تحاليل طيفية ودراسات نظرية باستخدام نظرية دالة الكثافة الالكترونية لمتراكبات الارتباط الهيدروجيني و/أو انتقال الشحنة لبعض مشتقات البيرازول في مذيبات مختلفة

صفاء حمود الجحدلي

بإشراف

الأستاذ الدكتور/ مصطفى حبيب **الأستاذة الدكتورة/ خيرية الاحمري**

المستخلص

تم تكوين متراكبات جديدة بين المانحات الالكترونية لمشتقات البيرازول ٣-امينو-١،٥-داي ميثيل بيرازول و٥-امينو-١،٣-داي ميثيل بيرازول مع المستقبل الالكتروني حمض الكلورانيليك، وقد تمت دراستها عملياً ونظرياً. عملياً تم تحضيرها ووصفها بالطرق الطيفية في المحاليل في مذيبات مختلفة تشمل الكلوروفورم والايثانول والميثانول والاسيتونيتريل وفي الحالة الصلبة. الثباتية العالية للمتراكبات في المحاليل تم توضيحها من خلال ثابت التكوين ونسبة تكوين المتراكب الجزيئي (١:١) (المانح: المستقبل). تم دراسة ووصف العوامل الثيرموديناميكية وبعض العوامل الفيزيائية وجميعها اكدت وجود تفاعل انتقال شحنة بجانب انتقال هيدروجيني في المتراكبات المتكونة. ايضا تم حساب حد القياس وحد الكشف. في الحالة الصلبة، تم تحضير متراكبات الترابط الهيدروجيني وانتقال الشحنة ووصفها بالتحليل العنصري والاشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي لبروتون١ وكاربون ١٣ وكانت النسبة الجزيئية ١:١ متوافقة مع نسبة تكوين المتراكب في المحلول. اشتملت الدراسة النظرية استخدام نظرية دالة الكثافة الالكترونية عند المستوى 31-6G(d,P) لمقارنتها بالنتائج المقاسة. تم ايضاً حساب الطاقة المثلى وطاقة التعقيد والمعاملات الهندسية وخرائط الجهد الكهروستاتيكية الجزيئية (MEP) وكذلك تم دراسة العديد من العوامل التي تصف التفاعل ووجدنا ان الامينات هي الجهة المانحة للالكترون وحمض الكلورانيليك هو المستقبل للالكترونات. وتم قياس الطيف الالكتروني حسابيا باستخدام دالة TD-DFT عند نفس المستوى لمقارنته بالنتائج المقاسة عمليا ووجد انها متقاربه. وأوضحت النتائج وجود كل من انتقال الشحنة والترابط الهيدروجيني في المتراكبات مع وجود توافق جيد بين النتائج النظرية والعملية.

Spectral Analysis and Density Functional Theory (DFT) Computational Studies of Hydrogen Bonded and/or Charge Transfer Complexes of some Pyrazole Derivatives in Different Solvents

By

Safaa Hamoud Al-Jahdali

Supervised by

Prof. Dr. Moustafa Habeeb **Prof. Dr. Khairia Al-Ahmary**

Abstract

New charge transfer hydrogen bond complexes between the pyrazole donors 3-amino-1,5-dimethypyrazole (3-ADMP) and 5-amino-1,3-dimethypyrazole (5-ADMP) with the π-electron acceptor chloranilic acid (CLA). Both complexes were synthesized and characterized. The complexes were characterized by spectrophotometric methods in different solvents such as chloroform (CHL), ethanol (EtOH), methanol (MeOH) and acetonitrile (AN) and in solid state. In solutions, the formation constant revealed high stability of the complexes, and 1:1 molar ratio stoichiometry (donor: acceptor)._Thermodynamic and spectroscopic physical parameters were

determined and interpreted confirmed the presence of charge transfer beside hydrogen bonding in the formed complex. In addition, the limits of quantification (LOQ) and limit of detection (LOD) were determined. In solid state, the HBCT-complexes were synthesized and characterized by elemental analysis, FTIR and ^{1}H, and ^{13}C NMR spectroscopy to be 1:1 in accord with the molecular stoichiometry in solution. The density functional theory (DFT) using 31–6G(d,p) basis set was performed to compare the measured results. The optimization energy, complexation energy, geometrical parameters, molecular electrostatic potential maps (MEP) were calculated and interpreted as well as many reactivity descriptors were studied. The results revealed that the amines (3-ADMP, 5-ADMP) are e-donor and CLA is the e-acceptor. The electronic spectra were computed using TD-DFT at same level of the theory to compare with the experimental results where the measured and computed λ_{max} are coming close to each other.