



جامعة الموصل

كلية التربية للعلوم الصرفة

**تعيين ودراسة العوامل المؤثرة على قيم ثوابت
الاستقرار لبعض قواعد شيف بأستخدام
الطرائق النظرية**

مشتاق سعد يونس محمد العبيدي

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإشراف

الأستاذ المساعد

الدكتور محمد محمود حسين

الخلاصة

إشتملت دراستنا هذه على حساب ثوابت الإستقرار نظرياً لتسعة مركبات إيمينية أروماتية مُحَصَّرة ومُشَخَّصة عملياً في دراسة سابقة للباحثين (عادل عزوز و محمد محمود النعيمي) التي تَضَمَّنت تسع مركبات من قواعد شيف ألفينولية . إذ حُسبت ثوابت الإستقرار للإيمينات كافة قيد الدراسة نظرياً بأربع طرائق عند درجات الحرارة المطلقة الخمسة: (283,293,303,313,323K)، ومن ثم مُقارنتها مع أقيم العملية المُستحصلة من الدراسة العملية السابقة المذكورة آنفاً. وتم إختيار الطرائق النظرية الأربعة من ميكانيك أكم ، فتَضَمَّنت الأولى والثانية طريقة الحسابات شبه التجريبية (semi-impirical) مثل Austen models (AM1) و method Semi empirical (PM3) أما الطريقة الثالثة، هاتري - فوك Hatree Fock (HF) ، والطريقة الأربعة نظرية دالة الكثافة الألكترونية Density Functional Theory DFT ، والطريقة الثالثة والأربعة من طرائق الحسابات الأساسية (abintio) ، وتم إختيارهم لكونهم أكثر إستخداماً لدى الباحثين لحصولهم على نتائج دقيقة في دراسات عديدة سابقة.

كما تم في هذه الدراسة إدخال طريقة (CPCM) polarizable conductor calculation model، التي تقوم بحساب المُتغيرات الفيزيائية للمركبات كافة قيد الدراسة في طور المحاليل بدلاً من أطور أغازي بإستخدام الإيثانول كُذيب، فضلاً عن حساب قيم ثوابت الإستقرار التي حُسبت منها لاحقاً المُتغيرات أثيرموديناميكية (ΔG° و ΔH° و ΔS°) نظرياً، ومن ثم مُقارنتها بنظيراتها العملية .

تم إتماد المُتغيرات أطاقية المحسوبة نظرياً بالطرائق الأربعة عند الدرجات أحرارية الخمسة للإيمينات كافة، التي تُمثل إستقرارية أجزئيات من خلال ألتداخلات وألتغيرات أفرافية مثل (HOMO) و (LUMO) وأصلابة وألجهد الألكتروني ألكيميائي ودليل الألكتروفيلية الكروي التي أستخدمت في حساب بعض المُتغيرات أالمعروفة وألتي لها علاقة بإستقرارية أجزئيات وميولها من حيث كونها الكتروفيل أو نيوكليوفيل ، وتبين بأن أقيم ألتغير حسب موقع أالمُعوضات و أجمها فضلاً عن أقيم ألقليلة لدليل الألكتروفيلية (ω) الدالة على أن الإيمينات ألدروسة ألتفاعل كنيوكليوفيل (أي لها قابلية على إعطاء الإلكترونات). كما تم إدخال ألتغيرات هذه في الطرائق النظرية الأربعة وربطها مع بعضها ألبعض ومع قيم ثوابت ألاستقرار (K) وإختبار صلاحيتها ودقتها في ألتحليل الإحصائي للإيمينات كافة قيد الدراسة عند الدرجات

الحرارية الخمسة ، فحصلنا على تطابق جيد بين أقيم العملية والنظرية فضلاً عن قيم مُعامل الإرتباط الجيدة القريبة من الواحد .

كما أثبتت الدراسة صحة إختبار إستخدام مُعاملات أمتغيرات بيتا (β) Coefficients للمُتغيرات (C1-C7 , Bond.OH1 , DMavarge , Hardnes) المُتفاوتة في ألتسلسل والذالة على أنها ذات تأثير واضح على قيم K كونها تُمثل مركز التفاعل بالنسبة لِثوابت الأستقرار من مقدار الخطأ القياسي Standard Error (S.E) ألقيل جداً وضمن ألمديات ألقبولة للأخطاء ألتجريبية للعلاقة بينها وبين قيم ثوابت التأيّن في ألتحليل الإنداري ولكافة المُركبات وبالطرائق الأربعة ، فضلاً عن قيم مُعامل ألترباط للمُتغيرات هذه في ألتحليل الأنداري ألتعدد ألقريبة من الواحد . وهذا يدل على أهمية إستخدامها في حساب قيمة (K) النظرية ومُقارنتها مع أقيم العملية.

أظهرت الدراسة أن قيم معامل الإرتباط (R^2) المُستحصلة من طريقي (PM3) و(AM1) القريبة من الواحد هي الأفضل.

ان قيم (ΔG°) السالبة تؤكد أن تفاعلات الأيمينات كافة قيد الدراسة كافة هي تلقائية (Spontaneous) ، في حين أن قيم الأنتالبي ألسالبة (ΔH°) تدل على التفاعل باعث للحرارة (Exothermic) .

إن التغير في الأنتروبي (ΔS°) من ألتناحية ألتظرية يجب أن تكون سالبة ، في حين وجدت بعض من قيمها موجبة . ويُعزى سبب الإشارة الموجبة للمركبات الى وجود الأواصر الهيدروجينية في المعقدات المتكونة والتفاعلات التي تتأثر طاقتها وقوتها بتغير درجات الحرارة . أو بعبارة أخرى أن الأواصر الهيدروجينية تكون مؤثرة فتحول (ΔS°) الى الإشارة الموجبة . وهذا مُتوقع ومُنسجم مع ألعديد من الدراسات السابقة ألتذكورة أعلاه . وأخيراً أثبتت دراستنا هذه صحة أستخدم ألترائق ألتظرية الأربعة المعتمدة فيها وجودتها فضلاً عن دقة نتائج ألتدراسة ألتجريبية السابقة ألتي قام بها ألباحثين (عادل عزوز ومحمد محمود النعيمي) لأيمينات نفسها وذلك من خلال تقارب ألقيم المُستحصلة من ألتدراسات ألتظرية الأربعة ألتحالية مع ألتدراسة العملية السابقة عند إجراء مُقارنة بين قيم درجة ألتفكك (α) وثوابت الأستقرار (K) وبين قيم (ΔG°) و (ΔH°) و (ΔS°) عند ألتدرجات ألتحرارية الخمسة .

Abstract

Our study included calculation of the theoretical Stability constants (k) of nine aromatic imine compounds that were prepared and identified practically in a previous study by two researchers (Adil Azzouz and Mohammad.M.H.Al-Nieimi), which included nine compounds from the phenolic Schiff bases. These stability constants of all imines under study were calculated, Theoretically by four methods at the five temperatures: (283,293,303,313,323 °K) and compared them with the practical values obtained from the previous study mentioned above. The four methods were chosen from quantum mechanics. The first and second methods included semi-empirical calculations such as (Austin models) (AM1) and method Semi empirical (PM3) while the third method (Hartree-Fock) (HF) and the fourth method (Density Functional Theory) (DFT), both from (abinitio) methods, are more widely used by researchers for accurate results in many previous studies.

In this study, a polarizable conductor calculation model (CPCM) was added, which calculates the physical parameters of all compounds under study in the solution phase instead of the gas phase using ethanol as solvent at the five temperatures, as well as calculating the values of stability constants and then calculation of thermodynamic parameters: (ΔG° , ΔH° and ΔS°) theoretically and comparing them with their practical counterparts.

Energy variables calculated theoretically by the three methods at the five temperatures of all imines, which represent the stability of the molecules through interference and stereo changes such as HOMO, LUMO, hardness, chemical-electron voltage, and spherical electrophilic guide (ω) used to calculate some known and related variables, which have to do with the stability of the molecules and their tendency in terms of being an electrophile or nucleophile were determined in the calculations. The values were changed according to the location and size of substitutes, as well as the small values of (ω), which indicate that studied imines interacts as nucleophile (it has the ability to give electrons). These variables were introduced in the four theoretical methods and linked together and with (K) values, as well as its validity and accuracy in the statistical analysis of all imines under study at the five temperatures. We obtained a good match between the practical and theoretical values as well as the good correlation coefficient values close to one.

The study also proved the validity of the test of the use of the beta coefficients (β) for different variables in the sequence (C1-C7, DM_{Avarge} , Bond OH1, Hardnes), showing that they have a clear effect on the values of (K) because they represent the center of the reaction for the stability parameters from the Standard Error (SE) is very small and within acceptable ranges of experimental errors of the relation between them and

the values of stability constants in the regression analysis for all compounds and the four methods, as well as the correlation coefficient values for these variables in the multiple regression analysis close to one. This shows the importance of using them in calculating the value of (K) and comparing them with practical values.

The study showed that the values of the correlation coefficient (R^2) obtained from the methods (AM1) and (PM3) close to one are the best.

The negative values of (ΔG°) indicate that the stability reactions of all the imines under study are carried out by a spontaneous process .while

The negative enthalpy (ΔH°) Indicate the emitter interaction heat (Exothermic),

The change in entropy(ΔS°) In theory must be negative , while some of its values are positive the reason of the positive signal of the compounds is due to the presence . Hydrogen bonds in complex and interactions whose energy and bower are affected by change Temperatures.

In other words, the hydrogen bonds are effective(ΔS°) to positive Reference , This is expected and is consistent whith many previous studies mentioned above.

Finally , our study proved the validity of theuse of four theoretical methods and the accuracy of the results of the previous laboratory study conducted by researchers (Adel Azzouz and Mohamed .M/H/Al-Nuaimi) of the same faiths and by approximating the values obtained from the current four theoretical studies with the previous practical study when comparing between the values of disintegration degree (α) and stability constants (k) and between values (ΔG°) , (ΔH°) , (ΔS°) at the five thermal degrees .

University of Mosul
College of Education
For Pure Sciences



Study and Determination of Factors
Affecting on The Stability Constant
Values for Some Schiff bases by
Using Theoretical Methods

Mushtaq Saad Younis Mohammed AL-Obeidy

M.Sc.Thesis

Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.

Dr.Mohammad Mahmoud Hussein

1440 A.H.

2019 A.D.