

# دراسة طيفية لمعقدات انتقال الشحنة المحضرة من قواعد شف مختلفة المركبات الامينية مع بعض المستقبلات الالكترونية

ليلي عبد الرحمن جبر

قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

## الخلاصة

يتضمن البحث خطوتين . الخطوة الأولى : تحضير مجموعة من قواعد شف والتي عددها (٥) الجديدة من تفاعل ٣-ميثوكسي -٤-هيدروكسي بنزليدهايد (الفانيلين) مع (٥) امينات اروماتية وهي (٣-ميثوكسي -٤-هيدروكسي بنزليدين انلين، ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزليدين امينو بايرميدين، ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزليدين امينوانلين، ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزليدين اسيتوفينون، ٣-ميثوكسي-٤-هيدروكسي بنزليدين N=N داي مثيل انلين)، الاول كان غير معوض اما بقية الامينات فقد كانت معوضة في موقع (٢) والتي اعتمدت كجزئيات واهبة للالكترونات مع مجموعة من الجزئيات المستقبلية للالكترونات(-1,4-dicyano-2,3,4,5-tetrachloro-5,6-benzoquinone , 2,3-ditetrachloro-1,6-benzoquinone , Phloren Florances , benzoquinone) كمعقدات انتقال الشحنة في مذيب ثنائي كلورو ميثان كمحاليل ، وتمت متابعة حزمة انتقال الشحنة للمعقدات عند نسبة اتحاد (١:١) من انطباق معادلة بنسي - هلدبراند على هذه المعقدات تم حساب بعض المعاملات الفيزيائية ، مثل ثابت الاتزان Kct وحساب معامل الامتصاص المولاري ect وكانت اقل من ١٠٠٠ دلالة على نوعية الانتقال الحاصل في هذا النوع من المعقدات  $n \rightarrow \pi^*$  . فضلا عن حساب طاقة المعقدات وجهود التاين وحالة الاثارة المتقاربة قيمها للحالة الواحدة لهذه القواعد على التوالي . ومن ثم رسم العلاقات بين المتغيرات الفيزيائية الناتجة وحساب قيم  $\Delta G$  لهذه المعقدات في درجات حرارية مختلفة .

اما الخطوة الثانية فكانت مقارنة نتائج هذه المعقدات الطيفية لمعقدات انتقال الشحنة ودراسة تأثير المذيب على هذه المعقدات وعلى ثابت التوازن وعلى معامل الامتصاص المولاري .

## المقدمة :

لدى بعض الباحثين ان الاواصر الهيدروجينية تؤثر في ثوابت توترية الامينات المشتقة من ٢-هيدروكسي-١-نفثالديهايد<sup>(٥)</sup> . كما ان للمذيب تأثير كبير على معقدات انتقال الشحنة ، اذ بينت العديد من الدراسات تأثير الناصر الهيدروجيني للمذيب في الاطياف الالكترونية<sup>(٦)</sup> فقد تمت دراسة الطيف لمركب البنزليدين انلين في عدة مذيبات ولوحظ ان طيف هذا المركب لا يتغير باستعمال الايثر او السايكلو هسكان أي لا تحصل ازاحة لكن عند استعمال الكحول يحدث تاصر هيدروجيني مع الزوج الالكتروني على ذرة النتروجين مما يؤدي الى حصول ازاحة زرقاء<sup>(٧)</sup> .

## تأثير المذيب في أطياف الأشعة فوق البنفسجية<sup>(٨)</sup>

بينت الدراسات ان المذيب يؤثر في طاقة الامتصاص للانتقالات الجزئية اذ يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزئية المذابة وتسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم إلى ازاحة الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص ( $n-\pi^*$ ) إلى طول موجي اقصر وهذا ما يطلق عليه بالانزياح الأزرق . في حين يحدث العكس بالنسبة للانتقال ( $n-\pi^*$ ) حيث تسبب الزيادة في قطبية المذيب انزياح قمة الامتصاص الى طول موجي أطول وهذا ما يعرف بالانزياح الأحمر .

## التأثيرات المتبادلة بين المذيب والمذاب

تتأثر الأطياف الالكترونية للجزئيات بطبيعة المذيب المستخدم فعندما يتم دراسة الطيف الالكتروني في مذيبات ذات قطبية مختلفة نلاحظ ان هناك تغييرات تطرأ على موقع وشدة وشكل حزم الامتصاص الالكترونية وان هذه التغييرات تعكس الصفات الفيزيائية للمذيبات المستخدمة<sup>(٩-١١)</sup> .

تتكون معقدات انتقال الشحنة من اتحاد بين المركبات الواهبة للالكترونات (electron-donors) التي تمتلك جهد تأين واطئ ومركبات اخرى مستقبلية الالكترونات (electron-acceptors) التي تمتلك الفة الكترونية عالية . حيث بينت الدراسات حدوث انتقال للالكترونات من الواهب الى المستقبل في هذا النوع من المعقدات<sup>(١)</sup> .

وتسبب الذرات التي تمتلك سالبية كهربائية عالية كالنتروجين والاكسجين ، الفسفور اختلافا في توزيع الالكترونات في المناطق المختلفة من الجزئيات التي توجد فيها ، حيث تولد مناطق ذات كثافة الكترونية عالية واخرى ذات كثافة الالكترونية واطئة وتشكل المزدوجات الالكترونية غير المتاصرة الموجودة على ذرات الاوكسجين والنتروجين والكبريت مناطق ذات كثافة الكترونية عالية ، اذ يولد التوزيع غير المتعادل للالكترونات في مناطق الجزئية المختلفة حالة غير مستقرة ذات طاقة عالية ولذلك تميل المناطق العالية الكثافة الالكترونية (مناطق واهبة للالكترونات) الى مشاركة الكترونات مع المناطق واطئة الكثافة الالكترونية (مناطق مستقبلية للالكترونات) وتسبب هذه الحالة ظهور ترابطات ضعيفة بين الجزئيات نفسها والى تكوين ما يدعى بترباطات جزئية ذاتية (Molecular-self association) او بين جزئيات مختلفة (Molecular-hetro association) وتشكل هذه الترابطات الضعيفة معقدات جزئية تمتلك طاقة تكوين واطئة ( عدة كيلو سعرات للمول الواحد) ولا تكون مستقرة بل تتحلل وتتكون من جديد<sup>(١)</sup> . ولقد بينت الدراسات اهمية استخدام معقدات انتقال الشحنة في تقدير عدد من المركبات الامينية والدوائية<sup>(٢)</sup> .

ان للترابطات الجزئية كالأواصر الهيدروجينية دورا مؤثرا في اطياف U.V. لمخاليط الفينولات مع قواعد شف مثل بنزليدين انلين<sup>(٤)</sup> . كما ثبت

- أما أهداف البحث فهي :
- ١- دراسة قواعد شف المحضرة والتي تمتلك زوج الكتروني من نوع (n) لتشارك فيه مع المستقبيلات لتكوين معقدات انتقال شحنة .
- ٢- نهدف الى حساب المعاملات الفيزيائية للمعقدات مع المستقبيلات الالكترونية وحساب قيمة K عند القواعد المعوضة في موقع وارثو .
- ٣- دراسة قيم  $\Delta G$  في درجات حرارة مختلفة وهي (١٩، ٢٥، ٣٥) سليزية .

### المواد الكيميائية والأجهزة

الجدول التالي يمثل المواد الامينية التي تم استخدامها في تحضير قواعد شف التي اعتبرت مواد واهبة للالكترونات مع درجات انصهارها وألوانها ومع الوان المواد المستقبيلة وكما يلي :

amine	Colour	M.P	B.P	Acceptor	Colour
2-aminopyrimidne	اصفر	58-60		DDQ	اصفر
2-aminoN:N-Dimethyle aniline	احمر فاتح	190-195		O-CA	اصفر
Aniline	اصفر فاتح (سائل)		149-154	PF	جوزي غامق
2-di amino aniline	اخضر	124-127			
2-amino acetophenone	اصفر (سائل)		250-252		

Shimadzu(UV-Visible)Spectrophotometer UV-1650 PC  
Sartorial BL210S  
Melting Point apparatus ( Electro thermal )

- ١- مطياف الاشعة المرئية - فوق البنفسجية  
٢- ميزان حساس ( بأربعة مراتب عشرية)  
٣- جهاز قياس درجة الانصهار.

### طريقة العمل

#### ١- طريقة تحضير معقدات انتقال - الشحنة

تم تحضير سلسلة من معقدات انتقال - الشحنة للمستقبيلات (Phloren Florances , 2,3,4,5-tetrachloro-1,6-benzoquinone , 2,3,4,5-dichloro-5-6 dicyano-1,4-benzoquinone) مع جميع قواعد شف المستخدمة كواهبات للالكترون بشكل محاليل وبالشكل الآتي:-

- ١- تحضير محاليل القاعدة (كواهب): اذ يتم تحضير Stock Solution بتركيز  $(M \times 10^{-4} \times 5)$  .
- ٢- تحضير محلول المستقبل : اذ يتم تحضير Stock Solution الأصلي بتركيز  $(M \times 10^{-5} \times 5)$  .

٣- يكون التركيز المولاري للمستقبيلات ثابتا والتركيز المولاري لقاعدة شف متغيرا في مذيب ثنائي كلوروميثان ( $CH_2Cl_2$ ) وباستخدام المستقبيلات كمرجع (بلانك) في كل التجارب .

٤- يرسم طيف لهذه المحاليل عند أقصى طول موجي بعد التحضير بنصف ساعة نتيجة وصوله الى حالة الاستقرار .

ولأجل تطبيق معادلة بنسي - هلدبراند يجب ان يكون تركيز المادة الواهبة اكبر بكثير من المادة المستقبيلة ، ومن ثم حساب ثابت الاتزان ومعامل الامتصاص المولاري لمعقدات انتقال - الشحنة<sup>(١٢)</sup> .

#### معادلة بنسي هلدبراند

تطبق معادلة بنسي - هلدبراند لمعقدات انتقال الشحنة والتي تكون بنسبة اتحاد ١:١ يجب ان يكون تركيز  $[A0] \ll [D0]$  .

$$[Ao] = \frac{1}{[O.Dct]} = \frac{1}{Kct \text{ ect}} \cdot \frac{1}{[Do]} + \frac{1}{ect} \dots \dots (1) \quad (14-13)$$

[Ao] تركيز المركب المستقبل

#### [Do] تركيز المركب الواهب

ولسلسلة من المحاليل يكون تركيز المستقبل ثابتا وتركيز الواهب متغيرا يعطي الرسم البياني للمعادلة (١) بين الكمية ( [A0] /O.Dct ) على محور الصادي (اذ O.Dct تمثل الكثافة الضوئية لمعقد انتقال الشحنة) و [I/Do] على محور السيني خطأ مستقيما يقطع محور الكمية الاولى وتمثل المسافة بين القطع ونقطة الأصل ( المقطع ) قيمة ( I/ect) ويمثل الميل قيمة الكمية ( I/Kctect ) ويتعويض قيمة e نحصل على قيمة ( Kctect) للمعقد<sup>(١٥-١٧)</sup> . أما الطاقة  $\Delta G$  الحرة لمعقدات انتقال الشحنة<sup>(١٨)</sup> فيمكن حسابها من المعادلة (٢) :

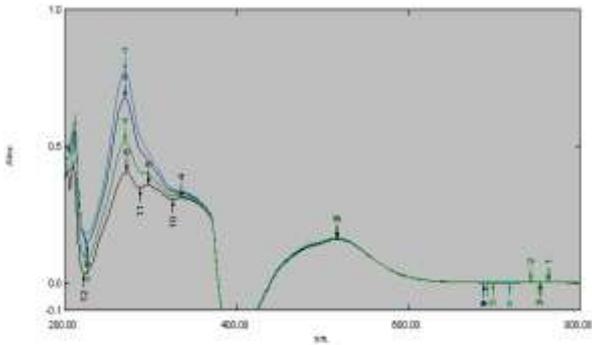
$$\Delta G^0 = -RT \ln Kct \dots \dots \dots (2)$$

### النتائج والمناقشة

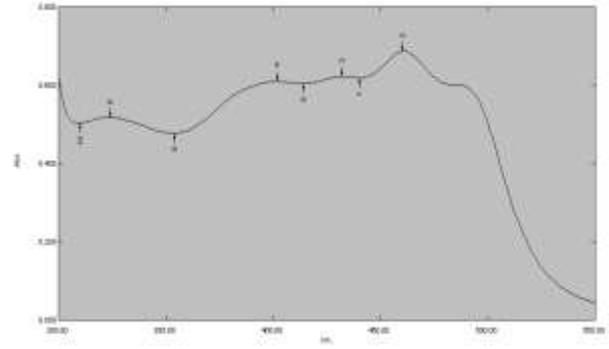
#### نتائج معقدات انتقال الشحنة مع المستقبيلات الثلاث المذكورة أنفا:

ان الإشكال من (١-٥) تمثل تطبيقا لمعادلة بنسي - هلدبراند لمعقدات انتقال الشحنة للمركبات (١-٥) مع المستقبيلات الثلاث .

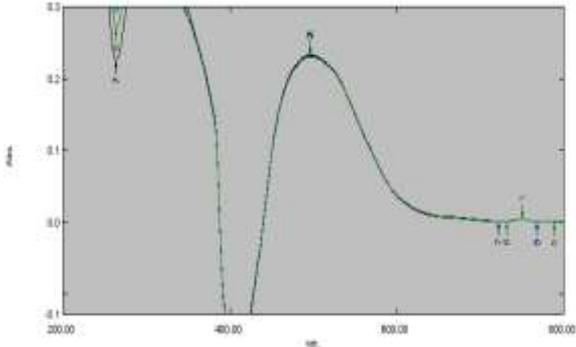
من هذه الإشكال تم حساب قيم الثوابت الفيزيائية المذكورة في الجداول (١-٣) في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية . اذ توضح القيم المستحصلة لهذه المعقدات ان القواعد غنية بالالكترونات (n) ، ومن المتوقع ان معقدات انتقال الشحنة المتكون مع المستقبيلات الثلاث من نوع  $n \rightarrow \pi^*$ <sup>(١٩)</sup> .



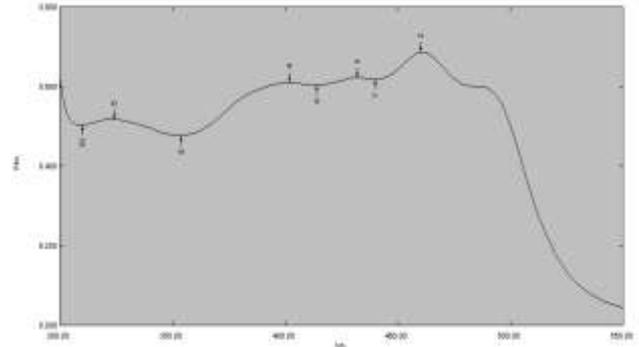
المعقد المتكون عند طول موجي = ٥٤٧



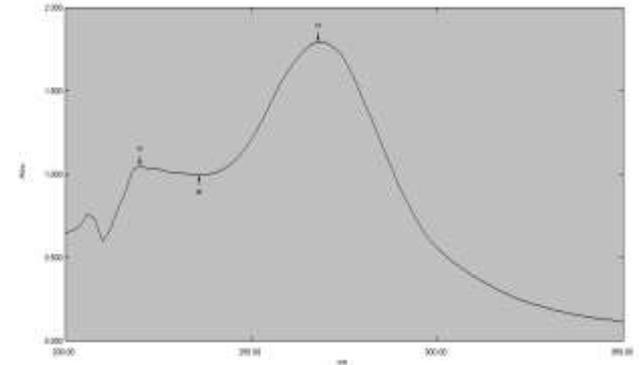
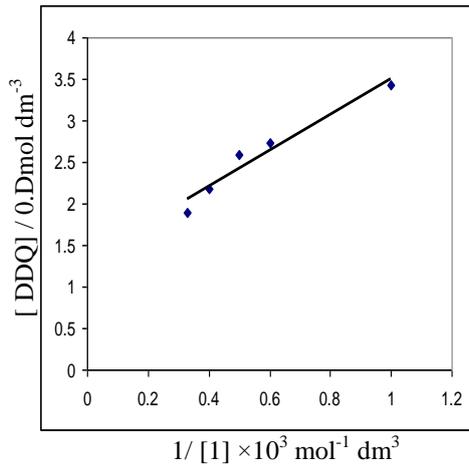
المستقبل PF عند طول موجي = 488



المعقد المتكون عند طول موجي = ٤٩٤

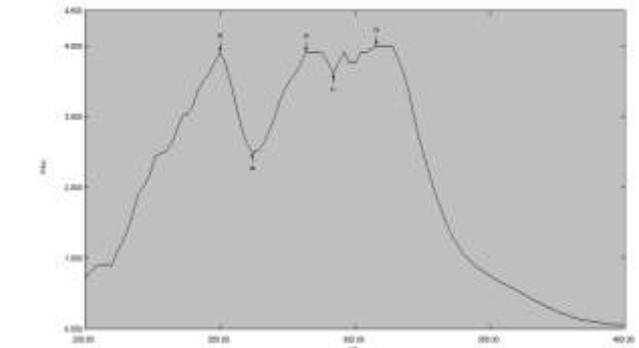
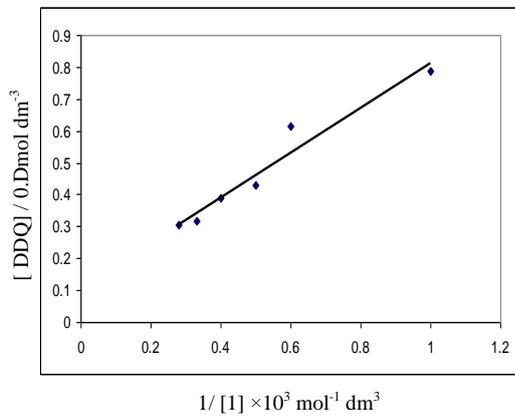


المستقبل PF عند طول موجي = 488



الواهب (٢) عند طول موجي = ٢٦٨

شكل (١): تطبيق معادلة بنسي-هدبراند لمعقد انتقال الشحنة للقاعدة (١) -  
٥ مع DDQ في مذيب  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



الواهب (٣) عند طول موجي = 308

شكل (٢): تطبيق معادلة بنسي-هدبراند لمعقد انتقال الشحنة للقاعدة (١) -  
٥ مع O-CA في مذيب  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

امتصاص المعقدات متقاربة مما يدل على ان طاقة الحزم تعتمد بشكل كلي على نوعية المركب الواهب (١، ٢٠-٢٢) وخاصة المركب (١، ٢) التي تكون طاقات متشابهة جدا وقيمها هي (4.66ev) مما يدل على ان تأثير المركب الواهب بشكل كلي على الطاقة ، والسبب في ذلك يعود ربما الى حدوث أكثر من انتقال واحد للإلكترونات في مستويات طاقة متعددة في الجزيئة الواهبه للإلكترونات (٢٣) .

بينما في المركب (٣) نلاحظ ان الطاقة تختلف عن بقية المعقدات اذ يبلغ (3.95ev) بالرغم من انه اعلى طول موجي مما يدل على حصول انزياح احمر ويحصل عند انتقال الإلكترون في جزيئة المعقد الى الاوربيبتال لا تصري ذي طاقة اقل بالإضافة الى ان المتوقع حصول انتقال  $\pi^*-\pi$  بين المركب الاروماتي الواهب والمركب الاروماتي المستقبل ، بالإضافة الى ميل هذا المعقد الى الصفات الأيونية اذ يتوقع ان يحدث انتقال كلي للإلكترون من المركب الواهب الى المستقبل إضافة الى الأواصر الهيدروجينية. وكذلك يعتبر المركب (٣) غير معوض فيحصل طول موجي أطول بسبب الزيادة في التعاقب للأصرة المزوجة لحلقة البنزين المرتبطة بكل من ذرة الكاربون والنايتروجين (٢٤)

اما الجدول (٢) فكانت الأطوال الموجية تتراوح بين (٤٠٣-٤٨٠) نانوميتر ، اذ تكون الأطوال الموجية عالية وطاقات المعقدات متقاربة اذ يلاحظ في المعقد (٥) كان أعلى طاقة من المعقدات الأخرى ثم يليها المعقد (٤) ويعود السبب الى وجود مجموعة الكاربونيل للمعقد (٥) مع وجود مجموعة (CH<sub>3</sub>) على النظام الاروماتي في جزيئة المركب الواهب اذ تحتوي مجموعة الكاربونيل على زوج الكتروني غير مشترك يعطي الى جزيئة المستقبل ونفس السبب للمعقد (٤) لوجود مجموعة (NH<sub>2</sub>) في المعقد اذ يحتوي ايضا ذرة النايتروجين على زوج الالكتروني غير متأخر .

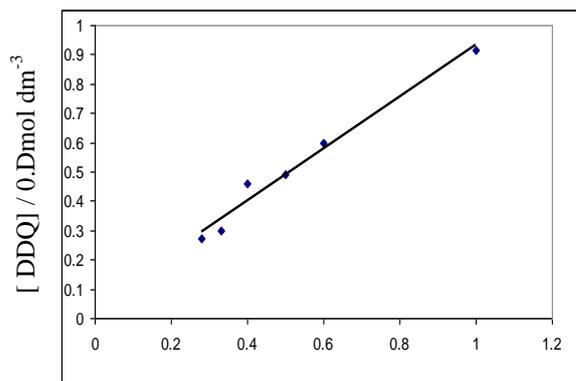
اما الجدول (٣) فكانت الأطوال الموجية تتراوح بين (٤٧٠-٥٤٧) نانوميتر ، اذ تكون الأطوال الموجية عالية وطاقات المعقدات متقاربة اذ يلاحظ في المعقد (٥) كان أعلى طاقة من المعقدات الأخرى ثم يليها المعقد (٤) ويعود السبب الى وجود مجموعة الكاربونيل للمعقد (٥) مع وجود مجموعة (CH<sub>3</sub>) على النظام الاروماتي في جزيئة المركب الواهب اذ تحتوي مجموعة الكاربونيل على زوج الكتروني غير مشترك يعطي الى جزيئة المستقبل ونفس السبب للمعقد (٤) لوجود مجموعة (NH<sub>2</sub>) في المعقد اذ يحتوي أيضا ذرة النايتروجين على زوج الالكتروني غير مشترك .

وعند مقارنة نتائج جهود التأين للمعقدات في الجداول الثلاث اعلاه نلاحظ ان هناك علاقة بين طاقة معقدات انتقال الشحنة وبين جهد التأين للمركب الواهب (٢٥-٢٧) وعمد رسم العلاقة بين الطاقة وجهد التأين تكون وعند علاقة خطية اذ تعتمد على نوعية المركب المستقبل (٢٨-٣١) .

ان قيم جهد التأين تزداد حسب التسلسل الاتي

1 → 2 → 3 → 4 → 5  
 5 → 2 → 4 → 1 → 3  
 3 → 1 → 4 → 2 → 5

اذ نلاحظ ان المركب (٣) اقل جهد تأين وذلك لاستقراره وصفاته الايونية في الجدولين (١، ٢) بينما في الجدول (٣) نلاحظ ان المركب (٢) اقل جهد تأين اذ يكون أكثر استعدادا لفقدان الإلكترون من الواهبات الأخرى (٣٢) . (٣٥)



$$1/[I] \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

شكل (٣) : تطبيق معادلة بنسي-هدبراند لمعقد انتقال الشحنة للقاعدة (٥-١) مع PF في مذيب CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

جدول (١) معاملات فيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة لقواعد شف

مع DDQ بمذيب CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

S.B	$\lambda$ (nm)	$h\nu_{ct}$	Ip(ev)	W	$\epsilon$ l.mol <sup>-1</sup>	Kct
1	460	2.51	9.1	4.66	77	1346
2	460	2.51	9.1	4.66	67	1342
3	485	٣,٩٥	8.91	4.6	100	1333
4	466	2.48	9.01	4.59	120	1204
5	462	2.50	9.08	4.65	69	1379

جدول (٢) معاملات فيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة لقواعد شف

مع O-CA بمذيب CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

S.B	$\lambda$ (nm)	$h\nu_{ct}$	Ip(ev)	W	$\epsilon$ l.mol <sup>-1</sup>	Kct
1	423	2.73	9.13	4.85	100	7500
2	480	2.40	8.68	4.73	50	1250
3	428	2.70	9.09	4.84	454	9410
4	420	2.75	9.16	4.86	250	2175
5	403	2.86	9.31	4.9	200	4000

جدول (٣) معاملات فيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة لقواعد شف

مع PF بمذيب CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

S.B	$\lambda$ (nm)	hvct	Ip(ev)	W	$\epsilon$ l.mol <sup>-1</sup>	Kct
1	486	2.37	9.98	6.43	500	3750
2	547	2.11	9.52	6.23	100	12800
3	470	2.45	10.0	6.37	312	7440
4	488	2.36	9.96	6.42	188	3700
5	494	2.34	9.92	6.4	142	2571

لقد تم دراسة الأطياف الناتجة لهذه الخمسة معقدات والناتجة من خمسة مركبات واهبة وثلاثة مستقبلية . اذ أظهرت النتائج ان المركب الواهب المحضر له التأثير الغالب على الامتصاص بالرغم من اختلاف المركبات المستقبلية التي لها تأثير صغير على النتائج .

اذ بين الجدول رقم (١) ظهور حزم جديدة تراوحت بين (٤٦٠-٤٨٥) نانوميتر ، وعند مقارنة نتائج الجدول من حيث حساب الطاقة والتردد لكل قمة من قمم حزم الامتصاص لمعقدات انتقال الشحنة نرى ان طاقة حزم

إما عند مقارنة قيم ثابت الاتزان فإنه يعود إلى قيم ثابت العزل للمعقد إذ إن المذيب المستخدم هو غير قطبي وبسبب زيادة في قيم Kct وقد تعزى هذه الزيادة نتيجة لجمع تأثير المذيب مما يدل على أن التأثيرات المتبادلة النوعية تكون ضعيفة بحيث يمكن إهمالها (٣٧-٣٩) .  
وكذلك يتضح وجود انتقالات ( $n \rightarrow \pi^*$ ) أكثر استقراراً من مستوى الإثارة مما يسبب إزاحة زرقاء للمذنبات القطبية (٤٠). بالإضافة إلى ذلك إن قيم  $\Delta G$  كانت سالبة مما يدل على أن التفاعل يتم بشكل تلقائي (٤١)، وكما موضح في الجدول (٤) .

وتبين الجداول أعلاه كذلك أن قيم معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon_{ct}$ ) للمعقد ومكوناته، إذ تبين أن هذه القيم متقاربة ولكنها تتغير بتغير كل من D , A ولهذا تكون غير ثابتة وليس لها نمط واحد. وعند ملاحظة قيم ( $\epsilon_{ct}$ ) في الجداول أعلاه للمعقدات جميعها هي أقل من الألف ( $\epsilon > 1000$ ) وهذا يعد دليلاً على أن الانتقال الإلكتروني هو من نوع ( $n \rightarrow \pi^*$ ) مما يؤكد أن التداخل بين (S.B) والمستقبلات الثلاث يمكن حدوثه من خلال زوج الإلكترونات الوحيد على ذرة (N) ولهذا فإن قوة ارتباط الإلكترونات الحرة المتواجدة على ذرة النيتروجين مع المستقبلات سوف تؤثر على قيم ثابت الاتزان للمعقد والذي يزداد بزيادة هذه القوة (٣٦) .

#### B- عند الدرجة الحرارية (25)م

Acceptor	Kct	Ln K	$\Delta G$ J.mol <sup>-1</sup>
DDQ	1346	7.20	-17.83
	1342	7.20	-17.83
	1333	7.19	-17.81
	1204	7.09	-17.56
	1379	7.22	-17.88
O-CA	7500	8.92	-22.09
	1250	7.13	-17.66
	9410	9.14	-22.64
	2175	7.68	-19.02
	4000	8.29	-20.53
PF	3750	8.22	-20.36
	12800	9.45	--23.41
	31250	8.91	-22.07
	377	5.93	-14.69
	٢٥٧١	٧,٨٥	-١٩,٤٤

#### C- عند الدرجة الحرارية (35)م

Acceptor	Kct	Ln K	$\Delta G$ J.mol <sup>-1</sup>
DDQ	1346	7.20	-18.48
	1342	7.20	-18.48
	1333	7.19	-18.41
	1204	7.09	-18.15
	1379	7.22	-18.48
O-CA	7500	8.92	-22.84
	1250	7.13	-18.25
	9410	9.14	-23.40
	2175	7.68	-19.66
	4000	8.29	-21.22
PF	3750	8.22	-21.04
	12800	9.45	-24.19
	31250	8.91	-22.81
	377	5.93	-15.18
	٢٥٧١	٧,٨٥	-٢٠,١٠

جدول (٤) : يمثل قيم  $\Delta G$  للمعقدات مع المستقبلات الثلاث

بدرجات حرارية مختلفة (١٩ ، ٢٥ ، ٣٥) م

#### A- عند الدرجة الحرارية (19)م

Acceptor	Kct	Ln K	$\Delta G$ J.mol <sup>-1</sup>
DDQ	1346	7.20	-17.47
	1342	7.20	-17.47
	1333	7.19	-17.45
	1204	7.09	-17.21
	1379	7.22	-17.52
O-CA	7500	8.92	-21.65
	1250	7.13	-17.30
	9410	9.14	-22.18
	2175	7.68	-18.64
	4000	8.29	-20.12
PF	3750	8.22	-19.95
	12800	9.45	-22.94
	31250	8.91	-21.63
	377	5.93	-14.39
	٢٥٧١	٧,٨٥	-١٩,٤٥

- 1- R.Foster," Organic Charge transfer Complexes", Academic press, London ,(1960) , P.336.
- 2- N.J.K.Ibrahim, " Theoretical and Spectroscopic study of the Association Between Some Monomers Possessing Alternating tendencies in Co Polymerization Processes", M.Sc .Thesis . Mosul University .(1998) .
- 3- S.M.J.E.Al-Mataiwiti " The Use of Charge transfer Complex formation Reaction in the spectrophotometric and Drug Compounds" Ph.D.Thesis, Mosul University .(2004) .
- 4- A.S.P.Azzouz," Thermodynamic and studies of Association between phenols and Benzyl momo benzylidene Aniline" .Z. Phys. Chem . (2002) , 216 .P.1.
- 5- A.S.Azzouz,A.A.Rahman and A.G .Taki," The influence of pH and Temperature on Tautomersim Reactions of some imines derived from 2-Hydroxy-1-Napthaaldehyde", J.Edu.Sci,(2003), 15.p.1.
- 6- H.BaBa, S. Nagkura," Dipole moments and near ultraviolet absorption of some monosubstituted benzenes , The effect of solvents and Hydrogen Bonding " , J.A.C. Soc. , (1952), 74. 5693.
- 7- N.Ebara, " Benzylidene aniline 1.structure and ultraviolet absorption spectrum of benzylidene aniline " , Chem . Soc.Jap.33.(1960), 534 .
- ٨- د. عبد المحسن عبد الحميد الحيدري ، " التحليل الكيميائي الالي " ، جامعة بغداد ، ص١٥٧-١٥٨ . (١٩٩٢) .
- 9- C.N.R.Rao, S. Singh and V. P. Senthilanathum, " Spectroscopic Studies of Solute -solvent interaction" , Chem.Soc. Rev. 5.297 . (1976)
- 10- M.Janquent and P.Laszlo: influence of Solvents on spectroscopy in M.R.J.Dack (editor) Solutions and Solubilities ; Vol VIII,part1, of A.Weissberger (editor) , Techniques of Chemistry Wiley inter Science , New York, London ,Sydney , Toronto , (1975) , P.195 .
- 11- Leo C.M.De Mayer, " Dynamic of Solute –Solvent interactions" , Pure and Appl. Chem. 58.8,pp.1105-1114. (1986).
- 12- S.A.A.Al-Safi, " Charge – Transfer Studies Between some benzoquinone derivative and Organic Diamines " M.Sc. Thesis , Baghdad Univ., (1996)
- 13- I.D. Knulz ; F.P. Gasparro ; M.D. Taylor , R.P.J.Amer.chem.Soc , 90,4778-4781, (1968) .
- 14- T.T.Goodnow ; M.V.Redding ; J.F.Stoddart ; A.E . Kaifer. J.Am.Chem.Soc. , 113, 4335-4337 , (1991) .
- 15- W.B. Per Son & R.S. Mulliken , A.Rev.Phys.Chem, 13,107 (1962).
- 16- A.Khudier .Al-Taei , " Spectral study of charge – transfer Complexes of Some new  $\beta$ -Keto schiff bases and derived from 1,3-diamino-2-propanol " , Ph.D. Thesis , Univ. Of Baghdad , (1998).
- 17- A.L.Al-Ansary , H.B.Hassib ; Y.M.Issa ; S.Z.Henein , " Molecular complex of some sulfadrgs with tetrachlorobenzoquinone " , Egypt,J.chem, 40(3) , 201, (1997).
- 18- V.Gutmann ; " The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction " , Plenum press ,New York ,(1978).
- 19- R.Foster , J.chem., Nature ,London , 181, 337, (1958) .
- 20- R.R.Lucchese and H.F.Schaefer, j.Am. Chem. Soc. 97. 7205 .(1975).
- 21- A.G.El-Kourashy and R.Grinter , J.Chem.Soc., Faraday trans.11, 72(2), 1860. (1977).
- 22- G.Briegleb and J.Czekalla,Z. Electrochem , 65, 6. (1959) .
- 23- R.Foster, " Organic Charge transfer Complexes", U.S. Edition , Academic press, London. (1969).
- 24- K.Watanabe , J.Chem.Phys.26, 542. (1957) .
- 25- K.Watanabe, T.Nakayma and J.R.Mottl, " Final Report on Ionization Potentials of Molecules by a Photoionization Method, dep. Army5B99\_01\_004 Ordance and D\_TB2\_000100R\_1624 University of Hawaii . (1959) .
- 26- W.C.Price , R.Bralsford ,P.V.Harris and R.G.Ridle," Spectrochem" .Act .14.45. (1959)
- 27- R.Abu-Eittah and M.M.Hamed, Bull.Chem.Soc.,Jap.46(10),3062 , Eng . (1973),
- 28- R.Lochl,J.Momigny and L.Dor, Bull, Cl. Sci, Acd. Roy. Belg. 58 (7) 821, Eng. ( 1972) .
- 29- S.H.Etaiw,A.B.E.Zaki, Ayad and M.Y.Mohamamed, Indian ,J. Chem . Sect A,21A(3),236, Eng. (1982).
- 30- R.H.Abu-Eittah,A.Osman and A.A.El-Azhary,Can , J. Spectrosc. 31(5) 122, Eng. ,(1986) .
- 31- A.M.N.El-Din, "Spectrovhim" .Acta , Part , A.4 (A) ,110,Eng. (1985).
- 32- Donal .T.Sawyer , Jualan.R.Robert ,JR, " Experimental electro chemistry from chemists" , John Wily and sons , New York. (1974) .
- 33- Christian Reichardt " Expirical parameters of solvent polarity as Linear free-Energy Relationship" , 18.98-110 .,(1979) .
- 34- A.A.Al-Bayati " Spectral Study For Some new Schiff bases derived from Ninhydrin their charge – Transfer Complexes" , M.Sc.Thesis ,Tikrit university, (2000) .
- 35- R.S.Muliken and W.B.Person, " Molecular complexes" , Wiley inter Science , New york . (1969).
- 36- C.N.R. Rao, S.N.Bhat and P.C. Dwired .Appl., " Spectroscopy" , Rev, 5.1. (1971) .
- 37- H.H.Freedman, J.Am.Chem. Soc. , 83, 2900 . ,(1961) .
- 38- E.S.S ," Development of Spectrophotometric Methods for the determination of Amino Acids and Albumin with their Application to various samples" , Ph.D.Thesis.Mosul University .(2002) .
- 39- L.Chmurzynski,Z.warnke,Aust.j.Chem, 46(1993), 185.
- ٤٠- أ. عبد المجيد الدباغ ، بنان احمد عقراوي ، " المركبات والكيمياء الكهربائية" ، مطبعة جامعة الموصل ، الموصل - العراق . (١٩٩٢) .

# Spectral study for charge –transfer complexe of some amine compound schiff bases with electronic acceptor

L.A.Al. Jaber

*Chemistry Department, College of Education, University of Tikrit, Tikrit, Iraq.*

## Abstract

This work divided into two parts which deals with the study of schiff bases (5) from reaction of (3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde (vaniline) with (5)aromatic amines (3-methoxy-4-hydroxybenzylidene aniline, 3-methoxy-4-hydroxybenzylidene amino pyrimidine, 3-methoxy-4-hydroxybenzylidene amino aniline, 3-methoxy-4-hydroxybenzylidene acetophenone, 3-methoxy-4-hydroxybenzylidene N=N dimethyl aniline) (4) from them are compensatory in a place of ortho.

The study contains spectra for these shortening bases that considered as molecules donor for the electrons with groups of molecules acceptor for the electrons ( DDQ, O-CA, PF) as a charge transfer complexes in Dichloromethane, as a Solvents. There has been pursuing of the beam of the charge transition for the complexes and in agreement of Bensi-Heldbrand equation on these complexes. Some of the physical coefficients was accounted for these complexes in a maximum of long of wave like equilibrium constants  $K_{ct}$  ( its high value demonstrated on stability of the complexes that formed through the measurements) and molar extinction coefficients  $\epsilon_{ct}$  ( so its value is less than 1000 to the type of transition that has been in this kind of the complexes ( $n \rightarrow \pi^*$ )).

Moreover, account the complex energy  $\epsilon_{ct}$  and account the ionization potentials  $I_p$  for these bases. Moreover, for account the values efficiency (W) that its value is approximate for one case. The irregular arc for these complexes. and then draw the relation between constant donor and with acceptor constant in the five schiff bases with three acceptor make charge transfer complex.

The relations have been drawn among the physical changeable ( factors) that produced, and account the  $\Delta G$  values for these complexes that demontat its values on forming the complexes.