تحضير وتشخيص ودراسة تحليلية وكهربائية لمعقدات بعض ليكاندات قواعد شف مع أيونات Co(II) و Cu(II) و Ni(II)

رسالة مقدمة إلى

كلية العلوم – جامعة البصرة

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

بيداء حيران جعاز

بكلوريوس علوم كيمياء

2009

بأشراف

أ.هناء حميد حداد

أ.م .د. علي عبد الامام الرياحي

College
3102

2019

الخلاصة

حضرت ثلاثة انواع جديدة من قواعد شف في مذيب الايثانول باستعمال حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد بواسطة تفاعل salicyladehyde, 2-bromo-4-phenol acetophenone or 1-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-bromoethan-1-one كليكاندات اساسية مع نوعين من الامينات: 2,5-difluoro aniline or 1-amino-2,4-dibromo anthraquinone. كما حضرت معقدات العناصر الانتقالية بواسطة التفاعل بين الليكاندات الجديدة
(E)-2-(((2,5-difluorophenyl)imino) methyl)phenol (**A**), (E)-2,4-dibromo-1-((2-hydroxybenzylidene) amino)anthracene-9,10-dione (**D**) & (Z)-1-((1-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-bromoethylidene) amino)-2,4-dibromo anthracene-9,10-dione (**E**) مع املاح ايونات Co(II), Cu(II) and Ni(II). لقد جرى توضيح واثبات تركيب كل من الليكاندات والمعقدات بالاعتماد على تحليل العناصر الدقيق CHN، وقياسات التوصيلية المولارية والدراسات الطيفية (H^1-NMR & C^{13}-NMR, FT-IR, UV-Vis spectroscopy) و دراسة المسح الجهدي الحلقي Cyclic voltammetry. من خلال القياسات اعلاه تم التوصل إلى الشكل الهندسي للمعقدات وطبيعة تكوين المعقد في المعقدات الجديدة. كما لوحظ من القياسات الطيفية والتحليلية بان المعقدات تملك الصيغة ($ML_2.X_2$) وكل 1 مول من الليكاند يسلك سلوك ليكاند ثنائي السن حول ايون العنصر المعني. من قياسات الذائبية. تم التوصل إلى أن معقدات الليكاند A وACo ومعقدات الليكاند D وDCo وDCu وDNi و معقدات الليكاند E [ECo, ECu وANiوACu and ENi] تمتلك صفات لا ايونية وتذوب جزئيا في المذيبات القطبية وقليلا في المذيبات اللاقطبية. هذه النتائج تؤكد سلوك معقدات العناصر لليكاندات A , D, E كالكتروليتات ضعيفة من قيم التوصيلية المولارية القليلة لهذه المعقدات. أن قيم التوصيلية المولارية واختبار الذائبية للمعقدات المحضرة يعزز كون النسبة [2:1]. أن جميع النتائج المحصل عليها تؤكد أن الشكل الهندسي للمعقدات هو ثماني السطوح بالتركيب:

$\{[M\ (\text{Schiff base ligand A, D or E})_2(CH_3COO)_2]$, when M= Co or Ni$\}$.

$\{[Cu\ (\text{Schiff base ligand A, D or E})_2\ Cl_2]\}$

لقد انجزت قياسات المسح الجهدي الحلقي لمعقدات Cu(II), Co(II) and Ni(II) باستعمال سلك البلاتين و $Ag/AgNO_3$ كقطب مجاور وقطب مصدر على التوالي و ($Bu_4N^+PF_6^+$) كالكتروليت ساند. لقد عكست هذه القياسات طبيعة الحزمة غير العكوس لمعقدات Co(II), Ni(II) وحزمة شبه عكوس نسبت الى معقدات Cu(II).

Syntheses, characterization ,analytical and electrochemical studies of the complexes of some new Schiff base with Co(II), Cu(II) and Ni(II)ions.

A Thesis

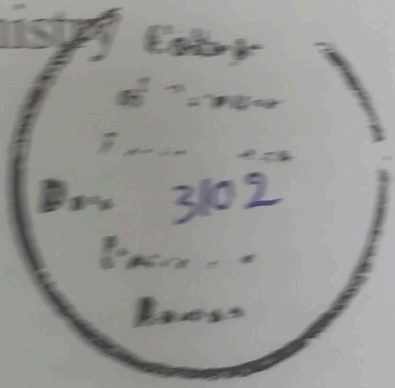
Submitted to

College of Science University of Basra in Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of Master of Science in Chemistry

By

Baydaa H.Jaaz

B.Sc Chemistry2009



Under supervision

Assis .prof.Dr.

Ali A.A.Alriyahee

Prof.

Hanaa H. Haddad

Abstract :

Three new Schiff bases were synthesized in ethanol medium using glacial acetic acid as catalyst by the reaction from salicyladehyde, 2-bromo-4-phenol acetophenone or 1-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-bromoethan-1-one as based ligands and two kinds of amines: 2,5-difluoro aniline or 1-amino-2,4-dibromo anthraquinone. Metal complexes were prepared by reaction between new ligands, (E)-2-(((2,5-difluorophenyl)imino) methyl)phenol (**A**), (E)-2,4-dibromo-1-((2-hydroxybenzylidene) amino)anthracene-9,10-dione (**D**) & (Z)-1-((1-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2-bromoethylidene) amino)-2,4-dibromo anthracene-9,10-dione (**E**) with Co(II), Cu(II) and Ni(II) metal salts. Their structures were elucidated and investigated on the basis of elemental analysis, conductance measurements spectral studies (H^1-NMR & C^{13}-NMR, FT-IR, UV-Vis spectroscopy) and cyclic voltammetry.

From the above measurements the geometrical structure and nature of complexation in the new complexes were investigated. It has observed from spectral and analytical studies that the complexes have the composition of ($ML_2.X_2$) and one mole of ligand behaves as bidentate chelating agents around the corresponding metal ion. From solubility test, we obtained that metal complexes of ligand A, [ACo, ACu and ANi] , metal complexes of ligand D, [DCo, DCu and DNi] and metal complexes of ligand E (ECo,ECu and ENi) had no ionic properties and dissolve partially in polar and slightly in nonpolar solvents. These results confirmed the behavior of metal complexes of ligands A,D and E as weak electrolyte from their low value of molar conductivity.Conductance data and solubility test of the complexes enhanced them to be (1:2 M:L). All data confirmed an octahedral geometry of these complexes and their structures as {[M (Schiff base ligand A, D or E)$_2$(CH_3COO)$_2$], when M= Co or Ni} and {[Cu (Schiff base ligand A, D or E)$_2$ Cl_2]}.

Cyclic voltammetry studies were carried out on Co(II), Cu(II) and Ni(II) complexes using platinum wire and $Ag/AgNO_3$ as counter and reference electrodes, respectively and tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($Bu_4N^+PF_6^+$) as supporting electrolyte. The data reflect the irreversible nature of the electrode couple and showed single one electron transfer process for Co(II) and Ni(II) complexes and one quasi-reversible redox process is attributed to Cu(II) complexes.