

## دراسة نظرية لحساب عدد من الصفات الفيزيائية لعدد من المركبات العضوية

رغد ادريس حسن<sup>1a</sup> ، فائز محسن حامد<sup>2b</sup>

كلية العلوم - قسم الكيمياء / جامعة تكريت

Email<sup>2b</sup>: Faizal.abady@tu.edu.iq

Email<sup>1a</sup>: raghad.i.hasan.chem820@st.tu.edu.iq

### مستخلص:

قمنا في هذه الدراسة بأجراء دراسة نظرية لحساب عدد من الصفات الفيزيائية لعدد من اصباغ الازو حيث شملت الدراسة على إيجاد نوعين من المتغيرات احدهما حثية وهي الشحنات والمتغيرات الأخرى طاقة وتشمل قوى فاندرفالز وثنائي القطب وقيم اعلى اوربيتال جزيئي مشغول (HOMO) واوطى اوربيتال جزيئي غير مشغول (LOMO) وكذلك الجهد الالكتروني الكيمائي ( $\mu$ ) ودليل الالكتروفيليه الكروي ( $w$ ) والصلادة ( $\eta$ ) لغرض إيجاد العوامل المؤثرة على عملية امتزاز هذه الاصباغ على سطح الفحم المنشط ومنها ثابت فريندلخ نظرياً بعد دراستها عملياً، حيث تم حساب الصفات الفيزيائية لاصباغ الازو قيد الدراسة بطرق مختلفة ومنها طريقة اوستن النموذج 1 (AM1) ونموذج المعاملات 3 (PM3) ونظرية دالة الكثافة (DFT) وطريقة هارتري فوك (HF) لايجاد افضل طريقة في الحساب كان عن طريق معاملات الارتباط، حيث كانت قيم معامل الارتباط للعلاقة بين الصفات الفيزيائية المحسوبة نظرياً مع قيم ثابت فريندلخ جيدة اذ كانت افضل قيم معامل الارتباط هي ( $R^2 = 0.996$ ) حيث كانت هذه القيمة في طريقة نظرية دالة الكثافة، لذلك يمكن اعتبارها افضل طريقة. وهذا دليل على إمكانية استخدام الدراسات النظرية لايجاد العوامل المؤثرة على كفاءة عدد من اصباغ الازو على اسطح مختلفة.

الكلمات المفتاحية: AM1,PM3,HF، اصباغ الازو، الحسابات النظرية.

## A Theoretical Study for Calculating Some Physical Properties of a Number of Organic Compounds

Raghad I. Hassan<sup>1a</sup> , Faiz M. Hamed<sup>2b</sup>

Tikrit University/College of Science-Chemistry department

Email<sup>1a</sup>: raghad.i.hasan.chem820@st.tu.edu.iq Email<sup>2b</sup>: Faizal.abady@tu.edu.iq

### Abstract :

In this message, we conducted a theoretical study to calculate several physical properties of various a number of azo dyes. The study included finding two types of variables: one type is intensive, which includes charges, and the other type is energetic, which includes Van der Waals forces, dipoles, higher occupied molecular orbital (HOMO), lower unoccupied molecular orbital (LOMO), as well as the chemical potential ( $\mu$ ), the sphericity electrophilicity index ( $w$ ), and hardness ( $\eta$ ). The aim was to identify the factors affecting the adsorption process of these dyes onto activated carbon surfaces, including the theoretically determined Freundlich constant after studying it practically. The physical properties of the azo dyes under study were calculated using different methods, including the Austin Model 1 (AM1), Parameter Model 3 (PM3), Density Functional Theory (DFT), and Hartree-Fock (HF) method to find the best calculation methods via correlation coefficients. The correlation coefficient values relating the theoretically calculated physical properties to the Freundlich constant were good, with the best correlation coefficient value being ( $0.996 = R^2$ ), which was obtained using the Density Functional Theory method; therefore, it can be considered the best method. This indicates the potential for using such studies.

**Keywords:** AM1,PM3,HF,Azo Dyes, Theoretical Calculations.

## المقدمة

في حالة عدم توفر الأجهزة أو المواد الكيميائية . إنَّ التطور الحاصل في مجال الحاسوب والبرمجيات دفع الكثير من الباحثين إلى استعمال الكيمياء الحاسوبية في الوقت الحاضر إذ تهدف الكيمياء الحاسوبية إلى إيجاد معادلات رياضية لحل المسائل في وقت سريع<sup>(5)</sup>.  
الاصباغ وهي عبارة عن مركبات ملونة تستطيع ان ترتبط بطريقة معينة بالمادة المراد صباغتها وتكسبها ألوانا متباينة لا تتأثر بالضوء، بصورة عامة والغسل والحوامض والقواعد والاكسجين. تتميز الاصباغ بكونها ذات اهمية كبيرة، اذ تستخدم لصبغ أنواع مختلفة من الانسجة وكذلك لتلوين الاقمشة وهو في نفس الوقت يعتبر من الملوثات التي تملك تأثير سلبي على البيئة. كما يوجد نوعان من الاصباغ هما الأصباغ الطبيعية وهي اصباغ ذات اصل نباتي او حيواني وهذه الاصباغ تمتاز بضعف ارتباطها بالانسجة التي يتم الحصول عليها بصورة مباشرة دون اجراء عملية صناعية عليها ، وقد استخدمت هذه الصبغات لفترات زمنية طويلة<sup>(6,7)</sup>. والأصباغ الصناعية هي مواد ملونة تكون متنوعة ورخيصة الثمن، تم تحضيرها باستخدام الانيلين لكونه مادة اساسية وباستخدام النفط وقطران الفحم الحجري بوصفها مواد اولية<sup>(8)</sup>. وتعد نواتج تحلل هذه الاصباغ خاصة المشتملة على مجموعة امين او بشكل معقدات فلزية ، ذات اهمية كبيرة من حيث تأثيراتها البيئية<sup>(9)</sup>، لأن لها تأثيراً سميّاً عالياً وكونها عوامل مسرطنة فضلا عن انها من العوامل المسببة لامراض الحساسية<sup>(10)</sup>. ويكون استعمالها بشكل واسع في العمليات الصناعية المختلفة.

ولقد نالت اصباغ الازو الجزء الاكبر من اهتمام الباحثين لامتلاكها ألوانا خاصة عند امتصاصها الضوء في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية، بسبب

نظرا للتقدم الحاصل في مجال الحاسوب، والبرمجيات الأمر الذي دفع الكثير من الباحثين إلى استعمال البرامج الحاسوبية في إيجاد الكثير من الحسابات الكيميائية ، ومنها حساب قيم ثوابت الايزوثيرمات للكثير من المركبات الكيميائية القاعدية والحامضية ، أن الطرائق النظرية تدرس التأثيرات الإلكترونية الحثية وذوبانية المركبات والرنين للمركبات التي تحمل شحنة سالبة أو موجبة، وكذلك دراسة الأواصر الهيدروجينية وتأثيرها<sup>(1)</sup>. إذ يتم حساب قيم الثوابت ومنها ثابت Kf نظرياً باستعمال الحسابات شبه التجريبية، وطرائق الحسابات الأساسية في ضوء قيم معامل الارتباط والمعادلات الاحصائية تم إيجاد علاقة بين الخصائص الكيميائية والخصائص التركيبية مثل طاقة الأوربيتالات الذرية والدوال الطاقية<sup>(2)</sup>.

تعد الكيمياء الحاسوبية فرع من فروع علم الكيمياء الحديثة ولها تطبيقات<sup>(3)</sup> واسعة في معظم مجالات الكيمياء والكيمياء الحيوية التي تهدف إلى مقارنة صفات المركب الكيميائي مع صفاته المقاسة في الطرائق العملية ومن خلال الكيمياء الحاسوبية يمكن إيجاد أهم الصفات للجزيئات مثل الطاقة الكلية والشحنات الذرية والترددات NMR وطريقة التفاعلات والبنية الفراغية للحالات الانتقالية، ومطيافية IR ومطيافية RAMAN وعزم ثنائي القطب وخصائص الكيمياء الحرارية<sup>(4)</sup>.  
تعمل الكيمياء الحاسوبية على توفير اقل كلفة مادية واقتصادية من التجارب العلمية في المختبر، وتعمل الكيمياء الحاسوبية على حساب عدد من المتغيرات التي يصعب أحيانا حسابها في المختبر،

- وهي:
- 1- طاقة الأوربيتالات الذرية (LUMO، HO-MO).
  - 2- الشحنات الذرية.
  - 3- هيئات الحالة الانتقالية.
  - 4- طاقة تفكك الأصرة.
  - 5- حرارة التكوين.
  - 6- الجهد أو الطاقة الالكتروستاتيكية.
  - 7- الزوايا بين الذرات.
  - 8- أطوال الأواصر بين الذرات.
  - 9- الطاقة الكلية.
  - 10- الدوال الترموديناميكية ( $\Delta H$ ،  $\Delta G$ ،  $\Delta S$ ).
  - 11- عزم ثنائي القطب.
- ان الشيء المميز في برنامج (Gaussian 09W) هو احتوائه على كم هائل من المعلومات وأن سبب اختيار نظريات متعددة هو لإجراء مسح شامل لأغلب الطرائق النظرية في مجالات الكيمياء الحاسوبية ونختار أفضل هذه الطرائق والنظريات من أجل الحصول على أفضل قيم الثوابت الفيزيائية نظرياً.
- تم في هذه الدراسة حساب الكثير من المتغيرات بالطرائق الأساسية وشبه التجريبية ومن هذه المتغيرات:
1. الكثافة الالكترونية وشحنات المليونان لذرتي N=N.
  2. الطاقة الكلية للجزيئة والتي تساوي طاقات الاواصر مثل طاقة المط والانحناء والالتواء والنخ... المحسوبة بطريقة الميكانيك الجزيئي .
  3. قيم طاقات الأوربيتالات الذرية (HO-LUMO، MO).
  4. قيم الصلادة والجهد الإلكتروني ودليل

ظاهرة التعاقب ما بين الاواصر المزدوجة المتعددة التي تمتلكها المركب Conjugated double bond . ان قابلية الازدواج في هذه المركبات تعمل على ازاحة امتصاصاتها الى أطوال موجية أعلى تمكنها من الدخول في المنطقة المرئية من الاشعاع الشمسي، اي. (300-800 nm) ان سبب تسمية اصباغ الازو بهذا الاسم يرجع الى وجود مجموعة الازو (-N=N-) ، اذ ترتبط ذرات النتروجين بذرات الكربون ذات تهجين  $SP^2$  ، وتتميز هذه الاصباغ بكونها أكبر مجموعة ضمن المركبات العضوية الملونة المحضرة صناعياً والتي لها القابلية على تلوين الالياف 69. هدفت الدراسة الى إيجاد تقريبات رياضية فعالة باستعمال برامج حاسوبية حديثة ومتطورة، وذلك يتم في ضوء حساب عدد من الخصائص الفيزيائية التي لها دور في حساب الخصائص النظرية ومن هذه الخصائص (HOMO، LUMO)، الكثافة الالكترونية، والصلادة، والجهد الإلكتروني، ودليل الالكتروفيلية الكروي، وشحنات المليونان، ثابت فريندلخ).

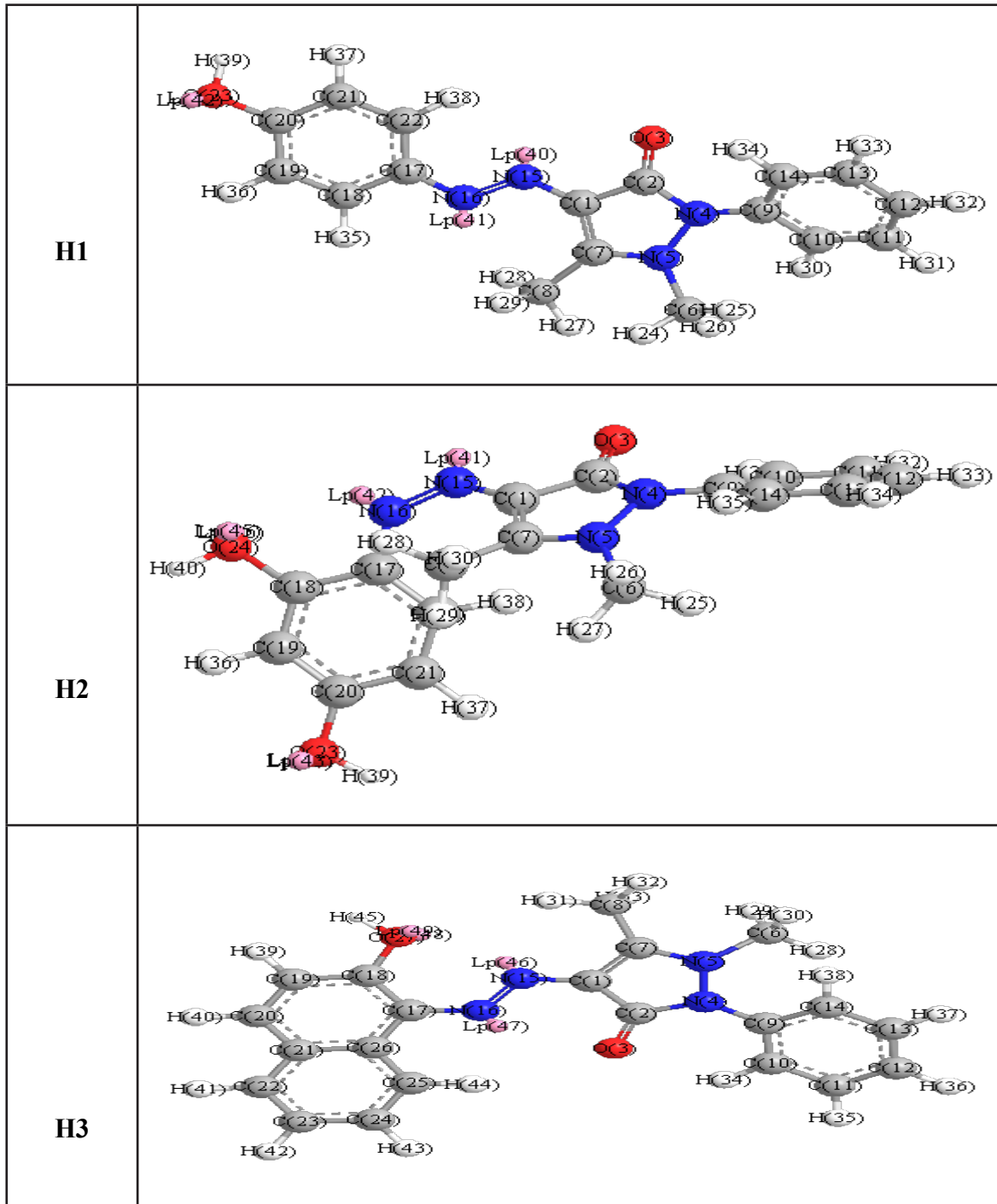
### طرق العمل:

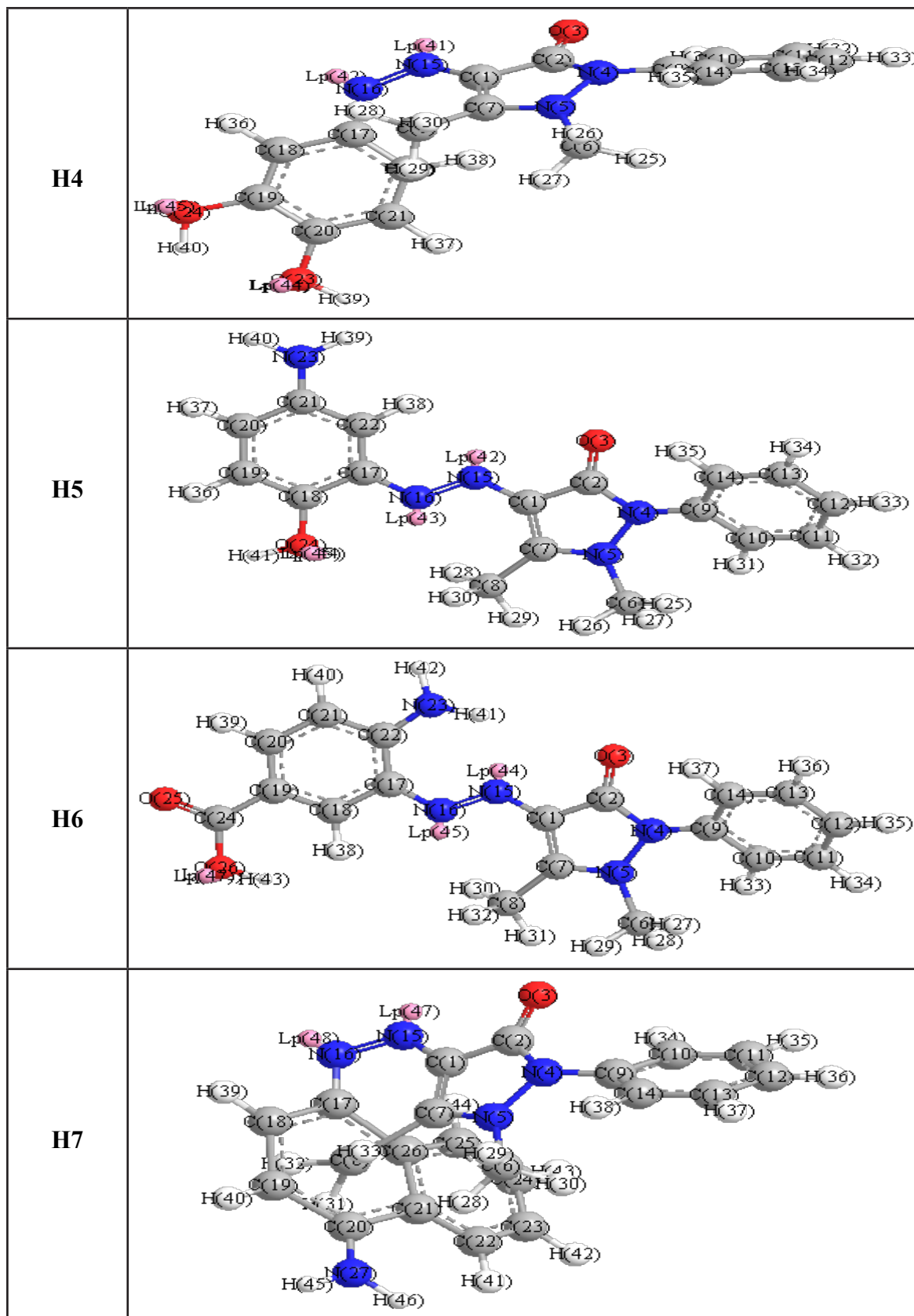
#### الحسابات النظرية:

ان التطور الحاصل في مجال الحاسوب والبرمجيات دفع الكثير من الباحثين إلى استعمال الطرائق النظرية لإيجاد الثوابت الفيزيائية ومن هذه البرامج (Chem Office) وبرنامج (Gaussian program Gauss View) وبرنامج Gaussian 09W (5.0.8)) وتعتمد هذه البرامج على أساس استعمال ميكانيك الكم والميكانيك الجزيئي وأن طرائق ميكانيك الكم المتمثلة بالطرائق الأساسية (HF) و(DFT) والطرائق شبه التجريبية (AM1) و(PM3) وأن المعلومات التي يتم الحصول عليها باستعمال برنامج (Gaussian 09W) عديدة

الالكتروفيلية الكروي والليونة التي تم حسابها بالاعتماد على قيم الأوربيتالات الذرية (LUMO•HOMO) حسب المعادلات التي تم ذكرها سابقاً.

الهيئات الفراغية لاصباغ الازوقيد الدراسة بعد تخفيض الطاقة لها





وكذلك تم حساب قيم الطاقات الاخرى مثل طاقة اعلى اوربيتال مشغول HOMO واوطى اوربيتال غير مشغول LUMO والصلادة Hard-ness ( $\eta$ ) والجهد الالكتروني الكيمياء Electronic Chemical Potential ( $\mu$ ) ودليل الالكتروفيلية العام Global Electrophilicity Index (W) والتي حسبت بالاعتماد على المعادلات الآتية:

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (E_{HOMO} + E_{LUMO}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$W = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad \dots\dots\dots (3)$$

وتعتبر الدراسة النظرية من الدراسات الداعمة للنتائج العملية ولاسيما ان دراسة الصفات الفيزيائية وتطبيق البيانات العملية على برامج الكيمياء الحاسوبية والتي تحتاج الى دقة عالية في العمل بسبب حساسية أنظمة الحواسيب والبرامج المستعملة للعمل وقلة دقة الظروف العملية فضلاً عن كونها مستهلكة للوقت لذلك فقد انجزنا الدراسة النظرية والتي تهدف الى ايجاد بيانات تعمل على تفسير بعض النتائج العملية التي يصعب ايجادها بشكل كمي وتكون داعمة لها.

حساب بعض المتغيرات الفيزيائية للمركبات قيد الدراسة

حسبت الثوابت الفيزيائية (شحنات المليونان HOMO, LUMO,  $\eta$ ,  $\mu$ , W) باستخدام اربع طرائق من طرائق ميكانيك الكم: تضمنت الأولى طريقتين من طرائق الحسابات شبه التجريبية والمعروفة بـ (AM1) و (PM3) والطرائق الأساسية الأخرى وهي (HF) و (DFT) وهي من طرائق الحسابات الأساسية إن اختيار هذه الطرائق جاء بالاعتماد

### التحليل الاحصائي (Statistical analysis)

سنوضح في هذه الفقرة عمليات التحليل الاحصائي باستخدام البرنامج الاحصائي (SPSS) والتي من خلالها يتم ربط قيم المتغيرات الناتجة من عمليات الحسابات النظرية والمسماة بالمتغير المستقل (independent) ضمن البرنامج الاحصائي والمتمثلة بقيم المتغيرات الفيزيائية وقيم المتغيرات الطاقية التي تم الحصول عليها بالطرائق النظرية المذكورة ضمن حسابات ميكانيك الكم والميكانيك الجزيئي (HOMO, C=N, C=N-C, C3, C2, N1, Stretch, Bend, VDW, HF, TE,  $\omega$ ,  $\eta$ ,  $\mu$ , LUMO, Torsion.....) مع قيمة المتغير التابع (dependent) والتي تتمثل بالثوابت الفيزيائية الناتجة من حسابات عملية سابقة خلال البحوث العملية بغية الحصول على اعلى قيمة لمعامل الارتباط بيرسون (R) والذي يمكن من خلاله معرفة اقوى علاقة بين المتغير التابع مع المتغيرات المستقلة.

### النتائج

#### الحسابات النظرية

في هذه الدراسة تم حساب بعض الثوابت الفيزيائية الخاصة بالاصباغ ومنها Kf بالاعتماد على بعض المتغيرات الخاصة للصبغة والمحسوبة نظرياً وبالاعتماد على برنامج (Chem.office) والتي تم ربطها احصائياً وايجاد قيمها نظرياً وبأستخدام البرنامج الاحصائي (SPSS). المتغيرات التي تم حسابها بعضها يتعلق بطاقة الجزيئة والبعض الاخر يتعلق بهيئتها الفراغية، مثل شحنات مليونان (Mulliken charge)، الطاقة الكلية للجزيئة (Total Energy) والتي تساوي مجموع عدد من المتغيرات مثل طاقة المط (Strach) والانحناء (Bend).. الخ،

للحصول على الهيئات المثلى.  
تم حساب قيم طاقات الاوربيتالات الجزيئية (HOMO) و (LUMO) وحساب الفرق بينهما وكذلك حسبت قيم  $\eta$  و  $\mu$  و  $W$  وحسب المعادلات (1) و (2) و (3) والقيم المحصل عليها ادرجت في الجداول (2) و (3) و (4) و (5).

تأثير الشحنات وقيم الكثافة الالكترونية  
أخيراً تم حساب قيم الكثافة الالكترونية والشحنات لذرتي نايتروجين أصرة الآزو ( $N_{15}, N_{16}$ ) إذ أن من المؤكد أن للكثافة الالكترونية دور مهم في تحديد الإعاقاة الفراغية والهيئات المثلى للصبغ ونحصل على تلك المعلومات من خلال هاتين الأصرتين او احدهما وهذا ما اكدته دراسات سابقة<sup>(13)</sup>، القيم التي تم الحصول عليها ادرجت في الجداول (6) و (7) و (8) و (9).

على كونها الأكثر شيوعاً والأكثر استخداماً في مثل هذا المجال من الدراسات وأفضليتها في الحصول على نتائج دقيقة وهذا ما تم ملاحظته في الأدبيات<sup>(12,11)</sup>، وبالرغم من كونها من أكثر الطرق شيوعاً إلا أن لكل منها محاسن ومساوئ إذ تعتمد طريقة (AM1) و (PM3) على البيانات المختبرية في الحسابات لايجاد الصفات الفيزيائية بينما طريقة (HF) و (DFT) أذ تبدأ من حسابات أولية أساسية أي أن الأولى تحتاج الى معلومات مسبقة ولكنها تختصر الزمن بينما تعاني الثانية من تعقيدات كبيرة في الحسابات وإستغراقها لوقت أطول.

#### الحسابات النظرية للدوال الطاقية :

كخطوة اولية فقد تم حساب الطاقة الكلية وقيم الطاقات المكونة لها للصبغات قيد الدراسة نظرياً بطريقة الميكانيك الجزيئي (MM2) والقيم التي تم الحصول عليها ادرجت في الجدول (1)

#### الجدول (1):

طاقات الاواصر المحسوبة بطريقة الميكانيك الجزيئي (MM2) للصبغات قيد الدراسة

Dyes	Stretch	Bend	Stretch-Bend	Torsion	Non-1,4 VDW	1,4 VDW	Dipole/Dipole	Total Energy Kcal/mol
H1	0.697	16.848	0.005	-11.413	-1.570	8.043	0.401	13.011
H2	0.763	17.581	-0.030	-11.313	-2.252	6.842	0.676	12.266
H3	0.974	17.276	0.019	-20.200	-1.644	11.143	1.692	9.259
H4	0.671	17.854	-0.036	-13.104	-5.260	6.850	-0.603	6.371
H5	0.756	16.814	-0.013	-13.375	-2.042	7.329	0.978	10.448
H6	0.814	17.274	0.012	-13.9286	-1.594	8.224	2.847	13.648
H7	0.952	16.465	0.047	-19.186	-1.512	11.794	0.518	9.078

جدول (2): قيم الدوال الطاقية المحسوبة نظرياً لاصباغ الأزو المشتقة من 4-امينوانتيايرين حسب طريقة AM1.

Dyes	LUMO (ev)	HOMO (ev)	LUMO- HOMO	$\eta$	$\mu$	W
H1	-2.555	-3.155	0.600	0.300	-2.855	13.585
H2	-2.495	-3.115	0.620	0.310	-2.805	12.690
H3	-2.570	-4.436	1.866	0.933	-3.503	6.576
H4	-2.659	-2.981	0.322	0.161	-2.820	24.697
H5	-2.682	-3.366	0.684	0.342	-3.024	13.369
H6	-2.911	-3.225	0.314	0.157	-3.068	29.977
H7	-2.886	-3.525	0.639	0.320	-3.210	16.080

جدول (3): قيم الدوال الطاقية المحسوبة نظرياً لاصباغ الأزو المشتقة من 4-امينوانتيايرين حسب طريقة PM3.

Dyes	LUMO (ev)	HOMO (ev)	LUMO- HOMO	$\eta$	$\mu$	W
H1	-2.567	-3.278	0.711	0.355	-2.922	12.025
H2	-2.543	-3.213	0.670	0.335	-2.878	12.362
H3	-2.598	-4.120	1.522	0.761	-3.359	7.413
H4	-2.677	-2.995	0.318	0.159	-2.836	25.292
H5	-2.690	-3.130	0.440	0.220	-2.910	19.245
H6	-2.989	-3.345	0.356	0.178	-3.167	28.173
H7	-2.898	-3.465	0.567	0.2835	-3.181	17.846

جدول (4): قيم الدوال الطاقية المحسوبة نظرياً لاصباغ الأزو المشتقة من 4-امينوانتيايرين حسب طريقة HF.

Dyes	LUMO (ev)	HOMO (ev)	LUMO- HOMO	$\eta$	$\mu$	W
H1	-2.473	-3.510	1.037	0.518	-2.991	8.628
H2	-2.455	-3.335	0.880	0.440	-2.895	9.527
H3	-2.710	-4.562	1.852	0.926	-3.636	8.134
H4	-2.318	-3.250	0.932	0.466	-2.784	8.310
H5	-2.873	-3.500	0.627	0.313	-3.186	16.187
H6	-2.600	-3.000	0.400	0.200	-2.800	19.600
H7	-3.051	-3.279	0.228	0.114	-3.165	43.922

جدول (5): قيم الدوال الطاقية المحسوبة نظرياً لاصباغ الأزو المشتقة من 4-امينوانتيايرين حسب طريقة DFT.

Dyes	LUMO (ev)	HOMO (ev)	LUMO- HOMO	$\eta$	$\mu$	W
H1	-2.821	-3.987	1.166	0.583	-3.404	9.929
H2	-2.674	-3.264	0.590	0.295	-2.969	14.930
H3	-2.934	-4.876	1.942	0.971	-3.905	7.849
H4	-2.499	-2.960	0.461	0.230	-2.729	16.152
H5	-3.197	-3.430	0.233	0.116	-3.313	47.074
H6	-2.198	-2.665	0.467	0.233	-2.431	12.652
H7	-3.119	-3.567	0.448	0.224	-3.343	24.940

من خلال الجداول أعلاه (3-2) و(3-3) بعض الاختلافات منها الصبغة H3 حيث كان و(3-4) و(3-5) نجد ان قيم طاقات (HOMO) فيه الفرق بالطاقة 1.852 وهذا دليل على مدى و(LOMO). استقرارية هذه الصبغة وبالتالي قابلية امتزازها مع كانت متقاربة للاصباغ قيد الدراسة مع وجود سطوح المواد المازة.

جدول (6): قيم الكثافة الالكترونية والشحنات مليكان لذرتي (N=N)

للصبغات قيد الدراسة حسب طريقة AM1 بوحد الكولوم.

Dyes	الذرة	الشحنة	الكثافة الالكترونية
H1	N(15)	-0.0158	5.0158
	N(16)	-0.0913	5.0913
H2	N(15)	-0.0288	5.0288
	N(16)	-0.0642	5.0642
H3	N(15)	-0.0145	5.0145
	N(16)	-0.0468	5.0468
H4	N(15)	-0.0082	5.0082
	N(16)	-0.0962	5.0962
H5	N(15)	-0.0169	5.0169
	N(16)	-0.0744	5.0744
H6	N(15)	-0.0113	5.0113
	N(16)	-0.1028	5.1028
H7	N(27)	-0.0312	5.0312
	N(12)	-0.0848	5.0848

جدول (7): قيم الكثافة الالكترونية والشحنات مليكان لذرتي (N=N)

للصبغات قيد الدراسة حسب طريقة PM3 بوحد الكولوم.

Dyes	الذرة	الشحنة	الكثافة الالكترونية
H1	N(15)	-0.0163	5.0572
	N(16)	-0.0970	5.0968
H2	N(15)	-0.0304	5.0349
	N(16)	-0.0689	5.0153
H3	N(15)	-0.0163	5.0281
	N(16)	-0.0441	5.0486
H4	N(15)	-0.0067	5.0750
	N(16)	-0.0902	5.0091
H5	N(15)	-0.0262	5.0230
	N(16)	-0.0691	5.0672
H6	N(15)	-0.0109	5.0690
	N(16)	-0.1346	5.0725
H7	N(27)	-0.0383	5.0798
	N(12)	-0.0401	5.0872

جدول (8): قيم الكثافة الالكترونية والشحنات مليكان لذرتي (N=N)

للصبغات قيد الدراسة حسب طريقة HF وحدة الكولوم.

Dyes	الذرة	الشحنة	الكثافة الالكترونية
H1	N(15)	-0.398	5.398
	N(16)	-0.417	5.417
H2	N(15)	-0.406	5.406
	N(16)	-0.397	5.397
H3	N(15)	-0.383	5.383
	N(16)	-0.423	5.423
H4	N(15)	-0.390	5.39
	N(16)	-0.428	5.428
H5	N(15)	-0.393	5.393
	N(16)	-0.405	5.405
H6	N(15)	-0.393	5.393
	N(16)	-0.443	5.443
H7	N(27)	-0.406	5.406
	N(12)	-0.435	5.435

جدول (9): قيم الكثافة الالكترونية والشحنات مليكان لذرتي (N=N)

للصبغات قيد الدراسة حسب طريقة DFT وحدة الكولوم.

Dyes	الذرة	الشحنة	الكثافة الالكترونية
H1	N(15)	-0.412	5.508
	N(16)	-0.407	5.488
H2	N(15)	-0.400	5.476
	N(16)	-0.393	5.470
H3	N(15)	-0.380	5.362
	N(16)	-0.427	5.403
H4	N(15)	-0.396	5.398
	N(16)	-0.431	5.402
H5	N(15)	-0.399	5.391
	N(16)	-0.416	5.411
H6	N(15)	-0.390	5.515
	N(16)	-0.436	5.489
H7	N(27)	-0.417	5.470
	N(12)	-0.423	5.456

الكيميائي  $\mu$ ، ومؤشر الالكتروفيلية  $W$ ، بالإضافة إلى شحنات المليكان والكثافة الإلكترونية على ذرتي الأزو ( $N=N$ )، وذلك باستخدام برامج متخصصة مثل ChemOffice و SPSS.

2. كذلك أجريت حسابات باستخدام طرائق ميكانيك الكم للحصول على الهياكل المثلى للجزيئات، وحساب طاقات الأواصر والمكونات الفراغية للجزيئات المدروسة، والتي أظهرت تبايناً واضحاً بين الأصباغ من حيث الاستقرارية والتوزيع الطاقوي، مما يعكس سلوكاً مختلفاً في البحث.

3. إن نتائج التحليل الإحصائي دعمت بشكل واضح صحة النموذج النظري المستخدم، وأكدت أهمية دمج الجوانب النظرية مع العملية للحصول على تفسير شامل ودقيق لسلوك الأصباغ أثناء حساب تلك الصفات. وقد مثل هذا التكامل بين الجانب النظري والعملية خطوة مهمة في تطوير فهم أعمق للآليات المؤثرة في عملية الحسابات، وهو يُعد من أهم نتائج هذه الدراسة.

4. فسرت النتائج النظرية طبيعة العلاقات بين الدوال المختلفة والتي تدعم النتائج العملية.

ومن ملاحظة قيم الكثافة الإلكترونية في الجداول (6)، (7)، (8)، (9) نجد أن الكثافة الإلكترونية على ذرة  $N_{16}$  البعيدة عن AAP-4 تكون أعلى من الكثافة الإلكترونية على ذرة  $N_{15}$ .

والقريبة من AAP-4 ويعزى سبب ذلك إلى الدفع والسحب الإلكتروني للمجموعة المرتبطة حيث ان تأثير المجموعة المرتبطة لا يتوقف على الذرة المرتبطة بها فقط بل يتعداها الى ابعدها من ذلك وخصوصاً أن ذرة النتروجين ذات سالبية كهربائية عالية، لذلك اذا كانت المجموعة المرتبطة دافعة للالكترونات فسيؤدي ذلك الى زيادة قيمة الكثافة الإلكترونية على ذرة النتروجين، اما اذا كانت المجموعة المرتبطة ساحبة للالكترونات فنتيجتها تكون العكس.

لو أجرينا مقارنة بين الكثافة الإلكترونية على ذرتي النتروجين للصبغات قيد الدراسة من حيث الزيادة والنقصان نجد انه لا يوجد تطابقاً تاماً بين الكثافة الإلكترونية مع وجود تطابقات جزئية مما يدل على أن عامل الكثافة هو من العوامل الأساسية التي تؤثر على الاصباغ.

### الاستنتاجات

بعد اكتمال هذه الدراسة يُمكن التوصل إلى الاستنتاجات الآتية:

1. اجرينا دراسة نظرية وتحليل إحصائي دقيق لدعم وتفسير النتائج العملية الخاصة بالأصباغ المشتقة من 4-أمينوانتيايرين على سطح الكربون المنشط. تضمنت الدراسة حساب مجموعة من الثوابت الفيزيائية والإلكترونية باستخدام طرق ميكانيك الكم ( $AM1$  و  $PM3$  و  $HF$  و  $DFT$ )، مثل طاقات HOMO و LUMO، والصلادة  $\eta$ ، والجهد

of Organic Chemistry, 2(3), 52-57.

9. Liptak, M. D., Gross, K. C., Seybold, P. G., Feldgus, S., & Shields, G. C. (2002). Absolute p K a determinations for substituted phenols. *Journal of the American Chemical Society*, 124(22), 6421-6427.

10. Abrahart, E. N. (1968), "Dyes and their Intermediates", 1st Ed.,

11. Cai, Y. H. (2009). Studies on Synthesis, Morphology and Theoretical Analysis of Schiff Base Derived From p-Aminobenzoic Acid and p-Hydroxybenzaldehyde by Solvent-Free Reaction Using Jet Milling. *Advanced Materials Research*, 79, 1355-1358.

12. Vektariene, A., Vektaris, G., & Svoboda, J. (2009). A theoretical approach to the nucleophilic behavior of benzofused thieno [3, 2-b] furans using DFT and HF based reactivity descriptors. *Arkivoc: Online Journal of Organic Chemistry*.

13. Veith, G. D., & Mekenyan, O. G. (1993). A QSAR approach for estimating the aquatic toxicity of soft electrophiles [QSAR for soft electrophiles]. *Quantitative Structure-Activity Relationships*, 12(4), 349-356.

### المصادر

1. Guo, J., Albesa, A., & Wexler, C. (2023). Advantages of Multidimensional Biasing in Accelerated Dynamics: Application to the Calculation of the Acid p K a for Acetic Acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(39), 8446-8455.

2. Atkins, P. W., De Paula, J., & Keeler, J. (2023). *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press.

3. Mu, D., & Li, Q. S. (2023). A theoretical study on the photochemical generation of phenylborylene from phenyldiazidoborane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 25(11), 8074-8081.

4. SEM, I. (2023). M. Sc. Pharmaceutical Chemistry AY 2022-23. Sr. No. Subject code Paper title Credits.

5. Al-Hyali, E. A., & Al-Jobure, Y. O. (2022). Calculation of the Chemical Shift of N-15 by Quantum Mechanics. *International Journal of Biological, Physical & Chemical Studies*, 4(2).

6. Cunha, S., Oliveira, S. M., Rodrigues Jr, M. T., Bastos, R. M., Ferrari, J., de Oliveira, C. M., ... & Lariucci, C. (2005). Structural studies of 4-aminoantipyrine derivatives. *Journal of Molecular Structure*, 752(1-3), 32-39.

7. Kim .P.M., Thomas .G., Eric. B., Richard .B.,(2012), "Polyhdron", 49(67-73)

8. Fadda, A. A., & Elattar, K. M. (2012). Synthesis of novel azo disperse dyes derived from 4-aminoantipyrine and their applications to polyester fabrics. *American Journal*