

## دراسة نظرية لحساب بعض المتغيرات الفيزيائية كمركبات

### السلفونات التي تحتوي على مجاميع المثلين الفعالة

*A theoretical study to calculate some of the physical variables of sulfonate compounds containing Methylene active groups*

*Submitted to the Council of College of Science, University of Tikrit in Parti  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science  
in Chemistry/ Physical Chemistry*

بلال علي جاسم الاحبابي

أ.م.د. عبد الله سليم خزععل

أ.د. أياد سعدي حميد

جامعة تكريت / كلية العلوم / قسم الكيمياء

**Balil Ali Jassem Alahbabi**

**B.Sc \ Chemistry Department /University of Tikrit**

**Assist. Prof. Abdullah Saleem Khazaal**

**Prof.: Ayad saadi Hameed**

### الخلاصة

تم في هذه الرسالة حساب ثوابت التآين لمركبات المثلين الفعالة المتمثلة بمشتقات السلفونات الاروماتية المثلينية من خلال اجراء حسابات نظرية باستعمال طرائق ميكانيك الكم بنوعيتها الطرائق شبه التجريبية (AM1, PM3) وطرائق الحسابات الاساسية (MP2, DFT, HF6-21G, HF6-). (31G)

اذ اشتملت المتغيرات على نوعين هما المتغيرات الحثية (اطوال الاواصر وقيم الزوايا والشحنات على ذرات المجموعة الفعالة) والمتغيرات الطاقية او الفراغية (طاقة اعلى اوربيتال جزيئي مشغول HOMO وأوطأ اوربيتال جزيئي غير مشغول LUMO) وطاقت الصلادة والجهد الكيميائي، ودليل الالكتروفيلية الكروي. وتم ايجاد العلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً لهذه المركبات ، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها والتي تتفق مع الاساس الكيميائي المعروف نلاحظ زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة (C8) بينما تتناقص الشحنة الالكترونية على ذرة الكبريت (S9) بالنسبة لمشتقات السلفونات الاروماتية المثلينية، اذ ان قيم الشحنات على ذرات (C8) و (S9) تتباين مع تغير المجموعة المعوضة وموقعها من خلال قابليتها على السحب والدفع الالكتروني وعند اجراء التحليل الاحصائي للعلاقة بين المتغيرات المحسوبة مع بعضها البعض كانت النتائج جيدة اذ كانت في طريقة (HF<sub>6</sub>-31G) بين طاقة LUMO وبين الجهد الالكتروني والالكتروفيلية والصلادة هي (٠,٩٨٧) و(-٠,٩٨٩) و(٠,٩٤٢) على التوالي بالنسبة لمشتقات السلفونات الاروماتية المثلينية الفعالة، وبعد ربط هذه المتغيرات باستعمال التحليل الانحداري المتعدد ( Multiple Regression) من اجل اختيار افضل المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً في حساب قيم ثوابت التآين PKa للمركبات قيد الدراسة. اذ كانت قيمة معامل الارتباط تساوي (٠,٩٩٨) للعلاقة بين المتغيرات (HOMO،  $\eta$ ،  $\omega$ ، O<sub>9</sub>=S<sub>7</sub>=O<sub>11</sub>) بطريقت HF<sub>6</sub>-31G (LUMO، S<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>) بالنسبة لمشتقات السلفونات الاروماتية المثلينية، وكانت قيمة معامل الارتباط (٠,٩٩٨) للعلاقة بين المتغيرات (C<sub>7</sub>، C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>، C<sub>8</sub>، DM، E، LUMO) بطريقت MP<sub>2</sub> بالنسبة لمشتقات السلفونات الاروماتية المثلينية.

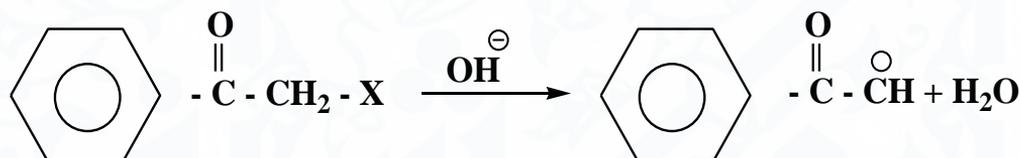
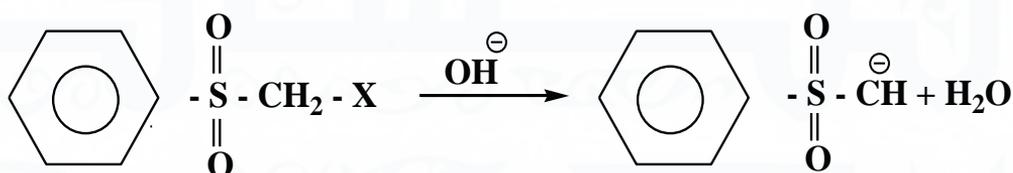
## Abstract

In this study, we calculated the ionization Constants of active methylene compounds of methylene aromatic Sulfones by conducting theoretical calculations using quantum mechanics, semi-experimental methods (AM1, PM3), and basic Calculation Methods (MP<sub>2</sub>, DFT, HF<sub>6</sub>-21G, HF<sub>6</sub>-31G). The variables included two types of induction variables (lengths of angles and angles values) And energy orbital

busy (HOMO), and (Lowest energy orbital non-busy(LUMO)), hardness and chemical Potential, Global electrophilicity index. We also finding the relationship between theoretical Calculation physical variables by the six methods for methylene aromatic sulfones derivatives from the results, were found and obtained Which is consistent with the known chemical basis, we observe the increase of the electronic density on the atom of C<sub>8</sub>. The electronic charge on sulfur atom S<sub>9</sub> is decreased for the methyl methane aromatic Sulfones derivatives as the values of the charges on the atoms of S<sub>9</sub> and C<sub>8</sub> vary with the change of the compensated group and its location through their ability to drag and payment electronec when conducting statistical analysis of the relationship between calculated variables, with each other, the results were good in that the HF<sub>6</sub>-31G method between (LUMO) energy and electronic Potential and electrofilicity index and hardness were (0.987)(0.989) (0.942), respectively for active methylene aromatic sulfones in theory MP<sup>2</sup>after linking these variables using multiple regression analysis in order to select the best calculated physical variables in the calculation of the values of the PKa constants of the compounds under study The Accuracy of the Physical variable determined by the Hair correlation coefficient value and the lowest value for standard error of estimate (S-E). from the result we obtained by six methods – we observed that HF<sub>6</sub>-31G was the best methods for the methylene aromatic Sulfones and MP<sub>2</sub> for the Methylene aromatic Ketones we also observed compatibility between theoretical calculated PKa and experimental PKa.

## المقدمة

ثابت تأين مركبات السلفونات الميثيلية ان ثابت التأين الحامضي المعروف بـ  $Pka$  مهم جداً في العلوم الصيدلانية ، والصناعات الدوائية، إذ أن قابلية ذوبان المركبات الدوائية في الدهون او المذيبات غير القطبية او النقل عبر الاغشية تعتمد كلياً على قيمة الدالة الحامضية، كما أن صيغة الادوية المقبولة تتطلب معرفة الـ  $PH$ ، كما أن نسبة الادوية التي تمتلك مجاميع قادرة على التأين تكون بنسبة ٩٥% منها ٦٢,٩% من الادوية لها قدرة على التأين عند  $PH(٢-١٢)$ ، تبعاً للنتائج فإن ٧٥% من الادوية تكون قواعد ضعيفة و ٢٠% تكون حوامض ضعيفة والمحتويات المتبقية تكون غير ايونية امفولايت وكحولات<sup>(١٩)</sup>. يستعمل مصطلح ثابت التأين او ثابت التفكك لقياس القوة الحامضية والقاعدية لاي مركب، تمتاز مركبات السلفونات والكيونات الميثيلية بشدة حامضيتها ويمكن ان تفقد بروتون ( $H^+$ ) عند استعمال قاعدة مثل ( $OH^-$ ) وكما يلي:-



هذا وتختلف قيم ثابت التأين لمعوضات السلفونات والكيونات الاروماتية الميثيلية ويرجع السبب في ذلك الى التأثير الالكتروني (تأثير الحث او تأثير الرنين) لمجموعة او مجموعات الاستبدال الموجودة. فالمجموعات الساحبة للإلكترونات سواء كانت بالحث او الرنين تعمل على استقرارية ايون الكاربانيون فتزداد الحامضية اي تقل قيمة  $Pka$  بينما تعمل المجاميع الدافعة بالرنين او الحث على تقليل الحامضية اي زيادة قيمة  $Pka$  فعلى سبيل المثال يمتلك المركب ( $\text{Ph} - \text{SO}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_3$ ) قيمة  $Pka$  عالية ( $Pka=31$ ) بسبب وجود مجموعة المثل ( $\text{CH}_3$ ) الدافعة للإلكترونات التي تعمل على تقليل الحامضية فتزداد قيمة  $Pka$  بينما يمثل المركب ( $\text{Ph} - \text{SO}_2 -$ )

$\text{CH}_2\text{NO}_2$  قيمة  $\text{Pka}$  اقل ( $\text{Pka}=7.1$ ) لان مجموعة ( $\text{NO}_2$ ) مجموعة ساحبة قوية تعمل على استقرارية الايون المتكون وبالتالي تزيد من عملية التأين اي انها تزيد من الحامضية فتقل تبعاً لذلك قيمة  $\text{Pka}$ . و يوجد العديد من الطرائق العلمية والنظرية المستعملة في تعيين ثوابت التأين لمركبات السلفونات والكيتونات الاروماتية التي تحتوي على مجموعة المثلين ( $\text{CH}_2$ ) والمركبات العضوية الاخرى ومنها:-

**أولاً: الطرائق العملية** إذ يتم فيها قياس وحساب قيم ثوابت التأين بالاعتماد على التجارب العملية، والقياسات المختبرية ومنها:-

**أ/ طريقة التسحيح المجاهدي:** في هذه الطريقة يتم قياس قيم ثوابت التأين عن طريق قياس جهد الخلية (E.Cell)، إذ يتم تحديد قيم الاس الهيدروجيني (pH) في مراحل مختلفة من التسحيح مع قاعدة قوية ان هذه الطريقة مفضلة عن بقية الطرائق المستعملة في حساب قيم ثوابت التأين لما تتميز به من صفات منها سهولة استعمالها، واقتصاديتها ويمكن تطبيقها على المركبات الحاوية على اكثر من بروتون واحد قابل للتأين.

**ب/ الطرائق الكهروكيميائية:** يتم حساب قيم ثوابت التأين من خلال قياس القوة الدافعة الكهربية (ق.د.ك)، اذ نستعمل خلية من النوع الذي لا يشتمل على جهد التقاء السائل وتتكون الخلية من قطب الهيدروجين ( $\text{Pt}/\text{H}_2, \text{H}^+$ ) وقطب الفضة كلوريد الفضة، ويكون قطب الهيدروجين انوداً وقطب الفضة كاثوداً في الخلية.

**ج/ طريقة المطياف الضوئي:** تستعمل طريقة المطياف الضوئي في ايجاد قيم ثوابت التأين في حالة عدم امكانية تطبيق طريقة قياس فرق الجهد، اذ يتطلب تطبيق هذه الطريقة توفر شروط معينة منها ان تكون للمادة قابلية على امتصاص الاشعة فوق البنفسجية والمرئية كما ان امتصاص الايون يجب ان يختلف عن الامتصاص الجزيئي المتعادل، اما في الطول الموجي او الشدة ويفضل ان يكون في كليهما.

**د/ طريقة التوصيلية:** وتتضمن هذه الطريقة متابعة التغيرات في التوصيلية (Conductivity) للمادة قيد الدراسة والتي تنتج عن تخفيف المحلول المائي للمحلول، والتي تعوض عن التسحيح مع الحامض او القاعدة وتتطلب هذه الطريقة حسابات اطول وعناية اكثر في السيطرة على درجة الحرارة. لقد اثبتت اهمية وفائدة التسحيحات التوصيلية (Conductivity titration) مع الحوامض الضعيفة، اذ اعطت نتائج دقيقة جداً..

ثانياً/ الطرائق النظرية: ان التقدم الحاصل في مجال البرمجيات والحاسوب شجع العديد من الباحثين الى استعمال الكثير من البرامج الحاسوبية النظرية في انجاز عدد كبير من الحسابات الكيميائية منها حساب قيم ثابت التأين للعديد من المركبات العضوية الحامضية والقاعدية. اذ تم توظيف بعض البرامج النظرية للتنبؤ بقيمة Pka مثل حسابات كيمياء الكم الاساسية (ab-initio calculations) او باستعمال حسابات الخصائص الكمية للتراكيب الكيميائية quantitative structure property relationships (QSRP) ان الطرائق النظرية تأخذ بنظر الاعتبار التأثيرات الالكترونية الحثية والرنينية وذوبانية المركبات ذات الشحنات الموجبة (Cation) او السالبة (Anion) بالاضافة الى دراسة تأثيرات الاواصر الهيدروجية ومختلف التأثيرات التركيبية الفراغية.

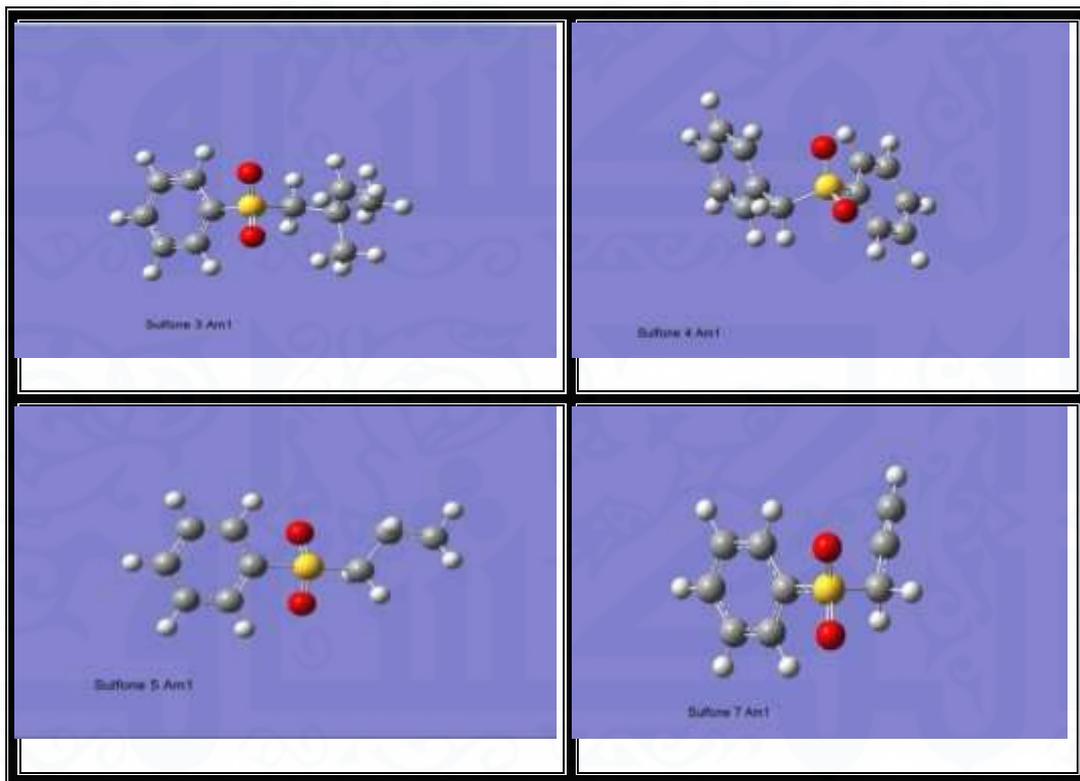
### الجزء العملي

تم اجراء عملية (Optimization) تخفيض الطاقة للمركبات تحت الدراسة بواسطة برنامج Gaussion.oqw، إذ تم اولا رسم الصيغ التركيبية لتلك المركبات حسب البنية لكل مركب مع مراعاة التوزيع الفراغي حسب معدل ابعاد الزوايا واطوال الاواصر في المركبات الكيميائية وتم ذلك من خلال ملحق البرنامج Gaussview5.0.8 الذي يوفر صيغ ثابتة لمركبات عامة عديدة مع امكانية تحويل وازافة اي جزء نرغب به وازافة عناصر ايضاً بعد الاصرة التي تريدها وهذه الخصائص موجودة في شريط خاص اعلى شاشة البرنامج بعد الانتهاء من اعداد المركب ومن خلال شريط البرامج ومن خيار حسابات نختر اعداد الحسابات نزع الاجزاء، إذ تم في عملنا هذا خيار تخفيض الطاقة، ولم نقم باختبار اجراء التخفيض مع التردد وذلك لطول اجزاء الحسابات التي هي خارج نطاق الحاسوب المستعمل، وتحتوي شاشة الحاسبات على تطبيقات كثيرة اخرى تمكن المستعمل من الاختيار حسب الدراسة وطبيعة المركبات المستعملة مثل اختبار نوع طريقة الحاسب إذ تم اختيار طرق اساسية وشبه تجريبية في بحثنا هذا وهي (AM1, MP3, DFT, ) مع امكانية اختيار نوع الطاقم الاساسي لكل طريقة حاسب Basis set. بعد الانتهاء من اجراء خيارات تخفيض الطاقة يتم حفظ الاجزاء في ملف معين ومن ثم يضغط زر الحاسب.وبعد انتهاء عملية اجراء تخفيض الطاقة التي تأخذ وقتاً حسب نوع المركب وخيارات الطريقة المستعملة، يظهر اشعار يخبرنا بانتهاء عملية الحساب، إذ نقوم بفتح برنامج (Gaussview) ومن خلال

شريط الادوات في الاعلى نختار خيار النتائج إذ تظهر قائمة منسدلة تحوي العديد من الخصائص مثل الشحنات واطوال وابعاد الاواصر والزوايا إذ نقوم بتفحص المطلوب من خلال الخيارات الموجودة مثلاً اذا اردنا معرفة شحنة ذرة معينة ننقر زر خاص ونؤشر تلك الذرة إذ سيظهر رقم تميل الشحنة على الذرة المعينة وكذلك الحال لأبعاد واطوال الاواصر توجد نفس الخاصية لمعرفة قيم الابعاد والاطوال من خلال تأثير الاصرة المطلوبة او الزاوية المطلوبة إذ سيظهر رقم يمثل القيمة. يوجد ايضاً في قائمة النتائج خيار يظهر لك ملخص عام يمثل الطاقة وعزم ثنائي القطب وبعض الخصائص اما طاقة اعلى اوربيتال مملوء وطاقة اوطأ اوربيتال فارغ فيتم الحصول عليها من خلال فتح ملف الحساب الذي يكون شكل ملف نصي إذ يحوي كافة معلومات الحسابات من قيم طاقة وغيرها من خصائص. يوفر برنامج (Gaussview) شاشة لعرض البنية التركيبية المثلى للمركب قيد الدراسة. الاشكال التالية تمثل الهيئات الفراغية لمشتقات (Methylene Aromatic Sulfones) قيد الدراسة كنموذج بعد اجراء عملية تخفيض الطاقة.

### Sulfones - AM1

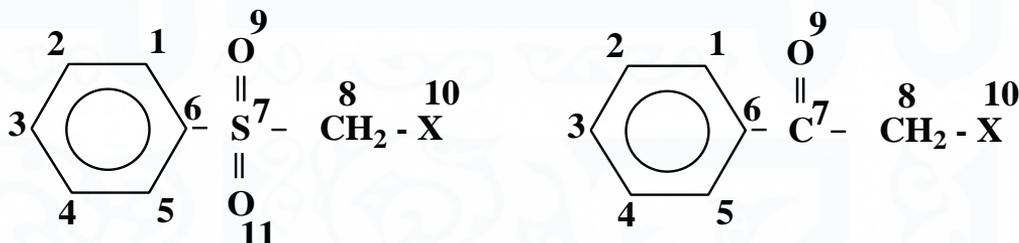




## النتائج والمناقشة

الحسابات النظرية: تعد مركبات (Methylene Aromatic Sulfones) ومركبات (Methylene Aromatic Ketone) من المركبات المهمة في جميع المجالات العلمية والطبية والصناعية، ان دراسة هذه المركبات يعد امراً مهماً في معرفة سلوكها وفعاليتها واستقراريتها، ومن هذا المنطلق بدأت دراستنا هذه التي تتضمن استعمال التطور الكبير في مجال البرمجيات الحاسوبية والتي تهدف الى دعم وتعزيز الجانب العملي والبيانات التجريبية المستحصل عليها من الاديبيات. لقد تم في هذه الدراسة حساب بعض المتغيرات الفيزيائية للمركبات قيد الدراسة، مثل: الشحنات الالكترونية على الذرات المرقمة والموضحة في المخطط (١،٣) باعتبارها المواقع الفعالة، وكذلك تم حساب قيم الزوايا واطوال الاواصر، وقيم طاقة الاوربيتال الجزيئي الاعلى المشغول (HOMO) والاوربيتال الجزيئي الاوطأ غير المشغول (LUMO)، والصلادة (Hardness) ( $\eta$ ) ، والجهد الالكتروني الكيميائي ( $\mu$ ) (Electronic

Global Electrophilicity (Chemical Potential)، ودليل الالكتروفيلية (Index) وقد تم ايجاد العلاقة بين هذه المتغيرات مع بعضها وبين قيم ثوابت التآين (PKa) والشكل التالي يوضح المواقع الفعالة في المركبات قيد الدراسة



### Group A

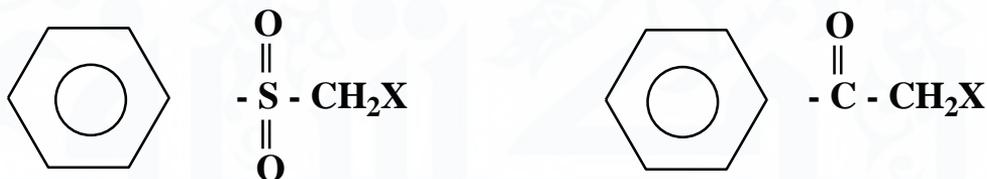
### Group B

الشكل (١،٣) يوضح تركيب مشتقات (Methylene Aromatic Sulfones) ومشتقات (Methylene Aromatic Ketone) مبيناً فيه مراكز التفاعل للمجموعتين (B و A)

حساب بعض المتغيرات الفيزيائية للمركبات قيد الدراسة ( Calculation Of )  
 -:(Some Physical Properties For Understudy Compound

تم حساب بعض المتغيرات الفيزيائية لمشتقات ( Methylene Aromatic Sulfones) والمعووضة بمجاميع ساحبة ودافعة وبالطرق الست ( AM1, MP3, )، والتي تضمنت اطوال الاواصر، شحنات ذرات المجاميع الفعالة، قيم الزوايا وعزم ثنائي القطب، والطاقة الكلية وبعض القيم الطاقية (HOMO، LUMO،  $\eta$ ،  $\mathcal{M}$ ،  $\omega$ ).

ان الهدف الاساسي من اختبار هذه الطرائق هو إشتمالها على المقارنة بين هذه الطرائق وبيان افضلية كل طريقة من خلال دقة الحسابات وتطابقها مع السياق العلمي المعروف، ويعد اختيار هذه الطرائق مهماً كونها الاكثر شيوعاً والادق في مثل هكذا دراسات. لقد تضمنت هذه الدراسة حساب بعض المتغيرات الفيزيائية مثل شحنات مليكان والترددات الاهتزازية للأواصر وعزم ثنائي القطب او الطاقة الكلية والدوال الطاقية المتمثلة بـHOMO وLUMO لمجموعة من المركبات التي تحتوي على مجموعة المثيلين (CH<sub>2</sub>) وهي:



X = different groups

وكذلك تم حساب قيم PKa النظرية ومقارنتها مع قيم Pka العملية للمركبات المذكورة انفاً من خلال استعمال ست نظريات من الحسابات النظرية (الطرائق شبه التجريبية وطرائق الحسابات الاساسية) وهي (AM<sub>1</sub>, PM<sub>3</sub>, DFT, MP<sub>2</sub>, HF<sub>6</sub>-) في محاولة للحصول على ادق النتائج ومقارنتها مع الادييات (21G<sub>6</sub>, HF<sub>6</sub>-31G لتبيان مدى دقة الطريقة المستعملة في حساب Pka. ومن خلال ملاحظة النتائج التي تم الحصول عليها من الجدول المدرج لاحقاً نجد انها تشمل على نوعين من التأثيرات الرئيسية وهي التأثيرات الالكترونية الحثية المتمثلة بالشحنات على ذرات المجاميع الفعالة، وكذلك التأثيرات الفراغية (الطاقية)، ومنها قيم الطاقات ال(LUMO، HOMO، η، ω، M).

جدول المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً لمشتقات (Methylene Aromatic )  
(Sulfones) بطريقة AM1

Com.No	Property Compound	Experimental PK <sub>a</sub>	C <sub>s</sub> Charge	S <sub>7</sub> Charg	S <sub>7</sub> -C <sub>s</sub> Length	C <sub>s</sub> -S <sub>7</sub> Length	C <sub>7</sub> -S <sub>7</sub> -C <sub>s</sub> Angle	O <sub>7</sub> =S <sub>7</sub> =O <sub>11</sub> Angle	DM	E ev
1	X=H	29	-0.936	2.862	1.67473	1.69412	99.84861	117.57139	5.0456	-1.7439269
2	X=CH	31	-0.85	2.843	1.67443	1.71419	100.5869	117.30415	5.0083	-1.9688185
3	X=t-Bu	31.2	-0.843	2.846	1.6797	1.71642	98.24031	117.42262	4.7219	-2.5297129
4	X=Ph	23.4	-0.794	2.837	1.68909	1.72602	102.00781	116.94106	4.999	-0.528508
5	X= CH=CH	22.5	-0.967	3.262	1.78	1.73	173.17997	151.65997	4.1433	10.202303
6	X= CH=CHPh	20.2	-0.811	2.943	1.67087	1.72224	100.97034	117.24658	5.0767	0.0300008
7	X= CCH	2.84	-0.709	2.84	1.66759	1.73571	101.36154	117.23965	4.9869	0.7515367
8	X= CPh	17.8	-0.702	2.838	1.66687	1.73732	101.30633	117.20742	5.1837	1.8800214
9	X=COPh	11.4	-0.9	2.86	1.68452	1.7353	101.21908	117.17127	3.9624	-1.7478203
10	X=COMe	12.5	-0.911	2.862	1.67078	1.72382	98.28646	117.79391	5.9896	-3.2643673
11	X=OPh	27.9	-0.671	2.823	1.66075	1.75029	102.37083	117.10846	3.8116	-1.5481887
12	X=CN	12	-0.739	2.852	1.65907	1.74585	101.51992	117.82109	3.9259	-0.2410971
13	X=NO	7.1	-0.818	2.856	1.64891	1.78357	100.37903	118.81709	6.4082	-1.4166698
14	X=SMe	23.5	-1	2.844	1.68986	1.72441	102.01998	116.96902	5.7904	-1.5954772
15	X=SPh	20.5	-1.021	2.847	1.66684	1.72666	102.08294	117.08807	5.5338	-0.2281874
16	Ph <sub>2</sub> X=SO	12.2	-1.552	2.916	1.67408	1.71301	99.45457	118.95965	8.357	-3.0994861

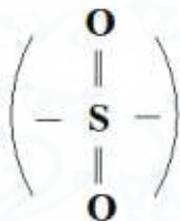
C<sub>s</sub>, S<sub>7</sub>: Charges in Column  
S<sub>7</sub>-C<sub>s</sub>: Angle in Degree  
C<sub>s</sub>-S<sub>7</sub>: Angle in Degree

O<sub>7</sub>=S<sub>7</sub>=O<sub>11</sub>: Bond length in Angstrom  
DM: Dipole Moment  
E: Total Energy

١- التأثيرات الحثية Inductive effect:

تم حساب الشحنات على ذرات المجاميع الفعالة من نوع شحنات مليكان ( Mulliken charge) والتي تشير الى الفرق بين الكثافة الالكترونية السالبة في المدارات، ومقدار البروتونات الموجبة في النواة، إذ انه كلما ازدادت القيمة السالبة يدل ذلك على زيادة الالكترونات في المدارات الخارجية، اذ تم حساب شحنة مليكان لذرتين من مشتقات (Methylene Aromatic Sulfoes) والمرقمة (C<sub>8</sub>, S<sub>7</sub>) والتي من المتوقع ان تكون من اكثر المواقع الفعالة في حساب قيم ثوابت التأيين (PKa) لمشتقات (Methylene Aromatic Sulfoes) ويستخدم ست طرق من طرائق ميكانيك الكم وهي (-HF<sub>6</sub>-31g, HF<sub>6</sub>-MP2, DFT, PM3, AM1, HF<sub>6</sub>-21G).

ومن ملاحظة قيم الشحنات المحسوبة في الجدول السابق نرى انها تتغير في نمط معين، وهذا التغير يمكن توضيحه اذا ما تناولنا احد المركبات كمثال على هذا التغير فاذا اخذنا بنظر الاعتبار المركب (١) نلاحظ ان الشحنة الالكترونية تتركز على ذرة (C<sub>8</sub>) بسبب وجود زوج الكتروني يسهم في زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة (C<sub>8</sub>) ناتج من منح مجموعة المثيلين (CH<sub>2</sub>) المعروفة لشدة حامضيتها بروتوناً (H<sup>+</sup>) الى القاعدة التي قد تكون (OH<sup>-</sup>) او (OR<sup>-</sup>)، بينما تتناقص الشحنة الالكترونية على ذرة الكبريت (S<sub>9</sub>) بسبب ارتباطها بذرتي اوكسجين (O<sub>11</sub>, O<sub>9</sub>) ذات السالبية الكهربائية العالية في مجموعة السلفونيل ، وهذا واضح بالطرائق الست مع اختلاف بالفرق بين الشحنة الالكترونية للذرتين (C<sub>8</sub>, S<sub>7</sub>)، وبالرجوع الى المركبات الاخرى نلاحظ ان قيم الشحنات على ذرتي (C<sub>8</sub>, S<sub>7</sub>) تتباين مع تغير طبيعة المجموعة المعوضة وموقعها من خلال قابليتها على السحب والدفع وكذلك فان تباين قيم الشحنات على ذرتي (C<sub>8</sub>, S<sub>7</sub>) يكون محصلة التأثيرات الالكترونية على هذه الذرات والنتج من اختلاف تركيبها.



ان هذا النمط من التغير يمكن ملاحظته في الطرائق الست مع وجود اختلافات واضحة في القيم وهذه الاختلافات ناتجة عن الاساس النظري الذي تتبعه كل طريقة.

لقد اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من ان التباين في قيم شحنات مليكان والمحسوبة بطريقة (MP2) و(HF<sub>6</sub>-31G) هي الاوسع بمداهها مع وجود فروقات بسيطة جداً مقارنة مع الطرائق الاخرى المتمثلة بـ(AM1, MP3, DFT, HF<sub>6</sub>-21G) وهذا يميزها عن بقية الطرائق ويؤهلها للاستعمال بشكل اوسع ويجعل النتائج المحصلة منها اكثر دقة وتطابقاً مع النتائج المحصلة عليها تجريبياً وهذا يتفق مع السياق العلمي المعروف ، ومن خلال قيم المتغيرات الفيزيائية التي تم الحصول عليها نلاحظ في الطريقة الواحدة ان هناك اختلافاً في قيم الشحنات الالكترونية لذرات (C<sub>8</sub>, C<sub>7</sub>, O<sub>9</sub>)، اذ ان السالبة الكهربائية العالية لذرة الاوكسجين (O<sub>9</sub>) جعلها تعمل على سحب الكثافة الالكترونية نحوها، وهذا واضح من خلال القيم السالبة للشحنات الالكترونية لها، كذلك القيم الموجبة لذرة (C<sub>7</sub>) التي تدل على نقص الكثافة الالكترونية فيها، كذلك الزيادة في الكثافة الالكترونية على ذرة (C<sub>8</sub>) بسبب وجود الزوج الالكتروني الناتج من منح مجموعة (CH<sub>2</sub>) بروتوناً (H<sup>+</sup>) للقاعدة المستعملة التي قد تكون (OH<sup>-</sup>) او (OR<sup>-</sup>).

ان هذا النمط من التغير يكون واضحاً بالطرائق الست مع اختلاف بالفرق بين الشحنة الالكترونية للذرات (C<sub>8</sub>, C<sub>7</sub>, O<sub>9</sub>).

ان هذا الاختلاف يعود الى طبيعة المجموعة المعوضة وموقعها وقابليتها على السحب والدفع الالكتروني، ان هذه الاختلافات والفروقات تعتمد على الاساس النظري، الذي تنتجه كل طريقة، ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها في الجدول السابق نرى ان هناك تقارباً واختلافاً بسيطاً بين قيم المتغيرات الفيزيائية المسحوبة بطريقتي (MP2، HF<sub>6</sub>-31G) مقارنة مع الطرائق الاخرى المتمثلة بـ(AM1, MP3, DFT, HF<sub>6</sub>-21G) كما هو الحال مع ما تم التوصل اليه مع مشتقات (Methylene Aromatic Sulfones)، ان هذا التقارب والدقة في النتائج يؤهل الطريقتين المذكورتين آنفاً لحساب قيم (PKa) للمركبات قيد الدراسة.

٢- علاقة المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً مع قيم  $PKa$  (Relation )  
Ship Between Colculated Physical Variable  
(Constants)

اجري التحليل الاحصائي للعلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المختارة والمحسوبة نظرياً مع قيم ثوابت التآين ( $Pka$ ) للمركبات قيد الدراسة، واشتمل هذا التحليل على ايجاد العلاقة بين كل متغير من هذه المتغيرات مع قيم  $PKa$ ، وتم اضافة المتغيرات بصورة متتابعة بطريقة الادخال والحذف المعروفة احصائياً لإيجاد مدى حساسية تلك المتغيرات ومدى قابليتها للاستعمال في حساب قيم ثابت التآين ( $PKa$ )، وقد اعتمدت قيم معامل الارتباط كمقياس لهذا الغرض، لقد تضمن التحليل الاحصائي اخذ علاقة المتغيرات التي من المتوقع ان تؤثر على قيم ثوابت التآين من خلال الاسس النظرية المعروفة، وربطها مع ثوابت التآين ومن ثم مقارنتها وبالطرائق الست السابقة الذكر، لبيان مدى تأثير كل طريقة وعلاقتها مع ثوابت التآين، وبناء على ما تقدم حسبت العلاقة بين المتغيرات الفيزيائية المحسوبة نظرياً مع قيم ( $PKa$ ) لمشتقات (Methylene Aromatic Sulfones) ومشتقات وبالطرائق المختلفة والمبينة في الجدول ادناه :

جدول يمثل نتائج التحليل الانحداري المتعددة المستعمل في حساب قيم PKa لمشتقات  
(Methylene Aromatic Sulfones)

Method	Variable	X	A	R <sup>2</sup>
AM1	C <sub>8</sub>	23.574	-749.36	0.846
	C <sub>6</sub> -S <sub>7</sub>	689.324		
	C <sub>6</sub> -S <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.178		
	HOMO	0.433		
	O <sub>9</sub> -S <sub>7</sub> -O <sub>11</sub>	-4.004		
	E	-1.846		
PM <sub>3</sub>	S <sub>7</sub>	-190.311	-618.9	0.874
	S <sub>7</sub> -O <sub>8</sub>	578.164		
	LUMO	-1.827		
	E	-2.754		
	ω	-4.131		
	η	3.194		
MP <sub>2</sub>	S <sub>7</sub>	-109.939	99.4	0.996
	η	-124.773		
	HOMO	0.084		
	LUMO	219.729		
	DM	-1.297		
	ω	322.626		
DFT	O <sub>9</sub> =S <sub>7</sub> =O <sub>11</sub>	-1.399	230.613	0.889
	S <sub>7</sub>	-10.911		
	S <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	-16.636		
	LUMO	13.545		
	HOMO	-0.538		
	ω	7.399		
HF <sub>6</sub> -21G	C <sub>6</sub> -S <sub>7</sub>	1124.752	-1784.33	0.922
	η	-2.861		
	S <sub>7</sub>	-122.462		
	E	1.005		
	μ	7.106		
	LUMO	8.839		
HF <sub>6</sub> -31G	HOMO	228.287	797.6	0.998
	η	422.889		
	ω	18.097		
	O <sub>9</sub> =S <sub>7</sub> =O <sub>11</sub>	-4.268		
	LUMO	-196.421		

والمعادلة الكيميائية التالية تمثل النموذج المستعمل في حساب قيم PKa بطريقة HF<sub>6</sub>-31G

$$PKa = 797.6 + (228.287 * HOMO) + (422.889 * \eta) + (-.268 * O_9=S_7=O_{11}) + (-196.421 * LOMO) + (-91.269 * S_7-C_8)$$

### ٣- حساب قيم ثوابت التأين PKa نظرياً (Calculation of Ionization Constants Values Theoretically)

استعملت نتائج التحليل الاحصائي المتعدد، والتي تم الحصول عليها من خلال تحديد المتغيرات الفيزيائية المهمة المستعملة لحساب قيم ثوابت التأين PKa في حساب القيم النظرية والفروقات بينها وبين القيم العملية المأخوذة من الأدبيات<sup>(١٠٤)</sup>. وبالطرائق الست لمشتقات (Methylene Aromatic Sulfones) وكما مبين في الجداول.

#### جدول يمثل قيم PKa العملية والمحسوبة نظرياً والفرق بينهما لمشتقات (Methylene Aromatic Sulfones)

Com.no	AM1			PM <sub>3</sub>			MP <sub>2</sub>		
	PKa'	PKa''	ΔPKa	PKa'	PKa''	ΔPKa	PKa'	PKa''	ΔPKa
1	23	28.688	-0.312	29	30.516	1.516	29	29.097	0.097
2	31	29.875	-1.125	31	32.665	1.465	31	30.995	-0.005
3	31.2	30.515	-0.685	31.2	30.520	-0.680	31.2	31.142	-0.058
4	23.4	22.713	-0.687	23.4	21.988	-1.412	23.4	23.310	-0.09
5	22.5	21.891	-0.609	22.5	20.877	-1.623	2.5	22.487	-0.013
6	20.2	19.653	-0.547	20.2	18.501	-1.699	20.2	20.135	-0.065
7	20.84	21.778	0.938	20.84	22.777	1.937	20.84	20.677	-0.163
8	17.8	16.124	-1.676	17.8	19.540	1.740	17.8	17.068	0.068
9	11.4	12.576	1.176	11.4	12.434	1.034	11.4	11.377	-0.063
10	12.5	11.886	-0.614	12.5	11.324	-1.176	12.5	12.409	-0.091
11	27.9	26.255	-1.645	27.9	27.222	-0.678	27.9	28.021	0.127
12	12	11.663	-0.337	12	11.556	-0.444	12	12.156	0.156
13	7.1	8.544	1.444	7.1	8.490	1.39	7.1	7.289	0.189
14	12.5	22.343	-1.157	23.5	22.330	-1.17	12.5	23.337	-0.163
15	20.5	21.774	1.274	20.5	19.668	-0.832	20.5	20.403	-0.097
16	12.2	12.438	0.238	12.2	11.402	-0.798	12.2	12.114	-0.086

Com.no	DFT			HF <sub>6-21G</sub>			HF <sub>6-31G</sub>		
	PKa'	PKa''	ΔPKa	PKa'	PKa''	ΔPKa	PKa'	PKa''	ΔPKa
1	29	28.224	-0.776	29	28.776	-0.224	29	29.023	0.023
2	31	29.305	-1.695	31	30.548	-0.452	31	31.065	0.065
3	31.2	29.104	-2.596	31.2	30.708	-0.402	31.2	31.153	-0.047
4	23.4	20.666	-2.734	23.4	22.699	-1.001	23.4	23.363	-0.037
5	22.5	20.503	-1.997	22.5	21.887	-0.613	22.5	22.397	-0.103
6	20.2	18.241	-1.958	20.2	19.568	-0.632	20.2	20.172	-0.028
7	20.84	20.363	-0.477	20.84	21.473	-0.633	20.84	20.753	-0.117
8	17.8	16.034	-1.666	17.8	16.244	-1.556	17.8	18.028	0.228
9	11.4	10.767	-0.633	11.4	10.564	-0.836	11.4	11.373	-0.027
10	12.5	10.282	-2.218	12.5	13.428	0.928	12.5	21.657	0.157
11	27.9	25.999	-1.901	27.9	28.128	0.228	27.9	28.063	0.136
12	12	10.368	-1.632	12	12.789	0.789	12	12.048	0.048
13	7.1	6.667	-0.433	7.1	7.557	0.457	7.1	7.145	0.045
14	23.5	21.224	-2.276	23.5	22.448	-1.052	23.5	23.479	-0.021
15	20.5	19.108	-1.392	20.5	21.856	1.356	20.5	20.358	0.158
16	12.2	10.542	-1.658	12.2	11.502	-0.698	12.2	12.168	-0.032

## References

- 1-B. Pilarski, R. Kaliszan, D. wyrzykowski, J.Mlodzianowski and A.Balinska.General analytical Procedure for determination of acidity parameters of weak acids and bases. Journal of analytical methods in Chemistry, 2015, pp,1-8.
- 2-"More on Resonance Effects on Acidity and Basicity".Chem wiki.Vs Davis.Web. 28 may 2012.
- 3-H.S. Hamed and B.B. Owen; (1930), "the Acid and Base Constants of Glycine from Cells without Liquid Junction", J.Am.Chem.Soc., 52,5091.
- 4-R.A. Robinson and V.E. Bower; (1961), "Ionization constants of weak Acid from spectrophotometric Measurements", J.Chem.Soc, 65,279.
- 5-R.N. Roy, J.J. Gibbones and R. Snelling; (1977), "thermodynamics of the Dissociation of Glycine in 50 Mole% Aqueous Monoglyme from 5 to 55°C", J.SolnChem; 6,7,475.
- 6-E.Santos, I. Rosilla, B. Castillo and C. Avendano; (1982), "determination of PKa Values for Hydantions by spectrophotometry", J.Chem.Research., 5,131.
- 7-A. Albert, & E.P. Sergeant.: Ionization Constants of Acids and Bases, Wiley, Incm New York, 1962.
- 8-J.Clark, & A.E. Cunliffe,: Rapid spectrophotometric measurement of Ionisation constants in aqueous solution Chem. Ind. (London) 281 (March 1973).
- 9-M.D. Liptak, G.C. Shields, Accurate Pka calculations for carboxylic acids using complete basis set and Gaussian-n models combined with CPCM continuum solvation methods. J.Am. Chem, Soc 2001, 123(30), 7314-9.
- 10-Ho, J.m., Coote, M.L. A universal approach for continuum solvent PKa calculations: Are we there yet? Theor. Chem. Acc. 2010, 125(1-2), 3-21.
- 11-Y.H. Ebead, H.M.A Salman and M.A. Adelah; (2010), "Experimental and Theoretical Investigation of Spectral Tautomerism and Acid-Base Properties of Schiff Bases Derived from some Amino Acids', Bull Korean Chem. Soc., 31, 4 850-858.
- 12-J.Zhang, T.Kleinoder, and J. Gasteiger; (2006), 'Prediction of PKa values for aliphatic carboxylic acids and alcohols with empirical atomic charge descriptors', J. Cheminf Model., 46, 2256-2266.