



جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

**دراسة عملية ونظرية لثوابت استقرارية بعض المعقدات
الايمنية الاروماتية**

دنيا بطرس توما بطرس ال بكزو

أطروحة دكتوراه

الكيمياء

بإشراف

الأستاذ المساعد

الدكتور محمد محمود حسين النعيمي

الخلاصة:

بدأت الدراسة بتحضير قواعد شيف المشتقة من الكيتون الأم المسمى 2،4-ثنائي هايدروكسي اسيتوفينون مع الأمينات الاروماتية المناسبة مثل الانيلين ومعوذاته الاورثو و الميتا والبارا. تم اختيار المعوذات ذات الخواص المانحة أو المستقبلة مثل مجموعات CH_3 ، CH_3O ، CO_2H ، OH ، NO_2 . مما أدى إلى تحضير ست عشر قاعدة من قواعد شيف قيد الدراسة.

وأثبتت الهيئات التركيبية لكل من الايمينات المحضرة بالطرائق الفيزيائية التي تضمنت قياس درجات الانصهار والأطياف الالكترونية وأطياف الأشعة تحت الحمراء وتقنية طيف الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين. وقد صمم البحث للتعامل مع موضوعين متكاملين، الأول لدراسة تقدير قيم ثوابت الاستقرار لأصباغ الأزو المتكونة من التفاعلات بين قواعد شيف مع الكاشف المؤزوت SSA المشتق من ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك، وهذه تتطلب إيجاد الظروف المثلى التي تكون فيها الأصباغ المتكونة أكثر استقراراً بعد مزج قواعد شيف و الكاشف المؤزوت SSA مع محلول الملح القاعدي كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 . تم ذلك باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية،

تم تقدير قيم ثابت الاستقرار تجريبياً عند خمس درجات حرارة مطلقة مختلفة ضمن المدى (273-313) مطلقة وفي وسط متعادل وقاعدي.

وقد لوحظ ان قيم ثوابت الاستقرار المقدره تعتمد على المتغيرات العملية والمتضمنة التراكيب الكيميائية للأصباغ، فقد لوحظ ان اقصى قيمة ثابت الاستقرار للصبغة الناتجة من تفاعل قاعدة شيف التي يرمز لها بـ DH-A مع الكاشف المؤزوت المذكور أعلاه في عند (pH= 9.28) وضمن المدى من درجات حرارة (273-313) مطلقة، وكان ذلك لسببين:

أ- ميكانيكية مستقبل - مانح لتفاعل الأصباغ.

ب- المنح العالي لحلقة الأنيلين مع مجموعة الأزوميثاين والموضحة بثمانية اشكال ضمن المخطط.

حدود درجة الحرارة في التقدير لثوابت الاستقرار ضمن مدى من درجات الحرارة المطلقة المذكورة سهلت حساب معدلات المتغيرات الترموديناميكية القياسية، المتمثلة بقيم ΔG° ، ΔH° و ΔS° ومعدلاتها. أظهرت هذه الدراسة أن الأصباغ المتكونة تحصل بعمليات، تلقائية، باعثة للحرارة

مصحوبة بزيادة أو نقصان في عشوائية التفاعل. تم تقديم التفسير والمناقشة المناسبين لكل واحدة من هذه المتغيرات الترموديناميكية.

كانت النسبة المئوية للإيثانول ضمن المدى (0-80)% في مزيج الماء - الإيثانول ، أدى لرفع أو خفض قيم ثوابت الاستقرار للوسط والمحسوب من المعادلة القياسية. عند رسم العلاقات بين $\log K$ مقابل $\log D$ ، نتج عنها منحنيات إما على شكل الجرس أو شكل الجرس المقلوب. تم تفسير هذه النتائج ومناقشتها من خلال عملية إذابة الأصباغ.

أما الموضوع الثاني في هذه الدراسة تمحور حول استعمال الحسابات النظرية بمساعدة برنامج Chem.Office المتضمن البرنامج GAMESS لدعم النتائج التجريبية لتفاعل تكوين الأصباغ. تم حساب الإعاقة الفراغية للمركبات المحضرة باستخدام برنامج MM2 ، يليه استخدام نظرية AM1 ضمن برنامج GAMESS لحساب شحنة مليكان للذرات والتي يحدد من خلالها مواقع الارتباط بين قواعد شيف مع الكاشف المؤزوت SSA المشتق من ملح الصوديوم لحامض السلفانيليك ، ومستويات طاقة أوربيتال HOMO و LUMO إضافة الى حساب حرارة التكوين ، الصلادة ، الجهد الالكتروني الكيمائي والجهد الالكتروفيلي الكروي.

Abstract

The study was started by synthesis of Schiff Bases derived from the mother ketone named 2,4-dihydroxy acetophenone with an appropriate aromatic amines as aniline and its o, m and p substituents. The substituents had chosen to act donor or acceptor property as CH₃O , CH₃ , NO₂ , OH , CO₂H groups .This resulted to the formation of 16 Schiff bases under study.

The structures of these Schiff bases were confirmed by physical method, using U.V and IR spectra beside the melting points originally, the project was designated to deal with two complementary topics .The first was the estimation of stability constant values of azo dyes formed by reactions of Schiff bases with diazotized reagent derived from sodium salt of sulphanilic acid.

This required the evaluation of optimal conditions to prepare more stable azo dyes after mixing Schiff bases with diazotized reagent and Na₂CO₃ solution as a base. This was performed by the aid of U.V spectra.

The stability constant values estimated experimentally at five different absolute temperatures in the range (273-313) K° and at neutral and basic media.

The stability constant values estimated were observed depend on The chemical structures of dyes, maximum stability constant values were observed with reaction of Schiff base symbolized DH-A with diazotized reagent stated above at pH = 9.28 and temperature range (273-313) K°, These were for two fold reasons: -

- a. The donor acceptor mechanism reaction of dyes.
- b. The high donation properly of aniline ring with azomethine group by 8 numbers shown in scheme.

The ambient temperature during determination of stability constants in the range of absolute temperatures stated, facilitated the evaluation of thermodynamic parameters, namely ΔG° , ΔH° & ΔS° and threes average values. These showed that dyes formation occurred in a processes, spontaneous, exothermic and accompanied by an increase or a decrease of random of reaction. A proper interpretation and discussion for each one of these thermodynamic parameters were given.

The percentage of ethanol in the range (0-80) % in ethanol-water mixture resulted in enhancing or diminishing stability constant (K) of medium was calculated from standard equation.

Upon drawing relationships between $\log K$ versus $\log D$, resulted to a curves either of bell shape or an inverted bell shape. These results were interpreted and discussed by solvation process of dyes.

The second topic in this study revolved around the use of theoretical calculations by Chem. Office program that includes the GAMESS program to support the experimental results of the dye formation reaction. The steric effect of the prepared compounds was calculated by using the MM2 program, followed by the use of the AM1 theory within the GAMESS program to calculate the Millikan charge of the atoms, which determines the binding sites between Schiff bases with diazotized reagent SSA derived from the sulphanilic acid sodium salt, and the energy levels of the orbital HOMO and LUMO, in addition to calculating the heat Composition, hardness, chemical electronic potential and spherical electrophilic potential.

**University of Mosul
College of Education
For Pure Science**



**An Experimental and Theoretical Study
of the Stability Constants of Some
Imine-Aromatic Complexes**

Dunia Butrus Toma Al - Bakzo

Ph.D. Thesis

Chemistry

Supervised By

Assist. Prof.

Dr. Mohammad Mahmoud Hussein Al -Niemi

2021 A.D.

1443 A.H.