

Quantum mechanical calculations of some hydrazones (Schiff 's bases) derived from benzoic acid hydrazide using the MINDO/3-FORCES model

حسابات ميكانيك الكم لبعض مركبات الهيدرازون (قواعد شف)
والمشتقة من حامض البنزويك هيدرازيد بأسلوب الميندو/3- فورسيز

جعفر حسين علي و لؤي جابر عبدعلي
قسم الكيمياء , كلية العلوم , جامعة كربلاء

الخلاصة

تم استخدام احدى الطرق الشبه تجريبية وهو نموذج الميندو/3- فورسيز (MINDO/3-FORCES) في حسابات ميكانيك الكم لجزيئات (حامض البنزويك هيدرازيد (I) والهيدرازونات المشتقة منه II و III و IV و V و VI) حيث تم حساب الشكل الهندسي المتوازن (أطوال الأواصر والزوايا) , الشحنات والكثافات الالكترونية , حرارة التكوين , عزم ثنائي القطب , طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) , طاقة أوطاً مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) , فجوة الطاقة , جهد التأين , اللفة الالكترونية , الكهروسلبية , صلابة الجزيئة , الالكتروفيلية , الدوال الديناميكية الحرارية القياسية U^0 , H^0 , S^0 , G^0 و A^0 , حساب 3N-6 من ترددات الاهتزاز لأشعة تحت الحمراء وشدد الامتصاص المقابلة لها , كما تم تشخيص ترددات الاهتزاز الاساسية الناتجة لكلا الجزيئات الستة المدروسة , وقد لوحظ ان الهيدرازونات المعوضة بمجاميع ساحبة للألكترونات ذات قيم اكبر في عزم ثنائي القطب , فجوة الطاقة , الكهروسلبية , الصلابة الكيميائية والالكتروفيلية من تلك المعوضة بمجاميع دافعة للألكترونات , الا ان الاخيرة لها قابلية أعلى لفقدان الالكترونات , كما ان لها قيم أعلى للدوال الديناميكية الحرارية القياسية.

Abstract

Quantum mechanical calculations by the one of semi-empirical method (MINDO/3-FORCES) model were applied for (Hydrazones molecules (II,III,IV,V,VI) derived from benzoic acid hydrazide (I)) The equilibrium geometries (lengths of bonds and angles) , charge and electron densities , heats of formation , dipole moments , energies of HOMO and LUMO orbital , energy gap , ionization potential , electron affinity , electronegativity , chemical hardness , electrophilicity , the standard thermodynamics functions U^0 , H^0 , S^0 , G^0 and A^0 and the 3N-6 fundamental vibration frequencies along with their corresponding IR absorption intensities were calculated . The assignment for each one of the fundamental frequencies were also estimated , for all the 6 molecules was shown that hydrazones substituted with strong electron-withdrawing group has the higher values dipole moments , energy gap , electronegativity , chemical hardness and electrophilicity from that has substituents electron releasing group but the latest has a higher portability the loss and gain electrons and the highest of all standard thermodynamics functions.

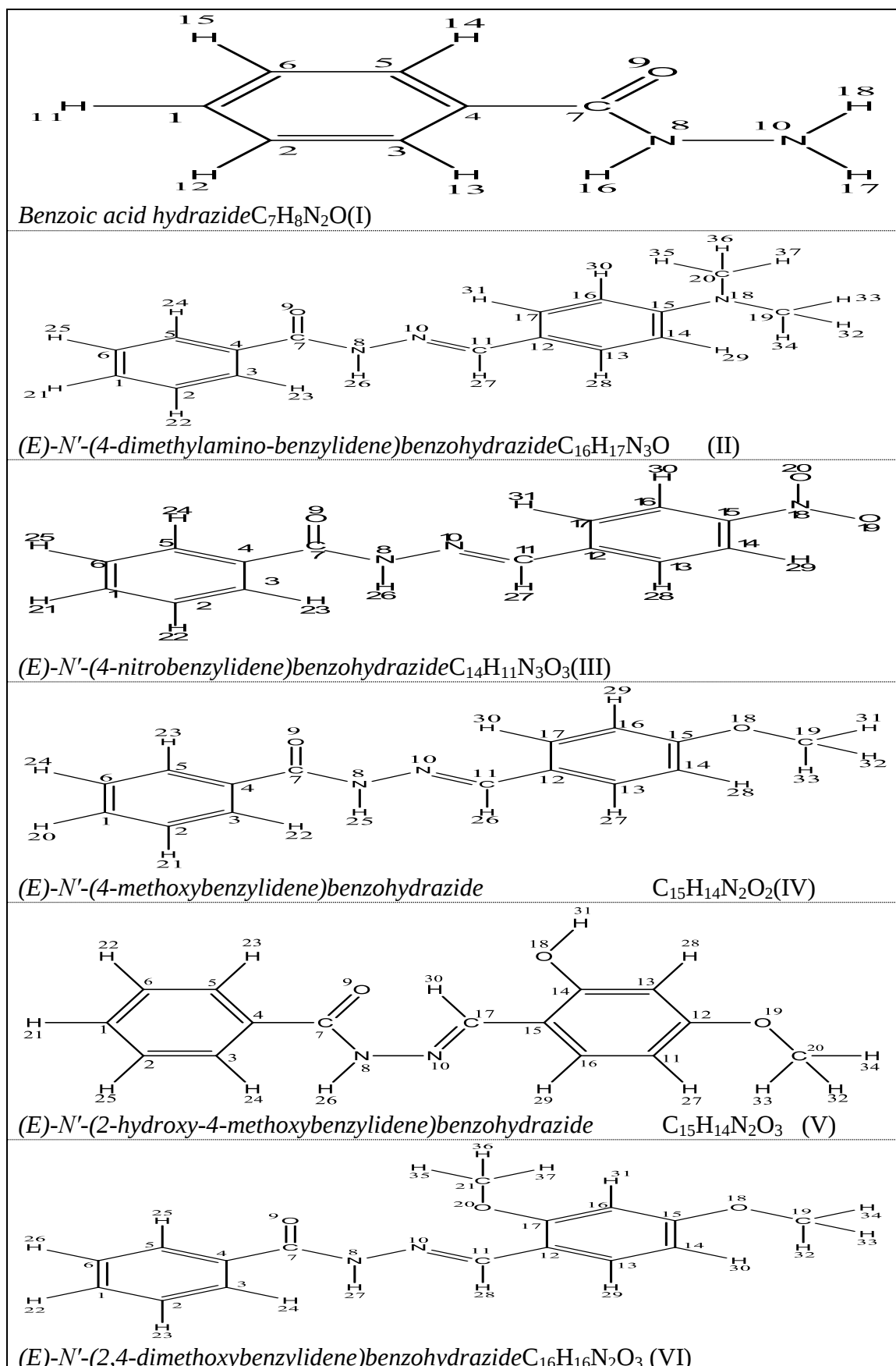
المقدمة Introduction

المركبات الحاوية على مجموعة ازوميثين ($-C=N-$) (azomethine) ⁽¹⁾ والتي حضرت اول مرة من قبل العالم هوغو شف (Hugo Schiff) عام (1864) , وذلك من تكاثف بسيط بين الالديهيدات او الكيتونات مع الامينات الاولى الاليفاتية او الاروماتية ^(2,3) , أخذت تنافس مجموعة الكربونيل ($C=O$) بوصفها مجموعة فعالة في الكيمياء العضوية وفي بعض الاحيان تفوقها من حيث قابليتها على تكوين المعقدات ⁽⁴⁾ . وفي حال تكاثف هيدرازيدات الحوامض مع الديهيدات في مذيبات ملائمة فإن نواتج التكثيف تدعى الهيدرازونات (Hydrazones) ⁽⁵⁾ وتمتاز الهيدرازونات المشتقة من الديهيدات اروماتية باستقراريتها العالية نتيجة ظاهرة التبادل (Conjugation) ⁽⁶⁾ مقارنة مع تلك المشتقة من الديهيدات اليفاتية.

وهذه المركبات ومشتقاتها يمكن استخدامها كمضادات للبكتريا والفطريات ⁽⁷⁾ وعلاوة على ذلك فقد استخدمت الكثير من قواعد شف في المجالات الطبية والصيدلانية ⁽⁸⁾ كمضادات للسرطان ومنشطة للإدرار ^(9,10) , كما وقد لعبت قواعد شف دورا هاما في تطوير الكيمياء التناسقية لأنها تشكل بسهولة معقدات مستقرة مع معظم العناصر الانتقالية وتضفي خواص بايولوجية وصناعية مهمة جدا للمعقدات المحضرة ⁽¹¹⁾ .

وفي بحثنا هذا تم اجراء حسابات لميكانيك الكم لحامض البنزويك هيدرازيد وبعض الهيدرازونات المشتقة منه باستخدام الطريقة النظرية الشبه تجريبية⁽¹²⁾ (MINDO/3-FORCES) والتي اقترحت من قبل شنشل وجماعته⁽¹³⁾ حيث تم في هذا النموذج الدمج ما بين طريقة ألـ (MINDO/3) المقدمة من قبل ديوار وجماعته⁽¹⁴⁾ لحل معادلة شرودنكر بصيغة روتهان- هال وهارترى- فوك مع طريقة القوى لبولاي لاشتقاق الطاقة الكلية بدلالة الإحداثيات لذراتها⁽¹⁵⁾ وذلك باستخدام أسلوب مورتاك وسارجنت (Murtgh-Sargent) في عملية تخفيض الطاقة⁽¹⁶⁾. والهدف من هذه الدراسة هو معرفة الشكل الهندسي المتوازن، حرارة التكوين، الدوال الترموديناميكية القياسية، عزم ثنائي القطب، الشحنات والكثافات الالكترونية، ترددات الاهتزاز وشدد الامتصاص لأشعة تحت الحمراء المقابلة لها كما تم حساب طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO)، طاقة أوطأ مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) ومن طاقة المدارات وحسب نظرية كوبمان (Koopman's Theory)^(17,44) والتي تنص على ان طاقة التأين الاولى للنظام الجزيئي تساوي تقريبا طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بعكس الإشارة، وان طاقة اللفة الالكترونية تساوي تقريبا طاقة أوطأ مدار جزيئي غير مشغول وبالعكس الإشارة) تم حساب (جهد التأين، اللفة الالكترونية، الكهروسلبية⁽¹⁸⁾، صلابة وليونة الجزيئة، فجوة الطاقة و الالكتروفيلية) للجزيئات (حامض البنزويك هيدرازيد I والهيدرازونات المشتقة منه II, III, IV, V, VI (شكل 1) وباعتماد على نظرية المجموعة (Group Theory)⁽¹⁹⁾ وجد ان جميع الجزيئات المدروسة تنتمي الى مجموعة النقطة (C₁) ولغرض تشخيص الترددات تمت الاستعانة ببرنامج الرسم (DRAW MOL) فضلاً عن حساب المساهمة الجزيئية لكل ذرة في النمط الاهتزازي و بعدد (3N-6) وتعتبر هذه الطريقة من افضل الطرق واسرعها اذ تشتق القوة اشتقاقا عدديا واحدا، فلامجال لتكرار الخطأ المحتمل⁽²⁰⁾ وقد تم التوصل إلى معرفة دقة هذه الطريقة من خلال المقارنة بين النتائج المحسوبة من هذه الطريقة وطرق الحساب الأخرى والذي اثبت ومن خلال حساب العديد من الجزيئات⁽²¹⁾ تبين ان هذه الطريقة هي الأفضل في الجزء المتعلق بحساب ترددات طيف الأشعة تحت الحمراء وبان نتائجه هي الأقرب للقيم التجريبية مقارنة بالنتائج المعتمدة على طرق حساب اخرى⁽²²⁾.

(شكل 1) الشكل الفراغي للمركبات المدروسة مع ترقيم الذرات وفقاً للنتائج المستحصلة من برنامج الحساب ميندو/3- فورسيز



النتائج والمناقشة Results and discussion الشكل الهندسي المتوازن (الأقل الطاقة) (Balanced Geometric Figure (low energy)

تم في هذا البحث دراسة الأبعاد بين الذرات في الجزيئات ذات الأشكال الهندسية الأقل طاقة حيث تم حساب أطوال الأواصر بوحدة (الانكستروم) كما مبين في (الجدول 1)، وقد لوحظ لجميع الجزيئات المدروسة، أن طول الأصرة (N-N) كانت الأطول في جزيئة حامض البنزويك هيدرازيد (الغير معوضة) وتدرجت أطوال الجزيئات المعوضة (III>IV>II>VI>V)، وقد يعود السبب إلى اختلاف المجموعة المعوضة على الحلقة الأروماتية كونها (ساحبة أو دافعة) للإلكترونات وتدرجها بالقوة وكذلك اختلاف موقع التعويض أن كان في الموقع بارا أو أورثو وكذلك تتأثر بالشكل الفراغي للمركب ككل، كما أن أطوال الأواصر (C-C) في الحلقة الأروماتية المعوضة والمجاورة لموقع التعويض في الجزيئة (II) والمعوضة بمجموعة ثنائي مثيل أمينو الدافعة بالرنين تكون أطول من نظيرتها في الجزيئة الحاوية مجموعة النايتر (NO₂-) الساحبة للإلكترونات، ومما يدعم هذا التفسير أن طول أصرة (C₁₅-N₁₈) في الجزيئة (III) أطول بكثير من نظيرتها في الجزيئة (II).
أما بالنسبة لقيم زوايا التأصفر فمن ملاحظة (الجدول 1) أن تسلسل الزوايا التي تركزت عليها المجموعة المعوضة (C₁₄C₁₅C₁₆) قد تدرجت في قيمها كما يلي: (VI>V>IV>III>II) أما الزوايا المجاورة لزوايا موقع التعويض فكانت قيمها على العكس من الترتيب أعلاه بالضبط، وذلك متوقع ففي الحلقة الواحدة بالنسبة للزوايا المتجاورة عندما تقل أحداها بسبب المعوض عليها تكبر قيمة الزوايا المجاورة لها لتعويض الشد الحاصل على الحلقة، أما بالنسبة للترتيب في أي من الحالتين أعلاه فيعود إلى اختلاف تأثير المجموعة المعوضة من حيث الحث الساحب والدافع للإلكترونات بالإضافة إلى حجمها وموقعها (بارا وأورثو)، فقد لوحظ أن الزوايا التي تتمركز عليها مجموعة ساحبة تكون أكبر من تلك المعوضة بمجاميع دافعة. ومن ذلك نستنتج أن الشكل الهندسي يتغير تبعاً لموقع المجموعة المعوضة وحجمها وحثها (الساحب والدافع) وصولاً إلى الشكل الهندسي الأكثر استقراراً ذو الطاقة الأقل، وهو الشكل الذي يحصل فيه أقل تنافر بين الأوربيتالات بحيث يكون في حده الأدنى مما يؤدي إلى تغير في قيم الزوايا وأطوال الأواصر⁽⁴⁵⁾.

(جدول 1) بعض أطوال الأواصر (بالانكستروم) وبعض الزوايا (بالدرجة) للجزيئات المدروسة

C ₇ H ₈ N ₂ O (I)		C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O (II)		C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ (III)		C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ (IV)		C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ (V)		C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (VI)	
Geometric parameter	Mindo/ 3 -forces	Geometric parameter	Mindo/ 3 -forces	Geometric parameter	Mindo/ 3 -forces	Geometric parameter	Mindo/ 3 -forces	Geometric parameter	Mindo/ 3 -forces	Geometric parameter	Mindo/ 3 -forces
C ₁ – H ₁₁	1.105	C ₇ – N ₈	1.367	C ₇ – N ₈	1.372	C ₇ – N ₈	1.367	C ₇ – N ₈	1.367	C ₇ – N ₈	1.366
C ₂ – C ₃	1.405	C ₇ – O ₉	1.217	C ₇ – O ₉	1.215	C ₇ – O ₉	1.217	C ₇ – O ₉	1.219	C ₇ – O ₉	1.218
C ₂ – H ₁₂	1.105	N ₈ – N ₁₀	1.292	N ₈ – N ₁₀	1.287	N ₈ – N ₁₀	1.291	N ₈ – N ₁₀	1.307	N ₈ – N ₁₀	1.293
C ₃ – C ₄	1.425	N ₈ – H ₂₆	1.051	N ₈ – H ₂₆	1.049	N ₁₀ – C ₁₁	1.271	N ₁₀ – C ₁₇	1.272	N ₁₀ – C ₁₁	1.272
C ₃ – H ₁₃	1.107	N ₁₀ – C ₁₁	1.271	N ₁₀ – C ₁₁	1.267	C ₁₁ – C ₁₂	1.482	C ₁₁ – C ₁₂	1.419	C ₁₁ – C ₁₂	1.480
C ₄ – C ₅	1.425	C ₁₁ – C ₁₂	1.480	C ₁₁ – C ₁₂	1.487	C ₁₂ – C ₁₃	1.428	C ₁₁ – H ₂₇	1.103	C ₁₂ – C ₁₃	1.429
C ₄ – C ₇	1.507	C ₁₃ – C ₁₄	1.398	C ₁₃ – C ₁₄	1.403	C ₁₂ – C ₁₇	1.423	C ₁₂ – C ₁₃	1.421	C ₁₂ – C ₁₇	1.445
C ₅ – C ₆	1.405	C ₁₄ – C ₁₅	1.432	C ₁₄ – C ₁₅	1.421	C ₁₃ – C ₁₄	1.399	C ₁₂ – O ₁₉	1.320	C ₁₃ – C ₁₄	1.396
C ₅ – H ₁₄	1.107	C ₁₅ – C ₁₆	1.431	C ₁₅ – C ₁₆	1.421	C ₁₄ – C ₁₅	1.423	C ₁₃ – H ₂₈	1.104	C ₁₄ – C ₁₅	1.426
C ₆ – H ₁₅	1.105	C ₁₅ – N ₁₈	1.399	C ₁₅ – N ₁₈	1.434	C ₁₅ – C ₁₆	1.418	C ₁₄ – O ₁₈	1.320	C ₁₅ – C ₁₆	1.415
C ₇ – N ₈	1.359	C ₁₆ – C ₁₇	1.403	C ₁₆ – C ₁₇	1.404	C ₁₅ – O ₁₈	1.328	C ₁₅ – C ₁₆	1.424	C ₁₅ – O ₁₈	1.319
C ₇ – O ₉	1.218	N ₁₈ – C ₁₉	1.427	N ₁₈ – O ₁₉	1.226	C ₁₆ – C ₁₇	1.406	C ₁₅ – C ₁₇	1.484	C ₁₆ – C ₁₇	1.423
N ₈ – N ₁₀	1.322	N ₁₈ – C ₂₀	1.427	N ₁₈ – O ₂₀	1.227	O ₁₈ – C ₁₉	1.339	O ₁₈ – H ₃₁	0.951	O ₁₈ – C ₁₉	1.340
<C ₃ C ₄ C ₅	116.0	<C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	114.8	<C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	117.7	<C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	119.0	<C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	119.4	<C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	119.8
<N ₈ C ₇ O ₉	122.7	<C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	121.9	<C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	120.7	<C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	119.3	<C ₁₂ C ₁₁ C ₁₆	119.1	<C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	118.3

الكثافات الإلكترونية Electron densities

من خلال استقراء النتائج المحسوبة في (الجدول 2) والخاص بالكثافات الإلكترونية للذرات في المركبات المدروسة، نلاحظ أن ترتيب الكثافات الإلكترونية لذرة النايتروجين (N₁₀) جاء: (V>VI>II>IV>III>I) يعود السبب في ذلك إلى تأثير المجاميع الدافعة حيث تعتبر مجاميع منشطة للحلقة الأروماتية تزيد الكثافة الإلكترونية في الموقع بارا وأورثو ومن ثم على أصرة قاعدة شف المزدوجة مما يزيد من الكثافة على النايتروجين وعلى العكس في المجاميع الساحبة للإلكترونات وكذلك في المركب الأساسي الغير معوض تكون أقل كثافة لذرة النايتروجين مما للمركبات الأخرى المعوضة⁽⁴⁶⁾.

أما بالنسبة للكثافة الإلكترونية لذرة الكربون في الموقع بارا من الحلقة الأروماتية المعوضة (III>II>IV>VI>V) نلاحظ انخفاض الكثافة الإلكترونية لذرات بينما كثافة ذرة الكربون في الموقع أورثو للمركبين (5,6) تدرجت (V>VI) نلاحظ انخفاض الكثافة الإلكترونية لذرات الكربون المرتبطة بمجاميع دافعة للإلكترونات وتزداد كثافتها حينما ترتبط بمجاميع ساحبة و يعود السبب إلى كون المجاميع

الدافعة تعتبر منشطة للحلقة الاروماتية تزيد الكثافة الالكترونية في الموقع اورثو وبارا في حين تقل على ذرة الكربون المرتبطة بها , بينما المجاميع الساحبة مثبطة ضعيفة للحلقة الاروماتية حيث تعتبر مجاميع غنية بالإلكترونات تمنح الحلقة الاروماتية الالكترونات بواسطة الرنين وتقلل من الكثافة الالكترونية في الموقع بارا وارثو بينما تزداد على ذرة الكربون المرتبطة بها مباشرة⁽⁴⁷⁾.

(جدول2) بعض الكثافات الالكترونية لمدارات الذرات الخارجية للجزيئات

C ₇ H ₈ N ₂ O (I)		C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O (II)		C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ (III)		C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ (IV)		C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ (V)		C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (VI)	
Atom Symbol	Electron density	Atom Symbol	Electron density	Atom Symbol	Electron density	Atom Symbol	Electron density	Atom Symbol	Electron density	Atom Symbol	Electron density
C ₁	3.971	C ₁	3.970	C ₁	3.969	C ₁	3.970	C ₁	3.974	C ₁	3.971
C ₂	4.003	C ₂	4.004	C ₂	4.003	C ₂	4.005	C ₂	4.005	C ₂	4.004
C ₃	3.958	C ₃	3.962	C ₃	3.958	C ₃	3.962	C ₃	3.957	C ₃	3.963
C ₄	4.096	C ₄	4.097	C ₄	4.099	C ₄	4.098	C ₄	4.095	C ₄	4.096
C ₅	3.960	C ₅	3.955	C ₅	3.958	C ₅	3.953	C ₅	3.967	C ₅	3.955
C ₆	4.003	C ₆	4.006	C ₆	4.003	C ₆	4.006	C ₆	4.004	C ₆	4.006
C ₇	3.378	C ₇	3.388	C ₇	3.382	C ₇	3.388	C ₇	3.415	C ₇	3.389
N ₈	5.124	N ₈	5.095	N ₈	5.100	N ₈	5.096	N ₈	5.108	N ₈	5.094
O ₉	6.565	O ₉	6.562	O ₉	6.553	O ₉	6.561	O ₉	6.563	O ₉	6.566
N ₁₀	4.970	N ₁₀	4.997	N ₁₀	4.974	N ₁₀	4.996	N ₁₀	5.065	N ₁₀	5.003
H ₁₁	1.004	C ₁₁	3.911	C ₁₁	3.954	C ₁₁	3.913	C ₁₁	4.237	C ₁₁	3.874
H ₁₂	.998	C ₁₂	4.030	C ₁₂	3.925	C ₁₂	4.031	C ₁₂	3.527	C ₁₂	4.166
H ₁₃	1.009	C ₁₃	3.943	C ₁₃	4.008	C ₁₃	3.942	C ₁₃	4.307	C ₁₃	3.881
H ₁₄	1.011	C ₁₄	4.096	C ₁₄	3.936	C ₁₄	4.122	C ₁₄	3.548	C ₁₄	4.203
H ₁₅	.998	C ₁₅	3.823	C ₁₅	4.162	C ₁₅	3.607	C ₁₅	4.166	C ₁₅	3.529
H ₁₆	.992	C ₁₆	4.097	C ₁₆	3.936	C ₁₆	4.143	C ₁₆	3.872	C ₁₆	4.329
H ₁₇	.980	C ₁₇	3.942	C ₁₇	4.008	C ₁₇	3.936	C ₁₇	3.842	C ₁₇	3.537
H ₁₈	.979	N ₁₈	5.114	N ₁₈	3.891	O ₁₈	4.422	O ₁₈	6.438	O ₁₈	6.419
		C ₁₉	3.818	O ₁₉	6.574	C ₁₉	3.560	O ₁₉	6.416	C ₁₉	3.566
		C ₂₀	3.819	O ₂₀	6.577	H ₂₀	1.005	C ₂₀	3.568	O ₂₀	6.415
		H ₂₁	1.005	H ₂₁	1.002	H ₂₁	1.000	H ₂₁	1.007	C ₂₁	3.570
		H ₂₂	1.000	H ₂₂	.996	H ₂₂	1.014	H ₂₂	1.001	H ₂₂	1.006
		H ₂₃	1.014	H ₂₃	1.010	H ₂₃	1.005	H ₂₃	1.007	H ₂₃	1.000
		H ₂₄	1.006	H ₂₄	1.009	H ₂₄	.999	H ₂₄	1.016	H ₂₄	1.014

حرارة التكوين (ΔHf) Heat of formation

إن ملاحظة النتائج المستحصلة من الحساب (جدول3) تشير الى وجود اختلاف في قيم حرارة التكوين وحسب التسلسل التالي (II>III>I>IV>VI>V) وهذا يشير الى ان الجزيئة (V) والمعوضة بمجموعة ميثوكسي في الموقع بارا ومجموعة هيدروكسي في الموقع اورثو هي الاكثر استقرارا حيث كلما كانت حرارة التكوين اقل كان المركب اكثر استقرارا⁽²³⁾. وعلى ما يبدو ان هذا الاختلاف أعلاه يعود إلى ان المركب المعوض بمجاميع دافعة يكون اقل قيمة حرارة تكوين اي اكثر استقرارا من المركب الاساسي الغير معوض (I) وهذا بدوره اعلى استقرارا من المركب المعوض بمجاميع ساحبة , وكذلك نلاحظ ان تأثير عامل الاعاقة الفراغية في المركب (II) جعله الاقل استقرارا واعلى بكثير من قيم حرارات التكوين لباقي المركبات المدروسة.

عزم ثنائي القطب (μ) Dipole moments

تشير القيم المحسوبة (جدول3) إلى التغير الملحوظ في قيم عزم ثنائي القطب كما وتظهر في التدرج التالي : (I>III>II>V>IV>VI) يعود السبب في ذلك إلى تأثير نوع المعوض وموقعه الذي ينتج عنه حصول اختلاف في شحنات المركبات والشكل الفراغي لها وذلك على أساس ان عزم ثنائي القطب يعتمد بصورة رئيسية على كل من الشحنات والبعد بين الذرات⁽²⁴⁾, كما في المعادلة 1 :

$$\mu = q_i \times r_i \dots \dots \dots [1]$$

حيث إن (q) : يمثل الشحنة بينما الرمز (r) يشير إلى المسافة بين الذرات .

الطاقات المدارية Orbital energies

إن ما يهمنا من الطاقات المدارية هو معرفة طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) وطاقة أوطأ مدار جزيئي غير مشغول (LUMO) فهي مهمة جداً. فمن طاقة (HOMO) يمكن معرفة قابلية الجزيئة على فقدان الإلكترونات (عملية أكسدة) , وطاقة (LUMO) تمكننا من معرفة قابلية الجزيئة على اكتسابها للإلكترونات (عملية اختزال)⁽²⁵⁾ , والأهم من ذلك فأن فجوة الطاقة (Energy gap) والتي تمثل الفرق بين طاقتي أعلى مدار مشغول وأوطأ مدار غير مشغول تبين مدى الإستقرارية الكيميائية للجزيئة^(27,26).

طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (HOMO) HOMO energies

أظهرت نتائج الحساب (الجدول 3) الترتيب التالي (II>VI>V>IV>III>I) ومنه نلاحظ ان الجزيئة (II) لها أعلى قابلية لفقدان الإلكترونات (عملية أكسدة) لكونه يمتلك أعلى قيمة لطاقة أعلى مدار جزيئي مشغول ويعود السبب في ذلك لتعويض مجموعة دافعة للإلكترونات قوية عليه , بينما المركب الاساسي الغير معوض اي حامض البنزويك هيدرازيد هو الاقل قيمة لل (HOMO) وذلك يدل على ضعف ميله لفقدان الإلكترونات وجاء بعده بالترتيب المركب (III) والذي يمتلك مجموعة معوضه ساحبة للإلكترونات قوية ويأتي بالتدرج تباعاً باقي المركبات و حسب قوة دفع كل منها⁽¹⁸⁾.

طاقة أوطأ مدار جزيئي فارغ (LUMO) LUMO energies

من ملاحظة (الجدول 3) يكون التدرج في قيم طاقات أوطأ مدار جزيئي غير مشغول للمركبات المدروسة كما يلي (V>VI>II>I>IV>III) ومن ملاحظة الترتيب اعلاه يتضح ان الجزيئة (III) لها اكبر قابلية لاكتساب الإلكترونات (عملية اختزال) لأنها تمتلك اقل طاقة (LUMO) , وقد يكون للمجموعة الساحبة للإلكترونات الاثر في ذلك⁽¹⁸⁾. ثم تتدرج باقي المركبات تباعاً بانخفاض قابليتها على اكتساب الإلكترونات وصولاً للمركب (V).

فجوة الطاقة (Energy gap (E_(HOMO-LUMO))

هي اقل طاقة لازمة لأثارة الجزيئة و لجميع المركبات عندما يكون فرق الطاقة بين أعلى مدار جزيئي مشغول وأوطأ مدار فارغ كبير يميل المركب للاستقرارية^(30,31) وتقل فعاليته وبالعكس تزداد فعالية المركب وتقل استقراريته بانخفاض الفرق الطاقي بين المدارين كما في المعادلة 2:

$$E_{gap} = E_{HOMO} - E_{LUMO} \dots\dots\dots [2]$$

ومن ملاحظة (جدول 3) فأن المركبات تتدرج في مدى استقراريته كما يلي: (III>I>IV>V>VI>II) ومن الجدول يتضح ان المركب (III) والمعوض بمجموعة نايترو هو اكبر فرق طاقي (اكثر استقرار) من مركب (I) حامض البنزويك هيدرازيد نفسه الغير معوض بينما توالى المركبات المعوضة بمجموعة دافعة كل حسب قوة دفعها (ومن هذا يتضح ان الهيدرازونات المعوضة بمجاميع ساحبة تكون اكثر استقراراً من تلك المعوضة بمجاميع دافعة وتقل استقرارية الاخيرة بزيادة قوة المجموعة لدفع الإلكترونات).

(جدول 3) قيم حرارة التكوين وعزم ثنائي القطب وطاقة المدارات (HOMO-LUMO) للجزيئات المدروسة

Molecules	ΔH_f (kJ/mol)	(μ in Debye)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$E_{HOMO-LUMO}$ (eV)
C ₇ H ₈ N ₂ O (I)	-79.8445	4.3977	-9.4028	0.5776	8.8252
C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O (II)	168.655	3.780	-7.5905	0.6316	6.9259
C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ (III)	-15.1001	7.555	-8.9579	-0.0933	8.8646
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ (IV)	-122.888	3.263	-8.0452	0.5725	7.4727
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ (V)	-341.0663	3.766	-7.7413	0.6817	7.0596
C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (VI)	-329.2252	2.748	-7.6979	0.6464	7.0515

جهد التأين (IP) Ionization potential

ويمثل اقل مقدار من الطاقة التي يحتاجها النظام ليتأين بنزع الكترون منه ^(27,21) فكلما كانت قيمته كبيرة كان تأين العنصر اصعب . وحسب نظرية كوبمان "Koopman's theory" وحسب المعادلة 3:

$$IP = - E_{(HOMO)} \dots \dots \dots [3]$$

فأنه يمكن اعتبار طاقة جهد التأين هي نفسها طاقة اعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات وبعكس الإشارة ⁽³²⁾ . ومن ملاحظة (الجدول 4) تكون قابلية المركبات على التأين كما يلي: (I>III>IV>V>VI>II) ومن ترتيب الجزيئات في قابليتها على فقدان الإلكترونات نجد ان اصعب جزيئة في التأين (I) لان لها اكبر جهد تأين وعلى العكس في الجزيئة (II) فهي الاسهل في الفقدان لان لها اقل قيمة لجهد التأين , وقد يفسر ذلك امتلاك الاخيرة مجموعة دافعة للإلكترونات قوية وكبيرة الحجم حيث تؤثر في زيادة الكثافة الالكترونية وعدم استقرار التركيب الفراغي من جانب اخر الناجم عن كبر حجم المجموعة المعوضة.

الالفة الالكترونية (Ea) Electron affinity

هي كمية الطاقة المصاحبة لعملية اكتساب النظام لالكترون اضافي او اكثر لتكوين ايون سالب , ولأي نظام بزيادة الالفة الالكترونية تزداد قابليته لاكتساب الإلكترونات وتزداد قيمة طاقة الالفة الالكترونية له ⁽³³⁾ وبحسب نظرية كوبمان "Koopman's theory" فإنه يمكن حساب الالفة الالكترونية لنظام معين من معرفة قيمة طاقة اوطأ مدار جزيئي فارغ (LUMO) بعكس الإشارة ⁽³⁴⁾ وحسب المعادلة 4 :

$$Ea = - E_{(LUMO)} \dots \dots \dots [4]$$

ومن (الجدول 4) يتبين ان (III>IV>I>II>VI>V) تشير النتائج اعلاه الى ان المركبات المعوضة بمجاميع ساحبة للإلكترونات تكون ذات الفة الكترونية عالية اي لها القابلية على اكتساب الإلكترونات وتحرير الطاقة , وتقل الالفة في حامض البنزويك هيدرازيد , ثم تنخفض قابليتها على اكتساب الإلكترونات وبحسب قوة المجموعة الدافعة للإلكترونات .

الكهروسلبية (χ) Electronegativity

وصفت الكهروسلبية ^(35,28) عام (1932) من قبل العالم لينوس باولنك (Linus Pauling) على انها: (قابلية الذرة في الجزيئة على جذب الإلكترونات نحوها) ⁽³⁶⁾ وهناك الكثير من الطرق التجريبية لقياس الكهروسلبية بهذه الطريقة منها الكيمياء الحرارية . أما ما اعتمدناه في دراستنا النظرية للجزيئات هو ما جاء به العالم مولكان (Mullikan) عام (1934) وهو مانصه ان الكهروسلبية هي (المتوسط العددي لجهد التأين والالفة الالكترونية) ⁽³⁷⁾ وكما في المعادلة التالية: $\chi = (IP + Ea) / 2$ ومن ملاحظة (الجدول 4) تدرجت الجزيئات في كهروسليبيتها كما يلي: (III>I>IV>V>VI>II) وقد يعود السبب في زيادة الكهروسلبية على المركب (III) لتعويضها بمجموعة ساحبة للإلكترونات ويأتي بعده حامض البنزويك هيدرازيد في قيمة كهروسليبيتها ثم تتدرج المركبات المعوضة بمجاميع دافعة للإلكترونات في كهروسلبية اقل .

الصلابة الكيميائية (η) Chemical hardness

هي احدى الصفات الفيزيائية المهمة لدراسة الجزيئة التي من خلالها يمكننا قياس المقاومة الميكانيكية للتشوه ⁽³⁸⁾ والصلابة البنيوية للجزيئة, اي انه نقيس مقاومة التغير في التوزيع الالكتروني في مجموعة من النوى والإلكترونات ⁽³⁹⁾ كما في المعادلة 5 :

$$\eta = (IP - Ea) / 2 \dots \dots \dots [5]$$

يمكننا ان نشير من خلال المعادلة الى انه للصلابة الكيميائية علاقة وثيقة ⁽⁴⁰⁾ مع قيمة فجوة الطاقة (Energy Gab) وبالتالي مع قيم الطاقات المدارية , حيث بزيادة فجوة الطاقة تزداد الصلابة الكيميائية للجزيئة . مما يوحى الى التوصل الى اساليب جديدة في فهم وتفسير الحالة الصلبة ⁽⁴¹⁾ , ومن (الجدول 4) ترتبت الجزيئات في مدى صلابتها (I>III>IV>V>VI>II) وقد يعود السبب في ترتيب الجزيئات الى قوة الاواصر وتجانسها والترتيب الفراغي الاكثر استقرارا للجزيئة .

الاكتروفيلية (G) Electrophilicity

إن ماجاء به بار وجماعته ⁽²⁸⁾ (Parr and co-workers) عام (1999) من تعبير رياضي لوصف الاكتروفيلية بحسب المعادلة 6 :

$$G = (IP + Ea)^2 / 4(IP - Ea) \dots \dots \dots [6]$$

يدعم من اهمية معرفة الطاقات المدارية والتي توصلنا من خلالها الى هكذا كم من المعلومات لدراسة الجزيئة ⁽⁴²⁾ ومن (الجدول 4) يتبين ان اكثر الجزيئات الكتروفيلية هو الهيدرازون المعوض بمجموعة النايترو الساحبة للإلكترونات مركب

(III) وبأيتي بعده حامض البنزويك هيدرازيد ثم الهيدرازونات المعوضة بمجاميع دافعة تباعا حسب قوة الدفع وكما يلي :

(III>I>IV>V>VI>II)

(جدول 4) قيم جهد التأين واللفة الإلكترونية والكهروسلبية وصلادة الجزيئة للجزيئات

Molecules	IP (ev)	Ea (ev)	χ (ev)	η (ev)	CO(ev)
C ₇ H ₈ N ₂ O (I)	9.4028	-0.5776	4.4126	4.9902	1.9509
C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O (II)	7.5905	-0.6316	3.4794	4.1111	1.4724
C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ (III)	8.9579	0.0933	4.5256	4.4323	2.3104
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ (IV)	8.0452	-0.5725	3.7364	4.3089	1.6199
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ (V)	7.7413	-0.6817	3.5475	4.2115	1.4941
C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (VI)	7.6979	-0.6464	3.5258	4.1722	1.4898

الدوال الديناميكية الحرارية القياسية Standard Thermodynamic Functions

باعتبار النظام معزول وتحت ظروف قياسية وبلاستعانة بقوانين الدوال الديناميكية الحرارية الاحصائية⁽¹⁹⁾ , وبحسب نتائج الحساب لطريقة المندو/3- فورسيز تبين ان :

دالة الطاقة الداخلية القياسية (U⁰)Standard Internal energy function

بعد الاطلاع على (الجدول 5) لوحظ ان ترتيب المركبات بالنسبة لطاقتها الداخلية (VI>II>V>IV>III>I) .

دالة الانثالبي القياسية (H⁰Standard Enthalpy function)

أظهرت نتائج الحساب في (الجدول 5) بأن ترتيب المركبات جاء كما في الطاقة الداخلية (VI>II>V>IV>III>I) .

دالة الانتروبي القياسية (S⁰) Standard Entropy function

من الحسابات في (الجدول 5) عشوائية المركبات متفقة مع طاقتها الداخلية وطاقة الانثالبي لها بالترتيب (VI>II>V>IV>III>I) .

دالة طاقة كبس القياسية (G⁰)Standard Gibbs energy function

من الاطلاع على (الجدول 5) يلاحظ اختلاف بسيط في تدرج المركبات في قيم طاقة كبس القياسية عن الدوال المذكورة اعلاه وبإهمال الاشارة السالبة التي تدل على سير التفاعل تلقائيا بثبوت الضغط اي ان المركبات رتبت حسب رقم مجرد من الاشارة (VI>V>II>IV>III>I) .

دالة طاقة هيلمهولتز القياسية (A⁰)

من (الجدول 5) فإن طاقة هيلمهولتز تتفق في تدرج المركبات مع طاقة كبس وأيضا ذات قيم بالسالب والتي تدل على زيادة القوة الدافعة لسير التفاعل تلقائيا ولكن بثبوت الحجم (VI>V>II>IV>III>I) . نستنتج : ان جميع دوال الداينمك الحرارية القياسية تكون ذات قيم اكبر في حالة الهيدرازونات المعوضة بمجاميع دافعة للألكترونات من نظيراتها المعوضة بمجاميع ساحبة للألكترونات. أما بالنسبة لحامض البنزويك هيدرازيد امتلك دوال داينمك حراري قياسية اقل من الهيدرازونات المشقة منه.

(جدول 5) قيم دوال الداينمك الحرارية القياسية للجزيئات والمحسوبة بأسلوب (MINDO/3-FORCES)

The molecules	U ⁰ (kJ/mol)	H ⁰ (kJ/mol)	S ⁰ (kJ mol ⁻¹ deg ⁻¹)	G ⁰ (kJ/mol)	A ⁰ (kJ/mol)
C ₇ H ₈ N ₂ O (I)	25.1871	27.6658	1.1827	-324.9506	-327.4294
C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O (II)	52.6432	55.1220	1.3990	-361.9938	-364.4726
C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ (III)	47.6454	50.1242	1.3534	-353.4053	-355.8841
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ (IV)	48.9034	51.3822	1.3760	-358.8617	-361.3405
C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ (V)	52.4242	54.9030	1.3989	-362.1676	-364.6464
C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (VI)	56.9242	59.4030	1.4226	-364.7533	-367.2321

IR absorption intensities

ترددات الاهتزاز وشدة الامتصاص في منطقة الاشعة تحت الحمراء

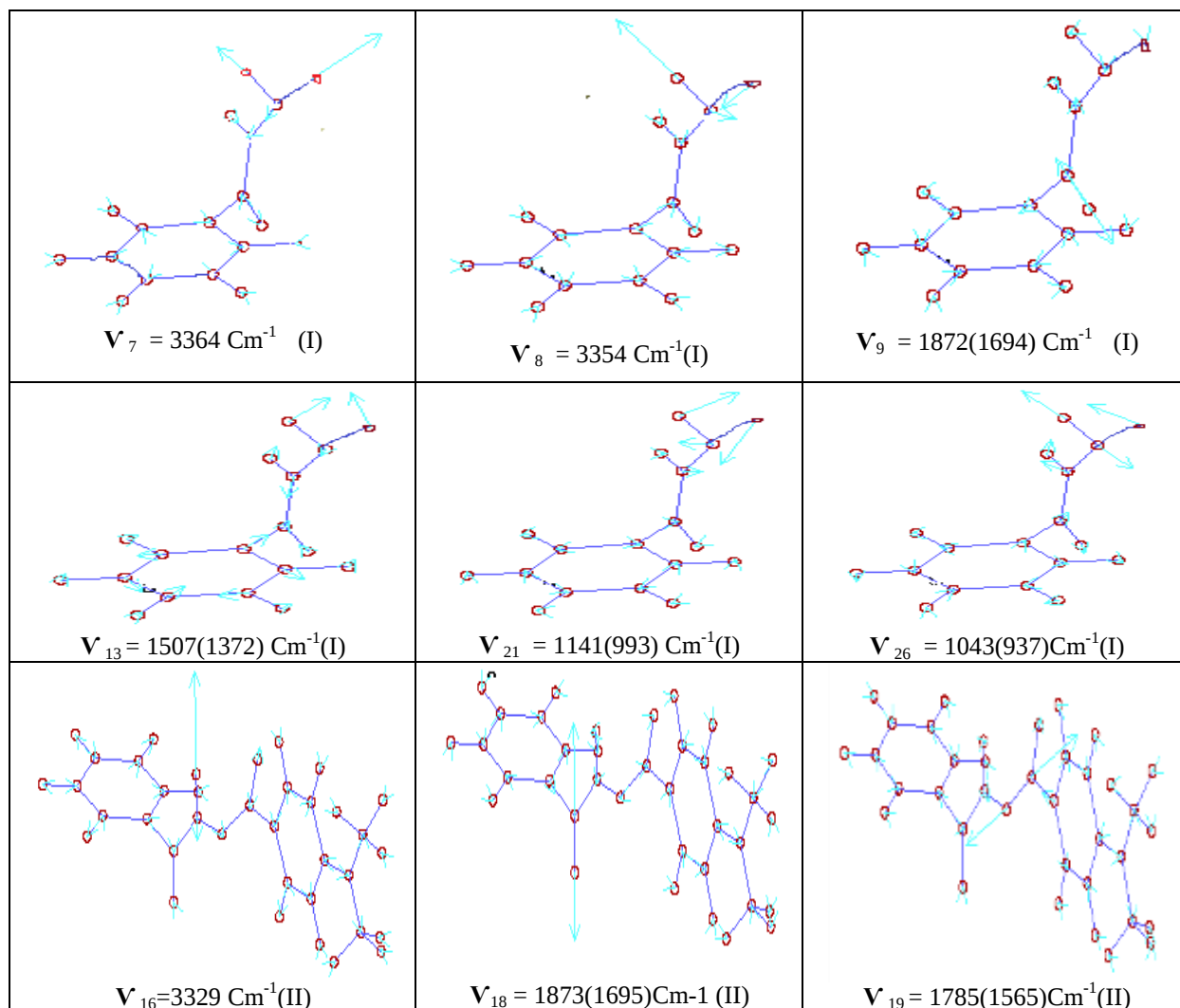
Vibrational frequencies and

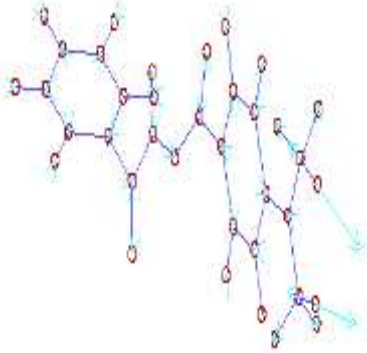
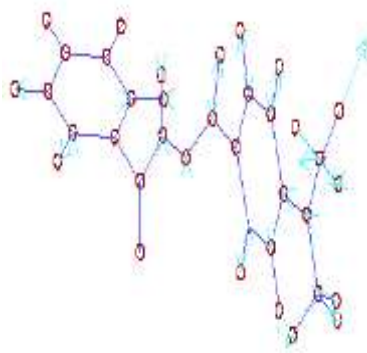
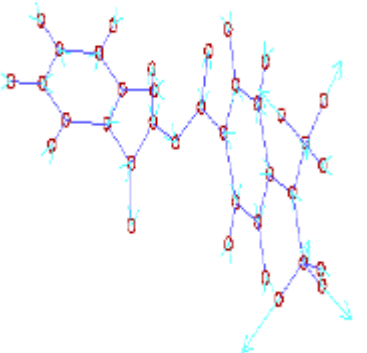
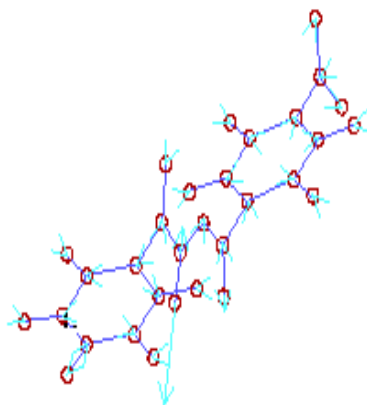
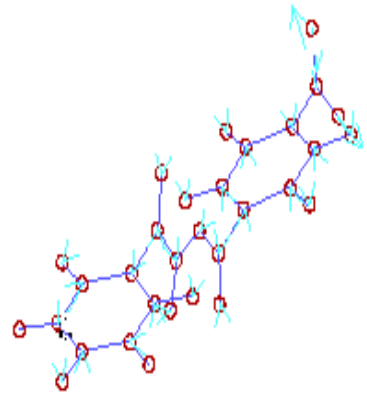
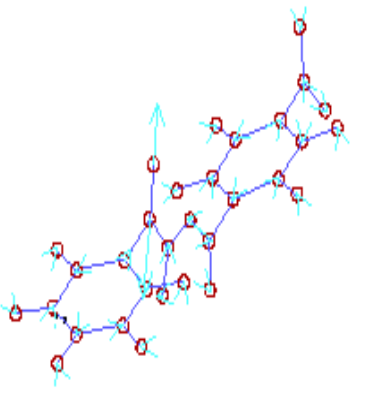
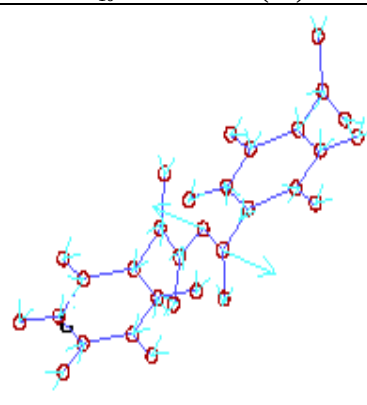
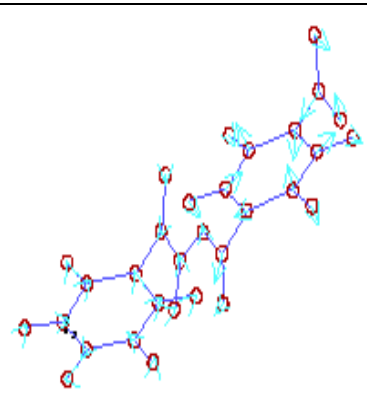
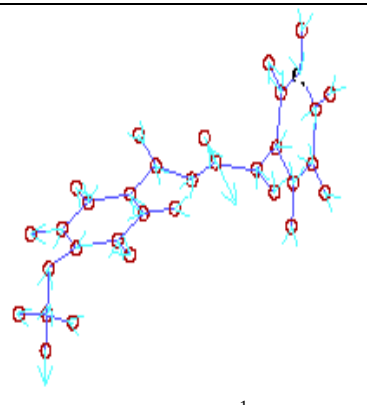
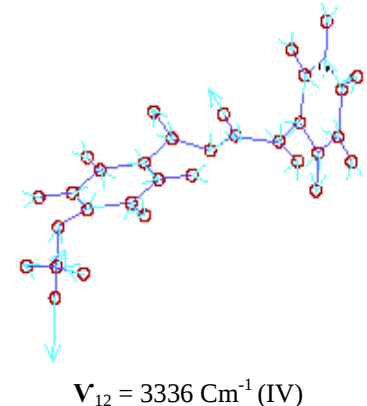
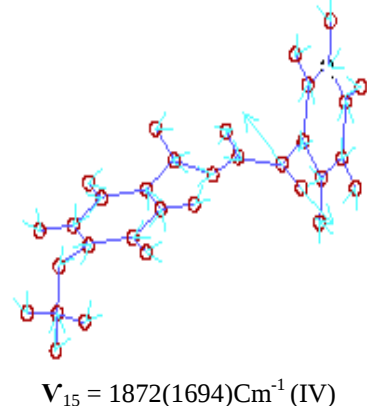
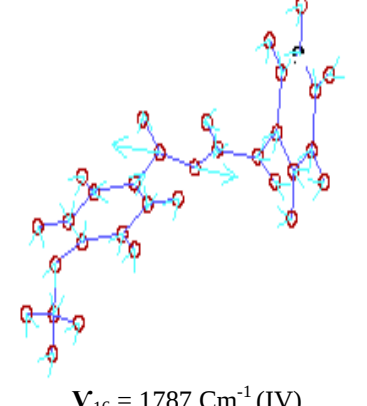
أجري التشخيص الطيفي الحسابي المتكامل لترددات الاهتزاز (3N-6) ولجميع المركبات المدروسة باستخدام الحسابات الشبه تجريبية بطريقة (MINDO/3-FORCES) وبالإضافة لقيم الترددات ومدى شدتها التي تم استحصاها من نتائج الحساب فقد تم الاستعانة بجدول المشاركة الجزيئية لكل ذرة من الجزيئة في التردد الاهتزازي ومطابقتها مع الاشكال التي تم رسمها باستخدام برنامج (DRAW MOL) والممثل بـ (الشكل 2) وبما ان الجزيئات لا تسلك سلوكا توافقيا في اهتزازاتها اي تعمل كمهتز لاتوافقي (anharmonic oscillator) لذا تم اجراء تصحيح لهذه الترددات من خلال معالجتها بعوامل تقييس (43) محددة لكل صنف وحسب نوع النمط الاهتزازي. وقد أظهرت دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه الجزيئات علاقات تربط بين ترددات الاهتزاز ونوع النمط الاهتزازي , وذلك من ملاحظة النتائج المحسوبة (جدول 6) مع التركيز على الترددات ذات الشدة العالية حيث نتج ما يلي: مقارنة حزم الامتصاص التي ظهرت في معظم مركبات الهيدرازون و حامض البنزويك هيدرازيد حيث لوحظ بعض الاختلاف في قيم ترددات الاهتزاز وشدة الامتصاص بين المركبات , على الرغم من انها اتفقت في نوع النمط الاهتزازي , وقد يعود السبب الى طبيعة المجموعة المعوضة على حلقة البنزين المعوضة وتأثير ذلك على الشكل الفراغي للجزيئة في الحالة المستقرة .

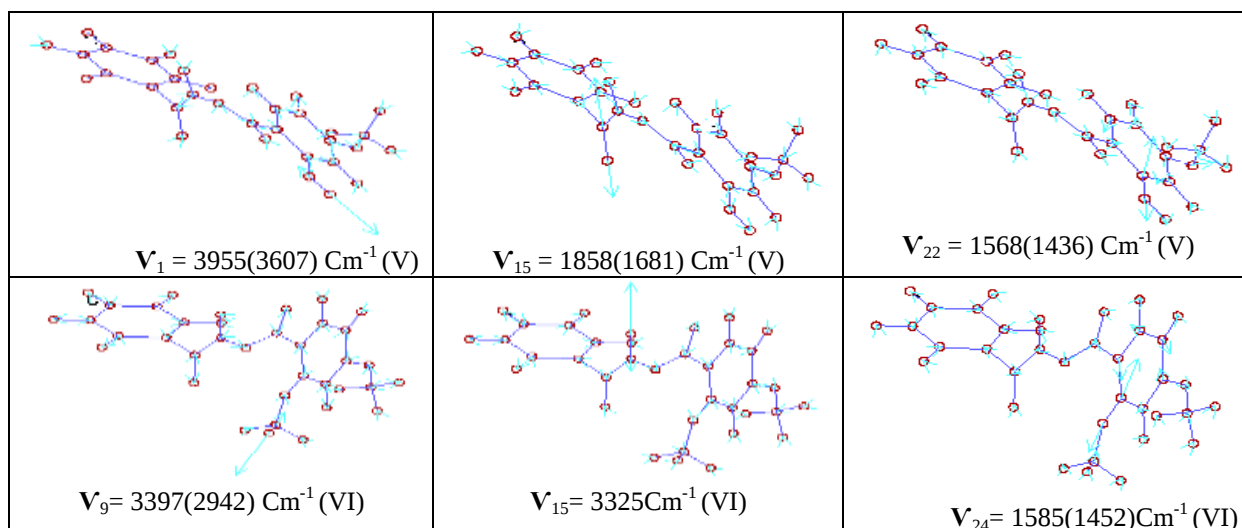
ان ترددات المط الاهتزازي للأصرة (N-H St.) ظهرت بحدود (3325-3470) سم⁻¹ وتدرجت تردداتها كلاتي : (VI>IV>II>III>I>V) بينما شدة الامتصاص ظهرت حسب التسلسل التالي : (VI>IV>II>III>I>V).
ترددات المط الاهتزازي لمجموعة الكاربونيل (C=O St.) شُخصت بحدود (1681-1701) سم⁻¹ وجاء ترتيبها كما يلي: (III>II>IV>I>VI>V) وشدة الامتصاص لترددات مط نفس الاصرة تبينت (II>VI>IV>I>III>V).
أن جميع مركبات الهيدرازون تشترك بظهور حزمة امتصاص بحدود (1778-1802) سم⁻¹ والتي تدل على تردد اهتزاز مط الاصرة (C=N St.) والتي تميز هذه المركبات وتدرجت تردداتها (III>IV>II>VI>V) وترتبت شدة الامتصاصات كما يلي (III>IV>II>V>VI).

اما ما يميز المركبات المدروسة كل على حدة وتشخيصها يمكن تلخيصه كما يلي: بالنسبة لجزيئة حامض البنزويك هيدرازيد اتصفت بترددات اهتزاز مط متمائل وغير متمائل لمجموعة (NH₂) بحدود (3354-3364) سم⁻¹ على التوالي { NH₂ s. St. } . { NH₂ as. St. } وذلك جاء متفقا مع قيم شدة الامتصاص حيث ان شدة امتصاص تردد اهتزاز المط المتمائل اعلى من غير المتمائل . كما لوحظ ان التردد الانحنائي المقصي (Scissoring) لنفس المجموعة (NH₂) اكبر من التردد الانحنائي التدحرجي (Rocking) وان الاخير اكبر من التردد الانحنائي التآرجحي { ω NH₂ > ρ NH₂ > NH₂ sciss. } (Wagging) . :
جزيئة (III) ظهر فيها حزمة امتصاص ذات شدة عالية بحدود (1908) سم⁻¹ وهي ما تميز تردد اهتزاز مط اصرة (NO₂) كما لوحظ ان التردد الانحنائي المقصي (Scissoring) ونفس مجموعة النايترو يكون اكبر من بقية أنواع ترددات الانحناء ومن ثم يعقبه التردد الانحنائي التآرجحي (Wagging) ومن ثم التدحرجي (Rocking) وأخيراً ألتوائي (Twisting) أي إن { NO₂ } sciss. > ω NO₂ > ρ NO₂ > τ NO₂

جزيئة (V) لوحظ ظهور حزمة تردد اهتزاز مط اصرة (O-H) في حدود (3607) سم⁻¹ , وتردد اهتزاز مط اصرة (C-O) لمجموعة الميثوكسي بحدود (1436) سم⁻¹ .
على وفق النتائج الملاحظة للجزيئة (II) فقد ظهرت حزم امتصاص بحدود (2725-2949) سم⁻¹ وهي تعود لترددات اهتزاز مط اصرة (C-H) لمجموعة الميثيل.
بالنسبة للجزيئتين (IV, VI) فقد ميزهما حزم امتصاص إحداها لتردد اهتزاز مط اصرة (C-H) لمجموعة الميثيل في حدود (2889-2942) سم⁻¹ والاخر لتردد اهتزاز مط اصرة (C-O) بحدود (1464) سم⁻¹ تميز مجموعة الميثوكسي .



 $V_{10} = 3405(2949) \text{ Cm}^{-1}(\text{II})$	 $V_{15} = 3348(2725) \text{ Cm}^{-1}(\text{II})$	 $V_{12} = 3359(2909) \text{ Cm}^{-1}(\text{II})$
 $V_{10} = 3347 \text{ Cm}^{-1} (\text{III})$	 $V_{12} = 1908 \text{ Cm}^{-1} (\text{III})$	 $V_{13} = 1880(1701) \text{ Cm}^{-1}(\text{III})$
 $V_{14} = 1802 \text{ Cm}^{-1} (\text{III})$	 $V_{54} = 755 \text{ Cm}^{-1} (\text{III})$	 $V_{13} = 3335 \text{ Cm}^{-1} (\text{IV})$
 $V_{12} = 3336 \text{ Cm}^{-1} (\text{IV})$	 $V_{15} = 1872(1694) \text{ Cm}^{-1} (\text{IV})$	 $V_{16} = 1787 \text{ Cm}^{-1} (\text{IV})$



شكل (2) بعض الاشكال الواصفة للأنماط الاهتزازية للجزيئات المدروسة.

(جدول 6) تشخيص بعض ترددات الاهتزاز (المقيسة) وشدد الامتصاص للجزيئات

C ₇ H ₈ N ₂ O (I)				C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O (II)			
No. of freq	Mindo/3-Forces		Assignments	No. of freq	Mindo/3-Forces		Assignments
	Freq. 1/cm	Intensity km/mole			Freq. 1/cm	Intensity km/mole	
ν_1	3050	46.50	R. (C ₁ ,C ₂ ,C ₆)Hst.	ν_1	3035	65.36	R(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)Ha.st
ν_2	3027	80.75	R. (C ₂ ,C ₆)H st.	ν_2	3026	82.73	R(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)Ha.st
ν_3	3018	14.80	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)Hst	ν_5	3013	83.39	R(C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ ,C ₁₇)Ha.st
ν_4	3006	29.95	R. (C ₃)H St.	ν_6	3008	22.34	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₅ ,C ₆)H s. st.
ν_5	3005	23.80	R. (C ₅ ,C ₆)H st.	ν_7	3002	21.19	R.(C ₁₆ ,C ₁₇)H a. st.
ν_6	3400	108.4	(N ₈)H st.	ν_8	3002	31.04	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃)H a. st.
ν_7	3364	115.8	(N ₁₀)H ₂ s. st.	ν_9	2994	35.71	R.(C ₁₄ ,C ₁₃)H a. st.
ν_8	3354	93.46	(N ₁₀)H ₂ as. st.	ν_{10}	2949	155.5	(C ₁₉ ,C ₂₀)H st.
ν_9	1694	272.1	C=O st.	ν_{12}	2909	20.49	(C ₂₀)H ₂ as. st.
ν_{10}	1491	10.32	R. (C-C) st.	ν_{13}	2904	127.5	(C ₁₉)H ₂ as. st.
ν_{12}	1412	48.59	δ R.	ν_{14}	2756	117.8	(C ₁₉ ,C ₂₀)H ₂ s. st.
ν_{13}	1372	14.83	NH ₂ sciss.	ν_{15}	2725	55.07	(C ₂₀ ,C ₁₉)H ₂ s. st.
ν_{14}	1300	113.5	C-N st.	ν_{16}	3329	176.7	N-H st.
ν_{16}	1196	13.84	R. (δ CH)	ν_{17}	2791	90.20	(C ₁₁)Hst.
ν_{17}	1201	15.02	δ N-H	ν_{18}	1695	334.0	C=O st.
ν_{19}	1004	28.07	R. (δ CH)	ν_{19}	1785	10.16	C=N st.
ν_{24}	994	7.92	δ R.	ν_{21}	1491	154.5	R.(C ₁₃ -C ₁₄ ,C ₁₆ -C ₁₇) st.
ν_{26}	937	12.51	ω NH ₂	ν_{26}	1304	474.8	C-N st.
ν_{37}	546	9.98	R. (δ CCC)	ν_{30}	1549	178.1	(C ₁₉ ,C ₂₀)H ₃ d. deform
ν_{41}	371	1.69	R. (CCC deform)	ν_{55}	1060	21.16	(C ₁₉ ,C ₂₀)H ₃ s.deform
ν_{42}	364	4.20	γ R.	ν_{65}	894	4.18	δ (C ₁₁)H
ν_{44}	288	1.18	δ R.	ν_{88}	419	5.61	γ C-O torsion
ν_{47}	105	1.24	R. (γ CH)	ν_{93}	219	1.36	γ R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆)
ν_{48}	50	2.01	γ R.	ν_{105}	9	0.01	Deformations

C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₃ (III)				C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂ (IV)			
No. of freq	Mindo/3-Forces		Assignments	No. of freq	Mindo/3-Forces		Assignments
	Freq. 1/cm	Intensity km/mole			Freq. 1/cm	Intensity km/mole	
v ₁	3037	58.98	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)H st.	v ₁	3035	60.76	R. (C ₁ ,C ₂ ,C ₆)H st.
v ₂	3029	76.95	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₅ ,C ₆)H st.	v ₃	3030	46.77	R. (C ₁₄ ,C ₁₆)H st.
v ₄	3058	81.04	R. (C ₁₄ ,C ₁₆)H st.	v ₄	3028	81.31	R. (C ₂ ,C ₆)H st.
v ₅	3019	11.88	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)H st.	v ₆	3008	21.61	C ₅ -H st.
v ₇	3011	26.55	R.(C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ ,C ₁₇)H st	v ₇	3005	27.73	C ₁₇ -H st.
v ₈	3008	34.37	R(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)H st.	v ₈	3002	29.09	C ₃ -H st.
v ₉	3007	16.51	R(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)H st.	v ₉	2996	40.54	C ₁₃ -H st.
v ₁₀	3347	168.4	N-H st.	v ₁₀	2928	97.63	C ₁₉ -H ₃₁ st.
v ₁₁	2815	96.94	(C ₁₁)-H st.	v ₁₁	2897	99.99	C ₁₉ -H ₃₂ st.
v ₁₂	1908	384.2	N-Ost.	v ₁₂	2889	121.2	C ₁₉ -H ₃₃ st.
v ₁₃	1701	264.8	C=O st.	v ₁₃	3335	177.3	N ₈ -H st.
v ₁₄	1802	42.68	(C ₁₁)=(N ₁₀)	v ₁₄	2797	95.97	C ₁₁ -H st.
v ₁₅	1495	12.07	R.(C ₁₂ ,C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₅ ,C ₁₆ ,C ₁₇)st	v ₁₅	1694	307.6	C=O st.
v ₁₆	1491	19.42	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆) st.	v ₁₆	1787	13.62	C=N st.
v ₁₉	1431	141.4	R.(C ₁₂ ,C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆) st.	v ₁₈	1491	147.9	R. (C ₁₃ -C ₁₄ ,C ₁₆ -C ₁₇) st.
v ₂₀	1397	107.2	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆) st.	v ₂₁	1464	106.6	C ₁₅ -O st.
v ₂₁	1353	98.33	(C ₁₅)-N st.	v ₂₂	1346	170.2	R. δ (C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)H
v ₂₃	1291	305.5	(C ₇)-N st.	v ₂₃	1287	222.8	C ₁₁ -C ₁₂ st.
v ₂₅	1266	21.01	R.δ (C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ ,C ₁₇)H	v ₂₄	1297	157.6	C ₇ -N ₈ st.
v ₂₇	1208	109.3	δ N-H	v ₂₆	1264	23.95	R. (C ₁₃ -C ₁₄ ,C ₁₆ -C ₁₇) st.
v ₃₁	1070	22.05	R.δ(C ₁₃ ,C ₁₆)H+δ(C ₁₁)-H	v ₂₇	1345	218.1	CH ₃ s. deform
v ₃₅	1046	18.46	δ (C ₁₁)-H	v ₂₉	1224	70.85	δ (N ₈ -H)
v ₃₈	994	10.75	R. δ (C ₁ ,C ₂ ,C ₆)H	v ₃₀	1436	41.74	CH ₃ d. deform
v ₄₁	1120	5.81	(C ₁₅)-N st.	v ₃₄	1094	41.13	R. δ (C ₁₆ ,C ₁₇)H
v ₄₂	868	14.50	R.γ (C ₁ ,C ₃ ,C ₅)breath	v ₃₆	1075	31.62	R. δ (C ₁₃ ,C ₁₄)H
v ₅₁	872	1.85	γ (C ₁₁)-H	v ₃₈	1060	21.75	δR.(C ₁₂ ,C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₅ ,C ₁₆ ,C ₁₇)
v ₅₂	869	5.82	R. δ (C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)H	v ₃₉	1028	5.30	C ₇ -N ₈ st.
v ₅₃	856	12.3	R.γ (C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ ,C ₁₇)H	v ₄₂	996	3.26	CH ₃ ddeform+Rγ(C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ .)
v ₅₄	755	37.5	NO ₂ sciss.	v ₄₃	995	1.06	R. δ (C ₁ ,C ₆)H
v ₅₅	739	22.8	ω NO ₂	v ₄₄	994	7.88	R. δ (C ₁ ,C ₂ ,C ₆)H
v ₅₇	731	4.81	γR.(C ₁₂ ,C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₅ ,C ₁₆ ,C ₁₇)	v ₄₅	946	7.06	CH ₃ ddeform+Rδ(C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ .) H
v ₆₇	438	0.65	ρNO ₂	v ₄₇	1171	14.71	CH ₃ d. deform
v ₆₈	428	0.60	τ NO ₂ + δ (C ₁₁)-H	v ₄₉	866	6.33	R.(C ₁ ,C ₃ ,C ₅ .) breath
v ₆₉	409	1.71	ρNO ₂ + δ N-H	v ₅₀	1014	1.77	R. δ (C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ ,C ₁₇)H
v ₇₃	449	9.75	γ N-H	v ₅₉	858	20.69	R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆ .)
v ₇₇	199	5.60	γ N-H + ω NO ₂	v ₆₄	690	25.71	γ (N ₈ -H,C ₇ -N ₈)
v ₈₀	121	1.07	γ (C ₇)-O + τ NO ₂	v ₆₇	654	13.55	R. γ (C ₁ ,C ₂ ,C ₅ ,C ₆)H
v ₈₃	47	0.03	Rγ(C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆ ,C ₁₇)H+NO ₂	v ₇₉	403	0.75	C-O torsion
v ₈₄	41	0.90	γ R.(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆)	v ₈₃	207	0.18	CH ₃ d.deform+γ(N ₈ - H,C ₁₁ =N)
v ₈₅	29	0.20	Deformations	v ₈₄	181	1.46	CH ₃ d.deform+γ (C ₁₁ -H)
v ₈₇	12	0.81	Deformations	v ₉₃	9	0.00	Deformations

C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₃ (V)				C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (VI)			
No. of freq	Mindo/3-Forces		Assignments	No. of freq	Mindo/3-Forces		Assignments
	Freq. 1/cm	Intensity km/mole			Freq. 1/cm	Intensity km/mole	
v ₁	3607	3.28	O ₁₈ -H st.	v ₁	3044	20.06	C ₁₄ -H st.
v ₂	3040	22.20	C ₁₁ -H st.	v ₂	3034	58.17	R. (C ₁ ,C ₂ ,C ₆)H st.
v ₃	3034	71.72	R. (C ₁ ,C ₂ ,C ₆)H st.	v ₄	3026	83.91	R. (C ₂ ,C ₆)H st.
v ₄	3028	18.31	C ₁₃ -H st.	v ₈	2990	42.12	C ₁₃ -H st.
v ₅	3025	86.11	R.(C ₂ ,C ₆)H st.	v ₉	2942	48.37	C ₂₁ -H ₃₅ st.
v ₇	3006	28.20	C ₅ -H st.	v ₁₀	2928	92.25	C ₁₉ -H ₃₂ st.
v ₈	3470	35.99	N ₈ -H st.	v ₁₁	2903	143.2	C ₁₉ -H ₃₃ st.
v ₉	3001	32.99	C ₃ -H st.	v ₁₂	2901	87.62	C ₂₁ -H ₃₆ st.
v ₁₀	2993	31.60	C ₁₆ -H st.	v ₁₃	2897	132.8	(C ₂₁ -H ₃₇ ,C ₁₉ -H ₃₄) st.
v ₁₁	2931	86.52	C ₂₀ -H ₃₂ st.	v ₁₅	3325	202.1	N-H st.
v ₁₂	2901	113.9	C ₂₀ -H ₃₃ st.	v ₁₇	1689	314.0	C ₇ =O ₉ st.
v ₁₃	2899	117.3	C ₂₀ -H ₃₄ st.	v ₁₈	1784	2.75	C ₁₁ =N ₁₀ st.
v ₁₄	2853	71.83	C ₁₇ -H ₃₀ st.	v ₂₀	1487	443.9	R(C ₁₂ ,C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₅ ,C ₁₆ ,C ₁₇)st
v ₁₅	1681	234.8	C ₇ =Ost.	v ₂₃	1396	93.85	R(C ₁₂ ,C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₅ ,C ₁₆ ,C ₁₇) st
v ₁₆	1778	4.44	C ₁₇ =N ₁₀ st.	v ₂₄	1452	218.9	C ₁₇ -O st.
v ₁₇	1493	4.37	R. (C ₂ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆) st.	v ₂₅	1347	182.3	R(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆) st
v ₁₈	1487	333.9	R. (C ₁₃ -C ₁₄ ,C ₁₁ -C ₁₆) st.	v ₂₇	1296	56.43	C ₇ -N ₈ st.
v ₂₀	1448	239.5	R. (C ₁₁ -C ₁₂ ,C ₁₄ -C ₁₅) st.	v ₂₉	1356	173.3	(C ₂₁)H ₃ s. deform
v ₂₂	1436	76.00	(C ₁₂ -O ₁₉ ,C ₁₄ -O ₁₈) st.	v ₃₃	1226	77.29	δ N ₈ -H
v ₂₃	1407	142.2	R. (C ₁ ,C ₂ ,C ₆) st.	v ₃₅	1434	35.21	(C ₁₉ ,C ₂₁)H ₃ d. deform.
v ₂₄	1274	207.1	C ₁₅ -C ₁₇ st.	v ₃₆	1203	19.32	δ N ₈ -H
v ₂₅	1292	41.61	C ₇ -N ₈ st+R.(C ₂ ,C ₄ ,C ₆)st.	v ₃₇	1411	22.18	(C ₁₉)H ₃ d. deform
v ₂₆	1269	41.64	R(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆) st	v ₄₂	1081	22.83	Rδ(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆)H
v ₂₇	1565	264.8	CH ₃ d. deform	v ₄₅	1099	10.65	δ C ₁₆ -H+δ C ₁₃ -H
v ₃₀	1223	25.10	δ (N ₈ -H)	v ₅₁	995	11.28	R. δ (C ₁ ,C ₃ ,C ₅ ,C ₆)H
v ₃₁	1435	25.67	CH ₃ d. deform	v ₅₂	1194	2.45	(C ₂₁)H ₃ d. deform
v ₃₂	1272	20.46	CH ₃ s. deform	v ₅₄	1174	30.98	(C ₁₉ ,C ₂₁)H ₃ d. deform
v ₃₆	1091	56.79	δ (C ₁₃ -H)	v ₅₇	1037	6.96	R. δ (C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆)H
v ₃₈	1067	56.23	R. δ (C ₁₁ ,C ₁₃ ,C ₁₆)H	v ₆₁	935	2.90	γ(C ₁₁)-H+Rγ(C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆)H
v ₄₄	1200	10.40	CH ₃ d. deform	v ₆₅	861	23.01	γ R. (C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆)
v ₄₆	983	4.46	R. δ (C ₃ ,C ₆)H	v ₆₇	800	29.40	R.γ(C ₁₃ ,C ₁₄ ,C ₁₆)H
v ₄₇	1118	27.20	δ O ₁₈ -H	v ₇₁	691	9.32	γ (N ₈)-H+ γ (C ₇)-N
v ₅₈	859	12.43	R. γ (C ₁ ,C ₂ ,C ₆)H	v ₇₂	723	33.18	γ(N ₈)-H+(C ₁₂ -C ₁₇)torsion
v ₅₉	827	9.51	γ (C ₁₃ -H)	v ₇₃	679	8.20	Rγ(C ₁ ,C ₃ ,C ₅)H+γ(N ₈)-H
v ₆₀	797	21.15	R. γ (C ₁₁ ,C ₁₃ ,C ₁₆)H	v ₈₂	308	1.07	γ (C ₁₅ -O)+ γ(C ₁₇ -O)
v ₆₃	500	3.53	γ C ₇ =O	v ₈₆	420	7.95	γ(C ₇ =O)+γR(C ₁ ,C ₂ ,C ₃ ,C ₄ ,C ₅ ,C ₆)
v ₆₄	703	25.34	γ R. (C ₁₄ ,C ₁₅ ,C ₁₆)	v ₈₉	288	2.21	γ (C ₁₉ -O)+ γ(C ₂₁ -O)
v ₇₁	540	13.90	γ (N ₈ -H)	v ₉₆	107	1.58	(C ₂₁)H ₃ d. deform +γ(C ₁₇ -O)
v ₇₇	369	34.65	γ O ₁₈ -H	v ₉₉	78	0.55	(C ₁₉)H ₃ d.deform +γ(C ₇ =O)
v ₈₅	206	4.28	CH ₃ d.deform+γO ₁₈ -H+γC ₁₃ -H	v ₁₀₁	47	0.68	Deformations
v ₉₆	7	0.05	Deformations	v ₁₀₅	10	0.00	Deformations

References

1. B. R. Thorat, P. Kamat, D. Khandekar, S. Lele, M. Mustapha, S. Sawant, R. Jadhav, S. Kolekar R. Yamgar and R. G. Atram, *J. Chem. Pharm. Res.*, Vol. 3(6), pp. 1109-1117, 2011 .
2. B. R. Thorat, S. A. Shaikh, R. G. Atram and R. S. Yamgar, *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. B*, Vol. 3, pp. 80-90, 2013 .
3. T. A. Saleh, Synthesis of some new Schiff bases compounds derived from amino drugs and evaluation of their biological activity, *M.Sc. Thesis*, College of Science, Tikrit University, 2011 .
4. P.A. Vigato and S. Tamburini, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 252, pp. 1871–1995, 2008.
5. I. A. Torje, A. Valean and C. Cristea, *Rev. Roum. Chim.*, Vol. 57, pp. 337-344, 2012 .
6. B. R. Thorat, P. Patel, R. S. Yamgar and R. G Atram, *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. C*, Vol. 3, pp. 479-489, 2013 .
7. A. M. Daher, *Tikrit Journal of Pure Sciences*, Vol. 17, pp. 1662, 2012 .
8. A. M. Noori, Synthesis and Characterization of New Schiff Bases and Amides Derived from N(1) Substituted Isatin with 2-Aminobenzothiazole, 2-Aminopyrimidine and Dithioamide and Some of Their Metal Complexes, *Ph.D. thesis*, College of Science, Baghdad University, 2008 .
9. A. Iqbal, H. L. Siddiqui, C. M. Ashraf, M. Ahmad and G. W. Weaver, *Molecules*, Vol. 12, pp. 245-254, 2007 .
10. Y. Vaghasiya, R. Nair, M. Soni, S. Baluja and S. Chanda, *J. Serb. Chem. Soc*, Vol. 69, pp. 991-998, 2004.
11. H. Naeimi and M. Moradian, *Journal of Chemistry*, Vol. 2013, pp. 8, 2012.
12. J. H. Ali and M. Shanshal, *Z. Naturforsch.*, Vol. 58a, pp. 162–166, 2003.
13. S. M. Khalil and M. Shanshal, *Theoret. Chem. Acta.*, Vol. 46, pp. 23-37, 1977 .
14. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. H. Lo, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 97, pp. 1285, 1975.
15. P. Pulay, *Molec. Phys.*, Vol. 17, pp. 197, 1969 .
16. A. Murtagh and R. W. H. Sargent, *Comput. J.*, Vol. 13, pp. 185, 1970.
17. F. Jensen, "Introduction to Computational Chemistry", 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd, 2007.
18. C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, "Inorganic Chemistry", 2nd ed. Pearson Education Limited, 2005.
19. P. W. Atkins and J. D. Paula, "Physical Chemistry", 9th ed., Oxford University Press, 2010 .
20. M. Al-deleimy, Correlational Study of Vibrational Frequencies with Bond Orders of CC Bonds in Polycyclic Aromatic Molecules: Perylene, Corannulene and Coronene and Their Positive and Negative Radical Ions Using Quantum Mechanical Calculations *M.Sc. thesis*, College of Science, Baghdad University, 2005 .
21. R. M. Kubba and H. Hade, *National Journal of Chemistry*, Vol. 20, pp. 471-481, 2005.
22. M. Shanshal and R. M. Kubba, *Jordan Journal of Chemistry*, Vol. 7, pp. 55-71, 2012 .
23. X.W. Li, E. Shibata and T. Nakamura, *Materials Transactions*, Vol. 44, pp. 1004-1013, 2003 .
24. E. Lewars, "Computational Chemistry", 1st ed., Kluwer Academic Publishers, 2004 .
25. C. K. Jorgensen, "Continuum effects indicated by hard and soft anti-bases (Lewis acids) and bases", 1st ed., university of Geneva, 1974 .
26. L. H. Mendoza-Huizar and C. H. Rios-Reyes, *J. Mex. Chem. Soc.*, Vol. 55, pp. 142-147, 2011.
27. Z. Rui-Rhou, L. Xiao-Hong and Z. Xian-Zhou, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, Vol. 50, pp. 719-726, 2012 .
28. C. J. Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models", 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, 2004 .
29. R. G. Parr, L. v. Szentpály and S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1922, 1999 .
30. K. H. Kim, Y. Han and J. Jung, *Theor. Chem. Acc.*, Vol. 113, pp. 233–237, 2005 .
31. G. Lever, D. J. Cole, N. D. M. Hine, P. D. Haynes and M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 25, pp. 7, 2013.
32. D. Vanfleteren, D. V. Neck, P. W. Ayers, R. C. Morrison and P. Bultinck, *J. Chem. Phys.*, Vol. 130, pp. 1-10, 2009 .

33. F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten and D. E. Eastman, *Physical ReviewB*, Vol.20, pp.624-627, 1979 .
34. C. Zhan, J. A. Nichols and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, Vol.107, pp.4184-4195, 2003 .
35. M. R. Leach, *Found Chem*, Vol.15, pp.13–29, 2013 .
36. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.54, pp. 3570–3582, 1932 .
37. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, Vol.2, pp.782, 1934 .
38. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.107, pp.6801-6806, 1985 .
39. R. G. Pearson, *Proc. Nati.Acad. Sci.*, Vol. 83, pp. 8440-8441, 1986.
40. R. G. Pearson, *J. Chem. Sci.*, Vol. 117, pp. 369–377, 2005 .
41. M. V. Putz, *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.*, Vol.64, pp.391-418, 2010 .
42. E. Chamorro, J. C. Santos, C.A. Escobar and P. Pe´rez, *Chemical Physics Letters*, Vol.431, pp.210–215, 2006 .
43. M. J. S. Dewar and G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.99, pp.6, 1977.
44. T. Koopmans, *Physica (Elsevier)* ,Vol. 1, pp. 104-113, 1934.
45. M. B. Smith and J. March , "March's advanced organic chemistry" , 6th ed. ,John Wiley & Sons Ltd, 2007 .
46. F. A. Carey and R. J. Sundberg , " Advanced organic chemistryPart A. Structure and Mechanisms" , 5th ed. ,Springer , 2007 .
47. S. S. Zumdahl and S. A. Zumdahl , "Chemistry", 7th ed. ,Houghton Mifflin Company Boston New York , 2007 .