# دراسة نظرية لحساب بعض المتغيرات الفيزيائية المؤثرة على حزم امتصاص طيف ال UV لعدد من قواعد شيف في مذيبات مختلفة وباستخدام طريقةMP2

فائز محسن حامد[1] ، بدور صباح حميد[2]

[1] قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[2] قسم الكيمياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، تكريت ، العراق

( تاريخ الاستلام: 22 / 5 /2013 ---- تاريخ القبول: 3 / 10 /2013 )

**الملخص**

تم في هذا البحث دراسة تأثير تغير قطبية المذيب على حزم امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لعدد من قواعد شيف المعوضة بالمجاميع الساحبة والدافعة وفي المواقع (اورثو،ميتا ،بارا) من خلال إجراء حسابات نظرية بلستخدام طر يقة ميكانيك الكم (MP2) وفي مذيبات مختلفة القطبية ( $CCl_4$ , $C_6H_{12}$ , $C_2H_5OH$ ,DMSO) لبيان تأثير المذيب على حزم امتصاص هذه المركبات، والمتغيرات الفيزيائية التي تم حسابها تشتمل على نوعين من المتغيرات ،هما المتغيرات الحثية ( المتمثلة في الشحنات على ذرات للمجموعة الفعالة) والمتغيرات الطاقية (طاقة أعلى اوربتال جزيئي مشغول HOMO وطاقة اوطأ اوربتال جزيئي غير مشغول LUMO)،ومتغيرات تركيبية مثل الابعاد الهندسية وطاقة الاواصر وقيم الزوايا وطاقة الإعاقة الفراغية) لهذه المركبات. وقد أشتملت الدراسة على إجراء التحليل الإحصائي للعلاقة بين المتغيرات المحسوبة مع بعضها البعض ومع قيم $\lambda_{max}$ وكانت معظم النتائج جيدة النتائج المستنتجة اتفقت مع الأساس الكيميائي المعروف ، إذ تكون قيمة معامل الارتباط R للعلاقة بين ω ،(L-H)Δ في طريقة MP2 تساوي 1.00 وكذلك لباقي القيم الاخرى.

**المقدمة**

تعد قواعد شف مهمة جدا في كثير من التطبيقات ومنها الناحية الحياتية وكما دلت الدراسات على قابلية عدد من المعقدات لقواعد شف على نقل الأوكسجين من الخلية النباتية[1]، وتعمل بعض قواعد شف كمبيدات للحشرات ومضادات للسرطان وتدخل في التفاعلات مع المستقبلات الالكترونية الطبيعية والمحضرة في صناعة أصباغ الأحبار وحبر الطباعة وفي مجال علم الصيدلة والعطرية وتدخل في علاج بعض الأمراض الشائعة إذ تسلك مضادات للتشنج والاختلاج والسل ومخفضات لضغط الدم[2]. في التطبيقات الصناعية استخدمت قواعد شف في تقليل التآكل الذي يصيب سبائك النحاس من الأوساط الحامضية وكذلك أمكانية تعيين كميات ضئيلة جدا من العناصر[3]، فضلا عن ارتباطها بأيونات الفلزات وتكوينها معقدات مهمة جدا في الأنظمة البايولوجية[4].

تعد الكيمياء الحسابية احدى فروع الكيمياء الفيزياوية (الكيمياء النظرية)، ومنها ميكانيك الكم(Quantum Mechanics)، والميكانيك الجزيئي(Molecular Mechanics) التي هدفها هو إيجاد أهم الصفات التي تخص المركب الكيميائي ومقارنتها مع القيم المقاسة بالطرائق العملية، وتعد احد الفروع الأساسية في البحوث التي تستخدم في التحليل والتشخيص وفي مساندة التجارب التطبيقية العملية[5].

إن مصطلح الكيمياء النظرية (Theoretical Chemistry) يمكن أن يقدم بأنه وصف رياضي للكيمياء الحسابية[6,7](Computational chemistry) من خلال طرائق رياضية مختلفة تقع ضمن صنفين هما:

1. الميكانيك الجزيئي[8](Molecular Mechanics) : ويعتمد بالأساس على استخدام قوانين نيوتن وتطبيقه على الذرات بدون الأخذ بنظر الاعتبار تأثير الالكترونات.

2. ميكانيك الكم[9](Quantum Mechanics) : ويعتمد بالأساس على معادلة شرودنكر (Schrodingar equation) لوصف الجزيئات مع الأخذ بنظر الاعتبار و جود الالكترونات وتأثيرها.

وان الطريقة التي اتبعت في هذا البحث هي من طرق ميكانيك الكم(MP2) وهي من طرق الحسابات الاساسية.

**طريقة الحساب:-**

**تم انجاز الحسابات النظرية بطريقة MP2 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 وبأقل طاقة ممكنة.
4. تم إجراء الحسابات حسب كل طريقة من الطرائق (MP2) من خلال إيعاز Calculation وايعاز Interface Gamess، ومن خلال Job and Theory اختيرت طريقة واحدة، وهيMP2 لحساب قيم الزوايا، وأطوال الأواصر، وقيم الشحنة الالكترونية وطاقة الاعاقة الفراغيةومن خلال ايعازات الـ Molecular Orbital حسبت قيم طاقات الاوربيتالات الـ HOMO و الـ LUMO، وقد أنجزت الحسابات المذكورة عند أساس نظري 3.21G.
5. تؤخذ بعض المتغيرات ذات العلاقة بالثوابت المراد دراستها منها (الشحنة، وطول الآصرة، والزاوية، وطاقة الإعاقة الفراغية،وأعلى مستوى طاقي مشغول (HOMO)، وأوطأ مستوى طاقي فارغ (LUMO) من نتائج البرنامج.

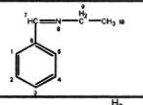
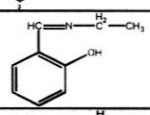
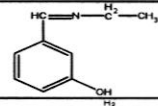
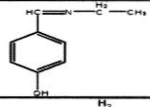
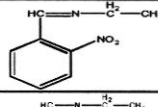
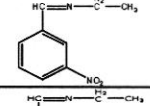
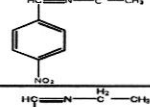
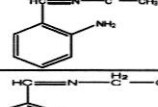
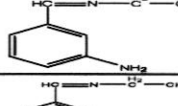
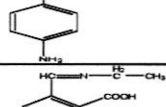
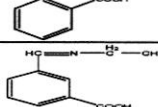
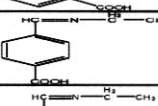
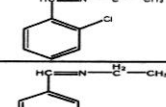
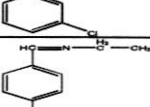
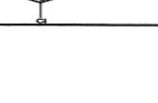
ISSN:1813 – 1662

6. تؤخذ المتغيرات في الخطوة (5)، ويتم معالجتها في برنامج (SPSS)(Statistical Program of Society Science) للحصول على أفضل هذه المتغيرات علاقة بالقيم المراد حسابها، ومعرفة مدى ثقل كل منها.

**النتائج والمناقشة**

تضمنت الصفات الفيزيائية المحسوبة على ثلاثة أنواع مختلفة وهي (الشحنات على ذرات مركز التفاعل وطول الاصرة والزوايا)، وبعض القيم الطاقية (أعلى مستوى طاقي مشغول HOMO واقل مستوى طاقي غير مشغول LUMO وبعض المتغيرات المستقلة منها الصلادة ودليل الالكتروفيل الكروي)، وحساب قيم حزم امتصاص الاشعة فوق البنفسجية للمركبات قيد الدراسة، وتم التأكيد على حزمة (C=N) لكونها تمثل الحزم الفعالة لقواعد شيف من خلال رسم اطياف U.V للمركبات وبالطرق والمذيبات المختلفة.

**الجدول(1) أسماء وتراكيب قواعد شيف**

| Comp-No | الصيغة التركيبية | أسم المركب |
|---|---|---|
| 1 |  | **Benzylidien ethyl amine** |
| 2 |  | **Ortho-hydroxy Benzylidien ethyl amine** |
| 3 |  | **meta-hydroxy benzylidien ethyl amine** |
| 4 |  | **Para-hydroxy benzylidien ethyl amine** |
| 5 |  | **Ortho-nitro benzylidien ethyl amine** |
| 6 |  | **Meta-nitro benzylidien ethyl amine** |
| 7 |  | **Para-nitro N-benzylidien ethyl amine** |
| 8 |  | **Ortho-amino benzylidien ethyl amine** |
| 9 |  | **Meta-amino -benzylidien ethyl amine** |
| 10 |  | **Para-amino benzylidien ethyl amine** |
| 11 |  | **Ortho-Carboxyl benzylidien ethyl amine** |
| 12 |  | **Meta-Carboxyl benzylidien ethyl amine** |
| 13 |  | **Para-Carboxyl benzylidien ethyl amine** |
| 14 |  | **Ortho-Chloro benzylidien ethyl amine** |
| 15 |  | **Meta-Chloro benzylidien ethyl amine** |
| 16 |  | **Para-Chloro benzylidien ethyl amine** |

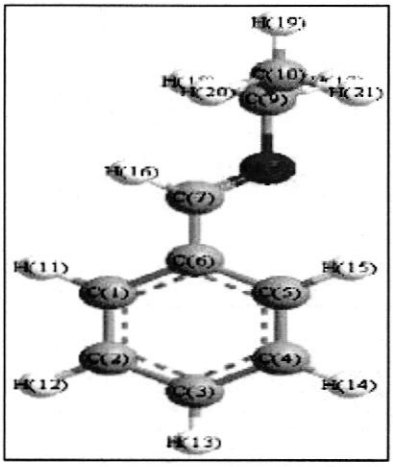
ISSN:1813 – 1662

**حساب بعض الصفات الفيزيائية لقواعد شيف وفي مذيبات مختلفة بطريقة MP2.**

أن المذيب يؤثر على حزم امتصاص الاشعة فوق البنفسجية من خلال تأثيران رئيسان هما القفصي وتأثير التذاوب[10,11]. وهذان التأثيران يعتمدان على طبيعة المذيب والمذاب، ومن أجل دراسة تأثير المذاب لابد من تثبيت جميع المتغيرات الأخرى ومنها المذيب والتركيز ودرجة الحرارة ومنها النتائج الموضحة بالجداول من (2-5) تمثل قيم المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً في المذيبات المختلفة ( $CCl_4$ , $C_6H_{12}$ , $C_2H_5OH$ , DMSO) من خلال قيم المتغيرات الفيزيائية التي تم الحصول عليها في الجداول أعلاه نلاحظ في طريقة MP2 أنه لا يزال هنالك استقطاب للآصرةC=N من خلال اختلاف قيم الشحنات الالكترونية لذرتي (C , N) إذ ان الزيادة في السالبية الكهربائية لذرة النتروجين جعلها تعمل على سحب الكثافة الالكترونية نحوها، وهذا واضح من خلال القيم السالبة للشحنات الالكترونية لها، وكذلك القيم الموجبة لذرة الكاربون التي تدل على نقصان الكثافة الالكترونية فيها ففي المركب (2) نجد أن ذرة النتروجين N8 في مذيب الايثانول تكون أكثر كثافة الكترونية 0.5117- وذرة الكاربون C7 أقل كثافة 0.1736، وهذا نتيجة للأثر الذي يتركه مذيب الايثانول القطبي في التأثير على الاصرة C=N، أما في المذيب الآخر فكان التاثير أقل مما عليه في مذيب الايثانول وبالنمط نفسه، أما عن تاثير التعويض فنلاحظ أن وجود مجاميع $NH_2$ , OH في الموقع اورثو المركبات (2و8) يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة N8 في المركب 2 في الجدول 4، ،إذ كانت 0.5117-وفي المركب 8 كانت 0.4814- .

أما عند التعويض بالمجاميع الساحبة مثل ($NO_2$ وCOOH وCL) في الموقع اورثو وكما في المركبات (5 و11 و4) في الجداول 5 إذ نلاحظ نقصان الكثافة الالكترونيةنسبياً على ذرة النتروجين في المركب(5) 0.4259 - =N8، وفي المركب(11) 0.5725- = N8 ،وفي المركب (14) كانت 0.4153- =N8 ،وكذلك في بقية المركبات الأخرى والمعوضة في المجاميع الساحبة على اختلاف مواقعها إن من اهم العوامل المؤثرة على حزم امتصاص طيف الاشعة فوق البنفسجية U.V للمركبات قيد الدراسة بجانب التأثيرات الالكترونية هي التأثيرات الطاقية والمتمثلة بقيم HOMO, LUMO والمتغيرات المحسوبة منها مثل (η وw وμ) فضلاً عن قيم الزوايا وأطوال الاواصر من ملاحظة قيم هذه المتغيرات، ومنها قيم (S.E) أو طاقة الاعاقة الفراغية ، نجد أن تأثير المجاميع الكبيرة واضح على هذه القيم ففي المركبات (5 و 11 و13 و14) نلاحظ أن قيم S.E لها على التوالي (الجدول 2 )(7.4881، 13.0856 ، 2.0794،6.5357)، وهي قيم كبيرة مقارنة مع قيم (S.E) للمركبات (3,10,9)، إذ كانت على التوالي (1.6637- و 3.2575- و 3.2810-) والتي تدل على استقرارية المركبات الاخيرة بسبب قلة الاعاقة الفراغية للمجاميع المعوضة.

ونلاحظ أن هنالك توافقاً كبيراً في طبيعة التغير الذي تحدثه المجاميع المعوضة للمركبات قيد الدراسة، إذ كلما زادت قيم Δ(L-H) زادت قيم η وهذا يتفق مع الدراسات السابقة.وأن قيم دليل الالكتروفيلية الكروي (W)يتأثر ايضاً بنوع المجاميع الساحبة والدافعة،إذ إن المجاميع الدافعة تعمل على نقصان قيمها، وهذا واضح في الجداول (4) في المركبات (10,9,8,4)،إذ كانت قيمها على التوالي (3.2755- ، 3.2353 ،0.2233 ، 1.5092- )، وهي أقل من قيمها للمعوضات الساحبة التي تعمل على زيادة قيمة (W) كما في المركبات (7,6,5)،إذ كانت قيمها على التوالي (0.0562 ، 0.0641 ، 0.0487)،وهذا يعني أن المجاميع الساحبة مثل ($NO_2$) ، تزيد من كثافة الشحنة الموجبة على الذرة (C).أما عند تأثير المذيب فنلاحظ من خلال الجداول (2-5).




**الشكل (1)المواقع الفعالة في قواعد شيف قيد الدراسة**

الجدول (2) المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا بطريقة MP2 بمذيب السايكلوهكسان

| Com. No | Charge on atom | | Bond length | Bond Angle | | | HOMO e.V | LUMO e.V | μ e.v | η e.V | W e.V | Δ(L-H) e.V | S.E Kcal/mol |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C7 | N8 | C7=N8 | C9-N8-C7 | N8-C7-C6 | H16-C7-C6 | | | | | | | |
| 1 | 0.1215 | -0.4260 | 1.2600 | 108.0793 | 123.5342 | 119.9888 | -0.3201 | 0.0988 | -0.1106 | 0.2094 | 0.0292 | 0.4189 | -0.5059 |
| 2 | 0.0930 | -0.4124 | 1.2991 | 116.6702 | 121.1706 | 116.5572 | -0.3140 | 0.0931 | -0.1104 | 0.2035 | 0.0299 | 0.4071 | -0.4674 |
| 3 | 0.1349 | -0.4346 | 1.2600 | 108.0000 | 123.5070 | 119.9987 | -0.3127 | 0.0927 | -0.1100 | 0.2027 | 0.0298 | 0.4054 | -1.6637 |
| 4 | 0.1267 | -0.4308 | 1.2972 | 116.5524 | 121.5783 | 115.5782 | -0.3045 | 0.1063 | -0.0991 | 0.2054 | 0.0239 | 0.4108 | -1.5267 |
| 5 | 0.1411 | -0.4168 | 1.2929 | 116.6767 | 121.9135 | 114.8806 | -0.3529 | 0.0072 | -0.1728 | 0.1800 | 0.0829 | 0.3601 | 7.4881 |
| 6 | 0.1267 | -0.4230 | 1.2964 | 116.9723 | 120.6673 | 115.6524 | -0.3557 | 0.0016 | -0.1770 | 0.1786 | 0.0877 | 0.3573 | 1.0975 |
| 7 | 0.1338 | -0.4293 | 1.2972 | 116.9888 | 121.0445 | 116.0485 | -0.3603 | -0.0047 | -0.1825 | 0.1778 | 0.0936 | 0.3556 | 1.0263 |
| 8 | 0.1004 | -0.4190 | 1.2997 | 116.3589 | 121.2678 | 115.8585 | -0.2811 | 0.1055 | -0.0878 | 0.1933 | 0.0199 | 0.3866 | -1.1161 |
| 9 | 0.1356 | -0.4382 | 1.2974 | 115.7783 | 122.7083 | 115.1521 | -0.2806 | 0.1049 | -0.0878 | 0.1927 | 0.2001 | 0.3855 | -3.2810 |
| 10 | 0.1264 | -0.4366 | 1.2987 | 115.9741 | 122.6262 | 115.0377 | -0.2739 | 0.1224 | -0.0757 | 0.1981 | 0.0144 | 0.3963 | -3.2575 |
| 11 | 0.1250 | -0.4232 | 1.2946 | 117.1168 | 120.8398 | 115.7334 | -0.3419 | 0.0746 | -0.1336 | 0.2082 | 0.0428 | 0.4164 | 13.0856 |
| 12 | 0.1326 | -0.4219 | 1.2946 | 115.9740 | 122.2790 | 115.0433 | 0.3440 | 0.0710 | -0.1365 | 0.2075 | 0.0448 | -0.273 | 6.8265 |
| 13 | 0.1335 | -0.4281 | 1.2974 | 116.4435 | 121.5740 | 115.8797 | -0.3451 | 0.0545 | -0.1453 | 0.1998 | 0.0528 | 0.3996 | 6.5357 |
| 14 | 0.1152 | -0.4221 | 1.2600 | 108.0434 | 123.4808 | 120.0078 | -0.3333 | 0.0825 | -0.1254 | 0.2079 | 0.0378 | 0.4158 | 2.0794 |
| 15 | 0.1287 | -0.4249 | 1.2965 | 117.0542 | 120.9151 | 115.8471 | -0.3325 | 0.0853 | -0.1236 | 0.2089 | 0.0365 | 0.4178 | -0.2867 |
| 16 | 0.1333 | -0.4304 | 1.2600 | 107.9792 | 123.5217 | 119.9920 | -0.3301 | 0.0834 | -0.1233 | 0.2067 | 0.03679 | 0.4135 | 0.1391 |

الجدول(3)المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا بطريقة MP2 بمذيب CCl4

| Co-No | Charge on atom | | Bond length | Bond Angles | | | HOMO e.V | LUMO e.V | μ e.V | η e.V | W e.V | Δ(L-H) e.V | S.E Kcal/mol | $\lambda_{max}$ n.m |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C7 | N8 | C7=N8 | C9-N8-C7 | N8-C7-C6 | H16-C7-C6 | | | | | | | | |
| 1 | 0.1300 | -0.4304 | 1.2964 | 115.8 | 121.9 | 115.4 | -0.3202 | 0.1004 | -0.1099 | 0.2103 | 0.0287 | 0.4206 | -0.1100 | 214.0 |
| 2 | 0.1732 | -0.5095 | 1.3066 | 117.6 | 122.1 | 116.4 | -0.3094 | 0.0949 | -0.1072 | 0.2021 | 0.0284 | 0.4043 | -1.6425 | 229.4 |
| 3 | 0.1360 | -0.4361 | 1.2974 | 115.8 | 122.1 | 115.3 | -0.3101 | 0.0944 | -0.1078 | 0.2022 | 0.0287 | 0.4045 | -1.3960 | 216.2 |
| 4 | 0.1260 | -0.4301 | 1.2973 | 116.5 | 121.5 | 115.6 | -0.3044 | 0.1064 | -0.0990 | 0.2054 | 0.0238 | 0.4108 | -1.5104 | 215.1 |
| 5 | 0.1511 | -0.4307 | 1.2601 | 108.1 | 123.3 | 120.0 | -0.3506 | 0.085 | -0.1328 | 0.2178 | 0.0404 | 0.4356 | 7.5380 | 248.8 |
| 6 | 0.1240 | -0.4219 | 1.2600 | 108.1 | 123.3 | 120.0 | -0.3557 | 0.0017 | -0.1770 | 0.1787 | 0.0876 | 0.3574 | 1.1416 | 234.1 |
| 7 | 0.1400 | -0.4331 | 1.2965 | 116.3 | 121.6 | 115.5 | -0.3605 | -0.0045 | -0.1825 | 0.1825 | 0.0912 | 0.356 | 1.4147 | 243.7 |
| 8 | 0.1613 | -0.4826 | 1.3064 | 116.5 | 124.6 | 114.5 | -0.2750 | 0.1087 | -0.0831 | 0.1918 | 0.0180 | 0.3837 | 0.4747 | 225.0 |
| 9 | 0.1344 | -0.4385 | 1.2980 | 116.5 | 122.2 | 115.2 | -0.2805 | 0.1052 | -0.0876 | 0.1928 | 0.0199 | 0.3857 | -3.2356 | 219.1 |
| 10 | 0.1268 | -0.4370 | 1.2989 | 115.9 | 122.7 | 114.9 | -0.2740 | 0.1223 | -0.0758 | 0.1981 | 0.0145 | 0.3963 | -3.2909 | 225.1 |
| 11 | 0.1257 | -0.4242 | 1.2941 | 117.1 | 120.6 | 115.7 | -0.3403 | 0.0746 | -0.1328 | 0.2074 | 0.0425 | 0.4149 | 12.9110 | 212.9 |
| 12 | 0.1324 | -0.4223 | 1.2947 | 116.0 | 122.3 | 115.0 | -0.3440 | 0.0710 | -0.1365 | 0.2075 | 0.0448 | 0.415 | 6.8590 | 214.0 |
| 13 | 0.1293 | -0.4268 | 1.2951 | 117.0 | 120.8 | 116.4 | -0.3450 | 0.0536 | -0.1457 | 0.1903 | 0.0532 | 0.3986 | 6.1554 | 223.9 |
| 14 | 0.1163 | -0.4231 | 1.2600 | 108.0 | 123.4 | 120.0 | -0.3328 | 0.0831 | -0.1248 | 0.2079 | 0.0374 | 0.4159 | 2.0444 | 211.8 |
| 15 | 0.1245 | -0.4239 | 1.2963 | 117.2 | 120.5 | 115.9 | -0.3315 | 0.0790 | -0.1262 | 0.2052 | 0.0388 | 0.4105 | -0.2663 | 210.7 |
| 16 | 0.1324 | -0.4293 | 1.2600 | 107.9 | 123.5 | 119.9 | -0.3255 | 0.0846 | -0.1204 | 0.2050 | 0.0353 | 0.4101 | -0.2809 | 211.8 |

جدول (4) الخواص الفيزيائية الحسوبية لمركب بلوكين MP2 بطريقة الإتزان

| Com No | Charge on atom | | Bond length | Bond angles | | | Homo e.V | Lumo e.V | μ e.V | η e.V | W e.V | Δ(L-H) e.V | S.E Kcal/mol | λmax nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C7 | N8 | C7=N8 | C9-N8-C7 | N8-C7-C6 | H16-C7-C6 | | | | | | | | |
| 1 | 0.1217 | -0.4259 | 1.2968 | 117.1 | 121.0 | 115.6 | -0.3200 | 0.0988 | -0.1106 | 0.2094 | 0.0292 | 0.4188 | -0.5032 | 210.7 |
| 2 | 0.1736 | -0.5117 | 1.3063 | 118.5 | 121.8 | 116.6 | -0.3103 | 0.1126 | -0.0988 | 0.2114 | 0.0231 | 0.4229 | -0.5427 | 226.6 |
| 3 | 0.1356 | -0.4361 | 1.2978 | 116.0 | 122.2 | 115.1 | -0.3134 | 0.0939 | -0.1097 | 0.2036 | 0.0295 | 0.4073 | -1.3238 | 215.1 |
| 4 | 0.1255 | -0.4301 | 1.2803 | 116.6 | 123.9 | 118.0 | -0.3043 | 0.1065 | -0.0989 | 0.2054 | 0.0238 | 0.4108 | -1.5092 | 210.7 |
| 5 | 0.1418 | -0.4182 | 1.2925 | 116.9 | 121.6 | 114.8 | -0.3523 | 0.0072 | -0.1725 | 0.1797 | 0.0828 | 0.3595 | 7.4483 | 244.4 |
| 6 | 0.1334 | -0.4228 | 1.2957 | 116.2 | 122.1 | 114.9 | -0.3541 | 0.0044 | -0.1748 | 0.1792 | 0.0852 | 0.3585 | 1.5745 | 230.0 |
| 7 | 0.0098 | -0.1516 | 1.2965 | 116.4 | 121.6 | 115.5 | -0.3605 | -0.0044 | -0.18245 | 0.1780 | 0.0934 | 0.3561 | 1.4521 | 238.9 |
| 8 | 0.1612 | -0.4814 | 1.3063 | 116.3 | 124.5 | 114.5 | -0.2749 | 0.1080 | -0.0834 | 0.1914 | 0.0181 | 0.3829 | 0.2233 | 243.7 |
| 9 | 0.1344 | -0.4385 | 1.2980 | 116.5 | 122.2 | 115.2 | -0.2806 | 0.1051 | -0.0877 | 0.1928 | 0.0199 | 0.3857 | -3.2353 | 224.2 |
| 10 | 0.1235 | -0.4338 | 1.2993 | 116.5 | 122.0 | 115.4 | -0.2739 | 0.1223 | -0.0758 | 0.1981 | 0.0145 | 0.3962 | -3.2755 | 225.9 |
| 11 | 0.1252 | -0.4238 | 1.2943 | 117.1 | 120.7 | 115.7 | -0.3409 | 0.0745 | -0.1332 | 0.2077 | 0.0427 | 0.4154 | 13.0158 | 214.0 |
| 12 | 0.1325 | -0.4223 | 1.2947 | 116.0 | 122.3 | 115.0 | -0.3440 | 0.0710 | -0.1365 | 0.2075 | 0.0448 | 0.415 | 6.8567 | 212.9 |
| 13 | 0.1338 | -0.4280 | 1.2974 | 116.3 | 121.6 | 115.8 | -0.3452 | 0.0544 | -0.1454 | 0.1998 | 0.0529 | 0.3996 | 6.5073 | 223.9 |
| 14 | 0.1165 | -0.4238 | 1.2974 | 116.5 | 119.9 | 116.5 | -0.3315 | 0.0853 | -0.1231 | 0.2084 | 0.0363 | 0.4168 | 2.0357 | 210.7 |
| 15 | 0.1290 | -0.4263 | 1.2600 | 107.9 | 123.4 | 120.0 | -0.3332 | 0.0837 | -0.1247 | 0.2084 | 0.0372 | 0.4169 | -0.2602 | 210.7 |
| 16 | 0.1300 | -0.4287 | 1.2968 | 116.9 | 121.2 | 115.5 | -0.3255 | 0.0849 | -0.1203 | 0.2052 | 0.0352 | 0.4104 | -0.2715 | 212.9 |

الجدول (5) المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظريا بطريقة $MP_2$ بمذيب DMSO

| Com. No | Charge on atom | | Bond length | Bond Angles: | | | HOMO e.v | LUMO e.v | μ e.v | η e.v | W e.v | Δ(L-H) e.v | S.E Kcal/mol | λ max nm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C7 | N8 | C7=N8 | C9-N8-C7 | N8-C7-C6 | H16-C7-C6 | | | | | | | | |
| 1 | 0.1273 | -0.4289 | 1.2601 | 108.1 | 123.4 | 120.0 | -0.3170 | 0.1007 | -0.1081 | 0.2088 | 0.0280 | 0.4177 | -0.4448 | 212.9 |
| 2 | 0.0392 | -0.4127 | 1.2992 | 116.7 | 121.1 | 116.5 | -0.3140 | 0.0931 | -0.1104 | 0.2035 | 0.0299 | 0.4071 | -1.4728 | 215.1 |
| 3 | 0.1357 | -0.4363 | 1.2600 | 108.0 | 123.5 | 119.9 | -0.3137 | 0.0952 | -0.1092 | 0.2044 | 0.0291 | 0.4089 | -1.3354 | 215.1 |
| 4 | 0.1298 | -0.4339 | 1.2600 | 107.9 | 123.5 | 117.7 | -0.3042 | 0.1082 | -0.0980 | 0.2062 | 0.0232 | 0.4124 | -1.2301 | 217.3 |
| 5 | 0.1319 | -0.4259 | 1.2601 | 108.1 | 123.4 | 120.0 | -0.3490 | 0.0218 | -0.1636 | 0.1854 | 0.0721 | 0.3708 | 6.1652 | 240.0 |
| 6 | 0.1331 | -0.4230 | 1.2601 | 108.0 | 123.4 | 120.0 | -0.3542 | 0.0043 | -0.1749 | 0.1792 | 0.0853 | 0.3585 | 1.6130 | 228.0 |
| 7 | 0.1400 | -0.4336 | 1.2965 | 116.5 | 121.5 | 115.6 | -0.3606 | -0.0044 | -0.1825 | 0.1781 | 0.0935 | 0.3562 | 1.4928 | 240.1 |
| 8 | 0.1028 | -0.4214 | 1.2996 | 115.8 | 121.9 | 115.1 | -0.2903 | 0.1066 | -0.0918 | 0.1984 | 0.0212 | 0.3969 | -1.0876 | 227.2 |
| 9 | 0.1356 | -0.4382 | 1.2975 | 115.7 | 122.7 | 115.1 | -0.2806 | 0.1050 | -0.0878 | 0.1928 | 0.0199 | 0.3856 | -3.2755 | 225.3 |
| 10 | 0.1267 | -0.4368 | 1.2987 | 115.9 | 122.6 | 114.9 | -0.2739 | 0.1223 | -0.0758 | 0.1981 | 0.0145 | 0.3962 | -3.2882 | 226.6 |
| 11 | 0.2084 | -0.5725 | 1.2513 | 120.7 | 121.4 | 115.5 | -0.3435 | 0.0763 | -0.1336 | 0.2099 | 0.0425 | 0.4198 | 13.3918 | 206.2 |
| 12 | 0.1299 | -0.4223 | 1.2959 | 116.8 | 121.1 | 115.7 | -0.3440 | 0.0710 | -0.1365 | 0.2075 | 0.0448 | 0.415 | 6.8441 | 214.0 |
| 13 | 0.1336 | -0.4280 | 1.2973 | 116.3 | 121.6 | 115.8 | -0.3451 | 0.0545 | -0.1453 | 0.1998 | 0.0528 | 0.3996 | 6.5250 | 222.8 |
| 14 | 0.1371 | -0.4153 | 1.2931 | 116.5 | 124.8 | 112.8 | -0.3301 | 0.0882 | -0.1209 | 0.2091 | 0.0349 | 0.4183 | 4.0173 | 209.6 |
| 15 | 0.1240 | -0.4238 | 1.2964 | 117.2 | 120.4 | 115.9 | -0.3304 | 0.0849 | -0.1227 | 0.2076 | 0.0362 | 0.4153 | -0.2493 | 209.6 |
| 16 | 0.1293 | -0.4277 | 1.2971 | 116.8 | 121.1 | 115.8 | -0.3301 | 0.0845 | -0.1228 | 0.2073 | 0.0363 | 0.4146 | -0.2809 | 212.0 |

**تأثير المذيب على قيم $\lambda_{max}$ بطريقة MP2 :**

يلاحظ من الجدول (3–12) ان مقدار التغير بالازاحة لحزمة الانتقال العائدة ل $\pi \rightarrow \pi^*$ لحلقة Phc تختلف عند تغير قطبية المذيب مقارنتاً بالمذيب المرجع السايكلوهكسان ($C_6H_{12}$) ،ومقدار هذه الازاحة قليلاً مقارنتاً بتغير القطبية للمذيب، وهذه الازاحة ($\Delta\lambda$) اما ان تكون حمراء او زرقاء ، ولبعض المركبات مقدار التغير بالازاحة غير معتمد لانها فروقات لايمكن ان تأخذ بالحساب، وللبعض الاخر لايحصل لها اي تغير بحزمة الانتقال وللطريقتين MP2,HF ،ويمكن توضيح مقدار فرق التغير بالحزمة ($\Delta\lambda$) لحزمة الانتقال للمذيبات مقارنتاً بمذيب السايكلوهكسان($C_6H_{12}$) وكما يلي

1– مذيب $CCl_4$ ،أعلى قيمة ازاحة حمراء كانت (14.3نم) للمركب (2) لوجود المعوض OH بالاورثو وازاحة زرقاء بمقدار (3.2 نم)

وعدم تأثر حزمة الانتقال هذه لبقية المركبات بطريقة MP2 كما موضح بالجدول(12-3)

2- مذيب $C_2H_5OH$ بطريقة MP2 وجود المعوض $OH,NH_2$ بالموقع اورثو للمركبات (8,2) وبمقدار (18.7 ، 11.5 نم) على التوالي ازاحة حزمة الامتصاص ازاحة حمراء نتيجة التاصر الهيدروجيني الضمني ومقدار التغير بالازاحة الزرقاء كانت لاعلى قيمة (4.4 نم) للمركب(5).

3- مذيب DMSO مع ان هذا المذيب يتميز بالقابلية العالية على أستقبال البروتون بسبب وجود ذرة الاوكسجين ذات الكثافة العالية ولكن يلاحظ من نتائج الجدول . في طريقة MP2 مقدار التغير بالازاحة الحمراء بحدود 7.3 نم والازاحة الزرقاء 6.7 نم للمركبين (9) و(11) دلالة على التأصر البيني بين جزيئة المذاب عن طريق المعوض مع جزيئة المذيب.

وبذلك يمكن الاستنتاج وللطريقتين ان حزمة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ كان مقدار تأثرها بتغير قطبية المذيب قليلاً وذلك لحصول التأثير القفصي للمذيب والترابط الهيدروجيني للمذيب مع المجاميع المعوضة بحيث لم تؤثر على تغير موقع حزمة الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ بجزيئة المذاب.

الجدول(6) قيم الفرق في الطول الموجي بين مذيب السايكلو هكسان (المرجع)والمذيبات الاخرى للمركبات المدروسة بطريقة HF بوحدات nm

| COM-NO | MP2 | | |
|---|---|---|---|
| | $C_6H_{12}$ | DMSO | $C_2H_5OH$ |
| 1 | 2.2 | -1.1 | 1.1 |
| 2 | 14.3 | 11.5 | 0.0 |
| 3 | 1.1 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 0.0 | -4.4 | 2.2 |
| 5 | 3.3 | -1.1 | -5.5 |
| 6 | 0.0 | -4.1 | -6.1 |
| 7 | 0.0 | -4.8 | -3.6 |
| 8 | 0.0 | 18.7 | 2.2 |
| 9 | 1.1 | 6.2 | 7.3 |
| 10 | 0.0 | 0.8 | 1.5 |
| 11 | 0.0 | 1.1 | -6.7 |
| 12 | 1.1 | 0.0 | 1.1 |
| 13 | -1.1 | -1.1 | -2.2 |
| 14 | 0.0 | -1.1 | -2.2 |
| 15 | -2.2 | -2.2 | -3.3 |
| 16 | -3.2 | -2.1 | -3.0 |

وللتغلب على هذا التفاوت يتطلب اجراء تحليل إحصائي لدراسة العلاقة بين هذه المتغيرات وحزم الامتصاص للمركبات قيد الدراسة وبمذيبات مختلفةوقبلها تم إيجاد العلاقة بين كل من المتغيرات المعتمدة مع بعضها وبالطريقة$MP_2$ , في الطور الغازي كنموذجاً لبقية العلاقات الأخرى، ونتائج هذه العلاقات أدرجت في الجداول التالية

الجدول (7) قيم معامل الارتباط R للعلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة بطريقة MP2 بالطور الغازي

| المتغيرات | C7 | N8 | C7=N8 | C9-N8-C7 | N8-C7-C6 | H16-C7-C6 | HOMO | LUMO | W | μ | η | S.E | Δ(L-H) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C7 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| N8 | 0.951 | 1 | | | | | | | | | | | |
| C7=N8 | 0.166 | 0.087 | 1 | | | | | | | | | | |
| C9-N8-C7 | 0.115 | 0.100 | 0.496 | 1 | | | | | | | | | |
| N8-C7-C6 | 0.022 | 0.002 | 0.209 | 0.916 | 1 | | | | | | | | |
| H16-C7-C6 | 0.118 | 0.091 | 0.936 | 0.734 | 0.491 | 1 | | | | | | | |
| HOMO | 0.132 | 0.040 | 0.380 | 0.039 | 0.003 | 0.247 | 1 | | | | | | |
| LUMO | 0.258 | 0.163 | 0.025 | 0.141 | 0.036 | 0.086 | 0.865 | 1 | | | | | |
| W | 0.204 | 0.107 | 0.206 | 0.095 | 0.020 | 0.079 | 0.964 | 0.967 | 1 | | | | |
| μ | 0.258 | 0.245 | 0.664 | 0.204 | 0.065 | 0.632 | 0.178 | 0.339 | 0.089 | 1 | | | |
| η | 0.228 | 0.130 | 0.082 | 0.134 | 0.036 | 0.037 | 0.901 | 0.995 | 0.983 | 0.263 | 1 | | |
| S.E | 0.235 | 0.146 | 0.495 | 0.026 | 0.172 | 0.327 | 0.095 | 0.354 | 0.349 | 0.131 | 0.109 | 1 | |
| Δ(L-H) | 0.134 | 0.127 | 0.280 | 0.967 | 0.948 | 0.549 | 0.989 | 0.615 | 0.883 | 1.000 | 0.931 | 0.134 | 1 |

الجدول (8) نتائج التحليل الاحصائي للعلاقة بين قيم ΔE والمتغيرات المحسوبة بطريقة MP2

| Variable | DMSO | | C6H12 | | CCl4 | | C2H5OH | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | R | a | R | a | R | a | R | a |
| C7 | 0.231 | 44.908 | 0.605 | 277.215 | 0.122 | 24.566 | 0.331 | 31.805 |
| N8 | 0.117 | 19.611 | 0.548 | -453.730 | 0.396 | -49.450 | 0.408 | -17.875 |
| C7=N8 | 0.029 | 9.212 | 0.339 | -120.839 | 0.221 | 37.997 | 0.309 | 94.395 |
| C9-N8-C7 | 0.153 | -0.218 | 0.318 | -0.490 | 0.164 | 0.128 | 0.060 | 0.088 |
| N8-C7-C6 | 0.237 | 1.199 | 0.407 | 2.262 | 0.099 | 0.258 | 0.080 | -0.226 |
| H16-C7-C6 | 0.004 | -0.010 | 0.217 | 0.637 | 0.129 | -0.186 | 0.103 | -0.247 |
| HOMO | 0.212 | -50.203 | 0.066 | 2.303 | 0.567 | 60.427 | 0.614 | 72.363 |
| LUMO | 0.190 | 31.733 | 0.093 | 14.136 | 0.598 | 51.428 | 0.640 | 53.541 |
| W | 0.179 | 47.726 | 0.085 | 10.904 | 0.634 | -85.988 | 0.663 | -88.368 |
| μ | 0.206 | 41.594 | 0.002 | -0.348 | 0.625 | 62.051 | 0.657 | 66.553 |
| η | 0.074 | 43.390 | 0.360 | 189.849 | 0.153 | 43.473 | 0.369 | 106.111 |
| S.E | 0.294 | -0.404 | 0.061 | 0.079 | 0.194 | -0.130 | 0.315 | -0.233 |
| Δ(H-L) | 0.074 | 21.695 | 0.043 | -1.484 | 0.268 | 37.283 | 0.369 | 53.056 |

**الاستنتاجات**

1-المتغيرات الفيزيائية المحسوبة كانت متوافقة مع الأساس الكيميائي المعروف من حيث السحب والدفع للمجاميع المعوضة في قواعد شيف المدروسة .

2-هنالك تأثير للمتغيرات الفيزيائية المحسوبة على الانتقالات الالكترونية $n\rightarrow\pi^*$ و $\pi\rightarrow\pi^*$ وهذا التأثير واضح وخصوصاً الانتقالات $n\rightarrow\pi^*$.

3- عند إجراء التحليل الاحصائي للعلاقة بين المتغيرات المحسوبة مع بعضها البعض وكانت معظم النتائج جيدة.

**المصادر**


1-O.Olcay and B. Hakan, (2008), Molecules, 13, 2126-2135

2-Y.Archana, S. Junne, V. Gurav and Y. Vibhut, (2010), J .Chem.- Pharn. Res, 2(2), 300-303.

3-M.Asadi , M. Mohammadi, (2010), J .Iran .Chem . Soc ., 7,195-201.

4-A.W.A.Al-Rassak, (1982), Acetylaceton and Benzoylacetone infrared, Ultraviolet and mass Spectrometheric studies , M.Sc. , thesis University of Bashera.

5-J.Bargon; (2004), "Computational Method in Chemistry", Plenum Press, New York and London.

6-47-.G .H . Grant and W. G. Richards :(1995) , "Computational Chemistry", Oxford.

7-. F. Jensen; (1999), "Introduction to Computational Chemistry " , John Wiley & Sons.

8-A .K Rappe and C.Caswit , (1997), "Molecular Mechanic Across Chemistry", University Science Book , California .

9-. A . Szabo, and N .S . Ostlund, (1996) , "Modern Quantum Chemistry . Introduction to Advanced Electronic Structure Theory" , Dover Publication Inc ., Mineola , New York.

10- M .Yildiz ,Z .Kilic ,T .Hokelek ,J .Mol .Structuul (1998).

11.S .R .Salman , S .H .Shawkt ,G .M .Al-obaidi ,can .J .spec .Trosc , 3S(1996).


# Theoretical Studies to Calculate Number effecting Variable on U.V absorption band Spectrum for number of Substituted Schiff bases in different Solvents


**Faiz Muhsen[1] , Bedoor Sabah[2]**

[1] *Collage of science , Tikrit University , Tikrit , Iraq*

[2] *College of Education, University of Tikrit , Tikrit , Iraq*



**(Received: 22 / 5 / 2013 ---- Accepted: 3 / 10 / 2013)**



## Abstract

In first Part of this research, the effect of the solvent in the UV absorption bands of a number of Schiff 's bases substituted by different groups directing towards (Ortho, Meta, Para) Positions has been Studied by different theoretical calculations using quantum mechanics methods

such as abintio(MP2) in different polar solvents ($CCl_4$, $C_6H_{12}$, $C_2H_5OH$, DMSO) have been studied in order to demonstrate the effect of the solvent on the absorption band of these compounds where the impact of these variables calculated on the transfer of electronic $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ clearly and especially on the transfer of $n \rightarrow \pi^*$ where the effect of solvent and substitute groups for Schiff bases compounds studied through the values of good correlation coefficient between the values of $\Delta\lambda$ with these variables, and variables physical have been calculated including two types; including inductive variables (charge on the atoms of the functional group) and energetic variables (highest occupied molecular Orbital HOMO and lowest energy Orbital molecular unoccupied LUMO, inaddition to geometrical parametors Statistical analysis of the relationship between the variables calculated with each other and with $_{max}\lambda$ have been perforrned most of the results were good, especially the relationship between $\omega,\Delta$ (L-H).