



جامعة البصرة

# تحضير وتشخيص معقدات للروديوم والأوكسوفناديوم لقواعد شِف ودراسة فعاليتها التحفيزية في تفاعلات عضوية

رسالة مقدمة إلى  
مجلس كلية التربية / جامعة البصرة  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل  
**إيناس عبد العزيز الناصر**  
بكالوريوس كيمياء 2004

بإشراف

أ.م.د. جبار صالح  
هادي

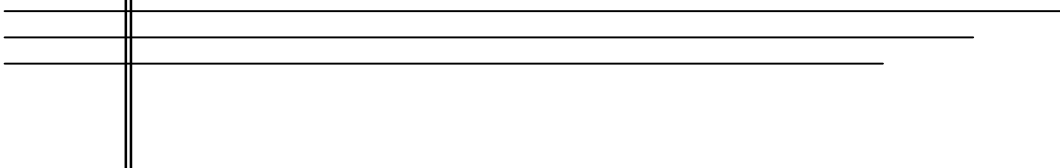
أ.م. تحسين عبد القادر  
السالم

2008 م

1429 هـ



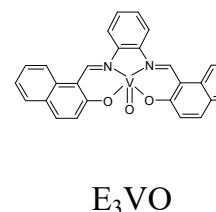
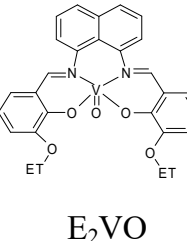
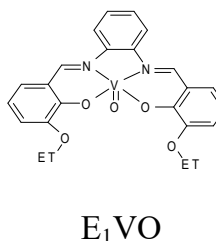
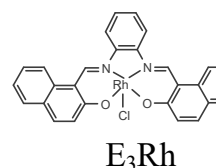
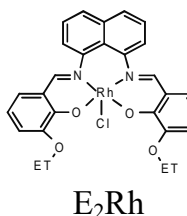
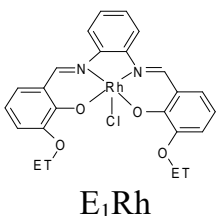
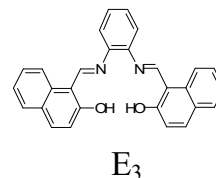
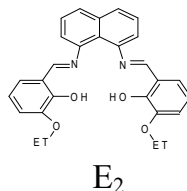
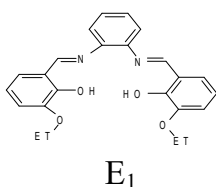
# المستخلص



## المستخلص



حضرت في هذه الدراسة ثلاث ليكاندات لقواعد د شيف رباعية السن من نوع ONNO من تكتيف الاميد . ات الاوليد . 2,1- فنيلين تنائي امين، 8,1- تنائي امينو نفتالين، م . م . ع الالديهايدات 3- ايتوكسي سالسالديهايد، 2- هيدروكسي 1- نفتالديهايد، كما تم تحضير ثلاث معقدات للروديوم (III) وثلاث معقدات للوكسوناديوم (IV).



شخصت جميع الليكاندات، والمعقدات بإستخدام تقنية تحديد الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون وطيف الكتلة.

اظهرت اطياف تحت الحمراء IR لليكاندات وجود . ذم التذبذب الإتساعي . ي لمجموعة الهيدروكسيل OH والأزوميثين  $H-C=N$  عند  $3430 - 3265 \text{ cm}^{-1}$  و  $1625 - 1609 \text{ cm}^{-1}$  على التوالي.

إن إختفاء حزمة التذبذب الإتساعي لمجموعة الهيدروكسيل OH في اطياف تحت الحمراء المعقدات يؤكد على إرتباط هذه الليكاندات مع الذرة المركزية يتم بعد إزالة البروتون.

كما ان التغير في موقع حزمة  $C=N$  في طيف المعقدات يؤكد ه و الاخر على إرتباط الليكاند والذرة المركزية عن طريق تكوين اصرة تناسقية بين النتروجين لمجموعة



الازوميثين وال ذرة المركزية  $M \rightarrow H-C=N$ ، كما تعطى اطياف  $^1H-NMR$  هي الاخرى دليلاً واضحاً على تكوين المعقدات وهو إختفاء إشارة بروتون مجموعة OH في طيف المعقد، وكذلك تغير موقع بروتون مجموعة الازوميثين إلى مجال أوطأ بمقدار 0.3 - 1.2 ppm مقارنة مع طيف الليكاند الحر المقابل.

تظهر اطياف الكتلة لليكاندات ذرة الايون الجزيئي  $M^{*+}$  التي تتفق مع الصيغة الجزيئية، وإن الوفرة النسبية العالية للأيون الجزيئي تعكس الإستقرارية العالية لهذه الليكاندات، أما بالنسبة للمعقدات فقد تعذر تسجيل طيف الكتلة لها بطريقة EI وذلك لعدم تطايرها حتى عند  $200^\circ C$ .

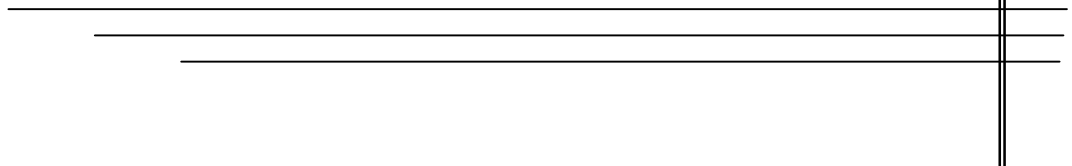
استخدمت معقدات الاوكس وفناديوم كمحفزات متجانسة في أكسدة الفينول إلى الكاتيكول والهيدروكوينون، وقد درس تأثير العوامل المختلفة على هذا التفاعل وهي: تأثير كمية العامل المؤكسد  $H_2O_2$ ، تأثير تركيز الفينول، تأثير تركيز المحفز، مدة التفاعل، درجة الحرارة ونوع المذيب وذلك لإيجاد افضل الظروف للتفاعل.

ويشمل البحث دراسة استخدام معقدات الروديوم (III) كمحفزات متجانسة في إختزال الكيتونات إلى الكحولات المقابلة، والطريقة العامة المتبعة هي استخدام مزيج من حامض الفورميك وثلاثي إيثيل أمين بنسبة 2:5 كمانح للهيدروجين واستخدام الاسيتونتريل كمذيب.

وقد تم إجراء التجارب بدرجة حرارة الغرفة وبفترات زمنية مختلفة تراوحت من 0.5 ساعة إلى 72.0 ساعة، وقد حُسبت قيمة TOF ومن هذه النتائج تبين أن الاسيتوفينون يمتلك أعلى قيمة لـ TOF  $935 h^{-1}$ ، وكانت فعالية المعقدات التحفيزية تأخذ الترتيب التالي:

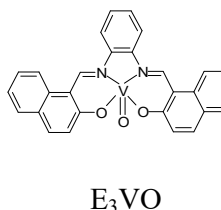
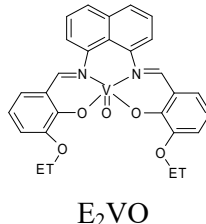
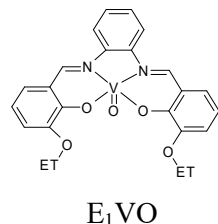
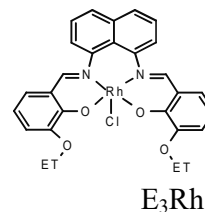
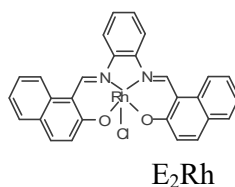
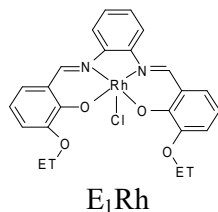
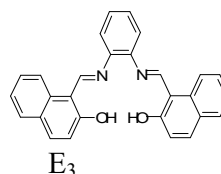
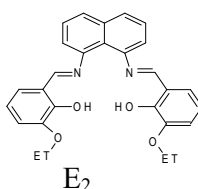
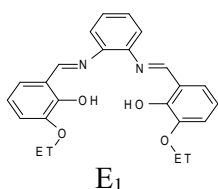
$$E_3Rh < E_1Rh < E_2Rh$$

# SUMMARY



# summary

Tetradentate ONNO Schiff bases ligands derived from condensation of primary Amines 1,2 - Phenylenediamine and 1,8 - Diaminonaphthalene with Aldehydes 3 - Ethoxysalisaldehyde and 2-Hydroxy - 1 - naphthaldehyde were prepared, Rhodium (III) and Oxovanadium (IV) complexes with these ligands were prepared in this study.



All ligands and complexes have been characterized by IR,  $^1H$ -NMR and GC- Mass analysis.

In the IR spectra of the ligands the stretching vibration bands of O-H and H-C=N groups appear at  $3430 - 3265\text{ cm}^{-1}$  and  $1625 - 1609\text{ cm}^{-1}$  respectively.

The disappearance of  $\nu$  OH in the spectra of complexes indicates the deprotonation of the O-H and its subsequent coordination to the central metal ion  $H-C=N \rightarrow M$ .

The  $\nu$  C=N band shifts either low or high wave number in the spectra of the complexes suggesting coordination of the imine nitrogen with metal ion via a coordination bond.

The  $^1H$ -NMR spectra give good evidence for the coordination of the ligand to the metal, where in the  $^1H$ -NMR spectra of complexes the OH signals are absent and the azomethine protons shifted to downfield about  $0.3 - 1.2\text{ ppm}$  compared with the free ligands spectra.



The mass spectra of the ligands show a molecular ion  $M^{*+}$ . The molecular ion peaks are in good agreement with their empirical formulae of the products. The high relative intensity of  $M^{*+}$  in all cases were observed which illustrated the stability of these ligands.

The complexes were found nonvolatile even at high temperature so the mass spectra were difficult to record by EI ionization techniques.

Oxovanadium complexes used as homogeneous catalysts in oxidation of Phenol (hydroxylation) to catechol and hydroquinone, and studied the effect of various parameters such as a concentration of  $H_2O_2$  as an oxidant agent, concentration of phenol, concentration of catalyst, time of reaction, temperature and solvents were examined to optimize a suitable reaction conditions.

Rhodium (III) complexes used as a homogeneous catalyst for reduction (Hydrogen transfer hydrogenation) of ketones to the corresponding alcohols.

A general procedure was applied using a mixture of formic acid and triethylamine (5:2) as a hydrogen donor, acetonitrile as a solvent.

The experiments were carried out at room temperature and at different times ranging from 0.5 hr to 72.0 hrs. The TOF were estimated acetophenone shows highest TOF value  $935\text{ h}^{-1}$  and the catalytic activity of the complexes follow the order:

$E_2Rh > E_1Rh > E_3Rh$ .





Basrah University

***Synthesis and Identification of  
Rhodium and Oxovanadium Complexes  
of Schiff Bases  
and Their Catalytic Activity in Organic  
Reactions***

*A Thesis*

*Submitted to the College of Education*

*University of Basrah as a Partial Fulfillment of Requirements for the  
Master Degree of Science in Chemistry*

*By*

***Einas Abdul Aziz Al-Nasir***

*B.Sc. Chemistry 2004*

2008 A. D.

1429 A. H.