



المركز العلمي للمادحة دعمية أساسية للنموذج بالعراق



حساب ثوابت الاستقرار لعدد من قواعد شف الاروماتية نظريا باستخدام طريقة AM1 شبه التجريبية وطريقة DFT الاساسية ومقارنة النتائج

عادل رشيد أحمد¹، زاهدة أحمد نجم²، فائز محسن حامد³

¹ قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، العراق

² قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة الموصل، الموصل، العراق

³ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق

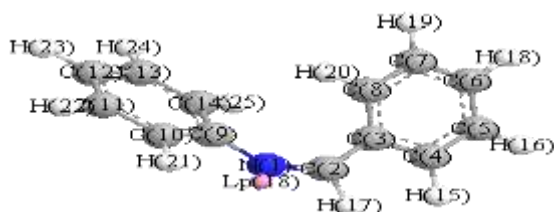
الملخص

تتضمن هذه الدراسة ايجاد قيم ثوابت الاستقرار بالطرائق النظرية والمقارنة بينها وبين القيم العملية لعدد من قواعد شف المحضرة من الفانلين والاثليل ومعوذاتها في الموقع بارا باستخدام البرنامج الكيميائي الحسابي (Chem Office 2011). يمكن تجزئة طرائق الحسابات الى جزئين أساسيين، الجزء الاول يتضمن طرائق الميكانيك الجزيئي (MM2)، تستند في مبدأ عملها على قوانين نيوتن ومن خلالها يمكن تهئية المركب للحسابات. اما الجزء الثاني يشتمل على طرائق ميكانيك الكم والتي تقسم الى طرائق الحسابات شبه التجريبية لنظرية هيكل الموسعة والمتضمنة على طريقة (PM3) و طرائق الحسابات الاساسية التي تتكون من عدة طرائق منها طريقة (HF) والمعتمدة على قوانين شرودينجر. ان المتغيرات التي تم حسابها لهذه الدراسة شملت وجود نوعين من المتغيرات احدهما التأثيرات الحثية مثل طاقات الأواصر وقيم الزوايا والشحنات على الذرات. اما المتغيرات الاخرى فكانت المتغيرات الطاقية او الفراغية كقوى فاندر فال (VDW) كذلك قيم اعلى اوربيتال جزيئي مشغول (HOMO) وادنى اوربيتال جزيئي غير مشغول (LUMO)، الجهد الالكتروني الكيميائي (μ) الدليل الالكتروفيلي الكروي (W)، الصلابة (η)، وقيم طاقات حرارة التكوين (H_f). بعد الانتهاء من الحسابات بالطرائق النظرية واستخلاص النتائج تم اجراء التحليل الاحصائي وذلك باستخدام البرنامج الاحصائي (SPSS version 23). وبطرق الاحصاء الاحادي والثنائي والمتعدد لإيجاد العلاقة بين المتغيرات المحسوبة عن طريق قيم معاملات الارتباط (R^2). تبين من خلال الدراسة ان هنالك توافق كبير بين القيم النظرية والعملية لثوابت استقرار المركبات من خلال قيم معامل الارتباط والبالغة قيمته (0.97) لطريقة (HF) كما بلغت قيمته (0.95) لطريقة (PM3) وبذل ذلك على دقة قيم المتغيرات المحسوبة.

الكلمات المفتاحية: الكيمياء الحاسوبية، قواعد شف، ثوابت الاستقرار

1-المقدمة:

قواعد شف هي مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الازوميثين (-CH=N-) اشارت الدراسات^[1] الى ان جزيئة قاعدة شف المشتقة من البنزولديهايد مع الاثيلين او مشتقاتهما هي جزيئة غير مستوية حيث ان حلقة البنزين المرتبطة بذرة النتروجين تكون خارج مستوى بقية الجزيئة كما موضح بالشكل (1).



شكل 1: الصيغة العامة لقواعد شف

جدول 1: المعوضات في الموقع بارا لقواعد شف^[2]

C.NO	Compound	logK (Exp)
1	R=P-Cl;R1=P-NO2	4
2	R1=P-NO2	4.13
3	R=P-Br	4.5
4	R=P-OH;R1=P-NO2	4.58
5	R=P-OH	4.88
6	R1=P-[-N(CH3)2]	5.6
7	R=P-Cl;R1=P-[-N(CH3)2]	5.6
8	R=P-OH;R1=P-[-N(CH3)2]	6
9	R=P-Br;R1=P-[-N(CH3)2]	6
10	R=P-CH3;R1=P-[-N(CH3)2]	6.3

R=H23;R1=H19

$ML_1 + L \rightleftharpoons ML_2$ ($K_2 = [ML_2] / [ML_1] * [L]$)
هي ثوابت الاتزان K1, K2, K3, ... Kn ان كلا من (2) ...

وهي ايضا تسمى ثابت الاستقرار الخطوي

$ML_2 + L \rightleftharpoons ML_3$ ($K_3 = [ML_3] / [ML_2] * [L]$) ... (3)

$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$ ($K_n = [ML_n] / [ML_{n-1}] * [L]$) ... (4)

تمثل درجة تفكك المعقد (أو درجة الترابط للمعقد) α فإذا كانت قيمة تمثل تركيز المعقد لذلك نستطيع كتابة المعادلات اعلاه C وكانت بالشكل الاتي.

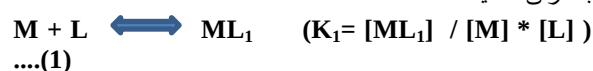
$$K = \frac{C(1-\alpha)}{\alpha C_a C} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C} \dots (5)$$

2- الطرائق النظرية

يعد برنامج (Chem.Office.V11) من برامج الكيمياء الحاسوبية والمتضمن لبرنامج (GAUSSIAN 03). كما يعتبر من البرامج الكفوة في انجاز العديد من الحسابات التقليدية والمتقدمة ويوفر السبل اللازمة لإنجاز البحوث النظرية البحتة وداعما للبحوث العملية وهذا البرنامج يشتمل على جميع انواع ميكانيك الكم والميكانيك الجزيئي. ان هذه الطرائق تدرس أيضا الكثير من التأثيرات كالتأثيرات الحثية والالكترونية والرنين ودراسة الأصرة الهيدروجينية وتأثيراتها^[16]. يمكن حساب عدة عوامل بالطرق الميكانيكية الكمومية^[17] من هذه العوامل الكثافة الإلكترونية الطاقة الكلية للجزيء. طاقات المدارات الجزيئية HOMO و LUMO وحرارة التكوين وشحنات الذرات وقيم الزوايا واطوال الاواصر. بالرغم من وجود العديد من الطرق العملية المستخدمة لتقدير قيم LogK الا انها غير قادرة على عرض تلك التأثيرات. طرائق ميكانيك الكم تتكون من الطرائق شبه التجريبية لنظرية هيكل الموسعة كطريقة (PM3). طرائق الحسابات الاساسية فهي تتكون من عدة طرائق منها طريقة (HF) جميع هذه الحسابات تكون موجودة ضمن البرنامج.^[18] يستخدم مصطلح الكيمياء الحسابية عند تطوير الطريقة الرياضية بشكل كاف و تطبيقها باستخدام الحاسوب^[19]. يمكن من خلال المعادلات الاحصائية وبدلالة قيم معامل الارتباط الحصول على علاقة بين بعض المتغيرات الكيميائية والتركيبية مثل طاقة الاوربيتالات (HOMO,LUMO). بالإضافة

لقواعد شف القدرة على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين المزدوج الالكتروني لمجموعة الازوميثين والمركبات او المذيبات الهيدروكسيلية^[3]. وقد بينت الدراسات ان مجموعة الازوميثين (-CH=N-) تسلك كمجموعة واهبة ومكتسبة للإلكترونات^[4] تعد مستقبلية عن طريق الاوربيتال π للاصرة المزدوجة، وواهة عن طريقة مزدوج الالكترونات غير الأصرية لذرة النتروجين لهذه المجموعة. قواعد شف المحضرة من الالدهايد الاروماتي والامين الاروماتي الاكثر استقرارا ويعزى سبب ذلك الى زيادة الاستقرارية بالرنين. لقد تم استخدامها في مجال التطبيقات الصناعية كمثبطات للتآكل وفي تصنيع البوليمرات والأصباغ^[6,5]. كما استخدمت قواعد شيف في مجال الطب وتطبيقات الصيدلة حيث تم استخدامها كمضادات للميكروبات. مضاد للبكتيريا والفطريات. بالإضافة الى استخدامها في مجال التطبيق البيولوجي^[8,7]. اكتسبت قواعد شيف أهمية كبيرة خاصة في مجال الصيدلة والمركبات الصيدلانية^[9] بسبب وجود مجموعات (C = N) imine في هياكلها وسهولة تحضيرها كذلك حضرت من مجموعة واسعة من الأمينات البديلة والألدهيدات العطرية الامر الذي حفز العديد من الباحثين وشجعهم على العمل في هذا المجال^[10].

يعد ثابت التأين LogK ذا اهمية في الحقول الكيميائية والبايوكيميائية فضلا عن حقول الصيدلة والحقول العلمية الاخرى^[11]. ولكون غالبية الادوية تتضمن احماسا عضوية او قواعد ضعيفة^[12] فأن معرفة مدى تأين جزيئة الدواء عند قيم الأس الهيدروجيني المختلفة من خلال قيم ثابت التأين اصبح ضروريا^[13] لتوقع نفاذية الدواء خلال الأغشية البايولوجية^[14] وتوقع مدى توزيع جزيئات الدواء في مختلف انسجة جسم الكائن الحي^[15] فضلا عن ادراك الخصائص الحركية للدواء. ان كلا من الاستقرارية، التكوين، ثابت الترابط هي نوع من ثابت التوازن الذي يستخدم التكوين للمعقدات الفلزية. ويستخدم ثابت الاستقرار لقياس قوة التفاعلات او قوة الترابط بين الأيون الفلزي والليكاندات التي تشارك في تكوين المعقدات. وبشكل عام يتم التعبير عنه بالمعادلات بالطرائق التالية.



البحوث النظرية^[25] وتمثل الفرق بين الكثافة الإلكترونية السالبة في المدارات، ومقدار البروتونات الموجبة في النواة، اذ بزيادة الشحنة السالبة تزداد الإلكترونات في المدار الخارجي . نجد ان الشحنة الإلكترونية تتمركز على ذرة N1 ذات السالبية الكهربائية العالية بينما تتناقص على ذرة الكربون (C2) لقربها من ذرة النتروجين . كما نلاحظ أن هناك تغير واضحاً في قيم الشحنات بحسب المجاميع المعوضة (R,R1) وتأثيرها من حيث السحب أو الدفع الإلكتروني. تتمثل التأثيرات الفراغية لقواعد شف بالشكل الهندسي الذي يمكن أن تتخذ هذه المركبات، وتوزيع ذراتها في الفراغ الذي تتحكم فيه عوامل مختلفة. كعامل الإعاقة الذي يقصد به زيادة طاقة الجزيئة وتقليل الاستقرار ويؤدي الى زيادة دفع الإلكترونات للذرات المعاقة بالاتجاه البعيد للتقليل من حدة التناثر الذي تحدثه هذه المجاميع . اما التأثير الثاني فهو التداخلات الفراغية مع اختلافها والواصر الهيدروجينية والتداخلات الأخرى، وإن محصلة هذه التداخلات يمكن أن تزيد استقرارية الجزيئة أو تقللها بالاعتماد على قيمتها. إن اهم المتغيرات الفيزيائية والطاقة المحسوبة التي تؤثر على الترتيب الفراغي للمركبات قيد الدراسة طول الواصر (C=N و C-N) والزاوية (C-N=C)، وحرارة التكوين (H_f)، طاقة الإعاقة الفراغية (S.E)، وطاقة تداخلات فاندرفالز (VDW) وطاقات (Bend,Dip,Stretch,Torsion). كما ان لطاقة الاوربيتالات الجزيئية HOMO و LUMO^[26] علاقة باستقرارية الجزيئات وميولها للتفاعل من حيث كونها كثر فيل او نيوكليوفيل . مع بعض المتغيرات الأخرى والتي تم حسابها بالاعتماد على قيم الاوربيتالات الجزيئية مثل الصلادة (η) والجهد الكيميائي (μ) ودليل الاكتروفيلية (W). ان القيم المنخفضة لـ (η,μ) تدل على أن الجزيئة تكون أكثر فعالية كنيوكليوفيل فيما تشير القيم العالية لـ (η,μ) إلى أن الجزيئة تسلك كالكثروفيل جيد في سلوكها.

$$\eta = \frac{1}{2}(E_{\text{HOMO}} - \mu = \frac{1}{2}(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \dots (6)$$

$$w = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots (8) \quad E_{\text{LUMO}} \dots (7)$$

الى دراسة تأثيرات الواصر الهيدروجينية ومختلف التأثيرات التركيبية الفراغية^[20] .

3- طرائق الحسابات

3-1- طريقة: PM3 (Parameterized Methods)

تعد طريقة (PM3) من طرائق الحساب الشبه تجريبية تم اشتقاقها بالاعتماد على معلومات مختبرية و بيانات تجريبية. تكون افضلية هذه الطريقة في حساب زوايا الاصرة الهيدروجينية وكذلك عند القياس في درجات الحرارة العالية^[21] . أن طريقة (PM3) خاصة لحسابات العناصر الثقيلة^[22] . هذه الطريقة تعطي أقل معدل للخطأ وكذلك أفضل علاقة مع القياسات المختبرية، لاسيما أطوال الواصر ، كما أن حساباتها لا تحتاج إلى وقت طويل مقارنة بطرائق الحسابات الأساسية.

3-2- طريقة هارترى فوك: Hartree- Fock

تعد من أكثر طرائق الحسابات الأساسية شيوعاً وأغلبها استخداماً^[23] . أكثر الحسابات الأساسية (Ab initio) تعتمد على طريقة التقريب الاوربيتالي المعروفة بطريقة هارترى فوك والتي يمكن اختصارها ب(HF). تصف دالة الموجة متعددة الإلكترونات على أنها ناتج تضاد التناظر لدوال موجية أحادية الإلكترون، كل إلكترون بموجب هذه الطريقة يتحرك بصورة مستقلة ضمن مجال لف الاوربيتال، ويعاني من تناثر كولومبي بسبب معدل موقعه من الإلكترونات الأخرى، أي إنه يعاني من تداخل متبادل مع الإلكترونات الأخرى نتيجة لموقعه كمضاد للتناظر نسبة للإلكترونات الأخرى .

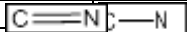
4- النتائج والمناقشة

أجريت الحسابات النظرية للمركبات وفق التأثيرات الحثية والفراغية بعد تحديد المراكز الفعالة للتأين والتي تكون الأكثر تأثيراً على قيمة ثابت الاستقرار logk للمركبات . معلوم أن هناك انواع من الشحنات^[24] تم اعتماد شحنة مليكان في هذه الدراسة وتم حسابها لثلاث ذرات والتي تكون أكثر المواقع الفعالة لحساب ثابت الاستقرار وهي (C3,C2,N1) . هذه الشحنة من أكثر الشحنات استخداماً في

جدول 2: المتغيرات الطاقة المحسوبة نظرياً لقواعد شف باستخدام طريقة (MM2)

COM.NO	E Stretch	E Bend	E Torsion	E Non-1,4 VDW	E 1,4 VDW	TE
1	0.9146	8.4005	-3.1655	2.4254	17.6974	24.4372
2	0.9063	8.2542	-3.0515	2.5568	17.2266	24.5693
3	0.8015	7.3143	-2.7864	1.3202	15.5114	22.4956
4	0.8915	8.7095	-2.9022	2.1513	15.9544	21.8653
5	0.7861	8.2631	-3.1905	0.9851	13.6407	20.5712
6	1.2282	12.1607	-4.8893	4.4891	18.4782	31.8963
7	1.25	12.4004	-5.0311	4.286	18.9257	32.4672
8	1.2645	12.9217	-4.8783	3.8827	17.1503	30.8463
9	1.2485	12.5805	-5.0981	4.1529	19.0952	32.6101
10	1.2901	12.0257	-5.3053	4.3301	19.0869	31.8203

جدول 3: قيم المتغيرات الفيزيائية والطاقة المحسوبة نظريا لقواعد شيف بطريقة (PM3)

COM.NO	Charge(Coulomb)			Bond Length(Å)		Angle	Hf	TE
	N1	C2	C3		C2N1C3			
1	-0.13	-0.0118	-0.0244	1.28	1.409	127	72.101	-118
2	-0.126	-0.0179	-0.0286	1.279	1.41	126.2	78.952	-104
3	-0.155	0.011	0.0033	1.281	1.408	126.82	78.399	-86.76
4	-0.131	-0.02	-0.059	1.278	1.471	129.9	34.8	-116
5	-0.157	0.0019	-0.044	1.279	1.405	129.77	30.9	-86
6	-0.177	0.0243	-0.0009	1.281	1.405	129.6	83.137	-93
7	-0.178	0.0296	0.003	1.281	1.404	129.2	76.217	-107
8	-0.168	0.0161	-0.0374	1.281	1.405	129	87.4	-106
9	-0.181	0.0335	0.0163	1.281	1.404	129.3	38.69	-105
10	-0.174	0.0213	-0.0071	1.281	1.404	129.1	115.6	-99
COMP NO.	HOMO (ev)		LUMO (ev)	η (ev)		μ (ev)	ω (ev)	
1	-0.346		-0.094	0.126		-0.22	0.003	
2	-0.347		-0.091	0.128		-0.219	0.003	
3	-0.324		-0.043	0.141		-0.183	0.002	
4	-0.338		-0.09	0.124		-0.214	0.003	
5	-0.31		-0.034	0.138		-0.172	0.002	
6	-0.289		-0.02	0.135		-0.154	0.002	
7	-0.292		-0.026	0.133		-0.159	0.002	
8	-0.286		-0.019	0.133		-0.152	0.002	
9	-0.294		-0.027	0.133		-0.16	0.002	
10	-0.287		-0.019	0.134		-0.153	0.002	

جدول 4: قيم المتغيرات الفيزيائية والطاقة المحسوبة نظريا لقواعد شيف بطريقة (HF)

COM.NO	Charge (Coulomb)			Bond Length (Å)		Angle (Degree)	T E
	N1	C2	C3		C2N1C3		
1	-0.705	0.223	0.233	1.257	1.412	130.4	-1209
2	-0.7	0.219	0.228	1.257	1.415	130.7	-752.32
3	-0.714	0.222	0.24	1.258	1.411	129.7	-3109
4	-0.701	0.214	0.21	1.257	1.414	131.1	-3114
5	-0.718	0.219	0.214	1.259	1.415	130.7	-756
6	-0.736	0.234	0.241	1.26	1.412	130.5	-682
7	-0.736	0.236	0.242	1.262	1.409	129.5	-1139
8	-0.738	0.231	0.22	1.261	1.413	130.8	-756
9	-0.742	0.238	0.247	1.261	1.408	130.5	-3241.8
10	-0.744	0.234	0.234	1.261	1.413	131.4	-721
COMP NO.	HOMO (ev)		LUMO (ev)	η (ev)		μ (ev)	ω (ev)
1	-0.317		-0.027	0.145		-0.172	0.102
2	-0.311		-0.02	0.145		-0.166	0.094
3	-0.338		-0.09	0.124		-0.214	0.185
4	-0.307		0.024	0.165		-0.141	0.06
5	-0.29		0.088	0.189		-0.101	0.027
6	-0.271		0.102	0.186		-0.085	0.019
7	-0.279		0.091	0.185		-0.094	0.024
8	-0.247		0.089	0.168		-0.079	0.019
9	-0.259		0.077	0.168		-0.091	0.025
10	-0.249		0.088	0.168		-0.081	0.019

طريقة (PM3) من الطرائق شبه التجريبية طريقة (HF) من الطرائق الأساسية للحسابات. من خلال هذه القيم يمكن حساب قيم ثوابت الاستقرار (logK) النظرية لقواعد شف عن طريق العمليات الاحصائية وقيم معامل الارتباط (R^2).

توضح الجداول (2,3,4) قيم المتغيرات الفيزيائية والمتغيرات الطاقة مع بعض الخواص والصفات للمركبات والتي تم الحصول عليها بالدراسة النظرية. يمثل جدول رقم (2) قيم الطاقات التركيبية التي تم الحصول عليها بطريقة الميكانيك الجزيئي وفيها يكون المركب في احدى طاقة واكثر استقرارية. الجداول (3,4) تمثل قيم المتغيرات الفيزيائية والطاقة التي تم الحصول عليها بطرائق ميكانيك الكم

5- الاحصاء

أكثر المتغيرات الفيزيائية تأثيراً على الاستقرارية هو تأثير طول الاصرة لمجموعة الامين ($C=N$) والتي تمثل مركز الفعالية بالنسبة للمركبات وكذلك كان لتأثير الشحنة على ذرة الكربون ($C3$) تأثيراً كبيراً على الاستقرارية. وفيما يخص التأثيرات الطاقية كان من أكثرها تأثيراً في الاستقرارية هو الاوربيتال الجزيئي الاعلى المشغول ($HOMO$) وكذلك كان لتأثير طاقة الالتواء ($Torsion$) تأثيراً واضحاً على الاستقرارية والذي من المتوقع ان سببه كون ان الحلقات الاروماتية للمركبات ليست بنفس المستوى.

تم اجراءه باستخدام البرنامج (SPSS) ويمثل مقدار قوة الارتباط او العلاقة بين قيم المتغيرات المحسوبة بالطرائق النظرية مع قيم ثوابت الاستقرار ($LogK$) المحسوبة بالطرائق العملية بدلالة قيم معامل الارتباط بغية معرفة أكثر المتغيرات تأثيراً على استقرارية المركب والتي من خلالها يتم حساب قيم ثوابت الاستقرار النظرية. تمت الحسابات على ثلاث مراحل. الاحصاء البسيط، الاحصاء الثنائي، والاحصاء المتعدد (الثلاثي) وكما مبين في الجداول (5 الى 10). وتبين ان من

جدول 5: قيم معامل الارتباط للاحصاء الاحادي للمتغيرات النظرية المحسوبة بطريقة PM3 والقيمة العملية لثابت الاستقرار

Variables	Log K	H	L	ω	μ	M-N1	M-C2	BL-C-N	Stretch	Bend	Stretch-Bend	Torsion
Log K	1											
H	0.91	1										
L	0.757	0.925	1									
ω	0.88	0.994	0.958	1								
μ	0.839	0.976	0.986	0.992	1							
M-N1	0.616	0.771	0.878	0.808	0.846	1						
M-C2	0.56	0.716	0.828	0.752	0.792	0.986	1					
BL-C-N	0.39	0.456	0.36	0.42	0.408	0.306	0.368	1				
Stretch	0.776	0.666	0.434	0.598	0.54	0.402	0.39	0.563	1			
Bend	0.826	0.755	0.513	0.691	0.626	0.437	0.416	0.567	0.958	1		
Stretch-Bend	0.815	0.767	0.576	0.714	0.669	0.582	0.575	0.591	0.962	0.941	1	
Torsion	0.87	0.805	0.598	0.748	0.697	0.537	0.529	0.651	0.953	0.949	0.97	1

H=HOMO; L=LUMO; M= Mullikan Charge; BL=Bond Length;

جدول 6: قيم معامل الارتباط للاحصاء الاحادي للمتغيرات النظرية المحسوبة بطريقة HF والقيمة العملية لثابت الاستقرار

Vareable	logKa	H	L	ω	μ	M-N1	M-C2	BL-C=N	Stretch	Bend	Torsion
logKa	1										
H	0.925	1									
L	0.619	0.78	1								
ω	0.529	0.773	0.96	1							
μ	0.728	0.891	0.976	0.947	1						
N1	0.927	0.74	0.543	0.424	0.635	1					
C2	0.674	0.537	0.339	0.275	0.419	0.837	1				
BL-C=N	0.854	0.687	0.582	0.462	0.648	0.916	0.773	1			
Stretch	0.776	0.759	0.496	0.477	0.604	0.764	0.815	0.726	1		
Bend	0.826	0.832	0.632	0.598	0.729	0.803	0.783	0.796	0.958	1	
Torsion	0.87	0.817	0.602	0.546	0.702	0.897	0.878	0.852	0.953	0.949	1

H=HOMO; L=LUMO; M= Mullikan Charge; BL=Bond Length;

جدول 8: قيم معامل الارتباط للاحصاء الثنائي بطريقة (HF)

log K	R2	S. E	(Constant)
HOMO, N1	0.963	0.182	-13.844
N1, LUMO	0.94	0.233	-23.44
Torsion, N1	0.932	0.249	-21.724
HOMO, Torsion	0.907	0.291	6.975
Length($C=N$), N1	0.927	0.257	-45.074
HOMO, Length($C=N$)	0.935	0.244	-264.547
Bend, HOMO	0.881	0.328	8.07
N1, Bend	0.938	0.237	-21.316
Stretch-Bend, N1	0.928	0.256	-25.868
HOMO, Stretch-Bend	0.909	0.287	8.932

جدول 7: قيم معامل الارتباط للاحصاء الثنائي بطريقة (PM3)

log K	R ²	S. E	(Constant)
HOMO,N1	0.923	0.265	17.488
HOMO,H _f	0.911	0.284	15.091
HOMO,C2	0.923	0.264	16.671
HOMO,C3	0.913	0.281	15.091
HOMO,Length C=N	0.916	0.275	13.545
HOMO,TE	0.944	0.226	14.029
Stretch, HOMO	0.942	0.229	11.149
Bend, HOMO	0.937	0.239	10.824
Torsion, HOMO	0.941	0.231	10.138
1,4 VDW, HOMO	0.931	0.251	13.061

المعادلة $\text{LogK} = 159.337 + (24.527 * \text{HOMO}) + (1.653 * \text{Stretch}) + (-103.915 * \text{Length C-N})$

جدول 11: قيم ثوابت الاستقرار النظرية بطريقة (PM3)

COM.NO	(Constant)	159.337	Length (C-N)	LogK (Theo)
	HOMO	24.527		
	Stretch	1.653		
	Length (C-N)	-103.915		
	HOMO	Stretch		
1	-0.3455	0.9146	1.427	4.088
2	-0.3469	0.9063	1.427	4.04
3	-0.3239	0.8015	1.425	4.639
4	-0.3378	0.8915	1.424	4.55
5	-0.3104	0.7861	1.427	4.737
6	-0.2887	1.2282	1.428	5.896
7	-0.2917	1.25	1.429	5.754
8	-0.2855	1.2645	1.428	6.034
9	-0.2936	1.2485	1.428	5.809
10	-0.2869	1.2901	1.428	6.042

الطريقة (HF) ; المتغيرات (N1, HOMO, C2)

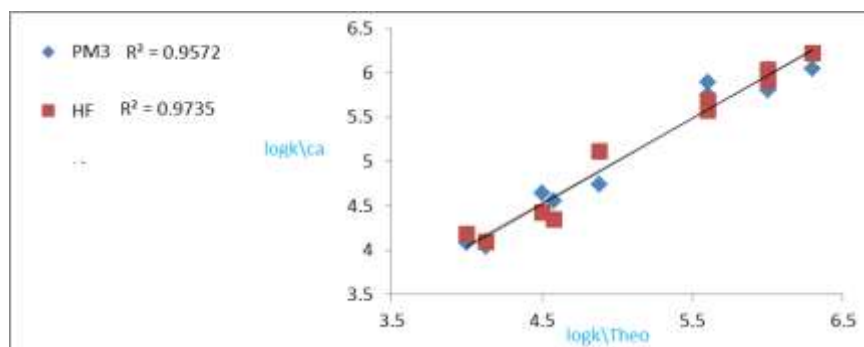
المعادلة: $\text{LogK} = -17.9728 + (8.64692 * \text{HOMO}) + (-43.53997 * \text{N1}) + (-25.9119 * \text{C2})$

جدول 12: قيم ثوابت الاستقرار النظرية بطريقة (HF)

COM .NO	(Constant)	-17.9728	HOMO	N1	C2	LogK (Theo)
	HOMO	8.64692				
	N1	-43.53997				
	C2	-25.9119				
HOMO	N1	C2				
1	-0.317	-0.705	0.223	4.184		
2	-0.311	-0.699	0.219	4.095		
3	-0.338	-0.714	0.222	4.423		
4	-0.307	-0.701	0.214	4.352		
5	-0.29	-0.718	0.219	5.113		
6	-0.271	-0.736	0.234	5.681		
7	-0.279	-0.736	0.236	5.572		
8	-0.247	-0.738	0.231	6.03		
9	-0.259	-0.742	0.238	5.912		
10	-0.249	-0.744	0.234	6.227		

جدول 13: الفرق بين قيم ثوابت الاستقرار العملية والنظرية

COM.NO	PM3			HF		
	logK\Calcu.	logK\Theo.	$\Delta \log K$	logK\Calcu.	logK\Theo.	$\Delta \log K$
1	4	4.088	-0.088	4	4.184	-0.184
2	4.13	4.04	0.09	4.13	4.095	0.035
3	4.5	4.639	-0.139	4.5	4.423	0.077
4	4.58	4.55	0.03	4.58	4.352	0.228
5	4.88	4.737	0.143	4.88	5.113	-0.233
6	5.6	5.896	-0.296	5.6	5.681	-0.081
7	5.6	5.754	-0.154	5.6	5.572	0.028
8	6	6.034	-0.034	6	6.03	-0.03
9	6	5.809	0.191	6	5.912	0.088
10	6.3	6.042	0.258	6.3	6.227	0.073



مخطط 1: يبين العلاقة بين قيم ثوابت الاستقرار العملية والنظرية وقيم معاملات الارتباط لكلا الطريقتين بيانيا

جدول 9: قيم معامل الارتباط للإحصاء الثلاثي بطريقة (PM3)

(Constant)	159.337		
HOMO	24.527		
Stretch	1.653		
Length C-N	-103.91		
log K	R2	S. E	(Constant)
Hf, HOMO, Stretch	0.947	0.237	11.001
N1, Stretch, HOMO	0.946	0.24	12.942
C2, Stretch, HOMO	0.948	0.235	12.652
Length C=N, HOMO, Stretch	0.954	0.221	8.619
Length C-N, HOMO, Stretch	0.957	0.213	159.337
Bend, HOMO, Stretch	0.942	0.247	11.382
Torsion, HOMO, Stretch	0.942	0.247	10.75

جدول 10: قيم معامل الارتباط للإحصاء الثلاثي بطريقة (HF)

(Constant)	-17.973		
HOMO	8.647		
N1	-43.54		
C2	-25.91		
log K	R2	S. E	(Constant)
LUMO, N1, HOMO	0.964	0.194	-13.094
C2, HOMO, N1	0.974	0.167	-17.973
C3, HOMO, N1	0.971	0.174	-20.194
Length (C=N), HOMO, N1	0.963	0.197	-17.392
Angle(C=N-C), N1, HOMO	0.969	0.181	-43.883
Torsion, HOMO, N1	0.965	0.191	-16.63
1,4 VDW, HOMO, N1	0.965	0.193	-14.173

حساب قيم ثوابت الاستقرار LogK نظريا

تم حساب قيم ثوابت الاستقرار بالطرائق النظرية ولكلا الطريقتين خلال معادلة حسابية تربط بين المتغيرات ذات القيمة الاعلى ل (R^2) مع اقل قيمة ل (S.E) بالنسبة للإحصاء المتعدد.

الطريقة (PM3) المتغيرات (Length C-N, HOMO, Stretch)

مع بعض المتغيرات الاخرى والتي تم حسابها بالاعتماد على المعادلات (8,7,6) مثل الصلادة (η) والجهد الكيميائي (μ) ودليل الالكتروفيلية (W). ان القيم المنخفضة لـ (η, μ) تدل على أن الجزيئة تكون أكثر فعالية كنيوكليوفيل فيما تشير القيم العالية لـ (η, μ) إلى أن الجزيئة تسلك كالكتروفيل جيد في سلوكها. قيم طاقات الـ (HOMO) جاءت عالية للمركبات المعوضة بمجاميع ساحبه كالمركب رقم (1) بالمقارنة مع المركبات المعوضة بالمجاميع الدافعة كالمركب رقم (10) اي بمعنى ان المركبات المعوضة بالمجاميع الدافعة تسلك كنيوكليوفيل كذلك يمكننا ملاحظة ان المركبات (10,9,8) لها بشكل عام للطرائق اقل القيم بالنسبة للفروق الطاقية وبهذا فان قرب المسافة الطاقية (طاقة الاثارة او الانتقال) يسهل عملية انتقال الالكترونات بينهما من اوربيتالات HOMO الى اوربيتالات LUMO ولذلك تسلك سلوك نيوكليوفيلي وان ما يؤكد ذلك هو القيم المنخفضة لقيم الصلادة (η) والجهد الكيميائي (μ) كما ان للمجاميع المعوضة تاثير سواء أكانت ساحبة أم دافعة للالكترونات إذ إن المجاميع الدافعة تعمل على تخفيض (تقليل) المسافة الطاقية من خلال عملية تركز الشحنة السالبة على المجموعة الفعالة في الجزيئة وبذلك يكون سلوك الجزيئة سلوك نيوكليوفيلي كالمجموعة (CH_3) المعوضة في الموقع بارا للمركب رقم (10) وان المجاميع الساحبة تعمل على زيادة فعالية البحث عن الالكترونات، لإنها تزيد من كثافة الشحنة الموجبة على المجموعة الفعالة. كما ان هناك العديد من المؤثرات على استقرارية المركبات (قيم ثوابت الاستقرار) مثل تأثير التاصر الهيدروجيني البيني او الضمني والذي من المتوقع حدوثه في المركبات رقم (4) و (5)

الاستنتاجات

- 1- هناك تطابق كبير في قيم ثوابت الاستقرار المحسوبة بالطرائق العملية والنظرية مما يدل على اهمية الكيمياء النظرية.
- 2- كانت افضل الطرائق طريقة (HF) للحسابات الاساسية تليها طريقة (PM3) للحسابات الشبه التجريبية.
- 3- جميع المتغيرات تبدأ بنفس الاهمية ثم يستبعد بعضها ويأخذ بعضها الاخر حيز الاهتمام وبالتدرج.
- 4- بإمكان الكيمياء النظرية القيام بأمر لا تستطيع الكيمياء العملية القيام بها كرؤيتنا للمركبات وشكل ذراتها وتوزيعها الفراغي وشكل الاوربيتالات وكثافة الشحنة....الخ.
- 5- بإمكاننا اختصار الوقت والجهد والتكلفة عند استخدام الكيمياء الحاسوبية.

يبين المخطط البياني الفرق بين قيم ثوابت الاستقرار المحسوبة بالطرائق العملية والطرائق النظرية مع قيم معاملات الارتباط لكل طريقة ويمكننا ملاحظة ان كلا الطريقتين اعطت نتائج جيدة بنسبة فرق قليلة جدا ولجميع المركبات تقريبا بمعامل ارتباط ($R^2=0.9572$) لطريقة (PM3). وكذلك كانت قيمة معامل الارتباط ($R^2=0.9735$) لطريقة (HF). تدل قيم (R^2) على ان القيم التي تم الحصول عليها بطريقة (HF) كانت افضل من طريقة (PM3) وهي اقرب الى القيم العملية .

ان مركبات قواعد شف التي تمت دراستها وايجاد قيم ثوابت استقراريتهما بالطرائق النظرية ضمن الدراسة الحالية وضمن الادبيات وجد ان قيم ثوابت الاستقرار لها تزداد حسب تسلسلها في الجداول من المركب رقم 1 الى المركب رقم 10 . هنالك اسباب عدة اثرت على قيم استقرارية المركبات ومنها التأثيرات الحثية تاثير الروزونانس التأثيرات التركيبية الفراغية.

لوحظ ان هناك زيادة واضحة في الشحنة على ذرة نتروجين اليمين (N1) للمركب (10) بسبب وجود مجموعة المثل ($-CH_3$) الدافعة للإلكترونات^[27] كما يعزز ذلك وجودها في الموقع بارا حيث يتميز هذا الموقع بتأثير حثي ورنيني الذي كان له النصيب الاعلى من الاستقرارية . كما ان للمجاميع المعوضة في الموقع بارا للبنزيليدين تأثير في الاستقرارية وهذا واضح في المركبات (6 الى 10) الحاوية على مجموعة الازوميثين $N(CH_3)_2$ في الموقع بارا التي تشترك بظاهرة الروزونانس لاحتوائها على مزدوجات الكترونية غير مشتركة تساهم في نشر الشحنة . كما ان للتأثيرات الفراغية تأثير يمكن رؤية مدى تأثيره عند مقارنة المركب (3) مع (5) فنلاحظ ان للمركبين نفس الصيغة التركيبية والفرق بينهما هو نوع المعوض الذي يمثل ذرة البروم (Br) على المركب رقم (3) ويمثل مجموعة الهيدروكسيد (OH) للمركب رقم (5) وان كلا المعوضين على نفس الموقع (في الموقع بارا لحلقة الفينيل للانيلين) الا ان هناك اختلاف واضح في قيم الطاقات بشكل عام ولجميع الطرائق مثل الطاقة الكلية والطاقة الحركية والطاقة الكامنة وطاقة فاندرفالز كما يوجد فرق في قيم الاستقرارية وأطوال الاواصر وقيمة الزاوية لمجموعة الازوميثين. من الاسباب الرئيسية لهذه الفروق هو تأثير الاعاقه الفراغية بالإضافة للتأثير الحاث والمتمثل بكبر حجم ذرة البروم^[28] مما يسبب تأثير اعاقه فراغية بالمقارنة مع الحجم الصغير لمجموعة (OH).

وفيما يخص الدوال الطاقية وتأثيرها في استقرارية المركبات هي طاقة الأوربيتالين الجزيئيين HOMO و LUMO ، التي استخدمت في حساب بعض المتغيرات^[29] المعروفة والتي لها علاقة باستقراره الجزيئات وميولها للتفاعل من حيث كونها الكتروفيل او نيوكليوفيل .

المصادر

- 1- Füller, J., Bartl, M., Ernst, H., & Mühlbacher, H. (2006). Community based innovation: How to integrate members of virtual communities into new product development. *Electronic commerce research*, 6(1), 57-73.
- 2- Shahba Fayyad Badawi and Iyad Abdul Razzaq Matar (2007) Finding stability constants and thermodynamic functions for some complexes of Schiff bases with silver chloride, University of Anbar, College of Science, Department of Chemistry.
- 3- Nazneen, T. (2012). Synthesis, characterization and biological activity study of some macrocyclic complexes of Co (II), Zn (II) and Cd (II).
- 4- Bolz, I., May, C., & Spange, S. (2007). Solvatochromic properties of Schiff bases derived from 5-aminobarbituric acid: chromophores with hydrogen bonding patterns as components for coupled structures. *New Journal of Chemistry*, 31(9), 1568-1571.
- 5- Al-Abady, R. T. G., Altaie, F. M. H., & Al-Hyali, E. A. S. (2021). Theoretical Study for the Estimation of Pka Values of a Number Ofschiff Bases Using Parameters Derived from Quantum Mechanical Methods.
- 6- Liu, X., & Hamon, J. R. (2019). Recent developments in penta-, hexa-and heptadentate Schiff base ligands and their metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 389, 94-118.
- 7- Da Silva, C. M., da Silva, D. L., Modolo, L. V., Alves, R. B., de Resende, M. A., Martins, C. V., & de Fátima, Â. (2011). Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced research*, 2(1), 1-8.
- 8- de Fátima, Â., de Paula Pereira, C., Olímpio, C. R. S. D. G., de Freitas Oliveira, B. G., Franco, L. L., & da Silva, P. H. C. (2018). Schiff bases and their metal complexes as urease inhibitors—a brief review. *Journal of advanced research*, 13, 113-126.
- 9- Pranker, R. J. (2007). Critical compilation of pKa values for pharmaceutical substances. *Profiles of drug substances, excipients and related methodology*, 33, 1-33.
- 10- Geremia, K. L., & Seybold, P. G. (2019). Computational estimation of the acidities of purines and indoles. *Journal of Molecular Modeling*, 25(1), 1-7.
- 11- Alizadeh, K., Ghiasvand, A. R., Borzoei, M., Zohrevand, S., Rezaei, B., Hashemi, P., ... & Yavari, I. (2009). Experimental and computational study on the aqueous acidity constants of some new aminobenzoic acid compounds. *Journal of Molecular Liquids*, 149(3), 60-65.
- 12- Kılıç, H. (2020). UV/vis spectrophotometric determination of slow equilibrated N (1)-H missing deprotonation constant of a pyrimidine and thiopyrimidine: The final situation of the four pKa values. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 117867.
- 13- Şanlı, S., Şanlı, N., & Alsancak, G. (2010). Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of Some Macrolides in Acetonitrile-Water Binary Mixtures. *Acta Chimica Slovenica*, 57(4).
- 14- Schilling, M., & Luber, S. (2019). Determination of p K a Values via ab initio Molecular Dynamics and its Application to Transition Metal-Based Water Oxidation Catalysts. *Inorganics*, 7(6), 73.
- 15- O'Donnell, M. J. (2019). Benzophenone Schiff bases of glycine derivatives: Versatile starting materials for the synthesis of amino acids and their derivatives. *Tetrahedron*, 75(27), 3667-3696.
- 16- Al-Hyali, E. A. (2008). A new approach to the calculation of N-15 chemical shifts of cyclic compounds. *Turkish Journal of Chemistry*, 32(1), 97-111.
- 17- Dohoda, D., Tsinman, K., Tsinman, O., Wang, H., & Tam, K. Y. (2015). Spectrophotometric pKa determination of ionizable pharmaceuticals: Resolution of molecules with weak pH-dependent spectral shift. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 114, 88-96.
- 18- Hong, C. (2003). Application of ChemOffice in Chemistry. *J Sichuan I Light-Ind Chem Technol*, 16(4), 75-78.
- 19- Darensbourg, D. J., & Yeung, A. D. (2014). A concise review of computational studies of the carbon dioxide-epoxide copolymerization reactions. *Polymer Chemistry*, 5(13), 3949-3962.
- 20- Ho, J., & Coote, M. L. (2010). A universal approach for continuum solvent pK a calculations: are we there yet?. *Theoretical Chemistry Accounts*, 125(1), 3-21.
- 21- M. J. Dewar ;(1969)," The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry ", McGraw - Hill Book Company , Inc., New York .
- 22- H. Freeman, M. Polk and G. Lickfield, (1995),"A Molecular Orbital Approach to Molecular Design" National Textile Center Annual Report.
- 23- Clayden, Jonathan, and Stuart Warren. (2013). "Solution Manual to Accompany Organic Chemistry". Oxford University press,.
- 24- Deng, P., Zhang, H. D., Jiang, J. H., & Jiang, Q. H. (2011). DFT and TD-DFT studies on a schiff base containing phenylalanine derived from curcumin.
- 25- Al-Obaidi, O. H. S. (2012). Synthesis, characterization and theoretical treatment of sandwich Schiff bases complexes derived from salicylaldehyde with some transition metals and study

of its biological activity. *International Journal of Chemistry Research*, 1-5.

26-Al-Obaidi, O. H. S. (2012). Synthesis, characterization and theoretical treatment of sandwich Schiff bases complexes derived from salicylaldehyde with some transition metals and study of its biological activity. *International Journal of Chemistry Research*, 1-5.

27-يوسف علي الفاتحي (1988) "اسس الكيمياء العضوية" وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة بغداد ص (422-424).

28-عصام جرجس سلومي "الكيمياء التناسقية" جامعة الموصل كلية التربية ص (360-393)، (1989).

29-Ebead, Y. H., Salman, H. M. A., & Abdellah, M. A. (2010). Experimental and theoretical investigations of spectral, tautomerism and acid-base properties of Schiff bases derived from some amino acids. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 31(4), 850-858.

Calculating the stability constants for a number of aromatic Schiff bases theoretically using the AM1 quasi-experimental method and the basic DFT method and comparing the results

Adil R. A. Al-Jboory, Zaheda A. N. Abdulla, Faiz M.H. Al-Abady

Abstract

This study includes finding the values of stability constants by theoretical methods and comparing them with the practical values of a number of Schiff bases prepared from vanillin and vanillin and their substitutes in the para position using the chemical computational program (Chem Office 2011). Calculations methods can be divided into two main parts, the first part includes molecular mechanics methods (MM2). It is based on the principle of its work on Newton's laws and through which the compound can be prepared for calculations. As for the second part, it includes the methods of quantum mechanics, which are divided into methods of semi-empirical calculations of the extended structure theory, including the method (PM3), and methods of basic calculations, which consist of several methods, including the (HF) method. It is based on Schrödinger's laws. The variables that were calculated for this study included the presence of two types of variables, one of which is the inductive effects such as the energies of bonds and the values of angles and charges on the atoms. As for the other variables, they were the energy or space variables such as Vander Waal forces (VDW), as well as the values of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), the chemical electron potential (μ), the guide Spherical electrophile (W), hardness η , and values of heat of formation energies (Hf). After completing the calculations by theoretical methods and extracting the results, the statistical analysis was carried out using the statistical program SPSS version 23). And by the methods of single, binary and multiple statistics to find the relationship between the calculated variables through the values of the correlation coefficients (R2). Through the study, it was found that there is a great agreement between the theoretical and practical values of the stability constants of compounds through the values of the correlation coefficient, which is (0.97) for the (HF) method, and its value is (0.95) for the (PM3) method. This indicates the accuracy of the values of the calculated variables