# Electrochemical, Spectrophotometric and Potentiometric Studies of Some Derivatives of Hetero Cyclic Rings in Aqueous Media

**By**

**Rasha Nezar Felaly**

**A thesis**
**Submitted in Partial Fulfillment for the Requirements of the degree of**

**Doctor of Philosophy [ Physical Chemistry ]**

**Supervised By**
**Prof. Dr. El-Sayed M.Mabrouk**

**Chemistry DEPARTMENT**
**FACULTY OF SCINCE**
**KING ABDULAZIZ UNIVERSITY**
**JEDDAH – SAUDI ARABIA**
**1432 – 2011**

# دراسات كهروكميائية وطيفية وجهدية على بعض مشتقات الحلقات غير المتجانسة في الأوساط المائية


إعـــــــــــداد

**رشا نزار ابراهيم فلالي**


**بحث مقدم لنيل درجة الدكتوراة في العلوم**
**كيمياء/ كيمياء فيزيائية**

**إشـــــــــراف**

**الأستاذ الدكتور /السيد محمود مبروك**


**كلية العلوم**
**جامعة الملك عبد العزيز**
**جدة–المملكة العربية السعودية**



**1432-2011**

# TABLE OF CONTENTS

**Examination Committee Approval**

**Acknowledgement ……** **i**

**Abstract ……** **ii**

**Arabic Abstract……** **iii**

**Table of Contents ……** **iv**

**List of Figuers……** **vii**

**List of Tables ……** **xv**

**List of Symbols and Terminology……** **xviii**

**Chapter I: Introduction**

1.1 Literature survey on polarographic and cyclic voltammetric studies of azo compound …… 1

1.2 Literature survey on polarographic and cyclic voltammetric studies of azomethine compound …… 17

1.3 Literature survey on potentiometric and spectrophotometric studies of azo compound …… 23

1.4 Literature survey on potentiometric and spectrophotometric studies of azomethine compound …… 32

Aim of the work …… 39

**Chapter II: Experimental**

2.1 Solid comounds …… 40

2.1.1 Preparation of the solid azo compounds …… 40

2.1.2 Preparation of the solid azomethine compounds…… 42

2.2 Solutions ..... 44

2.2.1 Azo compounds and Azomethine solutions ..... 44

2.2.2 Sodium hydroxide solution ..... 44

2.2.3. Hydrochloric acid solution ..... 44

2.2.4. Potassium chloride solution ..... 44

2.2.5. Universal buffer solutions ..... 44

2.3. Instruments and Working Procedures..... 46

2.3.1. DC-Polarographic measurements..... 46

2.3.2. Cyclic voltammetric and Differential puls polarography measurements. 47

2.3.3. Controlled potential electrolysis (Coulometry)..... 47

2.3.4. Spectral studies..... 47

2.3.4.1 UV and Visible spectra ..... 47

2.3.4.2 IR –Spectra ..... 48

2.3.4.3 $^{1}$HNMR Spectra..... 48

2.3.5. Potentiometric measurements..... 49

**Chapter III: Results and Discussion**

3.1 Electrochemical studies ..... 58

3.1.1 DC-polarographic measurements ..... 58

3.1.1.1 Current- potential curves ..... 58

3.1.1.2 Effect of pressure at mercury head ..... 59

3.1.1.3. Analysis of polarographic waves ..... 60

3.1.1.4. Half-wave potential – pH curves ..... 61

3.1.2. Cyclic Voltammetry Measurments ..... 104

3.1.3. Differential pulse polarographic measurements ..... 106

3.1.4. Determination of the total number of electrons ..... 152

3.1.5. Mechanism of the electrode reaction …… 156

3.1.6. Substituent's effect …… 161

3.2. Spectrophotometric Studies ……. 165

3.2.1 Electronic absorption spectra of azo compounds derived from 2-amino-3-hydroxypyridine and 4-hydroxyquinaldine ……..... 165

3.2.2. Electronic absorption spectra of azomethine compounds derived from 2-amino-3-hydroxy pyridine and 4-amino quinaldine…… 165

3.2.3. Determination of the dissociation constant values …… 166

3.2.3.1 The limiting absorbance method ……. 166

3.2.3.2 The modified limiting absorbance method …… 167

3.3 Potentiometric Studies ……. 205

3.3.1 Determination of proton –ligand dissociation constant of the azo and azomethine compounds……. 206

**REFERENCES ……221**

**Arabic Summary**

**المستخلص**

تعتبر حلقتي البيردين والكينولين من المركبات الحلقية غير المتجانسة المهمة لما لها من نشاط بيولوجي ضد الفطريات والبكتريا والفيروسات المسببة للكثير من الأمراض وبالتالي استخداماتها في صناعة العقاقير والكيمياء الدوائية بالإضافة إلى استخداماتها في الكيمياء التحليلية في صورة كواشف وأيضاً تستخدم هذه المركبات في إزالة واستخلاص العديد من أيونات الفلزات ،كذلك استخدام هذه المركبات كمثبطات لتآكل الفلزات في الأوساط المائية بالإضافة إلى استخداماتها في مواد الليزر والصناعات البتروكيماوية.
في هذة الدراسة تم تحضير بعض من (صبغات الآزو ، قواعد شيف) من مشتقات حلقتي البيريدين والكينولين التالية:

2-amino-3-hydroxy pyridine , 4- amino quinaldine, 4-hydroxy quinaldine

كما تم إثبات الصيغة البنائية للمركبات المحضرة بإجراء تحاليل الأشعة تحت الحمراء وتحاليل الرنين النووي المغناطيسي.

وقد تم استخدام القياسات البولاروجرافية والبولاروجرافي النبضي التفاضلي والفولتامترية الدائرية لمعرفة تأثير الوسط والشكل التركيبي على عملية اختزال هذه المركبات واقتراح ميكانيكية الاختزال لها ومقارنة نتائج السلوك الفولتامتري الدائري بنتائج القياسات البولاروجرافية، كما تم دراسة تأثير المستبدلات في حلقة الفينيل على عملية الاختزال. حيث أظهرت النتائج أن مركبات الأزو الأول والثاني والثالث والخامس تعطي موجة بولاروجرافية واحدة بينما مركب الآزو الرابع يعطي موجتين بولاروجرافيتين. كذلك بالنسبة لمركبات الآزوميثين الثالث والخامس أعطت موجة بولاروجرافية واحدة، أما مركبات الآزوميثين الأول والثاني فأعطت موجتين بولاروجرافيتين في الأوساط القاعدية. بينما مركب الآزوميثين الرابع أظهر ثلاث موجات بولاروجرافية في خميع الأوساط المائية.

أيضاً تم تعيين ثوابت التفكك للمركبات المحضرة باستخدام طرق المعايرات الجهدية والدراسات الطيفية، حيث أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن لبعض هذه المركبات ثابت تفكك واحد والبعض الأخر له ثابتي تفكك اعتماداً على الشكل التركيبي لها وأن هناك تطابقاً تاماً بين النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات الطيفية والدراسات الجهدية.

# الملخص باللغة العربية

تتناول هذه الرسالة تحضير بعض مشتقات صبغات الآزو وقواعـــد شيف من مركبين من المركبات الحلقية غير المتجانسة وهما حلقتي البيريدين والكينولين نظراً لأهميـــة هذه المركبات وتطبيقاتها في كثيـــر من المجـــالات.

ولقد تم إثبات صغيتها البنائية وإجراء بعض الدراســـات الكهروكيميائية عليها لمعرفة خواصهـــا الكهربية وحساب ثوابت التفكك لها باستخدام الطرق الطيفية والجهدية وأيضاً دراسة متراكباتها الفلزية في المحلول مع بعض أيونات العناصر الأنتقالية.

وتتضمن الرسالة الموضوعات التالية:

الباب الأول ويتضمن عرضاً لبعض الأبحاث المنشورة والتي تتعلق بالدراسات البولاروجرافية والفولتامترية وكذلك الدراسات الطيفية والجهدية لمركبات الآزو والآزوميثين.

الباب الثاني ويتضمن وصفاً لطرق تحضير المركبات قيد الدراسة وطرق تحضير المحاليل بالإضافة الى شرح الأجهزة المستخدمة في القياسات المختلفة، وكذلك اثبات الشكل التركيبي للمركبات باستخدام قياسات الأشعة تحت الحمراء وأشعة الرنين النووي المغناطيسي.

الباب الثالث ويشتمل على مايلي:

دراسة السلوك البولاروجرافي للمركبات المحضرة في أوساط مائية ذات أرقام هيدروجينية مختلفة تتروح بين 2-11 لمعرفة تأثير الوسط على عملية الاختزال لهذه

المركبات على قطب الزئبق المتساقط. حيث اظهرت النتائج أن مركبات الأزو الأول والثاني والثالث والخامس تعطي موجة بولاروجرافية واحدة بينما مركب الآزو الرابع يعطي موجتين بولاروجرافيتين. كذلك بالنسبة لمركبات الآزوميثين الثالث والخامس أعطت موجة بولاروجرافية واحدة، أما مركبات الآزوميثين الأول والثاني فأعطت موجتين بولاروجرافيتين في الأوساط القاعدية. بينما مركب الآزوميثين الرابع فقد أظهر ثلاث موجات بولاروجرافية.

وقد وجد أن جهود نصف الموجة تزاح نحو قيم أكثر سالبية بزيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول، كما تم حساب معامل الأنتقال لعملية الاختزال من قيم الميل لمنحنيات التحليل اللوغاريتمي للموجات البولاروجرافية حيث وجد أن عملية الاختزال تتم بطريقة غير انعكاسية. كذلك تم دراسة تأثير ارتفاع عمود الزئبق على تيار الاختزال ومنها وجد أن عملية الاختزال محكومة بظاهرة الانتشار مع مشاركة جزئية لظاهرة الامتزاز.وقد تم اقتراح ميكانيكية اختزال هذه المركبات على سطح قطب الزئبق.

وتم أيضاً دراسة السلوك الفولتامتري الدائري لهذه المركبات في أوساط مائية ذات أرقام هيدروجينية مختلفة على سطح قطب الزئبق المعلق وتتبع سلوك الاختزال لها لتحديد ميكانيكية التفاعل القطبي ومقارنة نتائج السلوك الفولتامتري الدائري بنتائج القياسات البولاروجرافية حيث أظهرت النتائج أن مركبات الآزو كلها تعطي موجة مهبطية واحدة باستثناء مركب الآزوالرابع فإنه يعطي موجتين مهبطية. اما بالنسبة لمركبات الآزوميثين الأول والثاني فإنها تعطي موجة مهبطية واحدة في الأوساط الحمضية وموجتين مهبطية في الأوساط المتعادلة والقلوية وأما المركب الرابع فله ثلاث موجات مهبطية عند جميع الأوساط المائية. بينما مركب الآزوميثين الثالث والخامس فلهما موجه مهبطية واحدة عند جميع الأوساط المائية. أيضاً أثبتت النتائج عدم ظهور أي قمم مصعدية لجميع المركبات في جميع

الأوساط المائية مما يثبت أن عملية الاختزال تتم بطريقة غير انعكاسية. وقد تم حساب قيم معامل الأنتقال للتفاعل القطبي عند أرقام هيدروجينية مختلفة حيث وجد أنها تتفق مع مثيلتها المحسوبة من القياسات البولاروجرافية.

كما تم دراسة تأثير المستبدلات في حلقة الفينيل (وهي إما مجموعات ساحبة للإلكترونات أو معطية للالكترونات) على عملية الاختزال أو الأكسدة في ضوء ثوابت هامت حيث وجد أن المجموعات الساحبة للإلكترونات تسهل عملية الاختزال بينما المجموعات المعطية فهي تؤدي الى عكس ذلك.

أيضاً تم دراسة السلوك البولاروجرافي النبضي التفاضلي لهذه المركبات في أوساط مائية ذات أرقام هيدروجينية مختلفة وتتبع سلوكها، حيث وجد أن هناك تطابق في النتائج بين السلوك البولاروجرافي و السلوك الفولتامتري الدائري لهذه المركبات.

في هذا الجزء من الرسالة تم دراسة أطياف المركبات المحضرة في منطقتي الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية في محاليل منظمة ذات أرقام هيدروجينية مختلفة وحساب ثوابت التفكك لهذه المركبات ومقارنتها بتلك التي تم الحصول عليها من القياسات الجهدية، حيث وجد تطابقاً تاماً بينهما.

وفي هذا الجزء تم تعين ثوابت التفكك للمركبات المحضرة باستخدام طرق المعايرات الجهدية، حيث وجد أن بعض المركبات لها ثابت تفكك واحد والبعض الأخر له ثابتي تفكك وقد تم تفسير النتائج التي تم الحصول عليها وتعريف ثوابت التفكك لهذه المركبات.

**Abstract**

Pyridine and quinoline heterocyclic rings and their derivatives are considered to be very important compounds due to their applications in several purposes such as the manufacture of membrances of sensitive electroles (sensors) and ion selectives electrodes and pharmaceutical compounds. Also, the azo dyes and Schiff base compounds derived from pyridine and quinoline rings are very useful due to their uses as analytical reagents, their biological activity in treatment of several diseases as well as their uses as inhibitors for metal corrosion and manufacture of some laser materials and petrochemicals.

The present study aims to preparation of some azo and azomethine compounds derived from 2-amino-3-hydroxypyridine, 4-aminoquinaldine and 4-hydroxyquinaldine. The structural formulae of these compounds were characterized using IR and ($^1$HNMR) spectra.

The electrochemical behavior of these compounds is investigated using deferent techniques (DC, CV and DPP) to define their redox potential ($E_{1/2}$ & $E_p$), suggestion the electrode reaction mechanism and studying the effect of substituent and medium on the electrode reaction. The polarograms of azo compounds (I), (II), (III) and (V) are consisted of a single reduction wave, while the polarogram of azo compound (IV) is consisted of a two reduction waves. For azomethine compounds (III) and (V) the polarograms shows a single reduction wave. For azomethine compounds (I) and (II) the polarograms are consisted of two cathodic waves in alkaline media, while for the azomethine compound (IV) three cathodic waves were observed.

The study is also extended to determine the dissociation constants value ($pk_a$) of these compounds using spectrophotometric measurments. The absorption spectra of azo and azomethine compounds investigated in buffer solutions of varying pH (2-11) were recorded within the range 200-700 nm. All the investigated compounds exhibited three bands. The first band is due to the local excitation of the $\pi$ - $\pi^*$ transition within the aromatic moiety, while the second and third bands are attributed to the charge transfer (C.T) interaction within the whole molecule, and the C.T bands are sensitive to both medium and structure.

The study is also included the the potentiometric measurements of azo and azomethine compounds under investigation to determine the dissociation constants values ($pk_a$) of these compounds. The results indicated that all the investigation compounds (except azomethine compounds (IV) and (V)) showed two $pk_a$ values, the first one is corresponds to the protonation of the N-atm in pyridine or quinoline rings, where as the second one is due to the ionization of the phenolic OH group in the pyridine or phenyl rings. The values of $pk_a$ determined from the potentiometric measurements are in a good agreement with those obtained from spectrophotometric methods.

**(لايوجد ملخص عربي-لاتوجد خاتمه)**