جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل / كلية العلوم
قسم الكيمياء

دراسة ثرموداينميكية ونظرية لعدد من فيتامينات B بأستخدام طرق التوصيل الكهربائي

خليل بركات رشو العيسى

رسالة ماجستير في

الكيمياء / الكيمياء الفيزياوية

بإشراف

الأستاذ المساعد الدكتورة فنار محمد اسماعيل الحيالي

1446 هـ **2024 م**

الخلاصة

يتضمن البحث دراسة التوصيلية الكهربائية لعدد من فيتامينات B الذائبة في الماء وهي (B_5 ,B_6 ,B_7 , B_9) وكذلك دراسة نظرية باستخدام ميكانيك الكم لحساب بعض الصفات واجراء مقارنة بين الطريقتين وشملت الدراسة جزئيين رئيسيين:

الجزء الاول : القياسات التوصيلية

1- دراسة التوصيلية الكهربائية لعدد من فيتامينات مجموعة B (B_5 ,B_6 ,B_7 , B_9) في الماء والميثانول عند درجات حرارية تتراوح بين (293-313) مطلقة بمعدل زيادة خمس درجات. ومن خلال استخدام قانون كولراوش تم الكشف عن نوع الألكتروليت برسم العلاقة بين جذر التركيز مع قيم التوصيل المكافئ واظهرت جميعها خط منحني مما يدل على انها تسلك سلوك الالكتروليتات الضعيفة في كلا المذيبين. اما متغيرات التوصيلية: التوصيلية المكافئة عند التخفيف اللانهائي (Λ_o) وثابت التجمع الايوني (Ka) وكذلك البعد بين الايونات (R) في المحلول عند أفضل قيم للانحراف القياسي ($\sigma\Lambda$) تم حسابها بتطبيق معادلة العالم (لي-ويتون) للالكتروليتات المتماثلة من نوع (1:1) باستخدام برنامج حسابي خاص (MR2) . واظهرت النتائج المستحصلة من التحليل لهذه المتغيرات التسلسل الاتي:

:Λo

في الماء: فيتامينB_6 > فيتامينB_9 > فيتامينB_7 > فيتامينB_5

في الميثانول : فيتامينB_6 > فيتامينB_9 > فيتامينB_5 > فيتامينB_7

:Ka

في الماء : فيتامينB_6 > فيتامينB_7 > فيتامينB_9 > فيتامين B_5

في الميثانول : فيتامينB_9 > فيتامينB_7 > فيتامينB_5 > فيتامينB_6

وكانت قيم (R) اقل من ($3.5A^o$) مما يدل على ان المزدوجات الايونية من نوع (CIP). وباستخدام معادلة فانت هوف (Van't Hoff) تم حساب القيم الثرموداينميكية (ΔG،ΔS،ΔH) بالاعتماد على قيم ثابت التجمع الايوني ، اظهرت النتائج الفيتامينات الاربعة قيد الدراسة تسلك سلوك مختلف في المذيبين إلا انها تشترك في صفة تلقائية التفكك.

2- تم قياس التوصيلية الكهربائية للفيتامينات الاربعة قيد الدراسة (B_9 , B_7, B_6, B_5) في مزيج من الماء والميثانول عند درجة حرارة 310 مطلقة ثم حساب متغيرات التوصيلية الكهربائية مثل التوصيلية المكافئة عند التخفيف اللانهائي (Λ_o) وثابت التجمع الايوني (Ka) وكدلك البعد بين الايونات (R) في المحلول عند أفضل قيم لـ ($\sigma\Lambda$) باستخدام معادلة لي-ويتون للالكتروليتات المتماثلة من نوع (1:1) .ايضا تم مناقشة النتائج من خلال رسم العلاقة بين ناتج والدن($\Lambda^o\eta^o$) والنسبة المئوية للميثانول في الماء . اتبعت القيم المستحصلة لهذه المتغيرات التسلسل الاتي :

:Λo

في المزيج : فيتامينB_6 > فيتامينB_9 > فيتامينB_7 > فيتامينB_5

:Ka

في المزيج : فيتامينB_6 > فيتامينB_9 > فيتامينB_7 > فيتامينB_5

2- الجزء الثاني

تم اجراء دراسة نظرية باستخدام ميكانيك الكم لحساب الصفات الجزيئية في الطور الغازي وفي مذيب الماء وفي مذيب الميثانول للفيتامينات الاربعة (B_9 , B_7, B_6, B_5) باستخدام حسابات نظرية دالة الكثافة (DFT) اعتمادا على الدالة الهجينة (B3LYP) مع 6-31G (d, p) بعد تقليل مستوى الطاقة من خلال مرورها بالميكانيك الجزيئية MM2 وبعدها الطرق الشبه تجريبية للميكانيك الكم ابتداء من (AM1 ثم PM3 ثم HF) واخيرا (DFT) للوصول الى اكثر وضع فراغي مستقر وادنى مستوى طاقي. تم حساب قيم كل من الصلادة الكيميائية (η) والجهد الكيميائي الالكتروني (μ) والالكتروفيلية (ω) في الطور الغازي والماء والميثانول بالاعتماد على قيم اعلى مستوى طاقي وأدنى مستوى طاقي التي تم حسابها وصفات اخرى.

تم اجراء تحليل احصائي لإيجاد علاقة بين معاملات الارتباط للصفات المحسوبة ومقارنتها مع القيم المحسوبة عمليا مثل (Ka ،Λ_o) في الماء والميثانول وعند درجة حرارة 298 مطلقة.

ABSTRACT

The research includes a study of the electrical conductivity of numbers of water-soluble B vitamins (B_5, B_6, B_7, B_9) as well as a theoretical study using quantum mechanics to calculate some descriptors and make a comparison between the two methods. The study included two main parts:

Part I: Conductivity measurements

1.A study of electrical conductivity of a number of B group vitamins (B_5, B_6, B_7, B_9) in water and methanol at temperatures ranging between (293-313) Kelvin increasing five degrees for each experiment. By using Kohlrausch equation, the type of electrolyte was detected by drawing the relationship between the square root of concentration with the equivalent conductivity values, and they all showed a curved line, indicating that they behave as a weak electrolyte. The conductivity variables: the equivalent conductivity at infinite dilution (Λo) and the constant of ionic association (Ka) as well as the distance between ions (R)in the solution at the best values of standard deviation (ϭΛ) were calculated by applying the equation of scientist (Lee-Wheaton) of symmetrical electrolytes (1:1) using special computational software. The results of the analysis of these variables obey the following sequence:

Λo:

In Water: Vitamin B_6 > VitaminB_9 > VitaminB_7 > VitaminB_5

In methanol: vitamin B_6 > vitamin B_9 > vitamin B_5 > vitamin B_7

Ka:

In Water: Vitamin B_6 > Vitamin B_7 > Vitamin B_9 > Vitamin B_5

In methanol: vitamin B_9 > vitamin B_7 > vitamin B_5 > vitamin B_6

The R values were less than (2) A^o indicating that the ionic association type is a contact ion pair (CIP). And then by using the Van't Hoff equation, thermodynamic values (ΔH, ΔS, and ΔG) were calculated based on the values of the constant of ionic association (Ka).

2. Electrical conductivity measured for some B group vitamins (B_5, B_6, B_7, B_9) was measured in a mixture of water and methanol at 310K and then calculate electrical conductivity variables such as equivalent conductivity at infinite dilution (Λo), the constant of ionic aggregation (Ka) as well as distance between ions (R) in the solution at the best values of standard deviation (ϭΛ) by using the Lee-Wheaton equation of symmetrical electrolytes (1:1). The results were also discussed by drawing the

relationship between Walden's product ($\Lambda_o \eta_o$) and the percentage of methanol in the water. The values derived from these variables obey the following sequence:

Λo:

In the mix: Vitamin B_6 > VitaminB_9 > VitaminB_7 > VitaminB_5

Ka:

In the mix: Vitamin B_6 > VitaminB_9 > VitaminB_7 > VitaminB_5

Part II

A theoretical study by using quantum mechanics to calculate molecular descriptors in the gas phase, water, and methanol solvents for the four vitamins (B_5, B_6, B_7, B_9) using methods of calculating density function theory (DFT) depending on the function (B3LYP) with basis set 6-31G (d, p) after minimizing energy by its passing through molecular mechanics MM2 then the semi-empirical methods starting from (AM1 then PM3 then HF) and finally (DFT) to reach the most stable geometric configuration form and the lowest energy level of the molecule. Based on the values of HOMO and LUMO that were calculated, the values of chemical hardness (η), electronic chemical voltage (μ), and electrophilicity () in the gas phase, water, and methanol are calculated based on the values of the HOMO and the LUMO , in addition calculate other descriptors. A statistical analysis was conducted to find the correlation between the calculated descriptors and linking them with the experimentally determined values, such as (Ka, Λo).

Ministry of Higher Education

and Scientific Research

Mosul University / College of Science

Thermodynamic and Theoretical Study for Some Vitamins B by Using Electro Conductivity Methods

Khalil Barakat Rasho AL-Issa

Master's Thesis in

Physical Chemistry

Supervised by

Asst. prof. Dr. Fanar Mohammed Esmail AL-Healy

1446 A.H. **2024 A.D**