استمارة مستخلص رسالة الماجستير في جامعة البصرة

الكلية : العلوم اسم الطالب: محمد علي مهدي لفتة

القسم: الكيمياء اسم المشرف: أ.م. د. زكي ناصر كاظم
أ.م. د. هادي زيارة

الساعدي التخصص: كيمياء لاعضوية – فيزياوية الشهادة: ماجستير

عنوان الرسالة أو الأطروحة:

تحضير وتشخيص وتقييم بعض معقدات قواعد شف لأيوني النحاس والموليبدينوم كمثبطات تآكل لسبيكة حديد الصلب الكربوني في الوسط الحامضي ودراسة تأثير أضافة يوديد البوتاسيوم على كفاءة التثبيط .

ملخص الرسالة أو الأطروحة :

حُضِر في هذه الدراسة نوعان من الليكاندات L_2,L_1 كقواعد شف من تفاعل عدد من المولات المتكافئة من مركب ثلاثي (هيدروكسي مثيل) مثيل امين مع كل من السالسالديهايد والفانلين كلاً على حدة في الميثانول

L_1: ((E)-2-((2-hydroxybenzylidene) amino)-2-(hydroxymethyl) propane-1,3-diol)

L_2: ((E)-2-((4-hydroxy-3-methoxybenzylidene) amino)-2-(hydroxymethyl) propane-1,3-diol)

واستخدم هذان الليكاندين المحضرين في تحضير معقدين لآيون النحاس وهما المعقدين A_2,A_1

A_1: tetrakis(μ_3-2-{[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-oxidoethyl] iminomethyl}-phenolato) tetrakis [aqua copper(II)]

A_2: tetrakis(μ_3-2-{[1,1-bis(hydroxymethyl)- 2-oxidoethyl] iminomethyl}-2-methoxy}-phenolato) tetrakis [aqua copper(II)]

وحضر من الليكاندين المحضرين معقدين وذلك بتفاعلهما مع الموليبدينوم وهما المعقدين B_2,B_1

B_1: (E)-2-methyl-2-((2-((methyl(l1-oxidanyl) dioxomolybdenio) oxy) benzylidene) amino) propane-1,3-diol)

B_2: (E)-2-((4-hydroxy-3-((methyl(l1-oxidanyl) dioxomolybdenio) (methylene)-l4-oxidanyl) benzylidene) amino)-2-methyl) propane-1,3-diol)

وشخصت الليكندات المحضرة (قواعد شف) والمعقدات المحضرة منها بتقنيات مطياف الاشعة تحت الحمراء-FT (IRومطياف الاشعة المرئية-فوق البنفسجية (UV-Visible) ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) وقد أكدت هذه التقنيات بأجمعها ان التحضير قد انجز بنجاح ثم قيمت المعقدات المحضرة فقط كمثبطات تآكل لسبيكة حديد الصلب الكربوني في بيئة آكلة من حامض الهيدروكلوريك بتركيز M(0.1) وذلك باستخدام تراكيز مختلفة لكل مثبط (على انفراد) ضمن مدى مقداره (10-50ppm) وذلك بثبوت درجة الحرارة عند ٢٥°C وقد وجد ان كفاءة التثبيط عند درجة ٢٥°C اجمالاً و للمثبطات جميعها هي ليست بالكفاءة العالية ولكي ترفع قيم كفاءة هذه المثبطات فقد اضيف يوديد البوتاسيوم KI بتركيز ppm(7) الى هذه المثبطات كلاً على انفراد، اذ اعطى المثبط A_1 مع KI اعلى كفاءة 88% عند تركيز 40ppm مقارنةً بغياب KI فقد بلغت كفاءته 52% عند التركيز 10ppm بينما كانت اعلى كفاءة للمثبط A_2 بوجود KI ٩٢% عند التركيز 10ppm مقارنةً بغياب KI فقد بلغت اعلى كفاءة للمثبط A_2 37% عند التركيز 10ppm في حين بلغت اعلى كفاءة للمثبط B_1 بوجود KI 81% عند التركيز 30ppm مقارنة بغياب اليوديد اذ بلغت اعلى كفاءة للمثبط B_1 44% وعند التركيز 50ppm اما المثبط B_2 فأن اعلى كفاءة له مع KI كانت76% وعند التركيز 30ppm مقارنتاً بعدم وجود KI اذ اعطى كفاءة 47% وعند التركيز 50ppm، أي ان المثبط A_1 اعطى اعلى كفاءة مقدارها 52% بغياب اليوديد بينما كانت اعلى كفاءة للمثبط مع اليوديد هي 92% وهي تعود للمثبط A_2. هذا ودُرس تأثير تغير التركيز للمثبطات المحضرة في درجات حرارية أخرى كلاً على حدة وهذه الدرجات هي ضمن المدى (35-55)°C وقد لوحظ ان الكفاءة لا تزداد سواء بوجود KI مع المثبط او بغيابه بل تتناقص الكفاءة مع زيادة درجة الحرارة وهذا يعني ان المثبط يمتز امتزازاً فيزيائياً على سبيكة حديد الصلب الكربوني.

من جهة أخرى لوحظ ان معقدات النحاس A_1و A_2لهما اعلى كفاءة من معقدات الموليبدينوم B_1وB_2 لكون لان النحاس كأيون يمتلك غلاف مشبع الكترونياً أكثر نسبياً من الموليبدينوم مما يجعله أكثر مساهمة في التآصر الرجعي باتجاه الليكاندات ومن ثم بالأمكان ان تساهم في زيادة عملية التثبيط.

وفي هذه الدراسة دُرست دوال الثرموديناميك للامتزاز كالطاقة الحرة والانثالبي والانتروبي بالاعتماد على

الطبقة الممتزة θ على سطح سبيكة الحديد الكربوني وحساب ثابت الامتزاز، اذ وجد ان جميع المعقدات تخضع لمعادلة لانكماير Langmuir للامتزاز فقد كانت جميع قيم الطاقة الحرة سالبة أي ان التفاعل الحاصل هو تلقائي ويلاحظ اجمالاً أن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى انخفاض القيمة السالبة للطاقة الحرة متجهة نحو السلوك غير التلقائي، اما الانثالبي فأن جميع قيمها سالبة أي أن التفاعل هو باعث للحرارة، اما بالنسبة الى انتروبي الامتزاز ΔS_{ads} فأن قيمها سالبة اجمالاً وتتجه نحو القيم الموجبة مع ارتفاع درجة الحرارة أي ان العشوائية تقل بارتفاع درجة الحرارة. و دُرست حركية التآكل بغياب المثبط وبوجوده لوحده في الوسط الآكل مرة ووجود المثبط مع KI مرة أخرى حيث حسبت طاقة التنشيط والدوال الثرموديناميكية الأخرى للتنشيط كالانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة حيث لوحظ اجمالاً ان طاقة التنشيط بوجود المثبط تكون اعلى وكذلك الحال مع وجود KI مع المثبط وهذه دلالة على ان تفاعل التآكل يقل بوجود هذه المثبطات خاصةً اذا وجد KI معها، اذ تقل قيم تيار التآكل أي يقل معدل التآكل للسبيكة وتزداد مقاومة انتقال الشحنة اذ ان سلوك هذه المثبطات يميل الى التثبيط المزدوج كما أن قيم انثالبي التنشيط تزداد اجمالاً فأن التفاعل يزداد امتصاصاً للحرارة دلالةً على ان الامتزاز فيزيائي، اما انتروبي التنشيط فتدل قيمها على زيادة في الانتروبي أي زيادة العشوائية.

College: Science Name of student: Mohammed Ali Mahdi

Dept: Chemistry Name of supervisor: Assist. Prof. Dr. Zaki N. Kadhim

Assist. Prof. Dr. Hadi Z. Al-Sawaad

Specialization: inorganic Chemistry - Physical Certificate: master

Title of Thesis:

Preparation, characterization and evaluation of some Schiff base's complexes of copper and molybdenum ions as corrosion inhibitors for carbon steel alloy in acidic medium and studying the effect adding Potassium iodide to the inhibitors on their inhibition efficiency.

Abstracts of Thesis:

In this study, two types of Schiff base were prepared as ligands L_1, L_2, by reaction of an equal number of moles of tris(hydroxymethyl) methyl amine with salysildehyde and vanillin in a methanol

L_1:((E)-2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl) propane-1,3-diol) .

L_2:((E)-2-((4-hydroxy-3-methoxybenzylidene) amino)-2-(hydroxymethyl) propane-1,3-diol).

The Cu(II) and Mo(VI) complexes were prepared to produce the: -

A_1: tetrakis(μ_3-2-{[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-oxidoethyl] iminomethyl}-phenolato) tetra-kis [aqua copper(II)].

A_2: tetrakis(μ_3-2-{[1,1-bis(hydroxymethyl)- 2-oxidoethyl] iminomethyl}-2-methoxy}-phenolato) tetrakis [aqua copper(II)].

B_1:(E)-2-methyl-2-((2-((methyl(l1-oxidanyl)dioxomolybdenio)oxy)benzylidene) amino) propane-1,3-diol).

B_2:(E)-2-((4-hydroxy-3-((methyl(l1-oxidanyl)dioxomolybdenio)(methylene)-l4-oxidanyl) benzylidene) amino)-2-methyl) propane-1,3-diol).

The ligands and complexes were characterized by Fouries transformer infrared FTIR, UV and NMR techniques.

All these techniques insisted that the ligands and their complexes were prepared successfully.

On the other hand, the four complexes A_1, B_1, A_2 and B_2 were evaluated as corrosion inhibitors against a corrosive environment of 0.1M of hydrochloric acid at constant temperature of 25°C and different concentration for each one of the above complexes range (10-50) ppm and it has been found that the efficiency of inhibition at a temperature 25℃ are not highly efficient, the KI was added in order to increase the efficiency of these

inhibitors values to these inhibitors.

The inhibition efficiency for all inhibitors was increased in presence of KI compared with the absence of it.

On the other hand, the complexes of copper i.e., A_1 and A_2 have higher efficiency than molybdenum complexes i.e. (B_1 and B_2) this can be attributed to the ability of copper ion (II) to donate the electron density to the ligand by back donation competence these behaviour compared with molybdenum ion (VI) that has not the ability that present in copper ion, Also studied the effect of concentration of the inhibitor prepared in other temperatures change separately and these grades are within the range (35-55) ℃ has been observed that efficiency does not increase either the existence of KI with the inhibitor, or without, but the decreasing efficiency with increasing temperature, means that the inhibitor adsorbed physically on carbon steel alloy.

The functions thermodynamic adsorption such as free energy, enthalpy and entropy were studies depending on the adsorbent layer θ on the surface of the carbon steel alloy. The data was shown all the complexes are subject to model for Langmuir adsorption was shows the free energy negative values means that the interaction is spontaneous and notes total increasing of the temperature less than the negative value of the free energy leading to towards the is non- spontaneous. The negative values of enthalpy means that the interaction is exothermic, the negative value of the entropy of adsorption ΔS_{ads} and gradually moving toward positive values with a high temperature means that the random was less in high temperature. Also the kinetics of corrosion in the absence and present of the inhibitor was studied with KI in (0.1) M HCl. The activation energy and other thermodynamic function such as enthalpy and entropy and free energy was shown that the higher activation energy in presence inhibitor and it was higher in presence of KI with inhibitor. This is an indication that the interaction of corrosion is small in the presence of these inhibitors.