جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

تحضير وتشخيص عدد من المعقدات احادية وثنائية النوى لأيونات الحديد (II) و الكوبلت (II) و النيكل (II) و النحاس (II) والخارصين (II) مع مزيج من الليكاندات المشتقة من قواعد مانخ مع10,1 - فينانثرولين

براء صالح عبد القادر صالح الدبوني

رسالة ماجستير
الكيمياء

بإشراف
الاستاذ المساعد
الدكتورة آمال يونس رضا العساف

1440 هـ 2019م

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير وتشخيص خمس وثلاثون معقداً جديداً لمزيج من الليكاندات المشتقة من قواعد مانخ (L) و10,1- فينانثرولين مع عدد من ايونات عناصر السلسلة الأنتقالية الأولى الحديد (II) والكوبلت(II) والنيكل(II) والنحاس(II) والخارصين(II).

تم في هذه الدراسة تحضير أربع ليكاندات لقواعد مانخ (L) من تفاعل المورفولين مع أحد الاميدات(الاسيتاميد,البنزاميد,اليوريا) مع إضافة الفانيلين (3-ميثوكسي 4-هيدروكسي بنزالديهايد) في محلول الايثانول , وهي:

L_1= N-[1-morpholino3-methoxy,4-hydroxybenzyl]acetamide (MBA)

L_2= N-[1-morpholino3-methoxy,4-hydroxy benzyl]benzamide (MBB)

L_3= N-[1-morpholino3-methoxy,4-hydroxy benzyl]urea (MBU)

L_4 =1,3Bis[morpholino(3-methoxy 4-hydroxy) benzyl]urea (BMBU)

L´ =1,10-phenanethroline (phen)

ثم مُفاعلة تلك القواعد المُحضرة مع كلوريد الفلز(II) المائي ثم مُفاعلتها مع 10,1- فينانثرولين وتم الحصول على صنفين من المعقدات :-

1-معقدات أُحادية النواة وتشمل :

A- معقدات أُحادية النوى والتي حُضِرت بالنسبة المولي (2:1:1) (phen:M:L) من النوع $[ML(phen)_2]Cl_2.nH_2O$ والتي إتخذت العدد التناسقي السداسي ذوات الشكل ثماني السطوح.

اذ ان :

$L = L_1, L_2, L_3$ و n=1-4,8

B- معقدات أُحادية النوى والتي حُضِرت بالنسبة المولية (1:1: 2) (phen:M:L) من النوع $[ML_2(phen)].nH_2O$ إتخذت العدد التناسقي السداسي ذوات الشكل ثماني السطوح,إذ أن.

$L = L_1, L_2, L_3$

2- معقدات ثنائية النوى والتي حُضِرت من تفاعل قاعدة مانخ (L_4) (المحضرة من التفاعل المباشر ما بين الفانيلين ,المورفولين ,اليوريا وبنسبة مولية (2:2:1)) مع كلوريد الفلز (II) المائي (phen) وبنسبة مولية (2:2:1) (phen: M:L)من النوع:

$[M_2L(phen)_2 Cl_3]Cl.nH_2O)$ 2 والتي اتخذت العدد التناسقي السداسي ذوات الشكل ثماني السطوح .

إذ أن:

L_4 =L و 10,6,4=n

وإن M في جميع المعقدات هي =Zn (II), Cu(II),Ni(II), Co(II), Fe(II)

عُزِلتْ هذه المعقدات وشُخِصتْ باستخدام عدد من الطرائق الفيزياوية من درجة إنصهار والتوصيلية المولارية والتحليل الدقيق للعناصر(C.H.N.) والتقدير الكمي للعناصر بإستخدام طيف الإمتصاص الذري والقياسات المغناطيسية والطرائق الطيفية مثل الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق البنفسجية والمرئية فقد وجد أن الليكاندات(L) في الصنف الأول من المعقدات (A) تتناسق بشكل ثنائي السن من خلال ذرة الاوكسجين لمجموعة الأمايد وذرة النتروجين للمورفولين ويتناسق الليكاند الثاني(phen) بشكل ثنائي السن مع الأيون الفلزي من خلال ذرتي النتروجين وبذلك يصبح تناسق الأيون المركزي سداسياً والشكل الهندسي ثماني السطوح هو الأكثر احتمالاً.

أما في معقدات الصنف الأول(B) فإن الليكاند (L) يتناسق من خلال ذرة الاوكسجين للأمايد وذرة النتروجين للمورفولين في حين يحصل التناسق مع ليكاند (phen) ثنائي الأمين من خلال ذرتي النتروجين وبذلك يصبح تناسق الأيون المركزي سداسياً والشكل ثماني السطوح هو الأكثر احتمالاً.

أما معقدات الصنف الثاني فيتناسق فيها الليكاند (L_4) مع الأيونين الفلزيين من خلال ذرتي النتروجين للمورفولين وذرة الأوكسجين لمجموعة الكاربونيل العائدة لليوريا وإن كل جزيئة (phen) تتناسق من خلال ذرتي النتروجين مع احد الايونات الفلزية كما تتضمن هذه المعقدات وثلاث أيونات كلور ليصبح التناسق سداسياً والشكل ثماني السطوح الأكثر احتمالاً

دلت نتائج التوصيلية المولارية على أن المعقدات المحضرة احادية النوى (A) والمعقدات الثنائية النوى هي معقدات الكتروليتية ,أما المعقدات المحضرة احادية النوى (B) فهي معقدات غير الكتروليتية.

Abstract

The work in this study includes synthesis and characterization of thirty five new complexes with Mannich base (L) and 1,10-phenanethroline with Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Cupper(II) and Zinc(II).

In the present work four Ligands of Mannich base derived from vaniline ,Secondary amine and amide used as starting material for the synthesis were prepared as follows as :

L_1=N-[1-morpholino3-methoxy4-hydroxybenzyl]acetamide (MBA)

L_2= N-[1-morpholino3-methoxy4-hydroxy benzyl]benzamide (MBB)

L_3= N-[1-morpholino3-methoxy4-hydroxy benzyl]urea (MBU)

L_4 =1,3-Bis [morpholino3-methoxy 4-hedroxy benzyl]urea (BMBU)

Ĺ =1,10-phenanethroline (phen)

Then this compound were reacted with hydrated metal (II) chloride and 1,10-phenanethroline (L̀).

Two categories of the complexes were synthesized they are :

1-

A-Mononuclear complexes with mole ratio(1:1:2) L:M:phen with formula $[MLphen_2]Cl_2.nH_2O$ which have six coordination number.

L=L_1,L_2,L_3 , n=1-4,8

B- Mononuclear complexes with mole ratio(2:1:1) L:M:phen with formula $[ML_2phen]Cl_2$ .nH_2O which have six coordination number .

L= L_1,L_2,L_3

2-Dinuclear complexes which prepared from the reaction of mannich base (L_4) with mole ratio (2:2:1) (vaniline :morpholine:urea) with hydrated metal (II) chloride and the second ligand of (phen) with mole ratio (1:2:2) (L:M:phen) formula :

$[M_2L(phen)_2.Cl_3]Cl.n\ H_2O$ which have six coordination number .

Where :

L= L_4 ,n =4,6,10

M in all complexes :

M=Fe(II),Co(II),Ni(II),Cu(II),Zn(II)

These complexes were characterized by several physical methods such as: melting point, the molar conductivity ,the elemental analysis (C.H.N.),the quantitative analysis for Fe(II),Co(II),Ni(II),Cu(II) and Zn(II) using atomic absorption spectroscopy and magnetic measurements ,as well as spectral studies such as UV-vis, IR. .

The ligand (L_1,L_2,L_3,L_4) coordination in a bidentate manner in type one through the oxygen atom two nitrogen atoms of the (phen) gave coordination number and the most probabl octahedral geometry .In type B the ligand L(L_1,L_2,L_3) coordinated in a tetradentate manner through the two nitrogen atoms of the morpholine and the two oxygen atoms of amide group and two nitrogen atoms of the 1,10-phenanethroline gave six coordination number and the most probable octaheadral geometry .

In the type (II)the ligand (L_4) in the complexes coordinated in tridentate manner with the metal ions through the two nitrogen of morpholine ,oxygen atom of carbonyl group of amide ,two nitrogen atoms of 1,10-phenanethroline and three chloride ions and coordination gave six coordination number and the most probable octahedral geometry around each metal ion .

The moler conductivity studies of all complexes indicated the electrolytic behaver of the both type 1A and 2 and non –electrolytic behaver of the type 1B .Magnetic measurement studies showed that all complexes were high spin compounds except zinc complexes were diamagnetic compounds.

University of Mosul
College of Education
For pure Sciences

Synthesis and Characterization of Some Mono and Dinuclear Complexes of Fe (II), Co (II), Ni (II),Cu (II) and Zn (II) Ions With Mixed Ligands Derived from Mannich Bases with 1,10- Phenanethroline

Baraa Salih Abd-Al-Kader Salih Al-Dbony

M.Sc. Thesis
Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.

Dr.Amaal Youns Reda AL-Asaaf

2019 A.D. 1440A.H.