



جامعة الموصل
كلية العلوم
قسم علوم الحياة

دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية للتداخل بين عدد
من قواعد شيف مع كاشف الإزاحة اللثنائي $Eu(fod)_3$
في السايكلوهكسين

اطروحة تقدم بها
عصام جمال الدين النوري

الى
مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل

وهي
جزء من متطلبات شهادة دكتوراه فلسفة في
الكيمياء الفيزيائية

بأشراف

الأستاذ الدكتور
ليلى محمد نجيب سليم
كانون الثاني / 2004 م

الأستاذ الدكتور
سعد الله توفيق سليمان
ذي القعدة / 1424 هـ

ملخص البحث

يتضمن هذا العمل دراسة طيف الأشعة فوق البنفسجية للتداخل بين ثلاثة مجموعات من قواعد شيف وكاشف الإزاحة $Eu(fod)_3$ في مذيب السايكلوهكسان وفي درجات حرارية مختلفة ثم تعيين ثابت الاتزان والعوامل الترموداينميكية .

القسم الأول : يتضمن هذا القسم دراسة تداخل $Eu(fod)_3$ مع مركبات الساليسيلدين انيلين في السايكلوهكسان والذي وجد أنه يُكوّن معقدات متقلة الشحنة معها ونسبة 1:1 حسب طريقة جوب . وتم تعيين قيم ثابت الاتزان K للمعقدات الناتجة حسب معادلة بنسي وهيلد براند وتم التنبؤ عن العوامل المؤثرة في عملية تكوين المعقد والتي تم تحديدها بعد إعداد معادلة الانحدار الخطي المتعدد وبعد إجراء الحسابات النظرية باستخدام CS Chem. Office وهذا يتضمن رسم مركبات قواعد شيف بثلاثة أبعاد . ثم الحصول على عدد من المميزات الفيزيائية من خلال تطبيق موباك لعمل تخفيض للطاقة الى أدنى حد باستخدام موديل أوستن 1 . ومن ثم الحصول على طاقة الإعاقه الفراغية باستخدام الميكانيك الجزيئي .

لقد تم حساب قيم ثابت الاتزان عند درجات حرارية مختلفة وكذلك المتغيرات الترموداينميكية . ثم طبقت معادلة هامت على قيم K المحسوبة وتم الحصول على علاقة خط مستقيم في حالة معقدات قواعد شيف للأنيلين ذات معوضات بارا فقط مع $Eu(fod)_3$ في السايكلوهكسان .

القسم الثاني : تم في هذا القسم دراسة معقدات الشحنة المتقلة للساليسايلدين أمين الأليفاتية مع $Eu(fod)_3$ في السايكلوهكسان وقد وجد أن نسبة الاتحاد هي 1:1 حسب طريقة جوب . كما تم حساب قيم ثابت الاتزان K حسب معادلة بنسي وهيلد براند . وافترض العوامل المؤثرة على قيم K والتي وضعت في معادلة الانحدار الخطي المتعدد بعد عملية حسابات نظرية باستخدام الحاسوب لهذه العوامل بالنسبة لقواعد شيف المدروسة ثم حُسبت قيم K عند درجات حرارية مختلفة ثم ايجاد المتغيرات الترموداينميكية .

ان قيم K المحسوبة لمعقدات الشحنة المتقلة لكل من مركبات الساليسايلدين أنيلين وللساليسايلدين أمين الأليفاتية مع $Eu(fod)_3$ في السايكلوهكسان وجد أنها تعتمد على شحنة النيتروجين ، شحنة الاوكسجين ، شحنة الكاربون ، المسافة بين الاوكسجين والنيتروجين ، طاقة الإعاقه الفراغية ، وكذلك الزوايا بين مستويين . وقد افترض أن عملية تكوين المعقد مع $Eu(fod)_3$ تتم من خلال أزواج الإلكترونات المنفردة على النيتروجين والاكسجين . ودلت النتائج على أن

التشكيل الفراغي لجزيئة قاعدة شيف له دور مهم في التأثير على توفر هذه

الأزواج الالكترونية لعملية تكوين المعقد ذو الشحنة المتنقلة مع $Eu(fod)_3$.

القسم الثالث : يتضمن دراسة تداخل $Eu(fod)_3$ مع قواعد شيف مختارة إضافة الى مجموعة

من القواعد الأليفاتية في السايكلوهكسان . لم يلاحظ أي مؤشر في هذا التداخل

على تكوين معقدات الشحنة المتنقلة ولهذا تم الاكتفاء بالحسابات النظرية لقواعد

شيف هذه .

وأخيراً فإن جميع هذه النتائج مدعومة بالأطياف المقاسة والجداول والأشكال والرسوم ثلاثية

الأبعاد للتراكيب وكذلك المراجع حيث ما دعت الحاجة الى ذلك .

University of Mosul
College of Science
Biology Department



***UV. Spectroscopic Studies of the Interaction of
Some Schiff Bases with Lanthanide Shift Reagent
Eu(fod)₃ in Cyclohexane***

A thesis Submitted
by

Isam. J. Al - Deen Al-Nuri

To

**The Council of the College of Science
University of Mosul**

**As a Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of**

**Doctor of Philosophy
In
Physical Chemistry**

*Supervised
By*

**Professor
Dr. S. T. Sulaiman**

2004 A.D.

**Professor
Dr. L. M. N. Saleem**

1424 A.H.

ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to thank Professor Dr. S. T. Sulaiman and Professor Dr. L. M. N. Saleem for their competent supervision, guidance, fruitful discussions and fraternal sensation.

The author is indebted to the University of Mosul, the Dean of the College of Science and the Head of the Chemistry Department for providing facilities to carry out this study.

Thanks are due to Dr. Haitham. A. Al-wahab for his generous help, to Dr. Abbas Jawdat Rahim for his linguistic corrections, to Mr. Tahssen. A. Hassan and to all friends and colleagues.

Finally, thanks are due to my wife and my sons for their encouragement and patience during this work.

Abstract

The present work involves a UV spectroscopic study of the interaction between schiff bases and a shift reagent $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in cyclohexane at different temperatures, and the determination of the equilibrium constant and thermodynamic parameters. The study is divided into three parts.

Part I studies of the interaction of $\text{Eu}(\text{fod})_3$ with salicylidene anilines in C.H, which was found to form charge transfer complexes with this series of schiff bases with stoichiometric ratio of 1:1 as found by Job method. The equilibrium constants of the complexes were determined according to the Benesi-Hildebrand equation, and the factors affecting the complexation process were predicted and later confirmed through the performance of multiple linear regression equations. This was achieved by the aid of computation calculations using a package of CS chem. Office which comprises the drawing of the 3-dimensional structures of these schiff bases and the application of MOPAC to obtain some physical properties calculated from the most stable configurations by energy minimization procedures using AM1. The calculation of the steric energy was carried out using MM2.

The equilibrium constant was calculated at different temperatures, and the thermodynamic parameters were determined. Hammett equation was applied for the calculated K-values and a straight relation was found for only the complexes of para-substituted aniline schiff bases with $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in C.H.

Part II studies the charge transfer complexes of salicylidene-aliphatic amine series with $\text{Eu}(\text{fod})_3$ which was found to be 1:1 complex by Job method. K-values were calculated using Benesi-Hildebrand equation, and the factors affecting the K-values were proposed with the

performance of regression equations in accordance with computation calculations on these schiff bases. Then K-values were estimated at different temperatures, and the thermodynamic parameters were evaluated.

The calculated K-values of the charge transfer complexes of salicylidene anilines and salicylidene aliphatic amines with $\text{Eu}(\text{fod})_3$ in cyclohexane were found to depend on the charge of nitrogen, charge of oxygen, charge of carbon, the oxygen-nitrogen distance, steric energy, dihedral angle 1 & dihedral angle 2.

The complexation were suggested to occur through the lone pairs of electrons of nitrogen and oxygen. The results shows that the geometrical configuration of the Schiff base to have an important effect on the availability of these electrons for the complexation with $\text{Eu}(\text{fod})_3$.

Part III studies the interaction of $\text{Eu}(\text{fod})_3$ with selected Schiff bases and a series of aliphatic schiff bases in C.H. The interaction did not show an indication of charge transfer complexation. Computation calculations were also employed on these schiff bases.

Finally the results of the present study were supported by recorded spectra, tables, figures, 3-dimensional structures, and references whenever necessary.