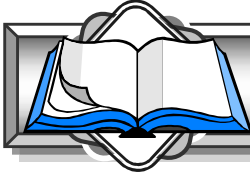


دراسة تأثير المذيب في ثوابت اتزان معقدات انتقال الشحنة
لمركبات الساليسلدين انلين مع كاشفي الازاحة Pr(fod)_3 و
 Eu(fod)_3 بطريقة الأشعة فوق البنفسجية

رسالة تقدمت بها
ميسون صالح أحمد الدوسكي

الى
مجلس كلية التربية في جامعة الموصل
في اختصاص الكيمياء الفيزيائية
وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير
في الكيمياء

بإشراف
الاستاذ الدكتور
ليلى محمد نجيب محمد سليم



الخلاصة

يتضمن هذا البحث دراسة ثوابت الاتزان لمعقدات انتقال الشحنة الناتجة من اتحاد الساليسلدين انلين مع كاشفي الازاحة اللثنائية $Pr(fod)_3$ و $Eu(fod)_3$ في مزيج من المذيبات المختلفة القطبية واستخدمت مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية لتشخيص هذه المعقدات وتعيين قيم الامتصاص لها، وقد قسم البحث الى ثلاثة اجزاء :

❖ الجزئين الاول والثاني :

ويشتملان على دراسة معقدات انتقال الشحنة للساليسلدين انلين مع $Pr(fod)_3$ و $Eu(fod)_3$ في مزيج مذيبات مختلفة القطبية واستخدمت معادلة بنسي-هيدبراند لحساب قيم ϵ_{max} وقيم K ، وبصورة عامة لوحظ ان قيم ϵ_{max} للمعقدات المتكونة كانت اقل من 10^3 مما يدل على ان الانتقال هو من نوع $(n-\pi^*)$ ويشتمل هذان الجزعان على :

أ- دراسة معقدات انتقال الشحنة في مزيج لمذيبين غير قطبيين :

درس مركب الساليسلدين انلين مع كل من $Pr(fod)_3$ و $Eu(fod)_3$ في مزيج الهكسان الاعتيادي ورابع كلوريد الكربون وحصل على حزمة معقد انتقال الشحنة عند طول موجي (436nm) وتم حساب قيم K لهذه المعقدات في النسب المختلفة من مزيج المذيبين المذكورين ورسمت علاقة بيانية بين K مقابل D حيث حصل على علاقة خطية وهي نتيجة لجمع تأثير المذيبين كما حصل على علاقة خطية أخرى عند رسم $\log K$ مقابل $1/D$.

ب- دراسة معقدات انتقال الشحنة في مزيج لمذيبين أحدهما غير قطبي والاخر ضعيف القطبية :

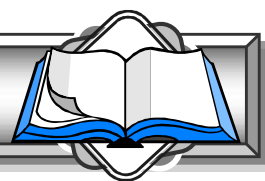
في هذه الحالة تم حساب قيم K للمعقدات المتكونة بين الساليسلدين انلين مع كل من $Pr(fod)_3$ و $Eu(fod)_3$ ولوحظ اختلاف سلوك هذه المعقدات في الامزجة المبينة اعلاه حيث حصل انخفاض مفاجئ وكبير في قيم K عند النسبة المئوية 50% وقد اعزي السبب الى تغيير قطبية الوسط (تغيير المذيب غير القطبي الذي أصبح قطبياً بالبحث نتيجة لوجود المذيب ضعيف القطبية) مما أدى الى زيادة الخاصية القطبية للوسط وبالنتيجة اضعاف معقد انتقال الشحنة.

ج- دراسة معقدات انتقال الشحنة في مزيج مذيبين أحدهما قطبي والاخر غير قطبي :
اضافة المذيب القطبي الى المذيب غير القطبي في المحلول الحاوي على الساليسلدين
انلين مع الكاشف $[Eu(fod)_3]$ و $[Pr(fod)_3]$ ادت الى تناقص حزمة انتقال الشحنة التي سبق
ان لوحظت بصورة واضحة في المذيب غير القطبي وقد حصل هذا التناقص اما تدريجياً او
بصورة مفاجئة وبصورة عامة فان وجود المذيب القطبي يسبب اختفاء حزمة معقد انتقال الشحنة.
ومما يجدر الاشارة اليه ان النتائج التي حصل باستخدام $Pr(fod)_3$ كانت تقريباً مطابقة للنتائج
التي حصل عليها باستخدام $Eu(fod)_3$ مما يؤكد ان تغير الفلز من كاشف الى آخر لا يؤدي
دوراً مهماً في تكوين معقد انتقال الشحنة.

❖ الجزء الثالث :

في هذا الجزء تم التركيز على استخدام المذيبات غير القطبية وضعيفة القطبية فقط
ودراسة عدد من مركبات الساليسلدين انلين المعوضة بمواقع مختلفة مع الكاشف $Eu(fod)_3$ وقد
تم الحصول على معقدات انتقال الشحنة وحساب ثوابت الاتزان لهذه المعقدات باستخدام معادلة
بنسي-هيلديراند.

Abstract



This research concerns the study of equilibrium constant values of charge transfer complexes which result from interaction of salicylidene aniline with the Lanthanide shift reagents $\text{Pr}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in mixed solvents with different polarity. U.V spectroscopy was used for identification of these complexes and their absorbance values were determined. The research was subdivided into three parts :

Parts One and Two :

These two parts include the study of charge transfer complexes for salicylidene aniline with $\text{Pr}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in a mixture of solvents with different polarity. Benesi-Heldebrand equation was applied for calculating K and ϵ_{max} values. It was noticed that ϵ_{max} values were low (10^3) which indicates the transition is ($n-\pi^*$).

Each of part one and two includes the following :

A- Study of charge transfer complexes in a mixture of two non-polar solvents.

Salicylidene aniline was studied with $\text{Pr}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in mixture of n-hexane with carbon tetra chloride, the charge transfer complex band was observed at wave length (436 nm). K values were calculated for these complexes at different ratios of the mentioned solvents. A linear relationship was obtained between K and D values which could be explained to the addition of the effect of the two solvents. Another relationship was obtained between $\text{Log } K$ against $1/D$.

B- Study of charge transfer complexes in a mixture of two solvents (non-polar and weakly polar) solvents

In this part K values were calculated for the complexes of salicylidene aniline with $\text{Pr}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{fod})_3$. It was noticed that the behavior of the complexes in the mentioned solvents was different from their in part A, thus a sudden decrease was observed in the values of K at 50% mixture, the reason for such behavior could be attributed to the sudden change of the polarity of the medium (i.e. the change of polarity of the non-polar solvent which became inducedly polar as result of the presence of the weakly polar solvents) this induced polarity results in weak the charge transfer complex.

C- Study of charge transfer complexes of polar and non-polar solvents :

Addition of polar solvent to a non-polar solvent in the solution of salicylidene aniline with $\text{Pr}(\text{fod})_3$ and $\text{Eu}(\text{fod})_3$ result in a decrease of the absorbance of the charge transfer complexes, this decrease happened either gradually or suddenly depending on the kind of the solvents used, generally speaking the presence of a polar solvent results in diminishing of the charge transfer complex band. It is worthy to say that the results obtained in this research using $\text{Pr}(\text{fod})_3$ or $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

This emphasize that changing the metal plays no role in the formation of charge transfer complex.

Part Three :

In this part non-polar and weakly polar solvents were used for studying a number of substituted salicylidene aniline with the shift reagent $\text{Eu}(\text{fod})_3$. K values of the charge transfer complexes obtained were calculated using Benesi-Heldebrand.

**Solvent Effect Study of Equilibrium Constant
of Charge Transfer Complexes for Salicylidene
Aniline with Lanthanide Reagent Pr(fod)₃ & Eu(fod)₃
By U.V Spectroscopy**

A Thesis Sumbitted By
Maysoon Saleh Ahmed

To
The Concil of The College of Education
University of Mosul
As A Partial Fullfillment of the Requirment
For the Degree of Master of Education
In
Chemistry

Supervised by
Prof. Dr. Layla M. N. M. Saleem