



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية/كلية العلوم

قسم علوم الكيمياء

دراسة أنماط الاهتزاز والخواص الكيميائية لجزيئة 4-كلورو- 3-نيترو تلوين باستخدام semi-empirical (PM3)

بحث مقدم من قبل الطالبة

زينب عبد الحسين عويد

الى كلية العلوم/ جامعة القادسية وهو كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس في
علوم الكيمياء

بإشراف

أ.م.د. حميد جبار حزيان الجبوري

2019-2018

University of AL-Qadisiyah
College Of Science
Department Of Chemistry



Study Vibration Modes Chemical Properties For (4-Chloro-3-Nitro Tloune) by Semi-emprical (PM3) Method

A research

Submitted to the council of the College of Science-University of Al-Qadisiyah In a Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree Of Bachelor of Science in Chemistry

By

Zainab Abd Al-hussain

Supervised By

Assistance Professor Dr.

Hamid Jabber Al-jibbouri

2018-2019

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ ذلك الكتاب لا ريب فيه هدى

للمتقين ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة البقرة

الآية (2)

الإهداء

إلهي لا يطيب الليل إلا بشرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك.. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك.. ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك.. ولا تطيب الجنة إلا برويتك

الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة.. ونصح الأمة.. إلى نبي الرحمة ونور العالمين..

سيدنا محمد صلى الله عليه واله وسلم

إلى من كلفه الله بالهبة والوقار.. إلى من علمني العطاء بدون انتظار.. إلى من أحمل أسمه بكل افتخار.. أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك نجوم أهدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد..

والدي العزيز

إلى ملاكي في الحياة.. إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني.. إلى بسمة الحياة وسر الوجود.. إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أعلى الحبايب

أمي الحبيبة

شكر وتقدير

الحمد لله يقول الله في محكم كتابه { لنن شكرتم لأزيدنكم } والصلاة والسلام على

اشرف خلق الله سيدنا محمد (صلى الله عليه واله وسلم) القائل: من لم يشكر

المخلوق لم يشكر الخالق.

بداية اشكر الله عز وجل الذي ساعدني على اتمام بحثي وتفضل علينا بإتمام هذا

العمل.. وبعد

أقدم شكري وأمتناني الى اساتذة قسم علوم الكيمياء في جامعة القادسية لما بذلوه من جهد طيلة الاربع سنوات الماضية ومساعدتهم لنا في تقديم المسيرة العلمية والعملية في حياتنا. وأقدم شكري وتقديري لحضرة الاستاذ الفاضل

أ.م.د. **حميد جبار حزيان الجبوري** على ما بذله من سعة صدر وكرم طبعه

ورحابة خاطره وارشاد وتوجيه وتسديد لأفكاري

فجزاه الله خير جزاء المحسنين

الباحث

الفصل الأول

المقدمة:

(1-1) الكيمياء الحاسوبية

هي استخدام الحاسوب لمعرفة التراكيب والتفاعلات الجزيئية. وكما هذا المجال خلال عقود قليلة مضت بسبب التطور الهائل في الحواسيب والبرمجيات. وزيادة كفاءتها واستخدامها لحساب خواص الجزيئات في كثير من التطبيقات في علم الكيمياء.

-تطور الكيمياء الحاسوبية

يعود جذور الكيمياء الحاسوبية الى المحاولات المتكررة لعلماء الفيزياء النظرية. والتي بدأت في عام ١٩٢٨ لحل معادلة شرودنكر استنتخت كماً خصائص ملحوظة تجريبياً للأنظمة البسيطة مثل ذرة الهيليوم وجزيئة الهيدروجين. تلك الحلول التقريبية للأنظمة الاكبر والحلول الدقيقة لمشكلات النماذج البسيطة سمحت للكيميائيين والفيزيائيين بتقديم تفسيرات نوعية للأطياف وتفاعلية لجميع نواع المواد.

وخلال الحرب العالمية الثانية تم اختراع الكمبيوتر. وفي العقد التالي اصبحت هذه الاجهزة متاحة للاستخدام العام من قبل العلماء. ابتداء من منتصف الخمسينيات القرن العشرين تم تطوير تخصيص جديد بشكل اساسي من قبل الكيميائيين حيث تم اجراء محاولات جادة للحصول على معلومات كمية عن سلوك الجزيئات من خلال التقريب العددي لحل معادلة شرودنكر والتي تم الحصول عليها باستخدام الحاسوب. وقد جاء النجاح الحالي لهذا المجال بشكل كبير من الزيادة الهائلة في السرعة وانخفاض تكلفة اجهزة الكمبيوتر مع تحسينات مهمة تعزى ايضا الى العديد من التطورات في الخوارزميات والمنهجيات.

خلال الستين من القرن الماضي ادت تطورات الخوارزميات والمنهجية الى الاستفادة من كيمياء الكم. وظهرت هذه التطورات في حزام البرامج التي كانت متاحة بسهولة لمعظم الكيميائيين.

وفي اوائل السبعينيات على يد الثلاثي (مارتن، كاربلس ومايكل) ولذلك حازوا على جائزة نوبل عام ٢٠١٣ لتطويرهم الكيمياء الحاسوبية. مما ادى الى انفجار في التطبيقات الحاسوبية للمسائل الكيميائية. تستخدم هذه البرامج لتفسير بنية الجزيئات وتفاعلاتها وتكميل المعلومات التي تم الحصول عليها من القياسات الطيفية.

منذ عام ١٩٨٠ اصبح استخدام هذه البرامج اداة روتينية لنمذجة الجزيئات والتفاعلات في المرحلة الغازية. وفي هذه الاثناء استخدم الكيميائيون تقريباً ابط لتقدير طاقة الجزيئات بالقرب من حالة اهتزازها.

المهم تم الاعتراف بنضج الكيمياء الحاسوبية من خلال منح جائزة نوبل الى (جون بوبل ووالتركون) لمساهمتهما في تطوير التطبيقات الحاسوبية.

*تطبيقات الكيمياء الحاسوبية

١- في تقنية النانو:- تدور الدراسات حول اكاسيد اشباه الموصلات مثل (Zno) و (Tio2) كمحفزات ضوئية تحفز التفاعلات الكيميائية من خلال امتصاص الضوء وخاصة الاخير لانخفاض تكلفته وكفاءته. يوجد على هيئة تجمعات كرسطالية تم دراستها على مستوى النانو من خلال دراسة نظرية الدالة الوظيفية DFT على هيئة $Tin O_{2n}$ حيث تم الوصول الى اكثر التراكيب استقراراً وتأثيرها على الخواص الضوئية.

٢- في الادوية:- الدواء هو عبارة عن بروتين صغير يرتبط بموضع مستقل محدد جزيئي مستهدف مثل بروتين اكبر او حامض نووي ويمنع تقدم المرض يتضمن عدة مجموعات مثل انزيمات ومكونات الركيزة- مجمعات مستضد - الجسم المضاد - مجمعات مستقبلات للأدوية.

٣- الكيمياء وحوايب الكم:- مؤخراً حدثت مجموعة من التطورات في الأجهزة والبرامج الحاسوبية الكمومية. ويمكن ان يتخمن الكمبيوتر تطبيقات تلك التقنية مسائل كيميائية كبيرة في الواقع لقد حلم الباحثون باستخدام الكمبيوتر لمحاكاة الانظمة الكيميائية منذ الثمانينات ويعتقد ان هذه الآلات تساعد الباحثين على تطوير محفزات جديدة وموصلات فائقة الحرارة.

جزئية 4 - كلورو -3- نيترو تولوين

تعتبر هذه الجزئية من مشتقات البنزين وتسمى بالمركبات الاروماتية او العطرية والتي تكون شكل حلقة تحوي البنزين وقد تكون خماسية او سداسية الحلقة وتحوي 6 ذرات كاربون مرتبطة مع بعضها البعض وبنفس الوقت ترتبط كل ذرة كاربون بذرة H كما تتميز باحتوائها على حلقة واحدة على الاقل. وكذلك تكون منتظمة والالكترونات π غير متركزة تتبادل فيما بينها الروابط الاحادية والثنائية. كذلك عدة الالكترونات الغير متركزة $4n+2$ قاعدة هو كل ما تتميز بأن لها رائحة زكية.

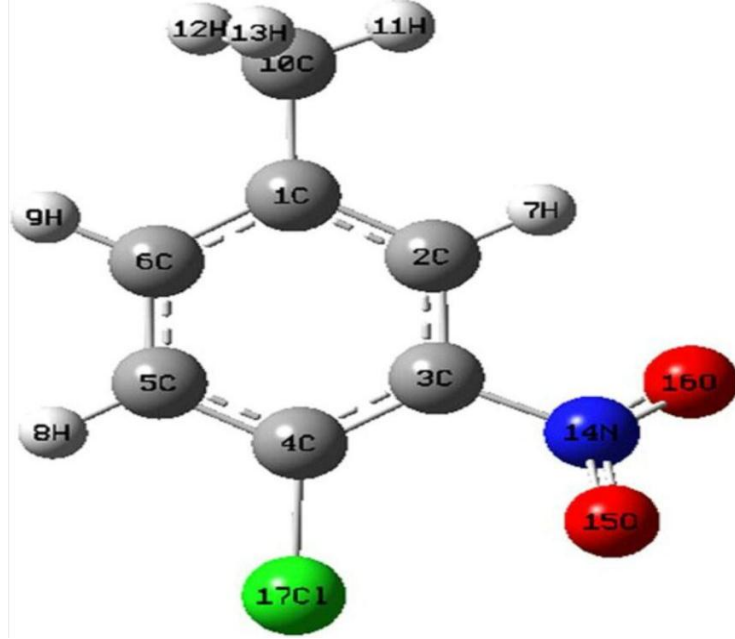
ولها اهمية اقتصادية مثل البنزين O,P والتولين حيث يتم انتاج ما يقارب 35 مليون سنويا. ونحصل عليها من تقطير قطرات الفحم ويستخدم لإنتاج كثير من الكيماويات و البوليمرات كذلك التولين هو مثيل بنزين ويعتبر سائل عديم اللون ينتمي الى البنزين والهيدروكربونات العطرية.

ثم صنع ثلاثي نيترو تولين T.N.T لأول مرة سنة 1863 على يد الكيميائي الالمانى جوزف ويل براند. استخدم في النصف الثاني من القرن التاسع عشر في صناعة الاصبغة والملونات واصبحت تستخدم كمادة متفجرة ابتداء من الحرب العالمية الأولى وذلك لأغراض عسكرية ثم اخذت صناعته بالتزايد الى غاية الحرب العالمية الثانية.

إنتاجه المكثف والاختبارات العسكرية له ادى الى تفاقم مشكلة التلوث في الولايات المتحدة بقدر اكثر من 1.2 ml كما يعتقد ان هنالك ملايين الألغام لاتزال مدفونه في ارض الواقع.

يتم انتاجه من نترجة مركب التولين (مثيل بنزين) يوجد H_2SO_4 المركز وتحدث عملية الالكلة لحلقة البنزين فيحدث ما يسمى بتفاعل (فريدل كرفت) في طريق تفاعل حلقة البنزين مع مركب كلور وميثان يوجد كلوريد الالمنيوم الالمانى فينتج التولين الذي يتفاعل مع حامض النترتريك والكبريتيك المركز لينتج T.N.T شديد الانفجار

*الصيغة العامة للجزيئة هي $C_7H_6ClNO_2$ والوزن الجزيئي لها 171.589 g/ml وهي تتمثل بشكلين احدهما ثلاثي الابعاد والآخر ثنائي الابعاد



الشكل العام للجزيئة

*نستخدم T.N.T ككاشف في التركيبات الكيميائية وايضا تستخدم كمادة مفجرة مقيدة بخصائص معالجة مناسبة يعتبر المحصول الانفجاري منه المقياس المعياري لقوة القنابل والمتفجرات الاخرى كما يستخدم لتوليد املاح تقل الشحنات. ويستخدم في المجالات الصناعية والعسكرية وهو قيم جزئياً بسبب عدم حساسيته للصدمات والاحتكاكات كما يقلل خطر الانفجارات الغير مقصودة مقارنة بمتفجرات اخرى نيترو كالمسيرين. بالرغم من تواجده بأحجام مقاومته الا انه متواجد بشكل اكثر شيوعاً المتفجرات التآزوية المحتوية على نسب مقاومته من T.N.T ومكوناتها الاخرى

*الخصائص العامة للجزيئة

١- الخصائص الكيميائية والفيزيائية

7c°	نقطة الانصهار
260-745 c°	نقطة الغليان
1.297 g/ml	الكثافة
1.558	مؤشر الانكسار
230 °F	نقطة الوميض
Yellow	اللون
171.58 g/ml	الوزن الجزيئي
Liquid often Melting	الحالة
157	درجة التعقيد
171.009 ml/g	الكتلة

الفصل الثاني

الفصل الثاني

(2-1) طريقة PM3 الشبة التجريبية

- تستخدم الطريقة PM3 شبة التجريبية في الكم لحساب التركيب الالكتروني الجزيئي في الكيمياء الحاسوبية ويستند على اهمال التفاضلية و التكامل. وهي مشابه لطريقة AM1 نفس الشكل والمعادلات ولكن الاختلاف الوحيد هو أن PM3 تستخدم وظيفتين لوظيفة النبضة الاساسية بدلاً من AM1 والذي يستخدم من قبل واحد أو أربع لكل عنصر. كذلك القيم العددية للمعلمت مختلفة. أما الاختلافات الاخرى تكن في الفلسفة والمنهجية المستخدمة خلال المعلمت. في حين AM1 يأخذ بعض القيم من المعلمت من القياسات التطبيقية ويعاملها كقيم قابلة للتحسين.

- وتم تطوير هذه الطريقة من قبل Jyp. Stewart لأول مرة عام 1989 وتم تنفيذها في برنامج

AM1 و RM1 و MDO و MINDO و MOPACO الى جانب العديد من الأساليب والاصدارات والعديد من البرامج الأخرى مثل SPArTan (GAMSS) UK ,

- كذلك PM3 استخدمت مع برنامج SPArTan حيث يتضمن تنفيذ امتدادات اضافية للمعادن الانتقالية التي تدعم الحسابات على (Zn-Zr-Ni-Cu-Co-Fe-Mg-Cr-V-Ti-Ca-Ir-Os-W-Re-Ta-Hf- Pd-Ru-GD-Pt-Rh-Rv) كما تم تقديم نموذج لحسابات تسمى Sparkle/PM3

تستخدم PM3 في وصف الكيمياء العضوية حيث تم استخدام عدد قليل من العناصر على نطاق واسع والجزيئات المتوسطة الحجم وتم تطبيقها على المواد الصلبة والبنىات النانو مترية واستخدام المعلمت المختلفة وتعتبر PM3 سريعة في تطيراتها الأولية ويرجع سبب ذلك في الغالب إلى استخدام التقريب التراكمي التفاضلي الصفري ومع ذلك يمكن ان تكون نتائجها خاطئة جداً إذا لم يكن الجزيئي المحسوب مشابها بما فيه الكفاية مع الجزيئات في قاعدة البيانات المستخدمة في تحديد الأسلوب.

* وتقسم برمجيات النمذجة التجريبية إلى

1- الحسابات المعتمدة على طرق شبه التجريبية.

2- حسابات الميكانيك الجزيئي.

3- حسابات ميكانيك الكم المعتمدة على الترتيب الالكتروني.

وتعتبر PM3 طريقة لاكتساب المعرفة عن طريق الملاحظة او التجزئة المباشرة او الغير مباشرة مثل الطرق التجريبية التي تقتصر على π -electron حيث تستخدم لحساب الحالات المثارة الكترونياً دوري وخطي ومن هذه الطرق Polyenes يمكن ان توفر pariser-parr-pople (ppp) عندما تكون تقديرات جيدة للحالة المثارة الكترونياً تكون المعلمات جيدة. ويمكن تجميع هذه الاساليب في عدة مجموعات:

أ- طرق مقيدة على كل الكترونات التكافؤ / يمكن ان تجمع هذه الاساليب في عدة مجموعات مثل NDDO و INDO و John people يمكن تقديمها بواسطة التطبيقات هذه.

ب- الاساليب الموجودة في برامج الكمبيوتر Mopaco و spartan و AMPAC و MWDO و RM1 و PM3 و Michael Dewar و MNDO هنا الهدف هو استخدام المعلمات لتتناسب درجات الحرارة التجريبية للتكوين واخفاف ثنائي القطب وإمكانية التأين الهندسي.

ج- طرق الهندسية يتمثل هدفها الاساسي في توقع هندسة Spartkle/AM1 اشكال مركبات التنسيق والمتاحة للمجمعات اللاتنائية

د- الطرق التي يتمثل هدفها الاساسي في حساب الحالات المثارة وبالتالي التنبؤ بالأطياف الالكترونية وتشمل SINDO و ZINDO وتشمل هذا الأخير الى حد بعيداً غير مجموعة من الاساليب.

تقريبات الطريقة الشبة التجريبية

- أن الطرق الشبة التجريبية مثل طريقة Hartree-fock هي التكاملات الثنائية والكلازونية ومتعددة المراكز (Jij) و (Kij) يتم حلها بشكل صريح. في الطرق الشبة تجريبية يتم اهمال هذه التكاملات او ضفاء الطابع المعياري ويتم النظر فقط في الكترونات غلاف التكافؤ بأخذ الهاملتوني الشكل

$$\hat{H}_{val} = \sum_{i=1}^{N_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla i^2 + V(i) \right) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{N_v} \hat{H}_{val}^{core}(i) + \sum_{i=1}^{N_v-1} \sum_{j=i+1}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

حيث ان N هو العدد الاجمالي للإلكترونات التكافؤ في الجزيئي.

$$\hat{H}_{val}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla i^2 + V(i) \quad (2.2)$$

ان الطرق شبة التجريبية التي يتم تجزئتها في كل من soft were spartan وكذلك Gianssin software هي MNDO وكذلك AM1 حيث يتم توظيف Tnsorbital slsts وبما ان basas set يجعل التقريب بسيط كالاتي:

$$f = N_1^{n-1} e^{\gamma} Y_l m(\theta \phi) \quad (2.3)$$

$$\iint \frac{f_z^*(1) f_y(1) f_m^*(2) f_n(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 = S_{my} S_{mn}(zy|mn) \quad (2.4)$$

$$(zy|mn) = \iint \frac{f_z^*(1) f_y(1) f_m^*(2) f_n(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (2.4)$$

شروط في المحدد العلماني \rightarrow The F_{yy}

$$F_{yy} = U_{yy} - \sum_{B \neq A} C_B (yy|s_B s_B) + \sum_z^{\Lambda} P_{zz} [(yy|zz) - 1/2 (yz|yz)] + \sum_{B \neq A} \sum_p^B \sum_q^B P_{pq} (yy|pq) \quad (2.6)$$

حيث ان U_{yy} هي

$$U_{yy} = \langle f_y | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_A | f_y \rangle \quad (2.7)$$

الاوربتال f_1, f_2 ، f_y تتمحور حول الذرة A وأوربتال f_p, f_q تتمحور حول ذرة B . الفصل الثاني في معادلة رقم 5 تقرب لنا التكامل $\langle f_y | V_B | f_y \rangle$ حيث C_B هي الشحنة الاساسية على الذرة B . و $(yy|s_B s_B)$ هو الكترينين متمركزين لتفاعلين تجزيئيين و s_B هو مدار التكافؤ في الذرة B .

P_{pq} و P_{zz} تسمى عناصر مصفوفة الكثافة وتعرف كالاتي:-

$$P_{zz} = 2 \sum_{j=1}^{N_v/2} C_{zj}^* C_{zj} \text{ and } P_{pq} = 2 \sum_{j=1}^{N_v/2} C_{pj}^* C_{qj} \quad (2.8)$$

هنالك نوعان من العناصر الخارجية القطر f_{zy} في تحديد العلمانية حيث ان تحديد f_y و f_z اوربتالات في

نفس الذرة بشكل نوع واحد يسمى F_{zy}^{AA}

الاوربتالات المختلفة في الذرات تسمى F_{zp}^{AA}

$$F_{zy}^{AA} = \sum_{B \neq A} C_B (yy|s_B s_B) + 1/2 P_{zz} [3(zy|zy) - (zz|yy)] + \sum_{B \neq A} \sum_p^B \sum_q^B P_{pq} (zy|pq) \quad (2.9)$$

$$F_{zp}^{AB} = 1/2 (B_z + B_p) S_{zp} - 1/2 \sum_y^A \sum_q^B P_{yq} (zy|pq) \quad (2.10)$$

$$E_{total} = E_{el} + \sum_{B \neq A} \sum_A [C_A C_B (s_A s_A | s_B s_B) + f_{AB}] \quad (2.11)$$

$$f_{AB} = C_A C_B (s_A s_A | s_B s_B) [\exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] \quad (2.12)$$

المركز الواحد من تكاملات الكترونين (zy|zy) و (zz|yy) في معادلة رقم 5 و 8 يتم تقسيمها بواسطة اجراء يتضمن تركيب ذرات الطاقات النظرية للبيانات الطيفية. قيمة المركز الواحد من تكاملات الكترونين تستخدم لتحديد المسافات النووية وحساب مركز الكترونين. والتكامل الالكتروني الغير تجزئي (zy|pq) في معادلة رقم 5 و 8 و 9 معلمات الذرات (معلمات الاوربتالات في معادلة رقم 2) وهي $\alpha_B, U_{yy}, B_2, B_p, \alpha_A$ تم تقييمه من خلال اجراء التحسين الأقل استيقاظا فقط الجزينات التي لها محتوى حراري تكويني والهندسة الجزئية وعزم ثنائي القطب معروفة تجريبياً يتم اختيارها. وتستخدم التخمينات للمعلمات لأجراء مستنبات التكوين والمتغيرات البصرية ولحظات dipol من هذه الجزينات يتم حسابها تجريبياً من قيمة مقارنة من جديد من قيمة اخرى مختارة مثل استنبات التكوين. واعادة التغير الهندسي وعزم ثنائي القطب يتم حسابها تجريبياً عن طريق خفض 3 و 1 وتقليل من قيمة الاقل من المعلمات الذرية $\alpha_A, B_p, B_z, U_{yy}$ لكل من MNDO وتستخدم القيمة لحساب F_{zy} و F_{yy} بتحديد علماني MNDO للحساب والتنفيذ

- طريقة AM1 تختلف عن طريق MNDO. في AM1 قيمة المعلمات المدارية S للغلاف P,S لم تعد مدارات متساوية ولها تعبير اضافي F_{AB} في معادلة رقم 11. لانتشبه طريقة AM1 في طريقة PM3 المركب الواحد لإلكترونين (zy|zy) و (zz|yy) معلمات مدارية كذلك.

طريقة تستخدم لتحسين المعلمات الذرية وهي تختلف عن الاجراء الموضح اعلاه.

Spartan in Chemistry (2-2)

وهو عبارة عن برنامج يمثل في النمذجة الجزيئية والكيمياء الحسابية تم تأليفه من قبل العالم gaygter وهو الرئيس لشركة البرمجيات العالمية يركز نشاطها على تقديم برامج الادوات المساعدة والملحقات الابداعية. وهو عبقرى ومهووس بالكمبيوتر طوال حياته.

يعتبر احد برامج النمذجة للأغراض العامة التي تستخدم اساليب حساسية حديثه لتزويد الباحثين بالبيانات الكمية عن البنية الجزيئية والطاقة التفاعلية الانتقائية ومجموعة واسعة من الخصائص التجريبية. تتمثل بالوظائف الاساسية في توفير معلومات حول الهياكل والثبات النسبي والخصائص الاخرى للجزيئات المعزولة كذلك الحسابات المدارية والجزيئية ولكن بشكل خاص. العمليات تشمل Hartree-Foc حيث تستغرق وقت طويل.

كما يطلب من الحسابات الكمية ان تقدم معلومات الياف وتوزيع المنتجات للتفاعلات الكيميائية اما مباشراً عن طريق حسابات الحالات الانتقالية او على افتراض هاموند.

ينطبق البرنامج على اساليب الكيمياء الحسابية والعديد من المهام القياسية التي توفر بيانات محسوبة تنطبق على تجديد IR ورامان NMR واسكة uv والاشعة المرئية والتفاعلية والانتقالية.

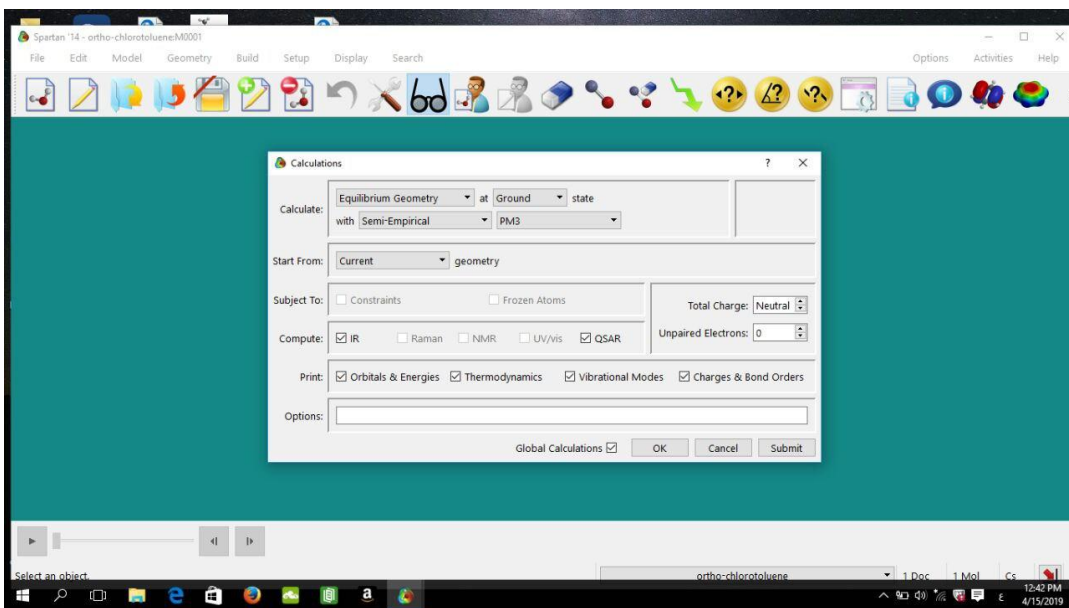
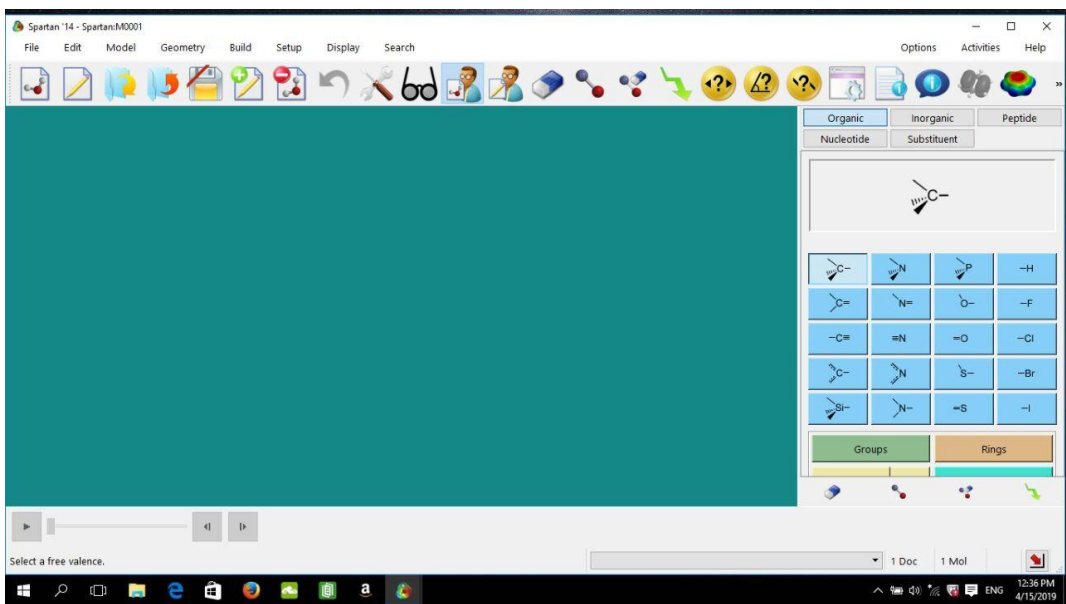
*المهام التي تم تنفيذها

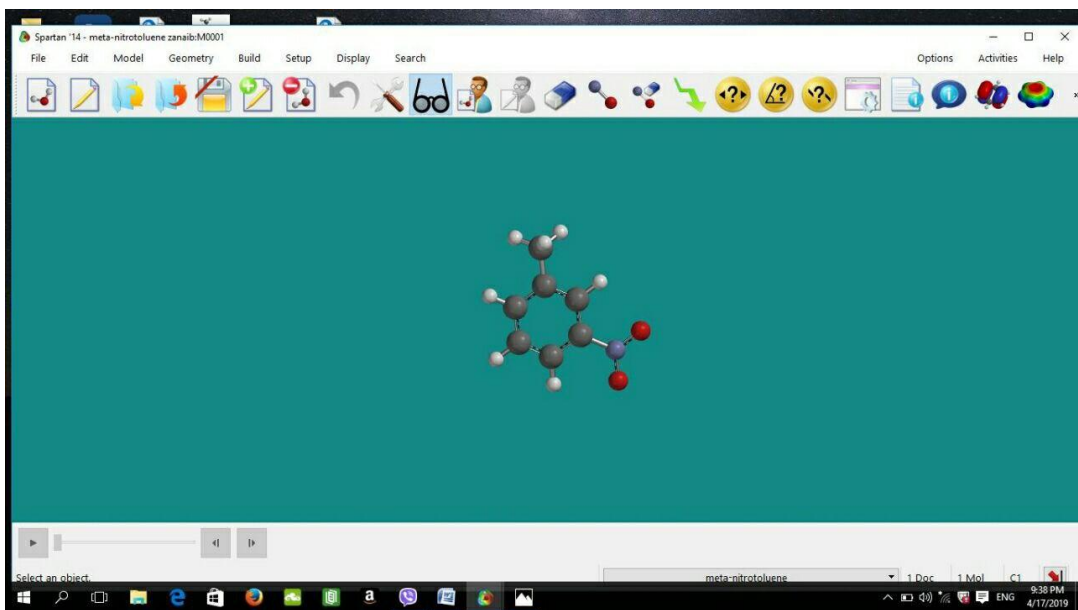
- توفير الطاقة اللازمة للحصول على هندسة معينة والخصائص المرتبطة بها لجزيئي او نظام اذا تم استخدام نماذج كيميائية كمية يتم حساب دالة الموجة.

- الهندسة الجزيئية (يقع اقرب الحد الادنى للتوازن المحلي) ويوفر الطاقة والخصائص المرتبطة بها.

- هندسة الحالة الانتقالية (يحدد اقرب نقطة سرج من الدرجة الاولى ويوفر الطاقة والخصائص المرتبطة بها).

- توازن المتواضع يحدد ادنى طاقة غالب ما يتم تنفيذها قبل حساب البنية باستخدام نموذج كيميائي كمومي





(2-3) الخصائص الإلكترونية للجزيئة

هنا تتم دراسة نظرية الجزيئة (4- كلورو-3- نيترو تلوين) باستخدام البرنامج الحاسوبي Spartan وطريقة PM3 شبة التجريبية Semi-empirical وفي هذا الفصل سوف نتناول بعض النتائج التي تم الحصول عليها من البرنامج وهي:

تشير دالة تحليل الموجة ان امتصاص الالكترن يقابل الانتقال الى الحالة المثارة الاولى ويوصف بشكل اساسي من خلال الك ترون واحد من Homo الى Lumo او من (Homo-2, Homo-1) او Lumo +2 (+1, Lumo) من اجل فهم التحويلات الإلكترونية للمركب. تم تنفيذ حسابات empirical PM3 semi المعتمدة على الوقت وعلى طبق الامتصاص الالكتروني في الفراغ وتعطى الاطوال الموجية الامتصاصية المحسوبة A وقوة المذيب وطاقة الاثارة E واللحظات الثنائية. تم تحديد المساهمات الرئيسية للتحويلات بمساعدة برنامج Spartan Wave function في ضوء أطياف الامتصاص المحسوبة. فأن الحد الاقصى لموجة الامتصاص يتوافق مع الانتقال الالكتروني.

جدول يوضح طول الرابطة bond Length لجزيئة 4 كلورو-3- نيترو تلوين

bond Length	Actual A ⁰
N(9)-O(11)	1.216
N(9)-O(10)	1.213
C(8)-H(17)	1.098
C(8)-H(16)	1.099
C(8)-H(15)	1.098
C(6)-Cl(7)	1.675
C(5)-N(9)	1.499
C(5)-C(6)	1.403
C(4)-H(14)	1.101
C(4)-C(5)	1.402
C(3)-C(8)	1.486
C(3)-C(4)	1.392
C(2)-H(13)	1.097
C(2)-C(3)	1.397
C(1)-H(12)	1.097

C(1)-C(6)	1.397
C(1)-C(2)	1.386

جدول يوضح زوايا الترابط Bond angle لجزيئة 4 كلورو-3- نثرو تلوين

Bond angle	Actual A ⁰
O(11)-N(9)-O(10)	120.748
O(11)-N(9)-C(5)	118.970
O(10)-N(9)-C(5)	120.282
H(17)-C(8)-H(16)	107.463
H(17)-C(8)-H(15)	107.466
H(17)-C(8)-C(3)	110.508
H(16)-C(8)-H(15)	107.721
H(16)-C(8)-C(3)	111.209
H(15)-C(8)-C(3)	112.265
Cl(7)-C(6)-C(5)	123.364
Cl(7)-C(6)-C(1)	116.781
C(5)-C(6)-C(1)	119.851
N(9)-C(5)-C(6)	122.824
N(9)-C(5)-C(4)	118.260
C(6)-C(5)-C(4)	118.913
H(14)-C(4)-C(5)	120.627
H(14)-C(4)-C(3)	118.393
C(5)-C(4)-C(3)	120.980
C(8)-C(3)-C(4)	119.568
C(8)-C(3)-C(2)	120.850
C(4)-C(3)-C(2)	119.578
H(13)-C(2)-C(3)	120.099
H(13)-C(2)-C(1)	119.942
C(3)-C(2)-C(1)	119.958
H(12)-C(1)-C(6)	119.077
H(12)-C(1)-C(2)	120.202

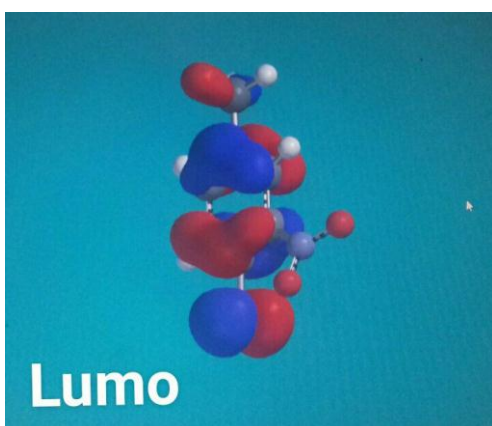
C(6)-C(1)-C(2)	120.720
----------------	---------

جدول يوضح ثاني سطوح الاصرة (Dihedriad angle) لجزيئة 4 كلورو-3- نثرو تلوين

Dihedriad angle	Actual A ⁰
C(4)-C(5)-N(9)-O(10)	179.802
C(4)-C(5)-N(9)-O(11)	0.009
C(6)-C(5)-N(9)-O(10)	0.467
C(6)-C(5)-N(9)-O(11)	-179.326
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.162
C(4)-C(5)-C(6)-Cl(7)	-179.102
N(9)-C(5)-C(6)-C(1)	179.493
N(9)-C(5)-C(6)-Cl(7)	0.229
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.062
C(3)-C(4)-C(5)-N(9)	-179.424
H(14)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.982
H(14)-C(4)-C(5)-N(9)	0.655
C(2)-C(3)-C(8)-H(15)	0.105
C(2)-C(3)-C(8)-H(16)	120.880
C(2)-C(3)-C(8)-H(17)	-119.856
C(4)-C(3)-C(8)-H(15)	179.445
C(4)-C(3)-C(8)-H(16)	-59.779
C(4)-C(3)-C(8)-H(17)	59.485
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.155
C(2)-C(3)-C(4)-H(14)	179.768
C(8)-C(3)-C(4)-C(5)	-179.504
C(8)-C(3)-C(4)-H(14)	0.419
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.271
C(1)-C(2)-C(3)-C(8)	179.612
H(13)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.279
H(13)-C(2)-C(3)-C(8)	0.062
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.046

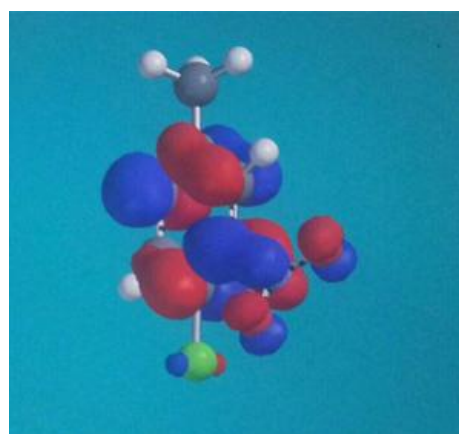
C(2)-C(1)-C(6)-Cl(7)	179.266
H(12)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.704
H(12)-C(1)-C(6)-Cl(7)	-0.392
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.172
C(6)-C(1)-C(2)-H(13)	179.378
H(12)-C(1)-C(2)-C(3)	179.482
H(12)-C(1)-C(2)-H(13)	-0.968

ويظهر هنا تراكيب Homo و ال Lumo لجزيئة 4كلورو نترو تلوين والقيم المحدودة لها



تركيب شكل (Lumo) لجزيئة

4كلورو-3- نترو تلوين وهو يوضح
محتوى اعلى اوربتال جزيئي



تركيب شكل (Homo) لجزيئة

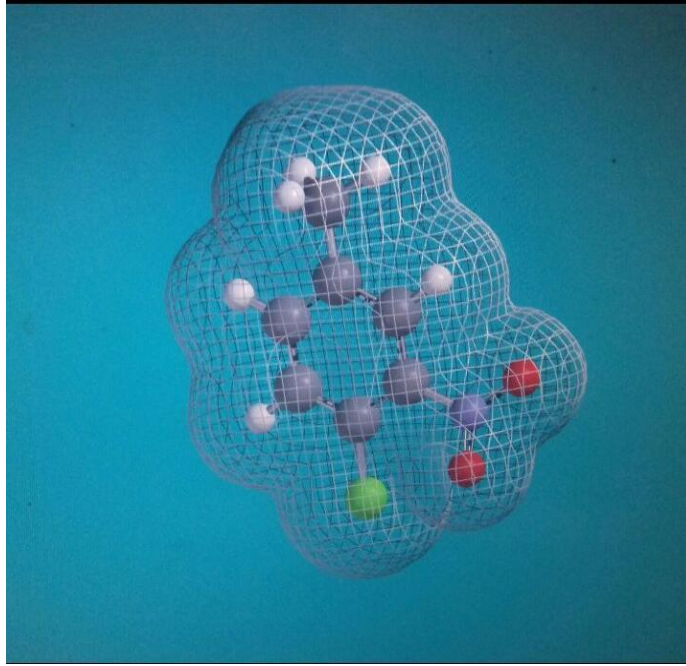
4كلورو-3- نترو تلوين وهو يوضح
محتوى اعلى اوربتال جزيئي

*ان العزم ثنائي القطب في الجزيئي هو خاصية الكترونية اخرى مهمة تنتج من توزيع غير منتظم للرسوم على الذرات المختلفة في الجزيئي واستناداً الى قيم ثنائي القطب المتنبئ بها يمكننا ان نقول انه عند الانتقال من الطور الغازي الى مرحلة المذيب يزداد العزم الثنائي القطب.

Table Homo and Lumo

E_{Homo}	-10.3 eV
E_{Lumo}	-1.1 eV
ΔE $E_{\text{Homo}} - E_{\text{Lumo}}$	2.9 eV

جدول يوضح القيم لكل من Homo وال Lumo لجزيئة 4كلورو-3- نثرو تلوين

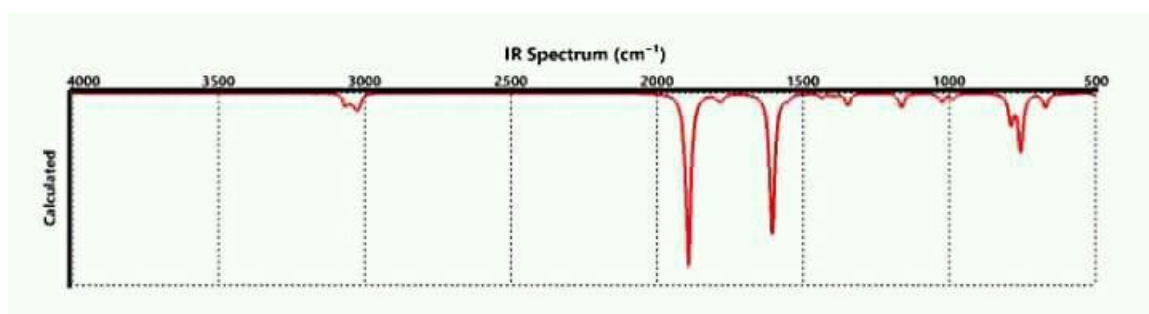


شكل يوضح الجهد الكهربائي لجزيئة 4 كلورو-3- نثرو تلوين

ان المناطق ذات الامكانات السالبة تكون فوق ذرة النيتروجين وان المناطق ذات الامكانات الايجابية تكون فوق ذرات الهيدروجين. وبالمقارنة فان القيمة المحتملة السالبة للأوكسجين هي -0.0498273 اما الكلور فأنها تكون اقل من الاوكسجين.

اقصى المناطق الموجبة لذرة الهيدروجين لها قيمة $+0.0397622$ مع ذلك فإن ذرات H في مجموعة CH3 لها قيمة أصغر من ذرات H في الحلقة.

- نستنتج ان ذرات الهيدروجين تشير إلى قوى جاذبية قوية وتشير ذرات الاوكسجين قوى تنافر قوية شحنة ذرة مليكان فإنه في حساب شحنة الذرات في Omker له دور مهم في تطبيقات الكم الكيميائية الحسابية على النظام الجزيئي للاهتزاز بسبب تأثير الشحنة الذرية عزم ثنائي القطب على الجزيئة الاستقطابية. البنية الالكترونية والكثير من خصائص نظم الجزيئة الجزيئية حيث تم ادراج قيم Malliken المحسوبة ل 4CL3NT والتلوين في جدول Bond order وتبين النتائج ان الاستبدال الى الحلقة العطرية بواسطة مجموعة NO2 وذرة الكلور يؤدي الى اعادة توزيع كثيف للكثافة الالكترونية حيث تتغير الشحنة مع القاعدة الاساس ويفترض حدوثها بسبب الاستقطاب.



(2-4) انماط الاهتزاز

في طرق الذبذبات يتم توزيع الانماط ال 45 الطيفية من 4CL3NT والذي يحوي 17 ذرة بواسطة انواع التماثل.

$$Trib = 31A' + 14A''$$

مجموعة نقاط الاهتزاز في كل من رامان واستيعاب الاشعة تحت الحمراء هنا يمثل دوراً متماثلاً في اهتزازات المستحاثات غير المتناظرة. حيث يستند A' و A'' التخصيص المفصل للذبذبات التجريبية على التحليل البيئي في الوضع العادي ومقارنته مع التجايف وهي عادةً اكبر PED المجهرية نضرياً مع الكميات التجريبية المقابلة نتيجة لمزيج من آثار ارتباط الالكترن مع الاساس. وهناك عيوب تطبق عوامل قياس. فإن الاسس النظرية تقوم بإعادة انتاج البيانات التجريبية بشكل جيد. ان الشحنة الموضحة والمحتسبة من طيف IR والرامان ل 4CL3NT هي $0.08e$.

جدول يوضح شحنة الذرة لجزيئة 4 كلورو-3- نثرو تلوين

Atomic Charges:					
		Electrostatic	Mulliken	Natural	
1	C1	:	+0.338	-0.093	-0.093
2	C4	:	-0.014	-0.016	-0.016
3	C2	:	-0.138	-0.013	-0.013
4	C6	:	-0.173	-0.044	-0.044
5	C5	:	-0.099	-0.119	-0.119
6	C3	:	-0.381	-0.404	-0.404
7	H2	:	+0.155	+0.136	+0.136
8	H6	:	+0.138	+0.111	+0.111
9	H5	:	+0.112	+0.115	+0.115
10	H4	:	+0.120	+0.133	+0.133
11	C7	:	-0.837	-0.067	-0.067
12	H1	:	+0.230	+0.054	+0.054
13	H7	:	+0.225	+0.049	+0.049
14	H8	:	+0.226	+0.052	+0.052
15	N1	:	+1.574	+1.306	+1.306
16	O1	:	-0.739	-0.600	-0.600
17	O2	:	-0.737	-0.600	-0.600

ان شحنات Mulliken لها دور مهم في تطبيق الحساب الكيميائي الكمي على الأنظمة الجزيئية بسبب تأثير الذرات على عزم ثنائي القطب واستقطاب الجزيئة والبنية الالكترونية والكثير من خصائص الانظمة الجزيئية.

وقد ظهرت النتائج ان استبدال الحلقة العطرية بذرة Cl يؤدي الى اعادة توزيع كثافة الالكترين للتولين كما موضح في هذا الجدول جميع ذرات H موجبة كذلك ذرات H8 و H9 في موقع رابطة الدوال المستقلة ل Cl تستهلك شحنة موجبة اعلى من ذرت H7 وتصفّر جميع ذرات الاوكسجين O2 شحنة سالبة وهي ذرات مانحة وذرة الهيدروجين H شحنة موجبة وهي ذرات مستقبلة توحى بوجود ترابط بين الجزيئات في الطور البلوري.

جدول يوضح رتبة الاصرة لجزيئة 4 كلورو-3- نثرو تلوين

Bond Orders			Mulliken
1	C1	C4	: 0.109
2	C1	C2	: 1.417
3	C1	C6	: 1.396
4	C1	C7	: 1.000
5	C4	C5	: 1.436
6	C4	C3	: 1.378
7	C4	H4	: 0.956
8	C2	C5	: 0.107
9	C2	C3	: 1.385
10	C2	H2	: 0.953
11	C6	C5	: 1.422
12	C6	C3	: 0.111
13	C6	H6	: 0.962
14	C5	H5	: 0.964
15	C3	N1	: 0.903
16	C3	O1	: 0.047
17	C3	O2	: 0.047
18	C7	H1	: 0.975
19	C7	H7	: 0.983
20	C7	H8	: 0.983
21	N1	O1	: 1.493
22	N1	O2	: 1.494
23	O1	O2	: 0.190

نلاحظ في الامثلة في الجدول Bond order ونستنتج ان استبدال الحلقة العطرية بواسطة الذرة يؤدي الى اعادة توزيع كثافة الالكترونات في التولوين وكما مبين في الجدول Bond order جميع ذرات الهيدروجين لها شحنة موجبة صافية علاوة على ذرات H8 و H9 في موقع Cis لكب لكل شحنة معدل ارتفاع وموقع موجب في ذرة H7 حيث يتم النظر لجميع الطرق والقواعد في ذرات الشحنة الذرية. تظهر ذرات الاوكسجين شحنة سالبه وهي ذرات متبرعة، وتظهر ذرات الهيدروجين شحنة موجبة وهي ذرات مقبولة قد توحى بوجود ترابط بين الجزيئي في المرحلة البلورية. وتلعب عملية حساب ذرة Mulliken متعددة الذرات دورا مهما في تطبيقات الحساب الكيميائي على النظم الجزيئية وتؤثر الشحنات الذرية على عزم ثنائي القطب واستقطاب الجزيئة والبنية الالكترونية.

Standard Thermodynamic quantities at 298.15 K and 1.00 atm						
Modifying values for 11 low frequency terms						
	Term	ZPE	Enthalpy	Entropy	Cv	% in
	cm-1	kJ/mol	kJ/mol	J/mol.K	J/mol.K	Ground IR
Int.						
1*	42.632	0.2550	1.2395	8.3144	4.1572	18.59
0.02	2*	135.012	0.8076	1.2395	8.3144	47.88
0.15	3*	155.046	0.9274	1.2395	8.3144	52.68
2.57	4*	196.056	1.1727	1.2395	8.3144	61.18
1.02	5*	211.846	1.2671	1.2395	8.3144	64.02
3.24	6*	368.906	2.2065	0.8949	4.5368	83.14
1.93	7*	390.441	2.3354	0.8369	4.1775	84.80
0.09	8*	411.907	2.4637	0.7823	3.8488	86.30
1.53	9*	491.937	2.9424	0.6042	2.8392	90.69
18.85	10*	518.334	3.1003	0.5537	2.5682	91.80
0.31	11*	568.031	3.3976	0.4685	2.1256	93.55
1.30	12	620.619	3.7121	0.3911	1.7385	95.00
4.47	13	671.185	4.0146	0.3276	1.4314	96.08
51.98	14	755.976	4.5217	0.2418	1.0303	97.40
210.38	15	789.085	4.7198	0.2143	0.9053	97.78
106.76	16	830.071	4.9649	0.1842	0.7706	98.18

يوضح هذا الجدول قيم بعض المقاييس الحرارية في هذا الجدول والتي تعتمد هذه القيم على اختيار

الاصل والتوجه الجزيئي وقد لوحظ ان الثنائيات القطبية العالية والثنائيات القطبية الواطئة وتم الحصول على اساس التحليل الاهتزازي والحصول على الوظائف الديناميكية الساكنة والسعة الحرارية والانتروبيا والتغيرات الحركية للجزيئة في الترددات حيث تزداد الوظائف الديناميكية مع ارتفاع درجة الحرارة من 700-100 كلفن بسبب ان شدة الاهتزازات الجزيئية تزداد مع زيادة درجة الحرارة.

References

المصادر

- 1- E. Hückel, Zeitschrift für Physik, 70, 204, (1931); 72, 310, (1931); 76, 628 (1932); 83, 632, (1933)
- 2- Hückel Theory for Organic Chemists, C. A. Coulson, B. O'Leary and R. B. Mallion, Academic Press, 1978.
- 3- Andrew Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York, (1961).
- 4- R. Hoffmann, Journal of Chemical Physics, 39, 1397, (1963).
- 5- Mudar A. Abdulsattar and Khalil H. Al-Bayati, 'Corrections and parameterization of semiempirical large unit cell method for covalent semiconductors', Phys. Rev. B 75, 245201 (2007).
- 6- Mudar A. Abdulsattar, 'Size effects of semiempirical large unit cell method in comparison with nanoclusters properties of diamond-structured covalent semiconductors', Physica E 41, 1679 (2009).
- 7- R. Pariser and R. Parr, Journal of Chemical Physics, 21, 466, 767, (1953).
- 8- J. A. Pople, Transactions of the Faraday Society, 49, 1375, (1953).
- 9- J. Pople and D. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, 1970.
- 10- Ira Levine, Quantum Chemistry, Prentice Hall, 4th edition, (1991), pg 579-580.
- 11- Linnell, Robert, J. Org. Chem. 25 (2) (1960) 290.
- 12- A. Kaminski, T. Kino, T. Tama, A. Yukon, K. Ueda, K. Taka chi, J. Hollinger, H.J.
- 13- Richler, J. Hausa, J. Fernandez, R. Bald, M. Macke, G.M.A. Gad, Jon. J. Appl. Phys41 (2002). L603-L605.

- 14- M. Komati, K. Takahashi, T. Doi, Y. Takimoto, *Anal. Chem.* 69 (1997). 2919–2926.
- 15- C.B. Millard, C.A. Broomfield, *J. Neurochem.*, 1995 (Wiley Online Library).
- 16- M.Y. Li, P.Z. Hu, W.R. Zhu, K.X. Xu, *Chin. Chem. Lett.* 14 (2003) 572–574.