جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

دراسة ثرموداينميكية لاستقرار بعض معقدات الازو ايمين الأروماتية عملياً ونظرياً

أحمد حسين علي محسن المرسومي

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

الأستاذ المساعد

الدكتور محمد محمود حسين النعيمي

2021 م

1443هـ

الخلاصة

ان اساس هذه الرسالة يقوم على تحضير معقدات الآزو ايمين الاروماتية الناتجة من تفاعل اقتران (8) من قواعد شف مع كاشف ثنائي نترو انيلين المؤزوت. وشخصت معقدات الأزو ايمين المحضرة لهذه الدراسة بواسطة اطياف الأشعة تحت الحمراء ودرجات الانصهار.

تم ايجاد ثوابت الاَستقرار لمعقدات الآزو المحضرة من مفاعلة قواعد شف التي تعتبر المانح للإلكترونات مع الكاشف المؤزوت الذي هو بطبيعة الحال مستقبلاً لتلك الالكترونات ومتابعة التفاعل بالطرائق الطيفية والتي تستوجب ايجاد الظروف المثلى لكل معقد متكون، ومنها:

1- افضل حجم للكاشف (ثنائي نترو انيلين) المستخدم.

2- افضل حجم للقاعدة: تمت الازوتة تتم في وسط حامضي، تم الاقتران في وسط قاعدي، ودرست في دالات حامضية مناسبة .

3- تم ايجاد تسلسل الإضافة الأفضل عند دالات حامضية معينة.

4- تم تعيين زمن الظهور والاستقرار.

5- تم تعيين أفضل طول موجي (λ_{max}) الذي يعطي اعلى امتصاصية للمعقد.

6- تم تعيين نسب مكونات المعقد بإحدى الطرائق المعروفة، وهنا استخدمت طريقة النسبة المولية، وحصلنا على نسبة (1:1) للمعقدات المدروسة كافة.

7- وتم حساب الدوال الثيرموديناميكية من ما اتاح لنا معرفة ان تفاعلات تكوينُ معقدات الازو ايمين تُلقائية وباعثة للحرارة وذلك من القيم السالبة لـ (ΔG^o و ΔH) على الترتيب، فضلاً عن قيمة (ΔS^o) السالبة التي تدعم ما ذكر سابقاً.

كما تمت دراسة العوامل التي تؤثر في قيم ثوابت الاستقرار وهي:

أ- تأثير الدالة الحامضية:

تم ايجاد قيم ثوابت الاستقرار لكل معقد من المعقدات المحضرة عند كل دالة حامضية ودرجات حرارية مختلفة، فحصلنا على قيم لثوابت استقرار، والتي تعدُّ دليلا على تحضير معقدات الآزو المستقرة.

ب- تأثير درجات الحرارة :

تم حساب هذه ثوابت الاستقرار بمدى حراري يتراوح بين (313–273K) ومن خلال القيم المتحصل عليها لاحظنا ان زيادة درجة الحرارة يزيد من درجة التفكك وبالتالي نقصان بقيمة ثابت الاستقرار

ت-تأثير الهيئات التركيبية:

ان موقع المعوض ونوع المعوض ايضاً له تأثير على قيم ثوابت الاستقرار للمعقدات المحضرة، وأُثبت ذلك من خلال التباين في قيم ثوابت الاستقرارية.

الدراسة النظرية

تبعت هذه الدراسة العملية بدراسة نظرية مبسطة لمعرفة موقع ارتباط الكاشف المؤزوت مع الايمين عند تكوين المعقدات التي تم تحضيرها حيث تم رسم جميع معقدات الازو ايمين وترقيمها وبعدها باستخدام (MM_2) تم تخفيض الطاقة للحصول على الهيئات الاقل طاقة والتي هي اكثر استقرار واخيرا باستخدام طاريقة (AM_1) تم ايجاد كل من (HOMO) و(LUMO) وشحنات مليكان والتي من خلالها يمكن معرفة موقع ارتباط الكاشف مع قواعد شف وايجاد افضل هيئة فراغية لمعقدات الازو ايمين المحضرة .

Abstract

The basis of this thesis is based on the preparation of aromatic azoimine complexes resulting from the coupling reaction (8The azo-imine complexes prepared for this study were characterized by using UV spectra, infrared spectra, and melting points.

WE find the stability constants for the azo complexes prepared from the reaction between the imines, which are the electron donor with the diazotized reagent, which is naturally a accepter of those electrons, the interaction be spectroscopic methods, which requires finding the optimal conditions for each produced complex. , Such as:

1- The optimum volume of the reagent (Dinitroaniline) used.
2- The optimum volume of the base: the azotization takes place in an acidic medium, but coupling takes place in a basic medium.
3- Finding the optimum order of addition sequence for certain acid functions.
4- Determining the time of emergence and stability.
5- The optimum wavelength (λ_{max}), which gives the highest absorbance of the complex.
6- Determining the ratios of the components (stoichiometric ratio) of the complex by one of the well-known methods. Here, the mole-ratio method was used, and we obtained a ratio of (1:1) for all the studied complexes.
7- The thermodynamic functions were calculated from what allowed us to know that the reactions of the formation of azo imine complexes are spontaneous and exothermic, and that is one of the negative values.(ΔG^0 and ΔH) respectively, as well as a negative (ΔS^0) value that supports the above.

It was important to study the factors that affect the values of stability constants, which are:

A- Effect of acidity function:

These stability constants were studied for each of the prepared complexes at each acidic function (pH) and different temperatures, and we obtained values for the stability constants, which are evidence of the preparation of stable azo complexes.

B - the effect of temperature:

These stability constants were calculated with a thermal range ranging from (313–273K) and through the obtained values we noticed that increasing the temperature increases the degree of dissociation and thus a decrease in the value of the stability constant.

C- Effect of Structure:

The location of the compensator and the type of compensator also has an effect on the values of the stability constants of the prepared complexes, and this was proved by the variation in the values of the stability constants.

Theoretical study

This practical study was followed by a simplified theoretical study to find out the binding site of the nitrified reagent with the imine when forming the prepared complexes. Finally, by using (AM1) method, (HOMO), (LUMO) and Millikan charges were found, through which it is possible to find out the binding site of the detector with Schiff rules and to find the best steric configuration for the prepared azoimine complexes.?

University of Mosul
College of Education for Pure Sciences

A thermodynamic study of the stability of some aromatic azoimine complexes, practically and theoretically

Ahmed Hussein Ali Al-Marsumi

M.Sc. Thesis

Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.

Dr. Mohammad Mahmoud Hussein Al-Niemi

1443 AH. **2021 AD.**