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	B. D. H	99.00%
3-	Cobalt(II)Chloride.hydrate	$CoCl_2.H_2O$	B.D.H	99.00%
5-	Carbon disulfide	CS_2	Fluka	99.00%
6-	Dimethyl Sulfoxide (DMSO)	C_2H_6SO	B. D. H	98.00%
7-	Ethanol	C_2H_5OH	B. D. H	(25)*
8-	Ether	$C_4H_{10}O$	Fluka	99.00%
9-	Ferric Chloride.hexahydrate	$FeCl_3.6H_2O$	B. D. H	96.00%
10-	1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino antipyrine	$C_{11}H_{11}N_3O$	Riedel-Dehaeng Seelz-Hannover	99.9 0%

الجدول 2:الخصائص الفيزيائية لليكاند ومعقداته الفلزية

الصيغه الجزيئية	λ_{max}	اللون	درجة التفكك	النسبة المئوية للناتج
$C_{12}H_{16}N_4S_2O$	240	اصفر	208	83%
$[Fe(C_{12}H_{12}N_3S_2O)_2Cl]$	363	بني محمر	214	84%
$[Cu(C_{12}H_{12}N_3S_2O)_2]$	439	اخضر	(98-100)*	63%
$[Co(C_{12}H_{12}N_3S_2O)_2Cl]$	520	بنفسجي	123	69%

*درجة انصهار

جدول3: قيم الامتصاصية لمحاليل المعقدات عند (λ_{max}) المقابلة للنسبة المولية (الفلز: الليكاند) بتركيز (5×10^{-4}) مولاري بالنسبة للأيون الفلزي.

L/M	0.04	0.1	0.6	1	1.8	2	4	6	8	10
Fe(III)	0.25	0.34	0.46	o.57	o.66	0.71	0.75	0.75	0.758	0.788
Co(II)	0.05	0.05	0.06	0.073	0.089	0.09	0.10	0.11	0.11	0.25
Cu(II)	0.03	0.05	0.09	0.15	0.19	0.23	0.24	0.25	0.25	0.25

Abs of Complexs

L=الليكاند, M=الفلز

جدول4: قيم الامتصاصية عند النسب المولية المختارة مع قيم ثوابت الاستقرارللمعقدات الكليتية المحضرة.

Mctal ion complex	As	Am	α	β	Log β
$[Fe(APDTC)_2 Cl]$	0.711	0.788	0.0977	0.757×10^{9}	8.879
$[Co(APDTC)_2Cl]$	0.099	0.11	0.11	0.075×10^{10}	8.875
$[Cu(APDTC)_2]$	0.23	0.25	0.08	0.149×10^{10}	9.173

جدول5: العلاقة بين الامتصاصية والنسب المولية لمحاليل المعقدات الكليتية المحضرةعند التركيز الافضل و(λ_{max}) لكل منها.

Compound	(λ_{max})nm	Metal:Ligand	Abs	Conc.
$[Fe(APDTC)_2Cl]$	363	1:2	0.71	5×10^{-4}
$[Co(APDTC)_2Cl]$	520	1:2	0.099	5×10^{-4}
$[Cu(APDTC)_2]$	449	1:2	0.230	5×10^{-4}

جدول6: قيم التوصيلية المولارية والحساسية المغناطيسية للمعقدات الفلزية

No	Complex	μ_{eff} BM	Λ_m ($S.mol^{-1}.cm^2$)
			In (DMSO)
1	$[Fe(APDTC)_2Cl]$	1.85	11.24
2	$[Co(APDTC)_2Cl]$	Dia	17.76
3	$[Cu(APDTC)_2]$	1.76	8.68

جدول7: نتائج التحليل الدقيق للعناصر (C H N S) لكل من الليكاند (APDTC) والمعقدات المحضرة مع النسبة المئوية للايونات الفلزية قيد الدراسة المقاسة بجهاز الامتصاص الذري اللهبي.

[اكتب محتوى الشريط الجانبي. الشريط الجانبي هو مكمل مستقل للمستند الرئيسي. يكون عادةً محاذياً للجانب الأيسر أو الأيمن من الصفحة، أو قد يوجد في أعلى أو أسفل الصفحة. استخدم علامة التبويب "أدوات مربع النص" لتغيير تنسيق مربع النص الخاص بالشريط الجانبي.]

Compound	C %		H %		N %		S %		M %	
	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي	نظري	عملي
(APDTC)	48.64	46.98	5.40	5.10	18.91	18.5	21.62	20.7	--	--
[Fe(APDTC)$_2$Cl]	44.49	43.99	3.70	3.43	12.97	12.5	19.77	19.3	8.620	8.620
[Co(APDTC)$_2$Cl]	44.27	43.53	3.68	3.51	12.91	11.3	19.57	18.3	9.577	9.576
[Cu(APDTC)$_2$]	46.48	46.11	3.87	3.12	13.55	13.2	20.66	19.5	10.256	10.255

جدول 8: قيم ترددات الاشعة تحت الحمراء بوحدة (cm^{-1}) لليكاند ومعقداته الفلزية المحضرة.

المركبات	C=S	C-S	N-H	C=O	C-N	M-S
(APDTC)	1064	999	3317	1696	1433	---
[Fe(APDTC)$_2$Cl]	1072	978	3317	1696	1436	410
[Cu(APDTC)$_2$]	1072	962	3317	1696	1433	412
[Co(APDTC)$_2$Cl]	1083	991	3316	1697	1434	418

Synthesis New Metal Complexes (Fe(III),Co(II),Cu(II))with New Ligand of dithiocarbamate & Spctrophotometric Study of their

***Prof.Dr.Hussain.J.M ** Prof.Dr.Raheem.T.M ***Assist.Lectu.Thanaa.A.H**

Chem.Depart., Science College.Kufa.Univ.**Mustansirya.Univ. Chem.Depart., Education College. Kufa Univ**.

Abstract

This study involved preparation of new ligand as(ammonium(4-amino antipyriyl -N-dithiocarbamate) (APDTC) was prepared by reacting of (1-phenyl-2,3-dimethyl-4-amino antipyrine) with carbon disulfide (CS_2) in the presence of ammonium hydroxide .With this ligand, three metal complexes of Cu(II),Co(II) and Fe (III) were also synthesized under the established optimum conditions. A number of experimental techniques (such as IR, UV-Vis spectrophotometry, conductometry etc) were used to determine a crucial characterization and determination of the structures of these compounds. The data shows that the both complexes combin in molar ratio(metal ion to ligand) of 1:2 and the stability of the complexes were studies.The conductivity and magnetic susceptibility data reveals that the both complexes were non-ionic in DMSO and paramagnetic in their nature the chemical structures of the Fe (III) and Cu (II)complexes were also suggested.

References

1) Didarul A.Mohammad N.and Rahman K.M.L.,[2006]"Synthesis and Characterization of Dioxo-molybdenum (VI)Complexes of Dithiocarbamates", J.Science.33(3).357-362.

2) Islami-Moghaddam M.Mansouri-Torshizi H.Divsalar A. and Saboury A.A.,[2009]"Synthesis Characterization,Cytotoxic and DNA Binding Studies of Diimine Platinum(II) and Palladium(II) Complexes of ShorHydrocarbon chain Ethyl dithiocarbamat Ligand", J.Chemical Society.(3).552-569.

3) Indah R., Ibrahim B. & Bohari M. Y.[2006]" New mixed ligands Complexes of Samarium(III) with Dithiocarbamates and 1,10-phenanthroline", Vol 10, No 1.93-98.

4) Khwaja S. Shahab A.A ;Lutfullah and Yonas Ch.[2006] "Template synthesis of symmetrical transition metal Dithiocarbamates ".J.Brazilian Chemical Society .17.no.1.

5) Muhammad A.A.Feroza H.W. Muhammad H.S.Allah B.Gh.Syed A.T.Jared I. AND Shahnila A.A.[2009]"Simultaneous Determination of Metal Ions as Complexes of Pentamethylene Dithiocarbamate in Indus River Water" ,Pakistan .Arabian J.Chemistry .2.No.1.43-48.

6) AL-Hydary A.[1992]' Analytical Chemistry", Baghdad University .

7)Sutton D.[1968]"Electronic Spectra of Transition Metal Complexes".Mc Graw Hill Publishing Co.London.11 .146.

8) Al-Ghabsha T.S. and Al-Abaich M.G.i[1986]"Fundamentals of Analytical Chemistry", P.346.

9) Campos A. Anacona J.R. and Campos M.M.[1999]" Synthesis and IR Study of a Zn(II) Complex Containing aTetradentate Macrocyclic Schiff Base Ligand Antifungal Properties" ,Main Group Met.Chem.,22,283-288.

10)E. Cervone, F. Diomedi-Camassci, M.L. Luciani and G. Furlani.[1969],J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1101.

11)T.M.O.Hendrickson .D.N, and Sinn.E.[1985],Inorg .Chem;24,3947.

12)D.Nicholls.[1973]" The chemistry of Iron ,Cobalt and Nickel. pergomon press .Oxford" .1st Ed.,1090.

13)S.Rao and H.Reddy ;Indian .[1996],J.Chem ;35 ,683.

14)J. Becker, D.J. Brockway, K.S. Murray and P.J. Newman.[1982] ,Inorg. Chem., 21, 1791.

15)S.A.Raoofe .[2004],M.Sc.Thesis,University of Mosul.

16)T.K.Shokireva and J.R.Polam, [1997]"2D NMR Investigations of the Rotation of Axial Lignds in Six Coordinate Low Spin Co^{+3} and Co^{+2} with phenyl rings",J.Phys.Chem.,A101(15),2778-2786.

17)F.Galsbol and C.E.Shffer,[1967],Inorganic Synthesis.NewYork ,44.

18)J.R.Polam,T.Kh. Shokhirera ,K.V.Simonis andF,A.Wallker,[1997]"Rates of Axial Lignds Rotation in Dimagnetic d^6 Co^{+3} Tetramesityl Porphyrinates", Inorg Chem.Act.,263,109-117(Internet).

19) Campos A. Anacona .J.R. and Campos M.M.[1999]"Synthesis and IR Study of a Zn(II) Complex Containing aTetradentate Macrocyclic Schiff Base Ligand Antifungal Properties",Main Group Met.Chem.,22,283-288.

20) Najm L .G.[2005] " Preparation and Characterization of some first Transition Metal Complexes in addition to zinc with dithiocarbamat Ligand" M.Sc. Thesis,University of Mosul.

21) Mohammed A . F[2005]"Prepration and Study of Some Transition and non-, Transition Metal Complexes with Thiuram Disulfid ,Dithiophosphate and dithiocarbamat Ligands" M.Sc.Thesis,University of Mosul.
22) Hameid Kh. N [2005]" Prepration and Study of Some Transition Metal Complexes 0f Oxidation State (III) and (IV) With Suiphur and Nitrogen Donor Ligands",M.Sc.Thesis,University of Mosul.
23) Ahmad SH. A.[2005]"Prepration and Study of Some Hydrazine Dithiocarboxylate Complexes of Tin(IV) and Bismuth (III) by Oxidative-Addition Method",M.Sc.Thesis,University of Mosul.
24) Nakamoto.K.[1997]"Infrared and Raman Spectra of Inorgani and Coordination Compounds "5th Ed., Wiley Interscience Publication, New York, Part B.
25) Nichollas D.[1979]"Complexes and First-Row Transition Elements", Macmillan Chemistry Text.