جامعة الموصل
كلية التربية
للعلوم الصرفة

تعيين ودراسة العوامل المؤثرة على ثوابت استقرار المعقدات المشتقة من دوائي الباراسيتامول وحامض السالسيليك وبعض الايمينات الاروماتية الهايدروكسيلية مع كاشفي البارانايتروانيلين وملح حامض السلفانيليك المؤزوتين

فادية حكمت فاضل سعيد الجوادي

رسالة ماجستير
الكيمياء

بإشراف
الأستاذ المساعد
الدكتور محمد محمود حسين النعيمي

1438هـ 2017م

الخلاصة :

لقد تضمنت الرساله تحضير معقّدات أصباغ الآزو من إقتران نوعين من المركّبات مع كاشفي البارا نايتروأنيلين وملح حامض السلفونيليك عن طريق تكوين أملاح الدايازونيوم. الهدف من إستخدام ألكاشفين هو دراسة مقارنة مع دراسة سابقة، إذ أن النوع الأول من المركبّات تمثّل بقواعد شيف بمعوضات الأورثو، والميتا، والبارا هيدروكسي، فيما إشتمل النوع الثاني على دوائي الباراسيتامول وحامض السالسيليك بمعوضات مختلفة، لمعرفة تأثير موقع ونوع المعوّض بألإضافه إلى نوع ألكاشف على ثوابت إستقرارية ألأصباغ ألمحضّرة قيد الدراسة.

إن موضوع الدراسة الرئيس هو تعيين ثوابت استقرار هذه الأصباغ المتكوّنة بإستخدام الطريقة الطيفية الفوتومترية . إذ تطلبت هذه الدراسة الخطوات الآتية:

1. إيجاد الظروف المثلى لكل صبغة وهي:
   أ- أفضل حجم للكاشف.
   ب- أفضل حجم للقاعدة للحصول على الدالات الحامضية المطلوبة.
   ج- تسلسل الإضافة.
   د- زمن الظهور.
   هـ- زمن الاستقرار.
   و- أفضل طول موجي.
2. تقدير نسب تكوين أصباغ الآزو بإستخدام طريقة النسبة المولية التي كانت (1:1) لكافة المعقّدات قيد الدراسة .
3. حساب قيم ثوابت الإستقرار لأصباغ الآزو ألمتكوّنه ، والتي حُسبت من معادلات قياسية ، فتبيّن أنّها كانت تعتمد على المتغيرات العملية التالية:

أ- **درجة الحرارة:** كانت درجة الحرارة بالمدى (10-50)°م ، ممّا سهّل ذلك في حساب معدلات المتغيرات الثرموديناميكية ΔG^-، ΔH^-، ΔS^-، إذ تبيّن انها تفاعلات تلقائية وباعثة للحرارة من خلال إشارتي ΔG، ΔH السالبتين معاً، كما بيّنت الدراسة نفسها أن الاشارة السالبة لـ ΔS منسجمة مع تكوين المعقدات ولكن مع وجود بعض الاستثناءات.

ب-**الدالة الحامضية:** دُرست ثوابت الإستقرار لكل صبغة عند الدالات الحامضية الثلاث : حامضية بقيمة (5)، متعادلة بقيمة (7) وقاعدية بقيمة (9) ، عند خمس درجات حرارية مختلفة. وظهرت قيم ثوابت الإستقرار في جميع المركبات ، وهذا يعني أن كافة هذه المعقدات هي مستقرة في درجات الحرارة الخمسة، فيما عدا المركبين الأول والثاني عند (pH =5) وقُدّمت المناقشة والتفسير المناسبين لهذين المركبين.

ج- **الهيئات التركيبية:** أثبتت الدراسة أن تغير الهيئات التركيبية للإيمينات (أو الدواء) وموقع ونوع المعوض فيها له تأثير واضح على قيم ثوابت إستقرار أصباغ الآزو المتكوّنة منها .

د- **الكاشف:** كانت ثوابت إستقرار الأصباغ الناتجة من تفاعل (الإيمينات أو الدواء مع SSA) أعلى قيمة من ثوابت إستقرار الأصباغ الناتجة من تفاعل (الإيمينات أو الدواء مع p-NA) . فُسِرَ السبب حسب القواعد الكيميائية المعروفة.

هـ-**المذيب:** دُرِس تأثير النسبة المئوية للإيثانول بالنسب (20%،40 %، 60%، 80%)، وأظهرت ألدراسة تأثيراً واضحاً لهذه النسب على ثوابت إستقرار المعقّدات ألمتكوّنه .

و- **المواد الفعّالة سطحياً:** أظهرت الدراسة أن إضافة المواد الفعّالة سطحياً مثل (CTAB)، (SDS) و النشا يصاحبها غالباً نقصان في قيم ثوابت الإستقرار . وهناك معقدات صاحبها زيادة في قيم ثوابت إستقرارها.

وأخيراً تضمّن البحث إنجاز دراسة نظرية مبسّطة في محاولة لتحديد موقع التآصر بين الإيمين (أو الدواء) والكاشف وذلك من خلال حساب بعض المتغيّرات الإلكترونية والطاقية ، فضلاً عن الأبعاد الهندسية للصبغة بهيئتها المُثلى . وقد حاولنا إيجاد العلاقة بين هذه المتغيّرات مع قيم ثوابت الإستقرارية من خلال محاولة الربط بينها .

Abstract

Already this thesis included the preparation of azo dyes complexes by coupling two types of compounds with two reagent para Nitro Anilin and Sulfanilic Acid Sodium Salt through formation diazonium salts . The purpose of the use of two reagents is the study, compared with a previous study, as the first type of compounds represented substituteds of Schiffs' bases ortho and meta and para-hydroxy, while the included second type on drug paracetamol and salicylic acid different substituteds , to see the effect of the location and type substituteds in addition to the type of reagent on Stability constants of dyes prepared under study .

The main study subject is determination of the stability constants of these dyes formed using spectral photometric method. As this study required the following steps :

1- Find the optimal conditions for each dye, namely:

   A- Optimum volume of the reagent .

   B- Optimum base volume (to obtain the required acid functions) .

   C- Order of addition .

   D- Development time .

   E- The Stability time.

   F- Optimum wavelength .

2- Stoichiometry of azo dyes as determined by using of the molar ratio method , which was (1: 1) for all the complexes under study.

3- Calculate stability constants values of azo dyes formed, which were calculated from the standard equations, turned out it was depending on the following experimental factors :

   A- The temperature: A temperature is the range (10-50) ° C, making it easy to calculate the averages of thermodynamic variables parameters , as it turned out to be spontaneous and exothermic reactions through ΔG^- and ΔH^- together negative values, as the same study showed that the mainly negative sign of ΔS^- parameter, which is agreed with theoretical preduction and with some exclusions , but with some exceptions.

B- The acidic function: studied the stability constants for each dye when the three acid functions: an acid value of (5), the neutral value of (7) and a base value of (9), at five different temperatures. The stability constants have emerged in all compounds values, this means that all of these complexes are stable in the five degrees of temperatures , with the exception of the first two compounds, and the second when (pH = 5) and made the discussion and interpretation of the right of these two compounds.

C- The structures : the study proved that the change of synthetic structures of imines (or drugs) and the location and type substituteds which have a clear impact on the stability of the constants of azo dyes formed such values.

D- Reagent: The stability of the constants of dyes resulting from the reaction (imines or drugs with SSA) highest value of the constants of stability of dyes resulting from the reaction (imines or drugs with p-NA). Explain why by known chemical bases.

E- Solvent: We studied the effect of the percentage of ethanol in the proportions (20%, 40%, 60% and 80%), the study showed a clear influence of these ratios on the stability of the constants of the complexes formed.

F- The surfactants: the study showed that the addition of surfactants such as (CTAB), (SDS) and the starch is often accompanied by a decrease in the values of stability constants. There complexes accompanied by an increase in the values of the constants of its stability.

Finally research included a study simplified theory in an attempt to determine bonding site between imines (or drugs) with the reagents through the calculating of some electronic and energy variables values , as well as the geometric dimensions of the dye at optimal form. We have tried to find the relationship between these variables with preprocessing constants by trying to link them values.

University of Mosul
College of Education
for Pure Science

Determination and Studying the Factors Affecting on the Stability Constants of the Complexes Derived From Two Drug Paracetamol and Salcylic acid and Some Hydroxyl Aromatic Imines with para-NitroAniline and Sulfanilic Acid Sodium Salt Reagents

Fadiah Hekmat Fathel Saeed Al-jawady

M.Sc. Degree

In Chemistry

Supervised By

Professor

Dr. Mohammad Mahmud Hussein Al-Niemi

2017 A.D. **1438 A.H.**