بسم الله الرحمن الرحيم

∞∞∞

تم عمل المسح الضوئي لهذة الرسالة بواسطة / سامية زكى يوسف

بقسم التوثيق الإلكتروني بمركز الشبكات وتكنولوجيا المعلومات دون أدنى مسئولية عن محتوى هذه الرسالة.

ملاحظات:

- بالرسالة صفحات لم ترد بالأصل
- بعض الصفحات الأصلية تالفة
- بالرسالة صفحات قد تكون مكررة
- بالرسالة صفحات قد يكون بها خطأ ترقيم

اطياف الامتصاص الالكترونية لقواعد شف المحتوية على السايكلوبروبان

رسالة

مقدمة الى كلية العلوم بجامعة بغداد
كاستكمال جزئي لمتطلبات نيل درجة ماجستير
علوم في الكيمياء

من قبل

ابراهيم تحسين ابراهيم

بكلوريوس علوم

وذلك في

شهر جمادى الثاني لسنة ١٣٩٦هـ
الصادف لشهر حزيران لسنة ١٩٧٦م

بسم الله الرحمن الرحيم

اشهد بأن اعداد هذه الرسالة جرى تحت اشرافنا في جامعة بغداد كجزء من متطلبات درجة ماجستير في الكيمياء .

التوقيع :

المشرف :

التاريخ :

التوقيع :

المشرف المشارك : - عبد الفتاح توفيق كحاد

التاريخ : ٧٠ / ٦ / ١٩٧٦

بناء على التوصيات المتوفرة ارشح هذه الرسالة للمناقشة .

التوقيع :

الاسم : د. [illegible]

رئيس لجنة الدراسات العليا
في قسم الكيمياء

التاريخ :

يشهد اعضاء هيئة المناقشة باطلاعهم على هذه الرسالة ومناقشتهم الطالب في محتوياتها وفيما له علاقة بهما ويقررون بكونها جديرة بالقبول بتقدير (جيد جداً) لنيل درجة ماجستير في الكيمياء .

التوقيع :
الاسم :

العضو

التوقيع :
الاسم : عبدالفتاح ترشحة كاظم

العضو

التوقيع :
الاسم : حازم قاسم يحيى

العضو

التوقيع :
الاسم :

الرئيس

التوقيع :
الاسم : الدكتور مكي نعيم الجلو

عميد كلية العلوم

التاريخ : ٢٠٠٦/٧/٠
التوقيع :
الرسم :

شكر وتقدير

اود ان اتقدم بجزيل الشكر وفائق الاحترام لاستاذي الفاضل الدكتور متى عبد الجبار شامل الذي اقترح موضوع الرسالة واشراف عليها • وامدني بمعلوماته وارشاداته القيمة طيلة مرحلة الاعداد •

كما واتقدم بوافر الشكر للدكتور عبد الفتاح توفيق شحادة لمساهمته في الاشراف على موضوع الرسالة ورعايته العلمية •

ويلزمني الواجب ان اتقدم بالشكر الجزيل لكافة منتسبي قسم الكيمياء لمساعدتهم في توفير الامكانيات المختلفة اللازمة للبحث من اجهزة ومواد كيمياوية • وشكري الجزيل للسيدة كوثر الصائغ لمساهمتها في قياس الاطياف تحت الحمراء والاطياف فوق البنفسجية •

المحتويـــــات

— الباب الاول —	الصفحة
المقدمـــة	
١ — الاتحاد الكيمياوى في حلقة السايكلوبروبان	١
٢ — طيف الأين الضوئي للسايكلوبروبان	٣
٣ — استعمال نظرية التشويش للمدارات الجزيئية لدراسة صفات وتفاعلية المركبات الحلقية الصغيرة	٨
٤ — تطبيق نظرية التشويش للمدارات الجزيئية لدراسة بنيـة الفاصل سايكلوبروبان	١٠
أ — البنية المستوية	١٠
ب — البنية المضطربة	١٠
٥ — الحالة المتهيجة لجزيئة السايكلوبروبان	١١
٦ — طيف الامتصاص لمركبات السايكلوبروبان المقترنة	١٢
٧ — طيف التأين الضوئي لنظام الايزوميثاين	١٥
٨ — اطياف امتصاص مركبات الايزوميثاين مقارنة بأطياف الكاربونيل غير المقترنة	١٧

الصفحة

— الباب الثاني — ١٩

الجزء التجريبي

١ — الاجهزة المستعملة ٢٠

٢ — طريقة شتاب في تحضير بعض قواعد شف ٢١

أ — تحضير N — بوتيليدين سايكلوبروبيل امين ٢١

ب — تحضير N — بنزيليدين سايكلوبروبيل امين ٢٢

٣ — طريقة كون في تحضير قواعد شف بأستخلاصها من محلات يوديد الفضة ٢٣

أ — تحضير N — ايزوبروبيليدين سايكلوهكسيل أمين ٢٣

ب — تحضير N — ايزوبوتيليدين سايكلوهكسيل أمين ٢٥

جـ — تحضير مثيل سايكلوبروبيليدين N — سايكلو هكسيل أمين ٢٧

د — تحضير اوكسيم السايكلوبروبيل مثيل كيتون ٢٩

الصفحة

الباب الثالث

النتائج والمناقشة ٣١

١ — تطبيق نظرية تشويش المدارات الجزيئية ٣٢
لدراسة مستويات الطاقة في قواعد شف

٢ — اطياف الامتصاص الالكترونية لقواعد شف

أ — طيف الامتصاص لـ N- بيوتيليدين سايكلوهيكيل امين ٣٨

ب — طيف الامتصاص لـ N- بنزيليدين سايكلوهيكيل امين ٤٠

جـ — طيف الامتصاص لـ N- ايزوهيكسيليدين سايكلوهكسيل امين ٤٢

د — طيف الامتصاص لـ N- ايزوبيوتيليدين سايكلو هكسيل امين ٤٤

هـ — طيف الامتصاص لـ مثيل سايكلوهيكسيليدين N - سايكلو هكسيل امين ٤٦

٣ — اطياف الاشعة تحت الحمراء ٤٨

	الصفحة
الخلاصة باللغة العربية	٥٧
المراجع العلمية	٦٤
الخلاصة باللغة الانكليزية	٦٨

الباب الاول

المقدمة

— المقدمـــــة —

الاتحاد الكيمياوى في حلقة السايكلوبروبان Chemical Bonding In Cyclopropane Ring.

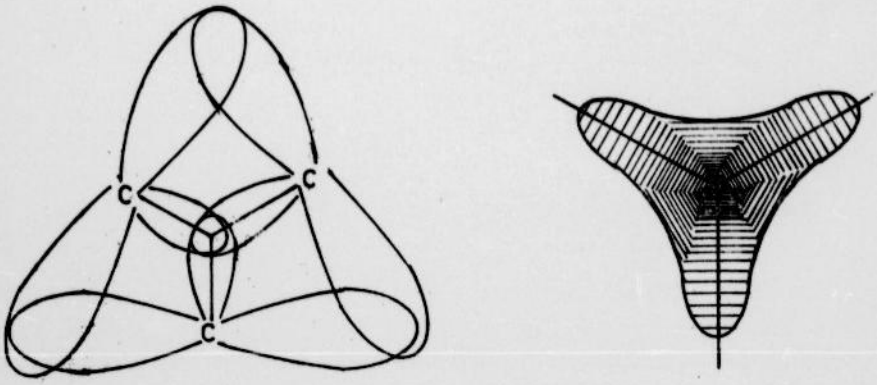
درست خواص الحالة المستقرة للسايكلوبروبان نظريا عن طرق حسابات ميكانيكية الكم (١ ، ٢) وعمليا بواسطة التحليل الطيفي (٣ ، ٤ — ٧) .

هنالك نظريتان لوصف الاتحاد الكيمياوى في السايكلوبروبان الاولى نظرية كولسن (Coulson) وموفت (Moffitt)[٢] والتي تصف الاتحاد الكيمياوى بلغة الاواصر المنحنية والثانية نظرية والش (Walsh) والتي تبين الاتحاد بلغة التفاعل بين المدارات الهجينية (P_z & S_p^2) لزمر المثيلين الثلاث[١] كما هو مبين في شكل — ١ — .

ويعزز تحليل والش لمساهمة مجاميع المثيلين الثلاث في الاتحاد بصورة متساوية التناظر بين هذه المجاميع (D_{3h}) . وحسب هذا النموذج يمكن التمييز بين نوعين من المدارات الجزيئية الاول داخلي ($\triangle_{int.as}$) ويتكون من تداخل ثلاث مدارات هجينية من نوع S_p^2 موجه نحو مركز الجزئ والثاني خارجي ($\triangle_{ext.as}$) ويتكون من تداخل المدارات الذرية P_z الثلاثة لمجاميع المثيلين وعند تبين المستويات الطاقية لهذه المدارات نجد انحلالا في مدارى والش الحاليين المشغولين بالالكترونات ومن صنف ($\triangle_{ext.as}$) . وقد ثبتت صحة ذلك عن طريق حسابات المدارات الجزيئية لهذه الجزيئة وقياس طيف تأيينها الضوئي[٤] .

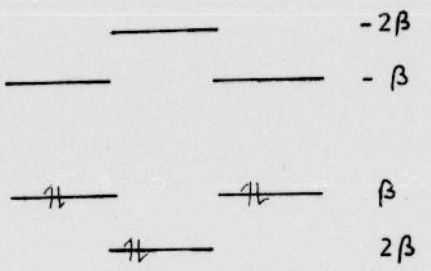
وقد علل والش (Walsh) افتراضه للاتحاد الكيمياوى بالحجج التالية :

١ — ان جزئ السايكلوبروبان يعطي الصفات التشخيصية للاقتران كيمياويا وطيفيا عند اتصاله المباشر بـ C = C . ويمكن تفسير ذلك



الشكل -١-

تداخل المدارات الهجينية لزمر المثيلين الثلاث المكونة لحلقة السايكلوبروبان حسب نموذج والش



الشكل -٢-

مستوى المدارات الجزيئية لحلقة السايكلوبروبان حسب نموذج والش .

بتداخل المدار الذرى $2P_z$ لذرة الاتصال الكيمياوى في حلقة السايكلوبروبان مع المدار $2P_z$ لذرة الاتصال الكيمياوى في المجموعة الاوليفينية . كما ويشترك المدار $2P_z$ في الحلقة بتكوين مدارات جزيئية غير متمركزة مع المدارات $2P_z$ لذرتي الكاربون الاخرتين

٢ — ان النموذج المقترح يفسر ظاهرة انخفاض عزم الاستقطاب الثنائي لمركب كلوريد السايكلوبروبان مقارنة بكلوريد الفينيل ، رادا ذلك للزيادة في السالبية الالكترونية لذرات الكاربون في الحلقة بسبب تهجينها الثلاثي $S_p 2$.

٣ — يوضح النموذج ظاهرة ارتفاع الترددات القوية في طيف رامان في اواصر C - H ، رادا ذلك الى صفة التهجن الثلاثية لذرات الكاربون كذلك .

طيف التأين الضوئي لجزيء السايكلوبروبان

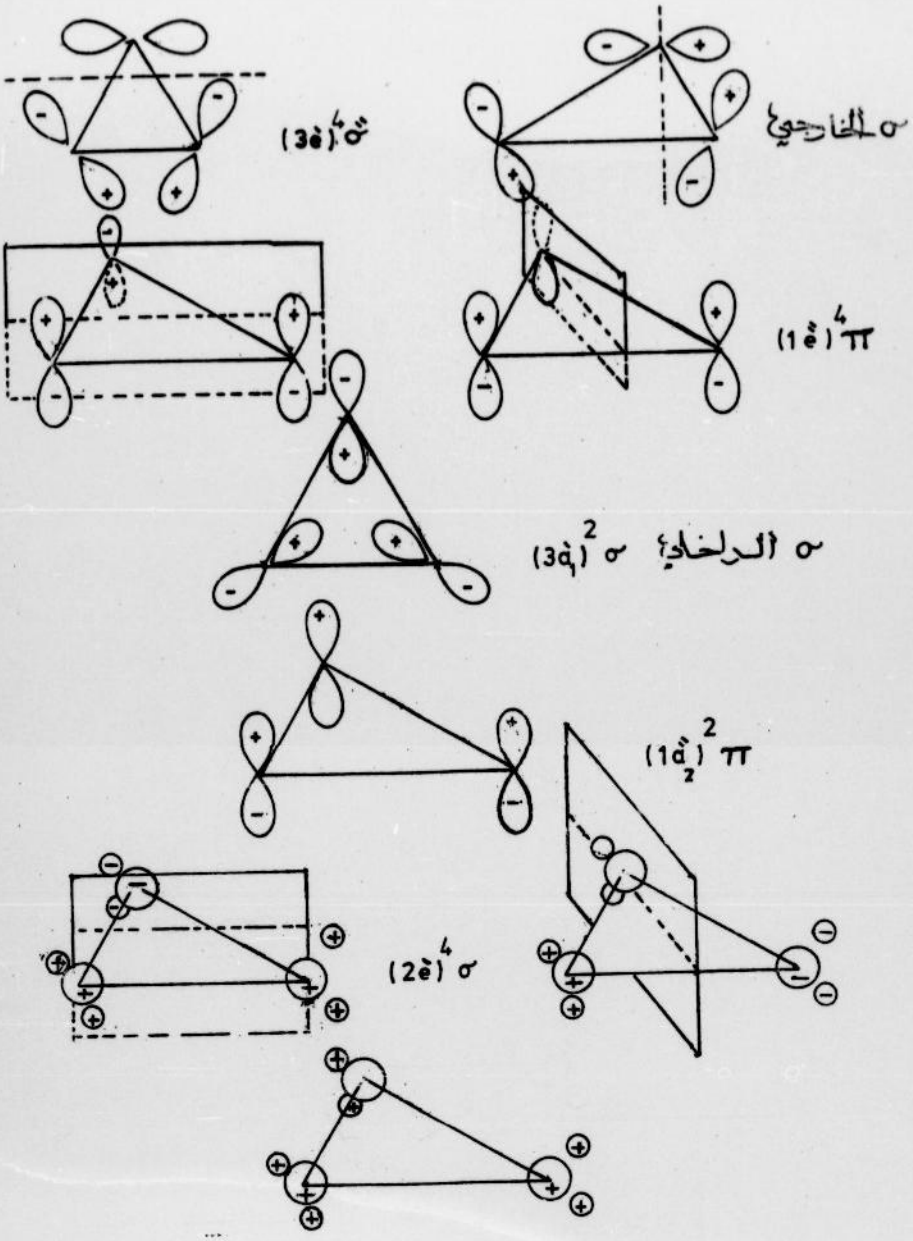
Photoelectron Spectra Of Cyclopropane Molecule

عند دراسة طيف التأين الضوئي لجزيء السايكلوبروبان ومقارنته بنتائج حسابات الـ abinitio (٤) استنتج تورنر (Turner, et al.) وجود اربعة مدارات جزيئية ذات طاقة اعلى من (21.2 eV-) (شكل ـ٣ـ) وافترضوا التركيب الالكتروني التالي :

$$KKK\ (2a_1^-)^2(2e^-)^4(1a_2^=)^2(3a_1^-)^2(1e^=)^4(3e^-)^4 \ldots\ ^1A_1$$

اى بعكس التسلسل المقترح من قبل سوجدن (Sujden) (٨) للمدارات الاول والثاني والثالث والرابع .

وفقدان الالكترون من الزوج الثنائي المحل (Degenerate) للمدارات ($3e^-$) و ($1e^=$) يولد ايون في حالة مستقرة نسبة الى تشويش يحان



شكل ٢-

المدارات المشغولة لحلقة السايكلوبروبان موضحة بدلالة المدارات الذرية