



جامعة الموصل
كلية العلوم

تحضير و تشخيص عدد من معقدات
 $Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)$ مع الليكاندات والأملاح
الأيونية ل بس (بنزومركبتواوكسازول) إيثان أو البريديين
وإستخداماتهم في تقليل كمية الكبريت في وقود الديزل

اطروحة تقدمت بها الطالبة

سماء عدنان رؤوف قصاب باشي

الى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل

وهي جزء من متطلبات درجة الدكتوراه فلسفة في اختصاص

علوم الكيمياء / الكيمياء اللاعضوية

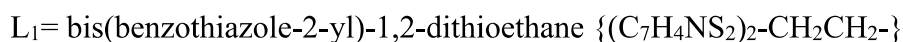
باشراف

الأستاذ المساعد الدكتور محمد جاسم محمد

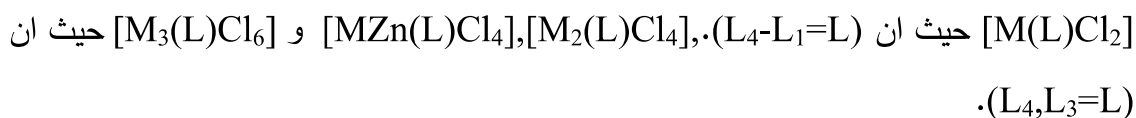
الخلاصة

تتضمن هذه الأطروحة تحضير وتشخيص (70) معقد تناسقي وملح معقد أيوني فضلاً عن تحضير الليكاندات والأملاح العضوية واستخدام الأملاح العضوية والأملاح الأيونية المحضرة في عملية إزالة الكبريت من وقود الديزل (بيجي) ، وتضمن البحث خمسة أجزاء هي:

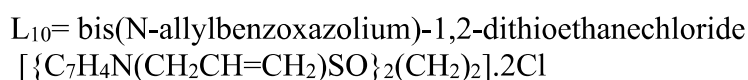
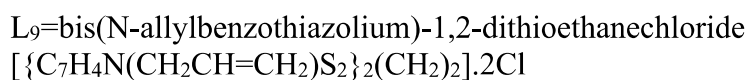
الجزء الاول: يتضمن تحضير الليكاندات (L_4-L_1) من خلال مفاعلة 2-ميركبتوبنزوثيازول أو 2-ميركبتوبنزواوكسازول مع ثنائي برومو إيثان أو 6,2-ثنائي كلوروبيريدين بوجود قاعدة NaOH والليكاندات المحضرة هي



الجزء الثاني : يتضمن تحضير المعقدات التناسقية لليكاندات أعلاه وبنسبة مولية (1:1) و (2:1) و (1:Zn:1) و (3:1) ليكاند الى الملح الفلزي، إذ أن الأملاح الفلزية المستخدمة هي $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. وامتلكت المعقدات المحضرة الصيغ العامة التالية :



أما الجزء الثالث فيتضمن تحضير الأملاح العضوية ($L_{12}-L_5$) وذلك من خلال مفاعلة الليكاندات أعلاه مع يوديد المثل أو كلوريد الأليل وبنسبة مولية (2:1) والتي تمتلك الصيغ الآتية:



L₁₁= bis(N-allylbenzothiazolium)-2,6-dithiopyridinechloride
[{(C₇H₄N(CH₂CH=CH₂)S₂)₂(C₅H₃N)}].2Cl

L₁₂= bis(N-allylbenzoxazolium)-2,6-dithiopyridinechloride
[{(C₇H₄N(CH₂CH=CH₂)SO)₂(C₅H₃N)}].2Cl

في حين يتضمن الجزء الرابع مفاعلة الأملاح العضوية أعلاه مع الأملاح الفلزية Zn(II),Cu(II),Ni(II),Co(II) وبنسبة مولية (1:1) لتحضير الأملاح الأيونية المعقدة والتي تمتلك الصيغ التالية [L][MCl₄] و [L][MCl₂I₂] إذ ان (L₁₂-L₅=L).

تم تشخيص الليكاندات ومعقداتها التناسقية ، والأملاح العضوية والأملاح الأيونية المعقدة بواسطة طيف الإمتصاص الذري و التوصيلية الكهربائية و الأطياف الإلكترونية والأشعة تحت الحمراء والقياسات المغناطيسية وتم قياس الأشعة السينية بالبلورة الأحادية لليكاند(L₂) فقد وجد أنه يتبلور بنظام أحادي الميل وبمجموعة فراغية (P2₁/n) إذ أن ($\alpha = 90^\circ$, $a = 5.8016(3)\text{\AA}$, $\beta = 10.1547(5)\text{\AA}$, $\gamma = 90^\circ$, $c = 12.3050(6)\text{\AA}$) ويحتوي على جزيئين لكل وحدة خلية (Z=2) .

بينت قياسات التوصيلية الكهربائية بأن المعقدات التناسقية غير موصلة، في حين كانت الأملاح العضوية ومعقداتها الأيونية موصلة بنسبة (1:1). كما أكدت نتائج القياسات المغناطيسية والأطياف الإلكترونية أن المعقدات التناسقية تمتلك أشكالاً رباعية السطوح والبعض منها بنية رباعية السطوح والمربع المستوي في حين أن جميع الأملاح الأيونية المعقدة تمتلك بنية رباعية السطوح.

يتضمن الجزء الخامس من هذا البحث تطبيق جميع الأملاح العضوية والأملاح الأيونية المعقدة في عملية إزالة مركبات الكبريت من وقود الديزل الحقيقي وكانت عن طريق الإستخلاص بالأملاح العضوية ومعقداتها. كانت الإزالة بشكل عام ذات إنتقائية عالية من خلال النظر إلى اللون المحاليل قبل الإستخلاص وبعد الإستخلاص إذ كان اللون قبل الإستخلاص أصفراً غامقاً وبعد عملية الإستخلاص أصبح اللون أصفراً فاتحاً وهذا دليل مبدئي على انخفاض تركيز مركبات الكبريت ، والدليل المباشر لهذه العملية هو قياس كمية الكبريت المزالة لوقود الديزل بواسطة الأملاح العضوية (السوائل الأيونية) وكذلك معقداتها الأيونية بطريقة فلورة الأشعة السينية(X-ray fluorescence). أكدت النتائج التي تم الحصول عليها أن معظم الأملاح العضوية وأملحها المعقدة تساعد على تقليل نسبة الكبريت في وقود الديزل وذلك من خلال إزالة مركبات الكبريت العضوية حيث بلغت نسبة الإزالة حوالي (27-59%)

**University of Mosul
College of Sciences**



**Synthesis and characterization of
Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) complexes with
Bis(benzomercaptooxazole)ethane or pyridine
ligands or their ionic salts and their uses in
sulfur compounds removal from diesel fuel**

Ph. D. Thesis Submitted By

Samaa Adnan R. Kassab Bashi

To

Council of the College of Science University of Mosul
In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
DOCTOR OF PHILOSOPHY

In

Chemistry Science /Inorganic chemistry

Supervised by

Assist. Prof. Dr. Mohammed Jassim Mohammed

2017 A.D

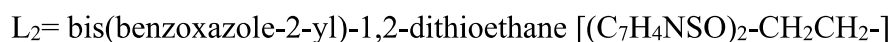
1439 A.H.

Abstract

This thesis involves the synthesis and characterization of (70) coordination complexes, and ionic salts. As well as the preparation of the ligands, the organic salts and the uses of all organic salts and ionic salts in the removal of sulfur compounds from diesel fuel (Beiji) .

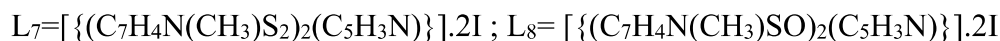
This thesis is divided in to five parts as follows :

The first part: includes the preparation of the ligands (L₁-L₄) through the reaction of 2-mercaptobenzothiazole or 2-mercaptobenzoxazole with dibromoethane or 2,6-dichloropyridine. The prepared ligands are:



The second part : includes the preparation of coordination complexes of the above ligands in (1:1),(1:2), (1:Zn:1) and (1:3) ligand to metal ion molar ratio. The used metal salts are Co(II),Ni(II),Cu(II) and Zn(II) . The prepared complexes have the general formulas $[\text{M}(\text{L})\text{Cl}_2]$ where (L=L₁-L₄), $[\text{M}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$, $[\text{MZn}(\text{L})\text{Cl}_4]$ or $[\text{M}_3(\text{L})\text{Cl}_6]$ where (L= L₃-L₄).

The third part: involves the preparation of the organic salts(L₅-L₁₂), through the reaction of the ligands (L₁-L₄) with methyl iodide or allyl chloride in (1:2) molar ratio . The organic salts are as follow.



The forth part: involves the preparation of ionic salts (L₅-L₁₂) through the reaction of organic salts in part three with metal salts Co(II),Ni(II),Cu(II)

and Zn(II) in (1:1) molar ratio. The prepared ionic salts have the formula $[L][MCl_2I_2]$, $[L][MCl_4]$ where (L= L₅-L₁₂).

The prepared ligands, organic salts, coordination complexes and ionic complex salts were characterized by atomic absorption, molar conductance, IR, UV/Visible spectra, magnetic measurements and by single crystal X-ray for the ligand (L₂). It was found that L₂ crystallized in a monoclinic system with (P2₁/n) space group, $a=5.8016(3)\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $b=10.1547(5)\text{\AA}$, $\beta = 95.724(2)^\circ$, $c=12.3050(6)\text{\AA}$, $\gamma = 90^\circ$ and $Z=2$ molecules per unit cell. As well as the determination of sulfur removal by organic salts and the ionic complex salts.

Conductivity measurements indicate that the ligands and the coordinated complexes are nonelectrolytic, while the organic salts and their complexes salts are (1:1) electrolytes.

The magnetic properties and electronic spectra indicate that some of the prepared coordination complexes have a tetrahedral or mixed tetrahedral and square planar geometry, while the complex salt have tetrahedral geometry.

The fifth part involve, the use of all organic salts and their ionic complex salts in the removal of sulfur compounds from diesel fuel. This process was selective for removal of sulfur compounds by using the visual method indicate thus the solution before treatment was dark yellow while after extraction the color was pale yellow. This is an initial indication of sulfur removal. The direct prove for this is determination of sulfur removal by using X-ray fluorescence for organic salts and its complex salts, the results indicate that the reduction of sulfur content from diesel fuel by about (27-59%).