جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

حساب ثوابت تأين عدد من قواعد شف المشتقة من الفانلين والانلين ومعوضاته

دراسة عملية ونظرية

رواء داؤد سليمان اليوزبكي

اطروحة دكتوراه

الكيمياء

بإشراف

الاستاذ المساعد

الدكتورة زاهدة احمد نجم

1444هـ

2022م

الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير تسع مركبات ايمينية مشتقة من الفانلين والانلين ومعوضاته في موقع اورثو وميتا وبارا بمجاميع النايترو والمثيل والكلور، تم التاكد من الهيئات التركيبية لقواعد شف المحضرة باستعمال الطرائق الفيزيائية مثل درجات الانصهار، اطياف الاشعة تحت الحمراء IR، الاطياف الالكترونية U.V واطياف الرنين النووي المغناطيسي NMR.

تم تعيين ثوابت التأين pKa_1 و pKa_2 للمركبات المحضرة بواسطة الطريقة التسحيحية الطيفية التي تمتاز بدقتها.

ولقد لوحظ أن

1- التباين بقيم ثوابت التأين pKa_1 لقواعد شف المحضرة يتماشى مع تأثير المجاميع المعوضة الساحبة والدافعة.

2- قيم ثوابت التأين pKa_2 لقواعد شف المحضرة لم تتأثر بوجود المجاميع المعوضة.

3- قيم ثوابت التأين pKa_1 و pKa_2 تتأثر بدرجة الحرارة ومن خلالها تم استخراج المتغيرات الثرموداينميكية لتفاعل التأين والتي اثبتت أن عملية التأين غير تلقائية(ΔG+) وماصة للحرارة (ΔH+) ومتباينة بين زيادة الانتظام(ΔS-) وزيادة اللانتظام (ΔS+).

كما تمت دراسة قواعد شف نظرياً باستعمال طريقتين من طرائق ميكانيك الكم إحداهما استعملت الحسابات الاساسية abintio وهي طريقة HF والطريقة الثانية استعملت الحسابات شبه التجريبية semiempirical متمثلة بطريقة AM1 ومنهما حسبت بعض الثوابت الفيزيائية مثل شحنة مليكان وقيم طاقة الاوربيتالين الـHOMO و LUMO ومن قيمهما تم حساب قيم بعض الدوال التي لها علاقة باستقرارية وفعالية الجزيئات مثل الصلادة والجهد الكيميائي ودليل الالكتروفيلية العام.

تم ربط الثوابت المحسوبة نظرياً مع القيم العملية لثوابت التأين عن طريق التحليل الاحصائي البسيط والمتعدد ونتج عنه علاقات تم تجاهل معظمها لأن قيم معامل الارتباط R^2 كانت ضعيفة. وان افضل العلاقات التي تم الحصول عليها كانت بين شحنة مليكان على الذرات C3 و C6 والطاقة الكلية Total Energy وبين قيم pKa_1 المحسوبة بطريقة AM1 لتعطي معامل ارتباط R^2 بقيمة 0.852.

Abstract

The study involves the preparation of nine imine compounds derived from vanillin, aniline and its substitutes at the site of Ortho, Meta, and Para with groups of nitro, methyl and chlorine.

The ionization constant of the prepared compounds were determined by using physical methods like melting point, Infrared spectroscopy IR, Electronic spectroscopy U.V and Nuclear magnetic resonance spectroscopy NMR.

The main point of this study is to determine the ionization constants pKa_1 and pKa_2 of the prepared compounds by the spectrometric titration method, which is characterized by its accuracy.

It has been observed that

1- The variance in the values of the ionization constants pKa_1 of the prepared Schiff bases is in line with the effect of the electron-withdrawing and electron- donating substituents groups.

2- The values of the ionization constants pKa_2 of the prepared Schiff bases were not affected by the presence of the substituted aggregates.

3- The values of the ionization constants pKa_1 and pKa_2 are affected by temperature, and through the thermodynamic variables of the ionization reaction were extracted, which proved that the ionization process is not spontaneous (+ΔG) and endothermic (+ΔH) and varies between increasing regularity (-ΔS) and increasing irregularity (+ΔS).

Some physical properties of Shiff bases were studied theoretically calculated by using two methods of quantum mechanics, one of them used abinitio calculations which is HF, while the other method used semi-empiricall calculation which is AM_1 and among these parameters are the energy values of orbitals HOMO and LUMO. then, these orbitals values have been used in the calculation of some function which have the

relation with molecular stability like hardness, electronic chemical potential and electrophilicity index.

The theoretically calculated constants were linked with the practical values of the ionization constants through simple and multiple regression analysis. The results show a weak relationships in the values of the correlation coefficient R^2. the best relationships that were obtained between Millikan's charge on C3 and C6 atoms, the total energy and the pKa_1 values calculated by AM1 method to give the correlation coefficient R^2 of 0.852.

University of Mosul
College of Education
for Pure Science

Calculation of Ionization Constants for some of Schiff bases derived from aniline and its substitutes AND vanillin

Experimental and theoretical study

Rawaa Daoud Sulaiman AL-Uezbaky

Ph.D. Thesis
Chemistry

Supervised by
Assist. Prof.
Dr. Zaheda Ahmed Najim

2022 A.D. 1444 A.H.