

دراسة نظرية لحساب بعض المتغيرات الفيزيائية المؤثرة على حزم امتصاص طيف ال I.R لعدد من

معوذات قواعد شيف في مذيبات مختلفة وباستخدام طريقة HF

عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي ، شهد ناظم مجيد الجنابي

قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 2013/5/14 ---- تاريخ القبول: 2013/7/7)

المخلص

تضمن البحث حساب ترددات الاهتزاز لبعض المجاميع لثمانية من قواعد شيف باستخدام حسابات طريقة الهارترزي-فوك (HF) إحدى طرق ميكانيك الكم ، بالحالة الغازية ومقارنتها بحالة الاذابة وبوجود مذيب الميثانول ورابع كلوريد الكربون لأستنتاج الصفات والمتغيرات الطاقية الناتجة عن المتغيرات التركيبية للقواعد ال (8) أو تغير المعوض (بثبوت درجة الحرارة) ، حيث أوضحت النتائج المستنتجة بطريقة الهارترزي-فوك (HF) أتفاقاً مع القيم التجريبية والسلوك الكيميائي لهذه القواعد .

كما تم تقييم العلاقات بين كل متغير من المتغيرات المعتمدة ومدى طبيعته تأثيرها ببعضها البعض وتقديرها ومن ثم الاعتماد على التحليل الأحصائي لدراسة العلاقة وتقييمها من خلال الاعتماد على قيم معامل الارتباط ومعامل الانحراف المعياري والتطابق بين القيم المعتمدة بالدراسة ، وأوضحت نتائج دراسة التحليل الاحصائي البسيط والمتعدد المتغيرات ومن خلال العلاقات الجيدة التي تم الحصول عليها لقيم معامل الارتباط لبعض الترددات وجود علاقة جيدة مع بعض المتغيرات .

كلمات مفتاحية : HF ، ترددات الاهتزاز ، الأشعة تحت الحمراء ، قواعد شيف .

المقدمة

اكتسبت قواعد شيف المشتقة من (البنزليدين أنلين) اهتماماً كبيراً من قبل العديد من الباحثين كونها تمتلك خواصاً لونية حرارية (Thermochromism) ولونية ضوئية (Photochromism) والتي تكسبها خواص مميزة وذلك لإمكانية تطبيقها في مجالات مختلفة (1). ان من التطبيقات الشائعة والمهمة لقواعد شيف هي تحضير البوليمرات فائقة التوصيل وفي صناعة الأحبار والأصباغ (2) ، وكذلك تستعمل كطلاء للطائرات التي لاكتشفها الرادار ، وكذلك كمواد مضادة للاكسدة والاختزال (3) . وتبين إن لبعض منها أثراً مهماً في عملية تثبيط التآكل (4) ، ومضادات للتشنج ومخفضات ضغط الدم (9) ومضادات للبكتريا والفطريات و للأورام (5) .

ونظراً لإفتقار أدبيات الكيمياء لدراسات نظرية لحساب ترددات الاهتزاز أو شدة الامتصاص للأشعة تحت الحمراء لمجموعة N=C و O—H في جزيئات قواعد شيف المعوضة لهذا فقد لجأ بعض الباحثين الى حساب ترددات الاهتزاز وشدة امتصاص الأشعة تحت الحمراء لجزيئات عطرية بأسلوب MINDO/3-Force التكمي وكانت قيم ترددات الاهتزاز قريبة من القيم التجريبية (6) . واجريت العديد من الحسابات النظرية لجزيئات بسيطة باستخدام طرائق ميكانيك الكم الشبه التجريبية MINDO, PM3, AM1 والاساسية Ab initio واقصرت تلك الحسابات على حساب حرارة التكوين (7) وحسابات طاقة الانحناء والطاقة الكلية وطاقة الانقلاب (8,9) ولكنها افتقرت الى التشخيص الطيفي المتكامل لجزيئات قواعد شيف ، ولهذا اعتمدت في هذه البحث على حسابات بعض قيم ترددات المجاميع الفعالة للقواعد بطريقة الهارترزي-فوك (HF) .

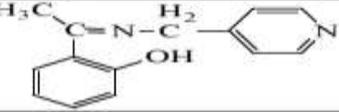
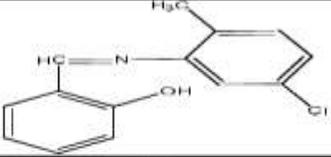
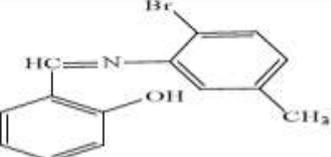
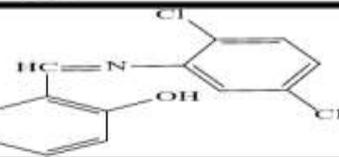
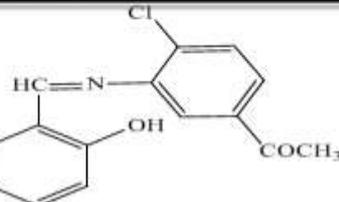
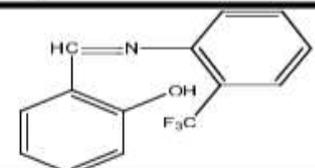
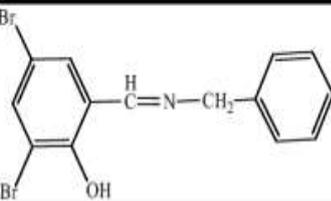
الجزء العملي

تم اعتماد ثمانية قواعد شيف قيد البحث والمحاضرة سابقا (10) والتي درست خصائصها الفيزيائية والكيميائية وتأثير المذيب عليها بمطابقة الأشعة تحت الحمراء وركزت الدراسة على حزم امتصاص العائدة للنمطين $vC=N$ ، $vO-H$ في مذيبات مختلفة والتي أستعملت كأساس أو مرجع لنا في دراستنا هذه والمدرجة في الجدول (1) . تم إجراء الحسابات النظرية بأستعمال برنامج (Chem. Office V.11) ويشتمل على كل أنواع ميكانيك الكم والميكانيك الجزيئي . حيث تم انجاز الحسابات النظرية بطريقة الهارترزي-فوك (HF) وهي من الطرق الاساسية وعند أساس نظري (3-21G) وحسب الخطوات الآتية :

- 1- رسمت الصيغة الجزيئية لقاعدة شيف باستخدام برنامج (Chem.2D) .
- 2- حولت الصيغة الجزيئية المرسومة في (1) إلى برنامج (Chem.3D) .
- 3- أجريت عملية تخفيض الطاقة باستخدام برنامج (MM2) للحصول على أفضل استقرارية للمركب المدروس وأقل طاقة ممكنة .
- 4- تم إجراء الحسابات حسب طريقة (HF) من خلال إعاز Calculation وإيعاز Games Interface ، ومن خلال Job and Theory تم حساب قيم الزوايا ، وأطوال الأواصر ، وقيم الشحنة الالكترونية وكذلك حسب قيم طاقات الاوربيبتالات ال HOMO و ال LUMO ، وقد أنجزت الحسابات المذكورة عند أساس نظري 3.21G .

5- تؤخذ المتغيرات في الخطوة (4) ، ويتم معالجتها في برنامج على أفضل هذه المتغيرات علاقة بالقيم المراد حسابها .
(SPSS) (Statistical Program of Social Science) للحصول

الجدول (١) أسماء وتراكيب للقواعد المدروسة في هذا البحث

رقم المركب	الصيغة التركيبية	اسم المركب
1		2- Hydroxy benzylidene ethyl emine
2		2-Hydroxy methylbenzylidene methylpyridine emine
3		2- Hydroxy benzylidene -5- chloro - 2 – mythel aniline
4		2- Hydroxy benzylidene -2- bromo - 5 – mythel aniline
5		2- Hydroxy benzylidene -2,5- di chloro aniline
6		2- Hydroxy benzylidene -2- chloro - 5 – l ethanone aniline
7		2- Hydroxy benzylidene -6-trifluoromethyl aniline)
8		3, 5- Bromo -2- hydroxy benzylidene benzyl emine

الصفات والمتغيرات الطاقية الناتجة عن التغيرات التركيبية للقواعد المدروسة نتيجة للتغير في بيئة القاعدة أو تغير المعوض (بثبوت درجة الحرارة) . المتمثلة بالحثية والفراغية وقيم حزم الامتصاص في I.R والقيم الطاقية (HOMO,LUMO) وما يتعلق بهذه القيم الطاقية كالصلابة (η) ودليل الألكتروفيلية (W) والجهد الكيميائي (μ) وأطوال

النتائج والمناقشة

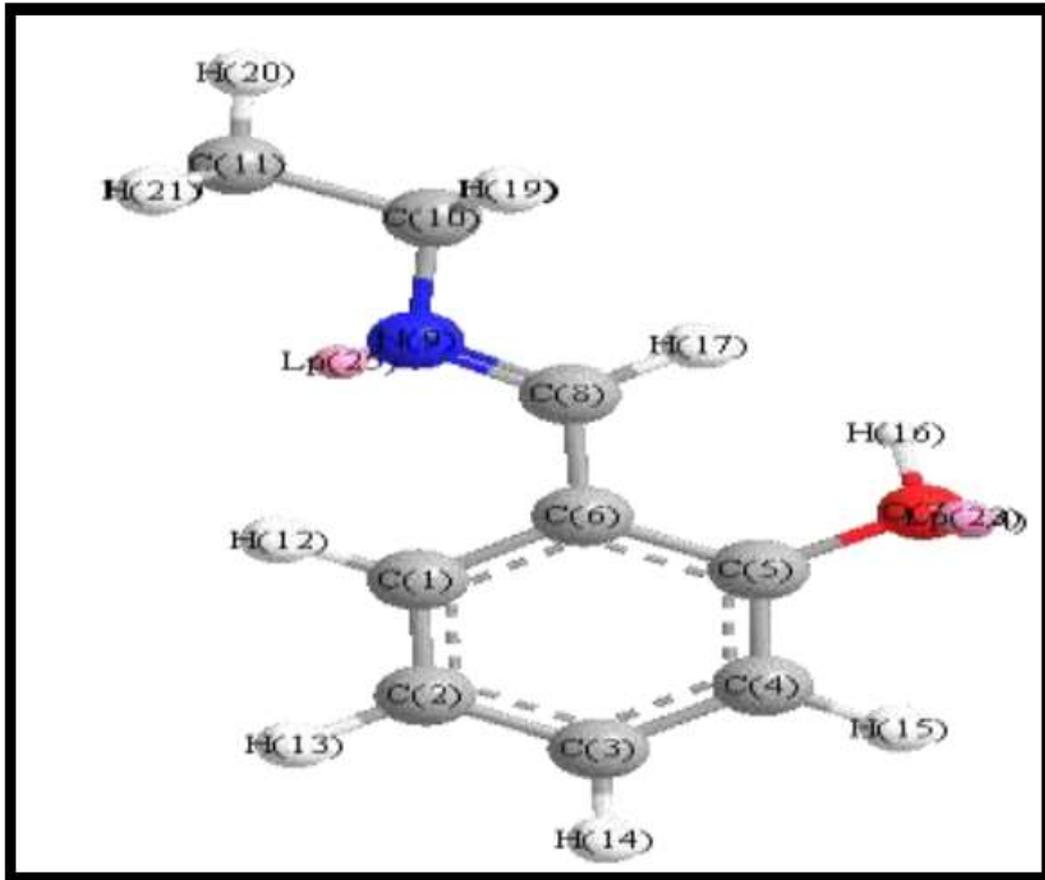
تم اختيار طريقة الهارترتي- فوك (HF) ^(11, 12) إحدى طرق ميكانيك الكم لإجراء بعض الحسابات الأساسية باستعمال أطيف الأشعة تحت الحمراء بالحالة الغازية وبوجود المذيب (تغير قطبية المذيب) لحساب

حيث الزيادة والنقصان بالقيمة العددية للشحنة للقواعد في حين لوحظ تركيز الشحنة على ذرة (N₉) وهي تتفق مع السياق الكيميائي لتغير الكثافة الإلكترونية على مجموعة (C=N) بسبب تغير التعويض على حلقة (PhC و PhN) أو على الحلقتين في حين لوحظ زيادة الشحنة على ذرة أكسجين (O₇) وهي تتفق مع أستقطاب المجموعة (لوجود المزدوجات الإلكترونية عليها وقربها من ذرة النيتروجين (N₉) مما يزيد التنافر بينهما وبالتالي زيادة الشحنة عليها) ، وهذا أدى بوضوح إلى تأثيرها على طول الاصرة (O—H) وزاويتها التي سيرد ذكرها لاحقاً، ولهذا فإن القيمة السالبة للشحنة كلما زادت كقيمة عددية بغض النظر عن الشحنة فهي مؤثرة .

الأواصر وقيم عدد من الزوايا لمنطقة المجموعة الفعالة (C=N) و(O—H) في تركيب القواعد ، فضلاً عن القيم الطاقة الناتجة عن بعض التشوهات التركيبية الناتجة عن التداخلات الفراغية وتداخلات المذيب والتأصر الهيدروجيني .

1- حساب بعض الصفات الفيزيائية لقواعد شف في الطور الغازي بطريقة (HF)

تضمنت حساب الشحنات لذرات المجموعة الفعالة التي ركزت عليها الدراسة وهي ذرات مجموعة الازوميثاين (C₈=N₉) (ذرتي C₈ و N₉) فضلاً عن ذلك ذرة الأكسجين (O₇) لمجموعة الهيدروكسيل المعوضة بالموقع أورثو بالنسبة لمجموعة الأزوميثاين ، يلاحظ النقص الواضح بالشحنة على ذرة (C₈) مع اختلاف نمط التغير من تم حساب بعض المتغيرات الفيزيائية للمركبات قيد الدراسة والتي



متأصرة مع ذرة أخرى أم غير متأصرة . ويكون التباين او الاختلاف بطول الاصرة بين الطريقتين بسبب القيمة الأعلى للشحنة على ذرة الاوكسجين (O₇) ، ومن هذا يمكن القول أنه زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرة الأصرة يجعلها أقل طولاً وهو يتلائم مع طول الاصرة (C₈=N₉) والاصرة (O₇-H₁₆) حيث زيادة التنافر بين الأزواج الإلكترونية للذرتان (O₇ و N₉) القريبتان من بعضهما البعض بسبب دفع الإلكترونات في اتجاه الأصرة . اما تكون الزاوية (∠C₁₀-N₉-C₈) هي أقل إنفرجاً من الزاوية

وعند متابعة طول الاصرة (C₈=N₉) وجد إن طول الاصرة هي الأقصر لجميع القواعد بسبب تركيز الكثافة الإلكترونية عليها حسب النتائج المستحصلة ، وهي تتفق مع السياق الكيميائي للأصرة المزدوجة وقيم الشحنة على ذرة (N₉) . في حين كانت اطوال الاواصر (C₆-C₈ و N₉-C₁₀) هي الأطول كما يوضحها الجدول (2) وهذا يرتبط بموقعها كأطراف للأصرة المركزية (C₈=N₉) . أما الاصرة (O₇-H₁₆) فهي الاقصر قياساً بالأواصر التي سبق وان ذكرت وهذا مهم جداً في تحديد فيما اذا كانت الاصرة (O₇-H₁₆)

والتي تدل على سلوك الجزيئة كنيوكليوفيل وأنّ القيمة الاقل لطاقة الاعاقة الفراغية (Steric Energy) اشارة الى أستقرارية جزيئات قواعد شيف. وأظهرت قواعد شف المشمولة بالدراسة حزم امتصاص حادة ، ولكن تفاوتت تردداتها حسب قاعدية ذرة النيتروجين (شحنتها ومدى تركيز الشحنة عليها) والكثافة الالكترونية لمجموعة الازوميثان ، حيث بزيادة الكثافة الالكترونية يلاحظ ازاحة الحزمة نحو التردد الاعلى ، ويتضح من الجداول (3) و(4) إن أعلى إزاحة بالحزمة للقاعدة (7) والاقل هي للقاعدة (8) بوجود تأثير التعويض وبالطريقتين أما القاعدة (1) فتمتلك أعلى تردد والمتوقع له التردد الأكثر .

بأستثناء زاوية القاعدتين (8,1) وقد يكون ذلك عائداً الى وجود مجموعة الألكيل المرتبطة بذرة (N₉) لمجموعة الازوميثان ، اما الزاوية (H₁₆-O₇-C₅) نتفق من حيث كون هذه الزاوية هي الأقل انفراجاً وهذا الانخفاض في إنفراج الزاوية يتفق مع الشحنة الالكترونية على ذرة الاوكسجين (O₇) وتأثرها بالزوج الالكتروني على ذرة (N₉) . ومن خلال قيم الجدول (3) يتضح النقصان في قيم ال (HOMO) والزيادة في قيمة ال (LUMO) وهذا يعني ان الفرق الطاقى بين المستويين كبيراً ي زيادة الطاقة اللازمة للانتقال وهذا يتفق مع الزيادة في قيمة الصلابة (η) والانخفاض في قيمة الصفة الالكتروفيلية (W)

الجدول (2) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة HF بالطور الغازي

NO	Charge			Bond Length						Bond Angle				
	C ₈	N ₉	O ₇	C ₆ =N ₉	O ₇ -H ₁₆	C ₅ -O ₇	C ₆ -C ₈	C ₈ -H ₁₇	N ₉ -C ₁₀	H ₁₆ -O ₇ -C ₅	H ₁₇ -C ₈ -N ₉	N ₉ -C ₈ -C ₆	O ₇ -C ₅ -C ₆	C ₁₀ -N ₉ -C ₈
1	0.293772	-0.697307	-0.793867	1.2627	0.9851	1.3526	1.4645	1.0838	1.4735	110.6353	121.2513	123.6359	118.5123	120.5944
2	0.392391	-0.611959	-0.739097	1.2616	0.9667	1.3947	1.4975	-	1.4765	112.7001	-	117.4227	116.1259	122.1804
3	0.236849	-0.724220	-0.737404	1.2609	0.9699	1.3982	1.4724	1.0738	1.4152	111.7073	123.6806	121.5358	119.8945	125.4397
4	0.219014	-0.696484	-0.745961	1.2599	0.9675	1.3860	1.4690	1.0765	1.4120	113.1141	122.7204	121.9351	118.1059	124.3187
5	0.254091	-0.731782	-0.738112	1.2633	0.9720	1.3947	1.4669	1.0731	1.4051	112.0173	123.5514	121.7049	119.5722	125.3288
6	0.244114	-0.729506	-0.739116	1.2630	0.9737	1.3945	1.4687	1.0710	1.4097	112.1833	123.4763	122.3624	119.0075	125.0947
7	0.260409	-0.778677	-0.740687	1.2581	0.9691	1.3961	1.4655	1.0784	1.3986	112.4773	123.8216	119.6936	119.5834	127.7886
8	0.242938	-0.599524	-0.723667	1.2545	0.9747	1.3863	1.4766	1.0794	1.4750	112.3970	122.7405	122.1278	120.0086	120.0888

(C₈, N₉):Charges of azomethane group in Coulomb ; (O₇): Charge of hydroxyl group in Coulomb ; (O₇-H₁₆): Bond length in Angstrom ;

(H₁₆-O₇-C₅): Angel in Degree .

الجدول (3) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة HF بالطور الغازي

NO	LUMO ev	HOMO ev	ΔE LUMO-HOMO	Steric Energy Kcal/Mol	μ ev	W ev	η ev	$\nu_{C=N}$ cm^{-1}	ν_{O-H} cm^{-1}
1	0.0951	-0.3095	0.4046	-1.4794	-0.1072	0.028402	0.2023	1661	3496
2	0.0932	-0.3242	0.4174	-3.3029	-0.1155	0.031960	0.2087	1651	3870
3	0.0638	-0.3105	0.3743	1.3141	-0.12335	0.0406498	0.18715	1646	3821
4	0.0708	-0.3080	0.3788	2.5858	-0.1186	0.0371329	0.1894	1647	3861
5	0.0566	-0.3192	0.3758	3.7400	-0.1313	0.045874	0.1879	1637	3797
6	0.0531	-0.3178	0.3709	7.2666	-0.13235	0.047227	0.18545	1657	3776
7	0.0511	-0.3106	0.3617	4.1493	-0.12975	0.046544	0.18085	1674	3831
8	0.0061	-0.2989	0.305	-6.3476	-0.1464	0.070272	0.1525	1628	3764

(HOMO): Highest occupied molecular orbital ; (LUMO): Lowest unoccupied molecular orbital ; (W): Global electrophilicity index ; (μ): Electronic Chemical potential ; (η):Hardness ; (S.E):Steric Energy in Kcal / mole ; (C=N):Stretching frequency of azomethine group in cm^{-1} ; (O-H):Stretching frequency of hydroxyl group in cm^{-1} ; (Hf):Heat of formation in Kcal / mole.

ذرتي (O_7, N_9) (الزيادة في الفرق الطاقى بالمذيب القطبي يرافقه نقصان بالشحنة على ذرة (N_9, O_7) وهذا يؤكد أهمية ذرة (O_7) لمجموعة الهيدروكسيل بالتداخل ، في حين لوحظ ان شحنة ذرة الكربون تركزت وتوافقت عكسيا مع شحنة ذرتي (O_7 و N_9) . أما التغير في قيم اطوال الاواصر بتغير قطبية المذيب فيلاحظ من الجدولين (6,5) زيادة طول الاصرة ($C_8=N_9$) في المذيب القطبي لجميع القواعد باستثناء القاعدة رقم (3) ، وكذلك زيادة طول الاصرة (N_9-C_{10}) لجميع القواعد يرافقه الزيادة في طول الاصرة (O_7-H_{16}) للقواعد باستثناء القواعد (2,6,8) وهذا عائداً إلى تأثير الفرق الطاقى والشحنة وإلى عامل التعويض وهو الأهم حيث التدرج في تأثير قوة الجاميع الساحبة في قوتها على حلقة PhN وتأثير وجود حلقة البيريدين في القاعدة (2) . أما قيم الزاويتين ($C_{10}-N_9-C_8$, $H_{16}-O_7-C_5$) ، فإن مقدار تغيرها بالمذيبين قد تباين فالزيادة في انفرج الزاوية الاولى يصاحبها نقصان بانفرج الزاوية الثانية لنفس القاعدة باستثناء القاعدتين (8,1) وهذا يعتمد على تأثير المعوض على حلقتي (PhN, PhC) والمرتبطة بذرة (N_9) في زيادة التناثر الالكتروني للمعوض وارتباطه بالمذيب (التداخل مع المذيب القطبي) .

2- حساب بعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف وفي مذيبات مختلفة بطريقة الهارتي- فوك (HF)

أجريت الدراسة النظرية لمعرفة تأثير تغير قطبية المذيب على بعض القيم الطاقية وبعض الخصائص والمتغيرات الفيزيائية المرتبطة بها ، حيث يتضح من قيم الجدولين (4) و (5) ان قيم الفرق الطاقى (ΔE) بين المستويين الطاقين (HOMO , LUMO) لجميع القواعد بصورة عامة قد انخفض عن قيمته مقارنة بالقاعدة (1) وللمذيبين ، وان الفرق الطاقى للقواعد (8,7,6,5,3,1) في مذيب الميثانول أكبر من قيمتها في مذيب رابع كلوريد الكربون وكذلك لجميع الخواص والصفات الطاقية والفيزيائية المرتبطة بقيمة الفرق الطاقى كالصلابة ودليل الألكتروفيالية (لها نيكولوفيلية أعلى) والجهد وطاقة الأعاقفة ، وأما القواعد (4,2) فالفرق الطاقى أقل في المذيب القطبي أما القيم الأخرى مثل التردد الأنياسطي لمجموعة ($C_8=N_9$) كما توضحها الجداول (6) متطابقة مع قيم الفرق الطاقى ولجميع القواعد وكان مقدار الأزاحة بالتردد بين $[(-5)_-(+9)]$ سم⁻¹ أي إن فرق الإزاحة قليل جداً . أما المتغيرات من الشحنات واطوال الاواصر والزاويا لمنطقة المجموعة الفعالة حيث لوحظ توافق قيم الشحنات على ذرات (C_8, N_9, O_7) كما يوضحها الجدولين (6) ، (7) ، أن قيمها ارتبطت بقيمة فرق الطاقة حيث إن القواعد (7,6,4,3) لها فرق طاقى يتناسب ايضا مع شحنة

الجدول (4) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة ال HF بمذيب رابع كلوريد الكربون

NO	LUMO eV	HOMO eV	ΔE LUMO-HOMO	Steric Energy Kcal/Mol	μ eV	W eV	η eV	$\nu_{C=N}$ cm ⁻¹	ν_{O-H} cm ⁻¹
1	0.0933	-0.3095	0.4028	-1.9950	-0.108	0.029	0.201	1665	3494
2	0.0248	-0.3100	0.3348	-4.6769	-0.142	0.060	0.166	1656	3900
3	0.0640	-0.3106	0.3746	1.2639	-0.123	0.040	0.187	1645	3979
4	0.0701	-0.3083	0.3784	3.1871	-0.119	0.037	0.189	1652	3816
5	0.0565	-0.3189	0.3754	3.3218	-0.131	0.045	0.187	1637	3853
6	0.0541	-0.3174	0.3715	6.5936	-0.131	0.046	0.185	1656	3831
7	0.0514	-0.3106	0.362	4.1422	-0.129	0.046	0.181	1672	3823
8	0.0022	-0.3023	0.3045	-7.6018	-0.150	0.073	0.152	1628	3775

الجدول (5) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة ال HF بمذيب الميثانول

NO	LUMO eV	HOMO eV	ΔE LUMO-HOMO	Steric Energy Kcal/Mol	μ eV	W eV	η eV	$\nu_{C=N}$ cm ⁻¹	ν_{O-H} cm ⁻¹
1	0.0941	-0.3096	0.4037	-1.6450	-0.107	0.028	0.201	1660	3497
2	0.0216	-0.3108	0.3324	-4.3091	-0.146	0.062	0.166	1655	3920
3	0.0655	-0.3116	0.3771	0.7364	-0.123	0.040	0.188	1647	3831
4	0.0567	-0.3175	0.3742	8.0247	-0.130	0.045	0.187	1656	3798
5	0.0571	-0.3197	0.3768	4.2071	-0.131	0.045	0.188	1636	3769
6	0.0538	-0.3177	0.3715	6.5579	-0.131	0.046	0.185	1655	3847
7	0.0516	-0.3109	0.3625	4.1740	-0.129	0.046	0.181	1673	3804
8	0.0055	-0.3027	0.3082	-7.3361	-0.148	0.071	0.154	1629	3846

الجدول (6) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة HF بمذيب رابع كلوريد الكربون

NO	Charge			Bond Length					Bond Angle				
	C ₈	N ₉	O ₇	C ₈ -N ₉	O ₇ -H ₁₆	C ₅ -O ₇	C ₈ -H ₁₇	N ₉ -C ₁₀	H ₁₆ -O ₇ -C ₅	H ₁₇ -C ₈ -N ₉	N ₉ -C ₈ -C ₆	O ₇ -C ₅ -C ₄	C ₁₀ -N ₉ -C ₆
1	0.296988	-0.698854	-0.794071	1.2619	0.9851	1.3523	1.0836	1.4711	110.5030	121.4933	123.2026	118.4829	120.8823
2	0.337259	-0.604650	-0.755212	1.2592	0.9652	1.3747	-	1.4720	113.9352	-	125.4579	116.6677	123.8970
3	0.238407	-0.723786	-0.736685	1.2610	0.9578	1.3967	1.0756	1.4131	112.2848	123.4995	121.5431	119.8089	125.4216
4	0.236746	-0.713153	-0.738717	1.2599	0.9706	1.3932	1.0747	1.4100	112.3052	123.0642	121.5433	118.8895	125.3211
5	0.243052	-0.715260	-0.742029	1.2622	0.9679	1.3901	1.0754	1.4049	112.8706	122.9193	121.7507	118.8950	124.4799
6	0.247530	-0.717380	-0.739665	1.2620	0.9695	1.3931	1.0742	1.4088	112.4622	122.9709	122.2159	119.0517	123.9752
7	0.256680	-0.770700	-0.741673	1.2582	0.9699	1.3927	1.0799	1.3973	112.5255	123.5161	119.8510	118.8140	127.5710
8	0.241420	-0.597365	-0.721150	1.2541	0.9738	1.3874	1.0789	1.4739	112.0379	122.7801	122.1390	121.0786	119.9073

الجدول (7) قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة HF بمذيب الميثانول

NO	Charge			Bond Length					Bond Angle				
	C ₈	N ₉	O ₇	C ₈ -N ₉	O ₇ -H ₁₆	C ₅ -O ₇	C ₈ -H ₁₇	N ₉ -C ₁₀	H ₁₆ -O ₇ -C ₅	H ₁₇ -C ₈ -N ₉	N ₉ -C ₈ -C ₆	O ₇ -C ₅ -C ₄	C ₁₀ -N ₉ -C ₆
1	0.292183	-0.696870	-0.793463	1.2623	0.9852	1.3526	1.0842	1.4731	110.5250	121.3861	123.4695	118.4591	120.8310
2	0.334381	-0.602939	-0.754289	1.2594	0.9637	1.3743	-	1.4726	113.8711	-	125.3291	116.8165	123.4793
3	0.233822	-0.708129	-0.735041	1.2608	0.9690	1.3976	1.0766	1.4166	111.7882	123.1795	121.3668	119.4442	124.4088
4	0.237151	-0.712228	-0.739086	1.2614	0.9720	1.3939	1.0743	1.4118	112.2607	123.0750	122.2741	118.8057	124.4231
5	0.256405	-0.735236	-0.738442	1.2639	0.9741	1.3938	1.0724	1.4067	111.9933	123.6787	121.7458	119.3496	126.0381
6	0.240888	-0.715854	-0.741953	1.2622	0.9684	1.3899	1.0759	1.4088	112.7719	122.8914	121.9684	118.7316	124.2202
7	0.254532	-0.763276	-0.740450	1.2587	0.9712	1.3951	1.0788	1.3996	112.5494	123.4297	120.1795	119.3703	126.5653
8	0.240953	-0.596624	-0.724921	1.2542	0.9682	1.3856	1.0774	1.4751	112.6163	122.6104	122.3183	120.6671	120.2929

الاقبل $[-(-2)_{-}(-1)]$ سم⁻¹. وهذا الفرق بالتردد الاقل (العملي) يعزى الى حالة التأصر الضمني الهيدروجيني لذرة نتروجين مجموعة الازوميثاين (N_9) وذرة هيدروجين H_{16} مجموعة الهيدروكسيل (O_7-H_{16}) الموجودة بالموقع اورثو على حلقة PhC مما قلل الكثافة الالكترونية على مجموعة الازوميثاين وجعلها تظهر في منطقة التردد الاقل في مذبذب CCl_4 مقارنة بقيمتها الناتجة من الدراسات النظرية .

3 - مقارنة قيم الترددات لمجموعتي الامتصاص للنمط العائد ل $C_8=N_9$ والامتصاص للنمط العائد O_7-H_{16} المستنتجة نظريا مع قيمها العملية⁽¹⁰⁾ في مذبذب رابع كلوريد الكربون CCl_4 من الجدول (9) يتضح ان قيم ترددات حزمة الامتصاص العائدة للنمطين ($C_8=N_9$) و (O_7-H_{16}) بمذبذب CCl_4 من النتائج العملية⁽¹⁰⁾ والمستنتجة من الدراسات النظرية بطريقة الهارترتي-فوك (HF) اذاحة حزمة التردد نحو الاعلى بالدراسة النظرية بحدود -57 (سم⁻¹ لجميع القواعد باستثناء القاعدة (8) حيث تزاخ نحو التردد

جدول(9) قيم الترددات المحسوبة نظريا بطريقتي AM1, HF وعمليا بمذبذب رابع كلوريد الكربون

NO	AM1						HF					
	$\nu C=N_{(CAL)}$	$\nu C=N_{(EXP)}$	$\Delta\nu$	$\nu O-H_{(CAL)}$	$\nu O-H_{(EXP)}$	$\Delta\nu$	$\nu C=N_{(CAL)}$	$\nu C=N_{(EXP)}$	$\Delta\nu$	$\nu O-H_{(CAL)}$	$\nu O-H_{(EXP)}$	$\Delta\nu$
1	1619	—	—	3347	—	—	1665	—	—	3494	—	—
2	1656	1615	41	3462	2680	782	1656	1615	41	3900	2680	1220
3	1649	1620	29	3471	2720	751	1645	1620	25	3979	2720	1259
4	1635	1620	15	3463	2738	725	1652	1620	32	3816	2738	1078
5	1635	1613	22	3466	2740	726	1637	1613	24	3853	2740	1113
6	1636	1610	26	3463	2733	730	1656	1610	46	3831	2733	1098
7	1675	1615	60	3495	2750	745	1672	1615	57	3823	2750	1073
8	1629	1630	-1	3465	2690	775	1628	1630	-2	3775	2690	1085

بالمركز الفعال في جزيئة قاعد شيف ($C_8=N_9$) ، وقد تم تعيين نتائج هذه الدراسة بالاعتماد على قيم معامل الارتباط (R) والتطابق بين القيم المعتمدة بالدراسة لهذه القواعد ومدى تقاربها ونجاحها أو أبتعادها عن الاسس والمبادئ الكيميائية لكل تأثير ولخصائص القواعد الكيميائية .

توضح الجداول (10-15) قيم العلاقات بين المتغيرات المحسوبة الفيزيائية بطريقة الهارترتي - فوك (HF) ، وحيث التفاوت بين المتغيرات بالتقارب او الابتعاد عن بعضها البعض من حيث الموقع والتأثير الالكتروني وكانت هذه العلاقات لها قيم معامل ارتباط عالية وتؤكد التوافق بين القيم الفيزيائية المحسوبة بهذه الطريقة .

لأجل أختبار مدى أهمية البيانات التي تناولها البحث وبالجزء السابق من هذه الدراسة ، لابد وان تربط مع بعضها البعض بمعالجة احصائية لمعرفة التوافق بين القيم بالإضافة الى ربطها مع بعض القيم العملية وبالأخص مقدار التغير في التردد الانبساطي لنمطي ($\nu C=N_9$) و (νO_7-H_{16}) ، ومدى توافق هذه القيم المحسوبة مع القيم العملية وبالاعتماد على حالة المرجع (الحالة الغازية) للقواعد وحالة الإذابة بمذيبي (CCl_4 ، CH_3OH) ومع النتائج العملية المعتمدة في مذبذب CCl_4 . وأن قيم هذه المتغيرات التي اعتمدت تتمثل بالمتغيرات الفيزيائية الطاقية والترددات الاساسية اضافة الى شحنات الذرات (O_7, C_8, N_9) واطوال الاواصر والزوايا ذات العلاقة المهمة جدا

الجدول (10) قيم معامل الارتباط للعلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة HF

variables	C ₈	N ₉	O ₇	C ₁₀ =N ₁₁	O ₇ -H ₁₅	C ₅ -O ₇	C ₆ -H ₁₇	N ₉ -C ₁₀	H ₁₅ -O ₇ -C ₅	H ₁₇ -C ₆ -N ₉	N ₉ -C ₆ -O ₇	O ₇ -C ₁₀ -N ₁₁	C ₁₀ -N ₁₁ -C ₆	S.E	ΔE	μ	W	η	HOMO	LUMO
C ₈	1																			
N ₉	0.957	1																		
O ₇	0.139	0.103	1																	
C ₁₀ =N ₁₁	0.101	0.139	0.970	1																
O ₇ -H ₁₅	0.579	0.335	0.047	0.154	1															
C ₅ -O ₇	0.361	0.107	0.028	0.038	0.859	1														
C ₆ -H ₁₇	0.611	0.209	0.264	0.289	0.611	0.803	1													
N ₉ -C ₁₀	0.378	0.552	0.591	0.478	0.420	0.539	0.731	1												
H ₁₅ -O ₇ -C ₅	0.498	0.262	0.222	0.140	0.858	0.671	0.407	0.261	1											
H ₁₇ -C ₆ -N ₉	0.532	0.714	0.119	0.139	0.810	0.975	0.776	0.800	0.538	1										
N ₉ -C ₆ -C ₅	0.839	0.750	0.036	0.168	0.719	0.563	0.268	0.081	0.551	0.793	1									
O ₇ -C ₁₀ -C ₅	0.817	0.888	0.162	0.364	0.235	0.116	0.214	0.430	0.257	0.562	0.569	1								
C ₁₀ -N ₁₁ -C ₆	0.170	0.336	0.620	0.564	0.536	0.632	0.597	0.931	0.285	0.813	0.224	0.282	1							
S.E	0.335	0.428	0.756	0.667	0.196	0.336	0.678	0.889	0.079	0.543	0.145	0.212	0.827	1						
ΔE	0.428	0.560	0.715	0.835	0.004	0.227	0.017	0.070	0.226	0.278	0.300	0.733	0.065	0.192	1					
μ	0.223	0.392	0.634	0.698	0.192	0.518	0.364	0.197	0.356	0.552	0.070	0.633	0.110	0.012	0.899	1				
W	0.267	0.403	0.768	0.843	0.061	0.343	0.143	0.020	0.284	0.350	0.157	0.638	0.082	0.203	0.964	0.969	1			
η	0.428	0.560	0.715	0.835	0.004	0.227	0.017	0.070	0.226	0.278	0.300	0.733	0.065	0.192	1	0.899	0.964	1		
HOMO	0.597	0.436	0.683	0.698	0.305	0.317	0.628	0.155	0.069	0.380	0.580	0.580	0.580	0.389	0.738	0.367	0.552	0.738	1	
LUMO	0.561	0.574	0.805	0.797	0.080	0.358	0.176	0.126	0.288	0.410	0.208	0.708	0.009	0.119	0.982	0.965	0.991	0.982	0.597	1

الجدول (11) قيم نتائج التحليل الاحصائي للمتغيرات المحسوبة ل HF

Variable	V C ₈ -N ₉						V O ₇ -H ₁₆					
	CCl ₄			CH ₃ OH			CCl ₄			CH ₃ OH		
	R	b	a	R	b	a	R	b	a	R	b	A
C ₈	0.423	1607.1	168.77	0.251	1625.3	99.609	0.249	4064.9	-3221.9	0.103	3885.850	-370.661
N ₉	0.514	1566.5	-122.44	0.487	1573.5	-112.50	0.023	3772.2	-52.841	0.303	4229.522	637.156
O ₇	0.267	1631.1	-28.89	0.449	1428.2	-299.06	0.583	4244.6	621.44	0.797	7389.710	4826.977
C ₈ -N ₉	0.344	-635.68	1815.3	0.242	235.25	1123.5	0.069	8326.2	-3585.7	0.380	24020.05	-16051.7
O ₇ -H ₁₆	0.255	1191.8	473.76	0.193	1241.0	422.39	0.978	21149.84	-17877.	0.989	22873.08	-19644.4
C ₅ -O ₇	0.332	2098.3	-322.73	0.167	1862.6	-152.48	0.807	-6864.7	7706.4	0.670	-3946.48	5583.779
C ₈ -H ₁₇	0.391	-229.04	1744.5	0.441	-229.23	1745.5	0.799	40562.2	-34122.	0.735	29798.56	-24165.4
N ₉ -C ₁₀	0.171	1754.0	-71.75	0.269	1808.6	-109.74	0.462	6542.2	-1909.5	0.213	4923.378	-791.590
H ₁₆ -O ₇ -C ₅	0.141	1890.5	-2.129	0.030	1701.0	-0.442	0.799	-9537.9	118.78	0.899	-9583.75	119.084
H ₁₇ -C ₈ -N ₉	0.117	1978.0	-2.664	0.113	1926.6	-2.244	0.932	-21126.1	202.79	0.722	-11898.2	127.497
N ₉ -C ₈ -C ₅	0.049	1704.9	-0.439	0.049	1755.6	-0.853	0.116	5056.4	-10.209	0.017	3961.565	-1.411
O ₇ -C ₅ -C ₄	0.592	2468.8	-6.872	0.481	2375.3	-6.086	0.009	3691.4	0.987	0.034	4259.260	-3.953
C ₁₀ -N ₉ -C ₈	0.444	1332.5	2.572	0.364	1371.0	2.265	0.582	-303.54	33.183	0.344	1380.325	19.459
S.E	0.391	1650.7	1.159	0.415	1649.9	1.063	0.218	3805.5	6.360	0.008	3789.256	-0.197
ΔE	0.511	1563.1	243.02	0.438	1577.0	204.48	0.344	4393.9	-1611.7	0.690	4853.456	-2929.96
μ	0.523	1725.5	572.77	0.446	1715.9	493.27	0.479	3140.0	-5166.8	0.836	2688.156	-8409.00
W	0.550	1678.2	-565.18	0.485	1676.0	-507.96	0.345	3642.7	3490.1	0.728	3452.250	6945.377
η	0.503	1565.3	474.53	0.438	1577.1	408.82	0.347	4393.2	-3221.9	0.690	4854.390	-5865.87
HOMO	0.166	1509.0	-457.87	0.165	1522.1	-413.46	0.208	2051.6	-5651.1	0.042	3488.469	-961.508
LUMO	0.524	1637.2	270.82	0.450	1639.6	231.40	0.413	3918.2	-2100.4	0.770	3971.985	-3606.50

الجدول (12) قيم نتائج التحليل الاحصائي للعلاقة بين قيم $v_{C_8=N_9}$ مع المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة ال HF بمذيب رابع كلوريد الكربون

SOLVENT	Variable	a	b	R
CCl ₄	C ₈ —H ₁₇	4142.674	-2817.052	0.930
	Steric Energy	3.263		
CCl ₄	C ₈ —H ₁₇	4081.976	-2286.279	0.988
	Steric Energy	4.653		
	HOMO	1501.656		
CCl ₄	C ₈ —H ₁₇	2393.612	-430.884	0.996
	Steric Energy	4.510		
	HOMO	1827.156		
	C ₈	259.239		

الجدول (13) قيم نتائج التحليل الاحصائي للعلاقة بين قيم $v_{O_7-H_{16}}$ مع المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة ال HF بمذيب رابع كلوريد الكربون

SOLVENT	Variable	a	b	R
CCl ₄	O ₇ —H ₁₆	-16852.195	19926.159	0.990
	μ	-1768.428		
CCl ₄	O ₇ —H ₁₆	-11547.508	10846.466	0.999
	H ₁₇ —C ₈ —N ₉	-18.623		
	C ₅ —O ₇	4642.641		

الجدول (14) قيم نتائج التحليل الاحصائي للعلاقة بين قيم $\nu_{C=N}$ مع المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة ال HF بمذيب رابع كلوريد الكربون

SOLVENT	Variable	a	b	R
CH ₃ OH	N ₉ -C ₁₀	-489.920	-2386.650	0.936
	C ₈ -H ₁₇	4397.804		
CH ₃ OH	C ₈ -H ₁₇	5732.964	-6521.369	0.996
	Steric Energy	4.865		
	O ₇ -C ₅ -C ₄	16.662		

الجدول (15) قيم نتائج التحليل الاحصائي للعلاقة بين قيم $\nu_{O_7-H_{16}}$ مع المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة ال HF بمذيب الميثانول

SOLVENT	Variable	a	b	R
CH ₃ OH	H ₁₆ -O ₇ -C ₅	28.542	17848.068	0.998
	O ₇ -H ₁₆	-18081.015		
CH ₃ OH	O ₇ -H ₁₆	-18228.688	15686.371	0.999
	N ₉ -C ₈ -C ₆	9.482		
	H ₁₇ -C ₈ -N ₉	37.892		

الاستنتاجات

- 1- القيم الطاقية والصفات الطاقية والمتغيرات الحثية والفراغية المحسوبة تكون واضحة وهذا ما يميز طريقة HF وأفضليتها مما يؤهلها للاستعمال بصورة أوسع لمعالجة هذا النوع من الانظمة لتوافق قيمها العددية مع السلوك الكيميائي لهذه القواعد .
 - 2- تأثر حزم الامتصاص العائدة للنمطين بالمذيب CH₃OH اكثر من CCl₄ بسبب قوة التداخل النسبي بين الميثانول والقواعد المدروسة
 - 3- فرق الإزاحة لحزمي الامتصاص للنمطين ($\nu_{C=N}$) و (ν)
- ولكن للنمط (ν_{OH}) واضح .
- 4-إزاحة حزم الامتصاص العائدة للنمطين نحو الترددات الاعلى بالطريقتين مقارنةً بينهما بالنتائج العملية .
 - 5-قيم معاملات الارتباط لبعض المتغيرات تكون واضحة وجيدة .
 - 6-اظهرت نتائج الدراسة الاحصائية قيم معاملات ارتباط عالية توضح وتؤكد صحة المتغيرات المعتمدة في هذه الدراسة ودقتها .

المصادر

- 1- S-Tiong Ha , Y-Foowin , and Y-Ting Chong , "Synthesis and characterization of 4-{{[3-cyanophenyl] imino} methyl} -3- hydroxyphenyloctadecanoate ", Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 5(1), pp.15-19 , (2011) .
- 2- H. S. Jabur, "Preparation and Spectroscopic Study of some Schiff – Bases derived from 4-Amino phenazone and some Aromatic Aldehydes, J. of education of collage , 1(1) , pp. 62-71 , (2010) .
- 3- شريف علي محمد ، عباس منير عبد العالي ، دراسة نوع وطبيعة الانتقال الالكتروني وتأثير بعض المجموع المعوضة على قواعد شيف ، مجلة جامعة كربلاء العلمية ، المجلد الرابع ، العدد الرابع علمي ، ص 44-52 ، (2006) .
- 4- M. M. Antonijevic , M. B. Petrovic , "Copper corrosion inhibitors. A review", Int. J. Electrochem. Sci, 3, pp. 1-28 , (2008) .
- 5- B. Krishn, P. Subrahmanyam, I. Dilip Kumar, and P.Chira , "Simple Sensitive Spectrophotometric Determination of Vanadium in Biological and Environmental Samples", J. of Chemistry, 3 (13) , pp.286-297, (2006) .
- 6- R. M. Kubba, M. U. Al-Dilemy , "Vibration frequencies and normal Coordinates of Perylene with different molecular charges A MINDO / 3-Force treatment ", National J. chem. , V. 38, pp. 293-310, (2010) .
- 7- Chickos s. , Webb P. , and Nichols G. , "The enthalpy of vaporization and sublimation of coronulene. Coronene and Perylene at T=298 K ", J. Chem. Thermodynamics , V. 43, pp. 1195-1206 , (2002) .
- 8- Narhari S. G. , and Deva P. U. , "The role of hetero atom substitution in the rigidity and curvatune of buckybowls. A Theoretical Study", J. Chem. Soc. Perkin Trans. , V. 21 , pp. 30-40 , (2010) .
- 9- Dinadayalane T.C. , and Narhari S. G. , J. Mol. Structure , Thermo Chem. , V. 579, pp. 63-72 , (1997) .
- 10- A. A. Al-Taiee , "spectroscopic studies for some ortho substituted phenols" , M. S. C. , Baghdad univ. , (1986) .
- 11- H. Hadi, AbdAllah , M. H. Al-Douh , S. Khamis.Ba-Mutairef, "N_Benzyldiene Pyridine-4- amines:DFT and PM3 Theoretical Study", International Journal of the computer, the Internet and Management, 17(SP1), pp. 26.1-26.7, (2009) .
- 12- A. M. A.K . O. Badahdah , S . A . Khan, A.G .AL- Sehemi , M. S. AL-Amoudi, A .A. Bukhari , "Spectroscopic Study and Semi - empirical Calculations of Tautomeric Forms of Schiff Bases Derived from 2- hydroxy- 1- naphthaldehyde and Substituted 2-aminothiophene" , Organic Chemistry Insights, 3 , pp. 1-10, (2010) .

Theoretical Studies of some physical effective parameters to Infrared absorption bands a number of some Schiff bases derivations in different Solvents

A. A. Al-Taiee , Sh. N. Al-Janaby

Chemistry Department , College of Education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq

(Received:14/5/ 2013 ---- Accepted:7/7/2013)

Abstract

This research is concerned with studying the vibration frequencies of the (C=N and O–H) groups in eight of Schiff bases using the HF method as one of the ab initio methods of quantum mechanics. The gas phase is compared with the situation of dissolving with the presence of the solvent such as methanol and tetrachloride carbon to find out the features and energy variables that result from the structural variables for the (8) bases and the various temperature , The results showed value by HF method in addition to agreement between the experimental values and the calculated chemical behavior of these rules . The relations among each variables has been evaluated .The extent and nature of the effect and impact of each variables upon the others is estimated by the values of correlation coefficient and standard deviation. The result of the simple and multi parametric correlation analysis showed good consistency between the experimental and Theoretical results .