دراسة ثيرموداينميكية تأين عدد من الأوكزيمات وقواعد شيف نظرياً بإستخدام برامج النمذجة الجزيئية

رسالة تقدم بها

وسام إبراهيم إسماعيل الشُريفي

إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة - جامعة الموصل

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الكيمياء

بإشراف

الأستاذ المُساعد الدكتور

محمد محمود حسين الحسيني النعيمي

1438هـ 2017 م

الخلاصة

إشتملت دراستنا هذه على حساب ثوابت التأين نظرياً لأربعة عشرَ مركباً إيمينياً أروماتياً محضراً ومشخّصاً عملياً في دراسة سابقة للباحثين (عادل عزوز و دُنيا بطرس) التي تضمنت ثمانية مركبات أوكزيمية وستة مركبات من قواعد شيف الفينولية . إذ حُسبت ثوابت التأين للإيمينات كافة قيد الدراسة نظرياً بثلاث طرائق عند درجات الحرارة المطلقة الخمسة: (293،303،313،323،333)، ومن ثمّ مقارنتها مع القيم العملية المُستحصلة من الدراسة العملية السابقة المذكورة آنفاً. وتم اختيار الطرائق النظرية الثلاث من ميكانيك الكم ، فتضمنت الأولى طريقة الحسابات شبه التجريبية (semi-impirical) مثل Austen models (AM1) ، أما الطريقة الثانية هاتري – فوك Hatree - Fock (HF) ، والطريقة الثالثة نظرية دالة الكثافة الالكترونية Density Functional Theory DFT ، الثانية والثالثة من طرائق الحسابات الأساسية (abintio) ، وتم اختيارهم لكونهم أكثر استخداماً لدى الباحثين لحصولهم على نتائج دقيقة في دراسات عديدة سابقة.

كما تم في هذه الدراسة إدخال طريقة polarizable conductor (CPCM) calculation model، التي تقوم بحساب المتغيرات الفيزيائية للمركبات كافة قيد الدراسة في طور المحاليل بدلاً من الطور الغازي بإستخدام الإيثانول كمذيب، فضلاً عن حساب قيم ثوابت التأين التي حُسبت منها لاحقاً المتغيرات الثيرموديناميكية (ΔG^o و ΔH^o و ΔS^o) نظرياً، ومن ثمّ مقارنتها بنظيراتها العملية.

تم إعتماد المتغيرات الطاقية المحسوبة نظرياً بالطرائق الثلاث عند الدرجات الحرارية الخمسة للإيمينات كافة، التي تمثل إستقرارية الجزيئات من خلال التداخلات والتغيرات الفراغية مثل(HOMO) و(LUMO) والصلابة والجهد الألكتروني الكيميائي ودليل الألكتروفيلية الكروي التي أستخدمت في حساب بعض المتغيرات المعروفة والتي لها علاقة بإستقرارية الجزيئات وميولها من حيث كونها إلكتروفيل أو نيوكليوفيل ، وتبيّن بأن القيم تتغير حسب موقع المعوضات وحجمها وهيئتها الفراغية فضلاً عن القيم القليلة لدليل الإلكتروفيلية (**ω**) الدالّة على أن الإيمينات المدروسة تتفاعل كنيوكليوفيل (أي لها قابلية على إعطاء الإلكترونات). كما تم إدخال المتغيرات هذه في الطرائق النظرية الثلاث وربطها مع بعضها البعض ومع قيم pK_a واختبار صلاحيتها ودقّتها في التحليل الإحصائي للإيمينات كافّة قيد الدراسة عند الدرجات الحرارية الخمسة ، فحصلنا على تطابق جيد بين القيم العملية والنظرية فضلاً عن قيم معامل الإرتباط الجيدة القريبة من الواحد .

كما أثبتت الدراسة صحة اختبار استخدام معاملات المتغيرات بيتا (β)Coefficients للمتغيرات (C7 , N9 , O10 , H11 , CH3 or H) المتفاوتة في التسلسل والدّالة على أنها ذات تأثير واضح على قيم pK_a كونها تمثل مركز التفاعل بالنسبة لثوابت التأين من مقدار الخطأ القياسي Standard Error (S.E) القليل جداً وضمن المديات المقبولة للأخطاء التجريبية للعلاقة بينها وبين قيم ثوابت التأين في التحليل الإنحداري ولكافة المركبات وبالطرائق الثلاث ، فضلاً عن قيم معامل الارتباط للمتغيرات هذه في التحليل الأنحداري المتعدد القريبة من الواحد. وهذا يدل على أهمية استخدامها في حساب قيمة pK_a ومقارنتها مع القيم العملية.

أظهرت الدراسة أن قيم معامل الإرتباط (R^2) المستحصلة من طريقتي (AM1) و (HF) القريبة من الواحد هي الأفضل. لذا يمكن عدّ طريقة (DFT) غير مفيدة في هذا النوع من الدراسة وذلك لرداءة قيم معامل الإرتباط (R^2) وابتعادها عن الواحد .

ان قيم (ΔG^o) الموجبة تدل على أن تفاعلات التأين للإيمينات كافة قيد الدارسة تحصل بعملية غير تلقائية وهذه النتيجة متوقعة لأن الإيمينات الواردة في هذه الدراسة حاوية على أواصر تساهمية يصعب تأينها بالمقارنة مع الأواصر الأيونية، وهذا يؤكد أن تفاعل التأين غير تلقائي.

أما قيم حرارة التأين الموجبة (ΔH^o) للإيمينات كافة فإنها تدل على أن تفاعل التأين ماص للحرارة (Endothermic) ، وهذه النتيجة مطابقة تماماً لِماَ هو متوقع من الناحية النظرية المتمثلة بكسر الأصرة الكيميائية وانفصال الجزيئات الى أيونات موجبة وسالبة (أي حدوث عملية تأين) عند إمتصاص الجزيئة للحرارة.

تعرف (ΔS^o) نظرياً أنها مقياس العشوائية (اللاإنتظام) ، التي يجب أن تكون موجبة لأن تفاعل التأين يؤدي الى زيادة العشوائية ، أي توليد الأيونين الموجب والسالب عند تأين أي حامض . أما من دراستنا هذه فقد حصلنا على قيم سالبة لـ (ΔS^o) ، التي تعني أن إنتروبي النواتج أقل من إنتروبي المواد المتفاعلة ، وعُزي هذا الى تداخلات المذيب مع المواد الناتجة المسببة الى الزيادة في إنتظام جزيئاتها.

وأخيراً أثبتت دراستنا هذه صحة استخدام الطرائق النظرية الثلاث المعتمدة فيها وجودتها فضلاً عن دقّة نتائج الدراسة المختبرية السابقة التي قام بها الباحثين (عادل عزوز و دُنيا بطرس) للإيمينات نفسها وذلك من خلال تقارب القيم المُستحصلة من الدراسات النظرية الثلاث الحالية مع الدراسة العملية السابقة عند إجراء مقارنة بين قيم (ΔG^o) و(ΔH^o) و (ΔS^o) عند الدرجات الحرارية الخمسة.

Thermodynamic Study of Ionization for A number of Oximes and Schiff bases theoretically by using molecular modeling programs

A Thesis Submitted
by

Wisam Ibrahem Ismail Al-Shoraify

to
College of Education Council for Pure Sciences
University of Mosul

In Partial Fulfillment of the Requirements
for the M.Sc. Degree
In
Chemistry

Supervised by

Assist .Prof. Dr.
Mohammad Mahmoud Hussein Al-Husseiny Al- Niemi

2017 A.D. **1438 A.H.**