



جمهورية العراق



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بابل – كلية العلوم

قسم الكيمياء

مشروع بحث التخرج

**تخمين الحالة الانتقالية نظرياً لتفاعل حامض البنزويك مع بعض الكحولات الأولية**

مقدم من قبل الطالبة

**بنين احمد عبيد**

بكالوريوس علوم كيمياء

العام الدراسي 2023-2024

باشراف

**أ. د. عباس عبد علي دريع**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ)

صدق الله العظيم

سورة البقرة: الآية (٣٢)

## إقرار السيد المشرف

أشهد بان موضوع البحث المرسوم (تخمين الحالة الانتقالية نظريًا لتفاعل حامض البنزويك مع بعض الكحولات الأولية) والمنجز من قبل الطالبة بنين احمد عبيد) قد اجري تحت اشرافنا في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة بابل كمتطلب جزئي لنيل شهادة البكالوريوس في علوم الكيمياء وذلك للفترة من 2023/10/1 ولغاية 2024/5/1 .

التوقيع :

الاسم الثلاثي للسيد المشرف : عباس عبد علي دريع

اللقب العلمي : أستاذ

التاريخ :

## الإهداء

الى من بلغ الرسالة وادى الامانة .. ونصح الأمة..

الى نبي الرحمة ونور العالمين ..

سيدنا محمد صلى الله عليه واله وسلم

الى من قال الحق تعالى فيهما

(وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيراً)

أبي وأمي حبا وكرامة

الواحدة

## الشكر والتقدير

قال الرسول الأكرم محمد بن عبد الله (ص):

((من لم يشكر الناس، لم يشكر الله عز وجل))

أحمد الله حمدًا كثيرًا طيبًا مباركًا على السموات

والأرض على ما أكرمني به من إتمام هذه الدراسة .

كما نتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى جامعة بابل / كلية

العلوم / قسم الكيمياء لإتاحة لنا فرصة الدراسة.

كما نتقدم بجزيل الشكر إلى الدكتور (عباس عبد علي

دريج) بإشرافه الدائم ومساعدته في إتمام هذا البحث

ولا يسعنا إلا أن ندعو الله أن يجزيه خير الجزاء .

الباحثة

الصفحة	الموضوع
I	الإهداء
II	شكر وتقدير
III	المحتويات
V	الخلاصة
الفصل الأول - المقدمة	
1	1-1 المقدمة
2	2-1 حامض البنزويك
3	3-1 الديناميكا الحرارية
4	4-1 أنواع الحسابات
5	5-1 الكيمياء الحسابية
7	6-1 الهدف من البحث
الفصل الثاني - الجزء العملي	
8	1-2 مواصفات الحاسوب
9	2-2 برنامج هايبركم
9	3-2 الحسابات الشبه التجريبية
10	4-2 الحالة الانتقالية
10	1-4-2 بناء وعرض الجزيئات
10	2-4-2 الوضعية الفراغية المثلى
11	5-2 طريقة احتساب محصلة المحتوى الحراري للتفاعل
11	6-2 طريقة احتساب محصلة حاجز جهد التفاعل الكيميائي
الفصل الثالث - النتائج والمناقشة	
12	1-3 الخصائص التركيبية والفعالية الكيميائية
12	2-3 مقارنة الاستقرار الطاقى للتراكيب الجزيئية
14	3-3 تخمين محصلة المحتوى الحراري لتفاعل تكوين الاستر
16	4-3 طريقة احتساب محصلة حاجز جهد التفاعل الكيميائي
17	5-3 الاستنتاجات
17	6-3 التوصيات
19-18	7-3 المصادر
VI	Abstract

## الخلاصة

أجريت دراسة تخمين الحالة الانتقالية نظرياً لتفاعل حامض البنزويك بوساطة برنامج المحاكاة النظرية هايبيركم ،حيث تم تحليل الفاعلية الكيميائية والهيئات التركيبية الهندسية للجزيئات المشاركة في التفاعل والتحقق لجميع التفاعلات من خلال الاعتماد على طريقة الحسابات الشبة التجريبية. اتخذ تفاعل حامض البنزويك وبعض الكحولات الأولية كمثل لمعرفة طبيعة التأثير الكيميائي الحاصل جراء حدوث تفاعل تكون الاستر .اعتمد مبدأ الكيمياء الحرارية قانون هيس للجمع الحراري الثابت في اجراء المقارنة الحرارية للتفاعلات المختلفة وأحتساب محصلة المحتوى الحراري لكل من هذه التفاعلات .تم التحقق من الحالات الانتقالية المحتملة لتفاعل الاضافه واجراء حسابات حاجز التفاعل والمقارنة بتلقائية هذه التفاعلات المتوارية للاحتمالات المختلفة .

وجد ان الخصائص الطاقية والتركيبية لحامض البنزويك والكحولات والأستر الناتج تتأثر بشكل مضطرب وفق زيادة البناء التركيبي للسلسلة الكاربونية في المركب حيث ان الاحتمالات لاجراء التفاعلات تتضاعف تلقائياً بزيادة السلسلة الكاربونية وقد كانت الطاقة الأستقرار الكلية لحامض البنزويك  $-34803.749$  كيلو سعرة لكل مول في حين ان طاقة الأستقرار الكلية للأستر مساوية  $-41686.587$  كيلو سعرة لكل مول واحد

وجد ان المحتوى الحراري لحامض البنزويك اقل من المحتوى الحراري للاستر . كما ان قيم حواجز جهد تفاعل الاضافة تكون اقل قيمة واكثر احتمالاً بالحدوث في الاستر مما هو عليه الحال في حامض البنزويك بسبب الاستقرار العالي للحالة الانتقالية في حامض البنزويك.

# الفصل الأول

المقدمة النظرية

## 1-1 المقدمة

التفاعل بين حامض البنزويك والكحولات الأولية هو واحد من التفاعلات الهامة في الكيمياء العضوية، حيث يحدث تفاعل الإسترة. يتميز هذا التفاعل بتكوين إستر البنزوات وماء. يتم غالباً تحفيز هذا التفاعل بوجود حامض أو قاعدة كمحفز، ويمكن أن يتم تنفيذه بشكل فعال في ظروف معينة تتعلق بالحرارة والتركيز والمذيبات المستخدمة. يمكن تلخيص تفاعل حامض البنزويك مع الكحولات الأولية في الخطوات التالية:

1. تحفيز التفاعل: يُضاف محفز، مثل حمض الكبريتيك أو قاعدة كالهيدروكسيد الصوديوم، لتحفيز التفاعل.
2. تكوين المجموعة المحمضية الفعالة: يتم تكوين حمض البنزويك الفعال من تفاعل حمض البنزويك مع المحفز.
3. تكوين المركب الوسيط: يتم تشكيل المركب الوسيط الذي ينتج عن تفاعل حمض البنزويك الفعال مع الكحول.
4. تكوين الإستر: يتفاعل المركب الوسيط مع الكحول لتكوين إستر البنزوات وماء.

### العوامل المؤثر على سرعة ونوعية تفاعل حامض البنزويك مع الكحولات الأولية:

1. نوع الحفاز: يلعب الحفاز دوراً حاسماً في تسريع التفاعل. يمكن استخدام حمض الكبريتيك أو أي قاعدة قوية كالهيدروكسيد الصوديوم كحفاز.
2. درجة الحرارة: يزيد ارتفاع درجة الحرارة من سرعة التفاعل، حيث يتحقق تفاعل أسرع عند درجات حرارة أعلى.
3. تركيز المواد الابتدائية: كلما زاد تركيز حامض البنزويك والكحول، زادت سرعة التفاعل.
4. نوعية المذيب: يمكن أن تؤثر نوعية المذيب على سرعة التفاعل ونسبة التحويل، حيث يتم تحديد المذيب بناءً على الخواص الكيميائية والفيزيائية المطلوبة.
5. التوازن الكيميائي: يمكن أن يتأثر التوازن الكيميائي للتفاعل بتغير درجة الحرارة والتركيز والضغط.

باستخدام تلك العوامل، يمكن التحكم في سرعة التفاعل ونوعية المنتجات المتكونة في تفاعل حامض البنزويك مع الكحولات الأولية، مما يساهم في تحقيق الأهداف المطلوبة في الصناعة الكيميائية والمختبرات البحثية.

## 2-1 حامض البنزويك

حامض البنزويك هو مركب عضوي ينتمي إلى عائلة الأحماض الكربوكسيلية، ويُعتبر واحدًا من أبسط الأحماض العضوية الموجودة. يُعرف بتسمية أخرى تشمل حمض فينيل كربوكسيليك أو حمض الفينيل ميثانويك، ويُمثل بصورة كيميائية بالصيغة  $C_6H_5COOH$ . يُعتبر حامض البنزويك مادة صلبة بلورية بيضاء اللون عند درجة حرارة الغرفة ويمتاز بخواص فريدة تجعله مركبًا مهمًا في الكيمياء العضوية والصناعية.

### 1-2-1 الخصائص العامة لحامض البنزويك:

1. الذوبانية: يمتاز حامض البنزويك بقابلية ذوبان متوسطة في الماء، حيث يذوب بنسبة تقارب الـ 3 جرامات في لتر واحد من الماء عند درجة حرارة الغرفة. ومع ذلك، فإنه يذوب بسهولة في المذيبات العضوية مثل الكحول والإثير والبنزين.
2. الطعم والرائحة: يتميز حامض البنزويك برائحة مميزة وطعم حامضي قوي.
3. الانحلال: يتحلل حامض البنزويك عند درجات حرارة عالية ليعطي أكسيد الكربون والماء، وهذه الخاصية تُستخدم في تحضير أكسيد الكربون في المختبرات.
4. التفاعلية: يتفاعل حامض البنزويك مع العديد من المركبات لتشكيل منتجات مختلفة،

### 2-2-1 أبرز التفاعلات التي يدخلها حامض البنزويك:

1. تفاعلات الأسترة: حيث يتفاعل حامض البنزويك مع الكحولات بوجود حمض أو كاتاليزات قاعدية لتكوين الاسترات. على سبيل المثال، يتفاعل حامض البنزويك مع الإيثانول لتشكيل استر البنزوات والماء.
2. تفاعلات الاستبدال: يمكن لحامض البنزويك الخوض في تفاعلات الاستبدال مع مجموعة متنوعة من المركبات. على سبيل المثال، يتفاعل مع الأمينات لتكوين الأميدات، ومع الهالوجينيدات لتكوين مشتقات الهاليد، ومع القواعد لتشكيل أملاح البنزوات.
3. تفاعلات الأكسدة والاختزال: يمكن أن يتفاعل حامض البنزويك كمؤكسد أو كمختزل في تفاعلات الأكسدة والاختزال. على سبيل المثال، يتفاعل مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم لتكوين بنزوات الصوديوم والهيدروجين، ويتفاعل مع حمض النتريك في وسط حمضي لتكوين ثنائي نترات البنزويل.
4. تفاعلات الفحم: يُستخدم حامض البنزويك في تحضير الكثير من المشتقات المهمة في الصناعة الكيميائية والدوائية، مثل الأنيلين والفينول والميتانول.

### 3-1 الدينامية الحرارية

الدينامية الحرارية (Thermodynamics): هي فرع من فروع الكيمياء الفيزياء الذي يدرس العلاقة بين الحرارة والحركة والطاقة. في عالم الديناميكا الحرارية، تأخذ الترموديناميكا مكانها كمنهج رئيسي لدراسة الأنظمة الحرارية وتحليلها. تهدف الترموديناميكا إلى فهم كيفية نقل الطاقة بين الأنظمة الحرارية وتحويلها من شكل إلى آخر، سواء كان ذلك في صورة عمل ميكانيكي أو حراري.

نشأت الترموديناميكا كنتيجة للبحث عن الطرق الفعالة لتحويل الحرارة إلى عمل ميكانيكي، خاصة في مجالات الصناعة والمحركات البخارية في القرن التاسع عشر. ومع مرور الوقت، تطورت الترموديناميكا لتشمل دراسة أنواع مختلفة من الطاقة وعمليات التحول بينها، بما في ذلك الطاقة الكيميائية والكهربائية والنووية.

**تعتمد مبادئ الترموديناميكا على مجموعة من القوانين والمفاهيم الأساسية، منها:**

1. القانون الأول للترموديناميكا، الذي ينص على أن الطاقة لا يمكن خلقها أو تدميرها، بل يمكن فقط تحويلها من شكل إلى آخر.
2. القانون الثاني للترموديناميكا، الذي ينص على أنه لا يمكن نقل الحرارة من جسم بارد إلى جسم أكثر سخونة دون الحاجة إلى استهلاك طاقة خارجية.
3. مفهوم الانتروبيا، الذي يشير إلى قياس عدم الترتيب والفوضى في النظام الحراري، والذي يزيد عندما تزداد الفوضى داخل النظام.

تعتبر الترموديناميكا من أهم فروع الفيزياء، حيث تقدم الأسس والمفاهيم اللازمة لفهم كيفية تحويل الطاقة داخل الأنظمة الحرارية، مما يجعلها أداة حيوية في التطور التقني والعلمي الحديث.

قانون هيس للجمع الحراري الثابت، المعروف أيضًا باسم قانون هيس للتسخين الثابت، هو مبدأ هام في الفيزياء الحرارية يصف كيفية تغير درجة حرارة المواد عندما تتلقى كمية معينة من الحرارة. ويعتبر هذا القانون أحد أساسيات الحرارة والديناميكا الحرارية، حيث يُستخدم لفهم وتحليل العديد من الظواهر الحرارية في العالم الطبيعي والصناعي.

تمت صياغة قانون هيس من قبل العالم الألماني جوزيف فون هيس في القرن التاسع عشر، تحديدًا في العام 1840. وقد جاء هذا الاكتشاف بعد جهود عديدة قام بها العلماء لفهم تأثير الحرارة على المواد وتغير درجات حرارتها. وقد هيس هذا القانون كجزء من دراسته للديناميكا الحرارية، والتي أسهمت في تطور الفهم العلمي للحرارة والطاقة في القرن التاسع عشر.

تصف القانون العلاقة بين الحرارة المستقبلية أو المفقودة وتغير درجة حرارة جسم ما، عندما يتم تغيير حالة هذا الجسم دون تغيير حالة الضغط أو الحجم. يُعبر عن القانون بشكل رياضي عادة كالتالي:

$$Q = mc\Delta\theta$$

حيث:

- Q هو الحرارة المستقبلية أو المفقودة.

- m هو كتلة الجسم.

- c هو السعة الحرارية للمادة.

-  $\Delta\theta$  هو التغير في درجة الحرارة.

القانون يفترض وجود مادة مثالية تُسمى مادة هيس، تكون في حالة معينة تحت ظروف معينة، وتستخدم كمقياس لقياس الحرارة. وبفضل هذا القانون، يمكن للعلماء فهم كيفية تفاعل المواد تحت تأثير الحرارة وتحليل تأثير ذلك على النظام الذي يتفاعل فيه هذه المواد.

#### هنالك عدة عوامل تمييز الكيمياء الحسابية

أولاً:-توضح التركيب الجزيئي للجزيئات باستخدام القوى لإيجاد ثابت نقطة طاقة السطح أي موقع الذرة في الفراغ .

ثانياً:- بحث وخرن المعلومات عن الأصناف الكيميائية.

ثالثاً:- إيجاد العلاقات بين التركيب الجزيئات ومواصفاتها.

رابعاً:- تعتبر الكيمياء الحسابية مدخل لإيجاد أفضل طريقة لتحليل المواد .

خامساً:- تعتبر الكيمياء الحسابية أساس لافتراض جزيئات ذات مواصفات على حساب وجود جزيئات الأخرى.

#### هنالك اختلافين في تصنيف الكيمياء الحسابية .

الأول:الدراسات الحسابية تصف لإيجاد نقطة البداية لإنتاج العملي وتساعد في فهم المعلومات التجريبية مثل موقع ومصدر وأعظم قيمة في الطيف الكهرومغناطيسي.

الثاني: الدراسات الحسابية تستخدم لاستنتاج أو احتمالية تفاعلات الجزيئات غير المعروفة وكذلك مكيانيك التفاعلات باستخدام الطرق الشبه التجريبية .

#### 4-1 أنواع الحسابات

##### • حسابات النقطة المفردة

تعتمد حسابات النقطة المفردة على الجهد السطحي للجزيئات الثنائية الذرات ويمكن حساب طاقة الجهد للجزيئات بوساطة هذه الطريقة . كذلك الجزيئات التي تمتلك ذرات عديدة يمكن حساب طاقة الجهد بالإضافة إلى جذر مربع السرعة RMS. الطاقة المفردة تستخدم لحساب الطاقة للحالة المستقرة والمهيجة للجزيئات . هذه الحسابات تعطي الخواص الاستاتيكية للجزيئات وهذه الخواص تتضمن طاقة الجهد وطاقة الجهد الكهربائي الساكن وطاقة الاوربتال الجزيئي ومعامل الاوربيتال الجزيئي للحالة المستقرة والحالة المهيجة . كذلك تتضمن هذه الحسابات الترددات الاهتزازية الأساسية وشدة الامتصاص الأشعة من قبل الجزيئات والترتيب الجزيئي الهندسي للجزيئات . هذه الطريقة تتعامل مع الالكترونات الغلاف الخارجي لذرات المكونة للجزيئات .

##### • حسابات الوضعية الفراغية المثلى

هذه الطريقة تعتمد على الجهد السطحي للجزيئات الكيميائية وتحاول هذه الطريقة للوصول إلى الحد الأدنى من الجهد السطحي عندما يكون الجهد واطئ فان الميل يساوي صفر ، وان أي شحنة موجودة في التركيب الهندسي للجزيئات يؤدي إلى رفع قيمة الجهد . هذه الطريقة تتضمن عدد من الطرق الاختيارية منها الخوارزميات عند استخدام Dialog box في الحسابات الشبه التجريبية . طريقة حسابات الوضعية الفراغية المثلى تتعامل مع جميع الالكترونات الخارجية والداخلية للذرات المكونة للجزيئات . هذه الطريقة من الحسابات هي أكثر دقة من طريقة الحسابات النقطة المفردة .

#### 5-1 الكيمياء الحسابية

وهي احد فروع علم الكيمياء التي تستخدم النتائج النظرية باستخدام برمجيات الحاسوب الفعاله لحساب تركيب وصفات الجزيئة الكيميائيه . هذه البرمجيات تحل المشاكل الحقيقية في علم الكيمياء مثل صفات الجزيئات وتركيبها وطاقة التجاذب والقطبية والترددات الاهتزازية والصفات الطيفية

للمركبات. كذلك دراسة مركز الفعالية للجزئيات والمقطع العرضي للتصادم مع الجسيمات الأخرى. والكيمياء الحاسوبية تستخدم في بعض الأحيان لحل الكثير من المشاكل أي علم يتداخل مع الحاسوب. الكيمياء الحاسوبية تصف التقريب النوعي لحسابات الجزئيات وهذه الجزئيات تتكون من الذرات والذرات تتكون من الالكترونات والنواة وذلك تطبق على هذه الجزئيات نظريات ميكانيك الكم؛ كذلك تستخدم الكيمياء الحاسوبية لحل معادلة شرودنكر غير النسبية والنسبية ويمكن الاعتماد عليها لحل وإيجاد قيمة العامل النسبي لمعادلة شرودنكر. تستخدم الكيمياء الحاسوبية للحسابات الدقيقة جدا لدراسة خواص الجزئيات التي تحتوي على أكثر من 10-40 إلكترون وكذلك تعالج لحل حسابات الجزئيات الكبيرة التي تحتوي على عدد كبير من الالكترونات. الكيمياء الحاسوبية تستخدم للوصول أفضل كلفة. الكيمياء الحاسوبية تستخدم لوصف المعادلات المعقدة كما في الكيمياء الحياتية وام اغلب الجزئيات الكيمائية يمكن أن تصف باستخدام إحدى طرق الكيمياء الحاسوبية وهي الطرف النسبية التجريبية بالاعتماد على نظريات ميكانيك الكم التقليديه.

## 6-1 الهدف من البحث

تتضمن الدراسة الحالية مجموعة من الأهداف وهي كما يلي :

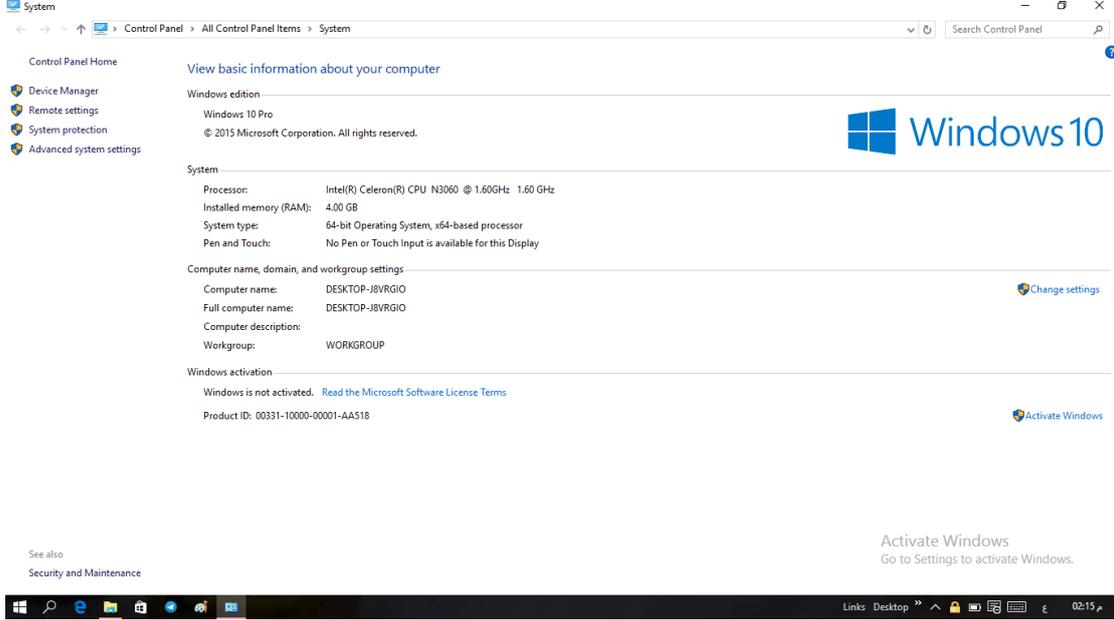
1. التعرف على الخصائص التركيبية والطاقيه للمركبات الكيميائية.
2. اجراء مقارنة لكمية الانبعاث الحراري الناتج من التفاعلات الكيميائية المحتملة الحدوث .
3. اجراء مقارنة ودراسة الحالة الانتقالية لجميع التفاعلات الكيميائية المحتملة.
4. اجراء الحسابات الرياضية اليدوية والمعالجة للناتج الحاسوبية لجميع التفاعلات وتمحيص الاحتماليات التفاعلية الأكثر احتمالاً وحدثاً من بقية التفاعلات .

**الفصل الثاني**

**الجزء العملي**

# الفصل الثاني

## 1-2 مواصفات الحاسوب



## 2-2 برنامج هايبركم

وهو احد البرامج المستخدمة في الكيمياء الحاسوبية متعدد الاستعمال للجزيئات وصانع ومحرر فوري لحسابات الجزيئات الكيميائية واستخدام حسابات ميكانيك الكم. هاذ البرنامج يحتوي على جزيئين الأول الدليل العملي وهو عبارة مقدمة عامة عن أنواع الحسابات التي استخدمت في هاذ البرنامج الثاني هو النظرية والطرق يعطي معلومات حول التطبيقات هاذ البرنامج. يحتوي برنامج هايبركم قاعدة بيانات لبناء الأحماض الامينية والأحماض النووية والبوليمرات وذلك لبناء هذة الجزيئات بسرعة عالية. المعلومات في هذة القاعدة البيانات هي معلومات قياسية ولحساب خواص هذة الجزيئات بسرعة عالية. المعلومات في هذة القاعدة البيانات هي معلومات قياسية ولحساب خواص هذة الجزيئات نحتاج الى توليد شكل فراغي امثل وهذة الحسابات تتطلب الحد الادنى من طاقة جهد السطح. يتضمن هاذ البرنامج الوضعية الفراغية المثلى وكذلك خواص النقطة المفردة لحساب الخواص الطاقية للمركبات الكيميائية. وكذلك في البحث التحري عن فعالية الجزيئات والمجموعة الوظيفية باستخدام حدود عملية الجزيئات وكذلك يمكن استخدام طاقة الاوربيتالات الجزيئية ومعاملاتها. بواسطة هاذ البرنامج يمكن معرفة الخصائص عن ميكانيك الكم ولمعرفة الفعالية

النسبية وانتقالية التفاعلات والمواقع الالكتروفيلية والنيوكوفيلية. يهتم هاذ البرنامج بالنظر لكلمات الخصائص العقدية والحجوم النسبية لدالة الموجة. هايبركم يعطي الخواص الطاقية للجزيئات باستخدام الوضعية الفراغية المثلى أو الطاقة المفردة وكذلك عرض الشحنة الساكنة وكثافة البرم الكلية والكثافة الشحنة الكلية وعزم ثنائي القطب وعرض طول الأواصر وكتلة الذرات والشحنة الذرات وتسلسل الذرات وكذلك الشكل الهندسي ذات بعدين أو ثلاث أبعاد للجزيئات الكيميائية. هذه المعلومات مهمة لربطها ومقارنتها بالمعلومات التجريبية. هايبركم يستخدم نوعين من الحسابات الميكانيك الجزيئي وميكانيك الكم .

## 3-2 الحسابات الشبه التجريبية

من الصفات الأساسية لهذه الطريقة هي تستخدم لحسابات المئات من الذرات ، كذلك تطبق على المركبات العضوية، والعضوية المعدنية والبيبتيدات والنيوكليوتيدات والسكريات ، كذلك هذه الطرق تستطيع بواسطتها دراسة الحالة المستقرة والحالة المهيجة والحالة الانتقالية للجزيئات. وهي تتضمن التطبيقات طرق ميكانيك الكم الشبه تجريبية التي تعتمد على الحسابات الخاصة مثل COPAC, AMPAC طريقة هارترى فوك . عند استخدام عدة تقريبات من هذه الحسابات وهي طريقة هارترى فوك بدون وجود التقريبات باستخدام العوامل التجريبية . الطرق الشبه التجريبية تسمى في اغلب الأحيان بالطرق التجريبية من هذه الطرق هي طريقة هيوكل التي تدرس الأنظمة الالكترونية الغير المشبعة أي تتعامل هذه الطريقة مع الالكترونيات باي. وذلك من البرمجيات المستخدمة في الحسابات الشبه التجريبية هي مواصفات الحسابات شبة تجريبية هي أسرع من حسابات Ab\_initio إضافة الى ذلك فان نسبة الدقة في الحسابات شبة التجريبية قليلة . إي إن الحسابات الحزئية بواسطة الطرق شبة التجريبية هي نفس الحسابات الموجودة للجزيئة في قاعدة البيانات . الطرق الشبه التجريبية تستخدم عوامل تجريبي رياضية وذلك فان الحسابات شبة التجريبية للجزيئة في الطبيعة تختلف عن حسابات الحزئية المخزونة في قاعدة بيانات البرنامج .

## 2-4-4 طرق العمل الحسابي

### 2-4-4-1 بناء وعرض الجزيئات

استخدمت أدوات برنامج هايبركم لبناء وعرض الجزيئات الكيميائية . لبناء هذه الجزيئات من خلال قائمة البناء واختيار العناصر التي تدخل في تركيب الجزيئية الكيميائية من خلال الجدول الدوري يظهر على الشاشة من خلاله هذه الأداة استخدمت هذه القائمة لرسم الجزيئات ذات البعدين أو الثلاث أبعاد.

لعرض الجزيئات من خلال قائمة عرض واختيار قائمة سوف تظهر عدة طرق لتمثيل الذرات في الجزيئية مثل الكتلة أو الشحنة أو الرموز أو الأرقام واختيار. الطريقة المناسبة لعرض الجزيئية وحفظ الجزيئية من خلال ملف وتحفظ في ملف مناسب

bluid →element Def. → Display → Label →mass→ok

### 2-4-4-2 الوضعية الفراغية المثلى

الوضعية الفراغية المثلى هي احدي أدوات برنامج هايبركم لحساب الخواص الطاقية للجزيئات وهذه الخواص الطاقية هي الطاقة الكلية وطاقة التاصر وحرارة التكوين . بعد رسم الجزيئية اختيار الوضعية الفراغية المثلى . استخدمت قائمة إعداد واختيار الحسابات الشبه التجريبية واختيار احد أنواع الحسابات الشبه التجريبية AM1, PM3 , INDO , وتحديد طريقة UHF أو RHF . استخدمت قائمة حساب واختيار حسابات الوضعية الفراغية المثلى هذه الحسابات حفظت في ملف مناسب من خلال start log الذي هيئ قبل الحسابات ثم اختيار stop log بعد الانتهاء من الحسابات

Molecule → Start log → setup → pm3 → UHF →

← Geoptemazation ← compute←

### 2-4-4-3 تطبيق حسابات قانون هيس

يعتمد مبداء الكيمياء الحرارية في إيجاد محصلة حرارة التفاعل للتفاعلات الكيميائية المحتملة لتكون الاستر من خلال تكاثف حامض البنزويك مع الكحولات , يتم إيجاد المحصلة الحرارية من خلال طرح محصة حرارة المواد المتفاعلة من محصلة حرارة المواد الناتجة ولجميع التفاعلات المحتملة حسابيا.

### 2-4-4-4 الحالة الانتقالية

تم استدعاء ملفات تركيب الجزيئات المتفاعلة والناتجة في ملف جديد اجري التفاعل من خلال قائمة إعداد باستخدام الحالة الانتقالية من قائمة حساب للمتفاعلات والنواتج لنقل ذرات المتفاعلات التي

تتحول الى نواتج . ملف start log لحفظ حسابات الحالة الانتقالية . stop log بعد الانتهاء من الحسابات . قيمة الطاقة الكلية وطاقة النشيط للتفاعل تحسب من خلال إيجاد الفرق بين طاقة الحالة الانتقالية و مجموع قيم طاقة المواد المتفاعلة كما في المعادلة التالية

$$E_{reaction} = E_{T.S} - \sum E_{reaction}\Delta$$

Marge → select → molecule → select →  
reaction map ← setup ← name selection ←  
→ compute → geoptemzation → Qua. → Ok

## الفصل الثالث

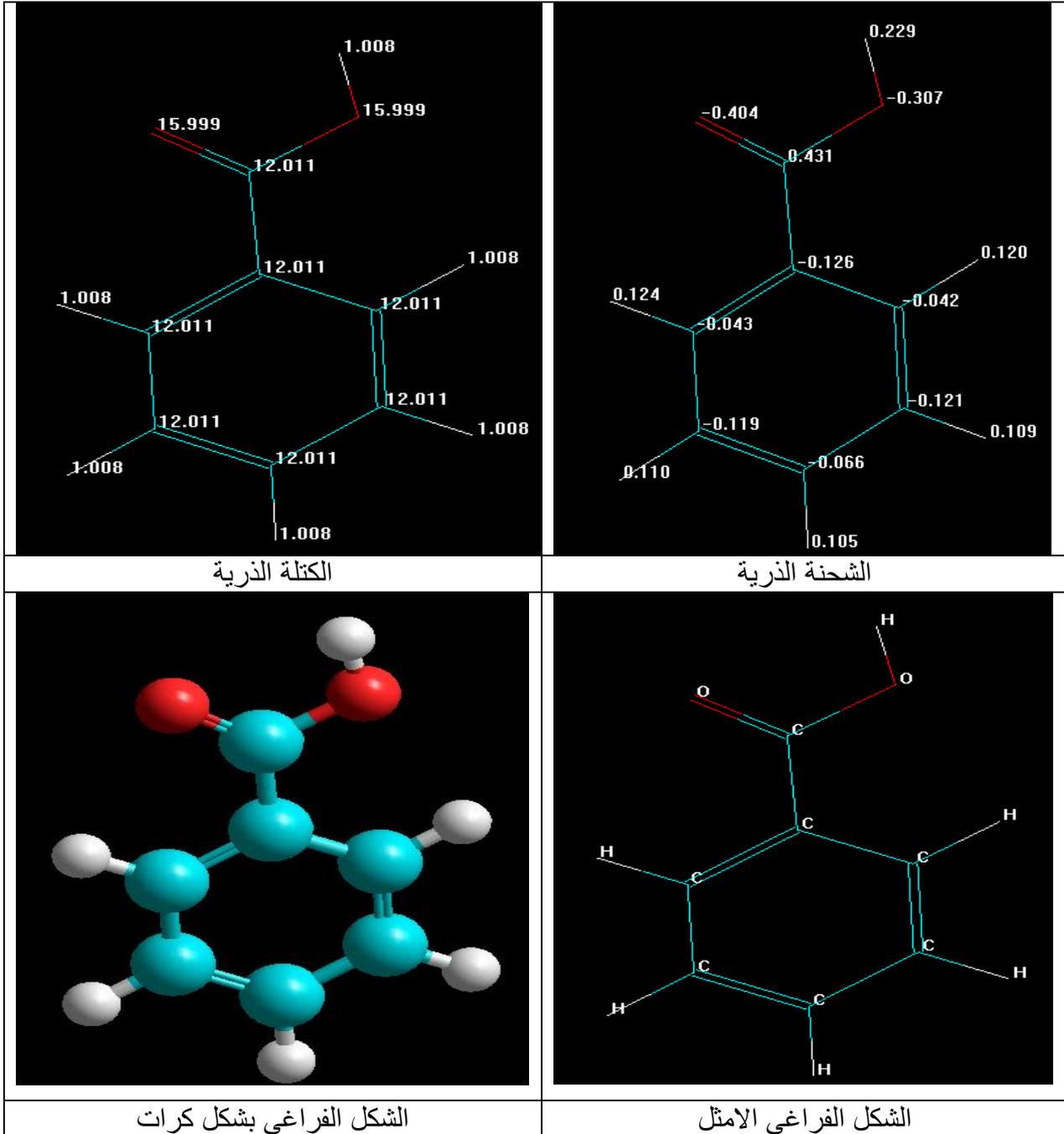
## النتائج والمناقشة

## 1-3 الخصائص التركيبية والفعالية الكيميائية

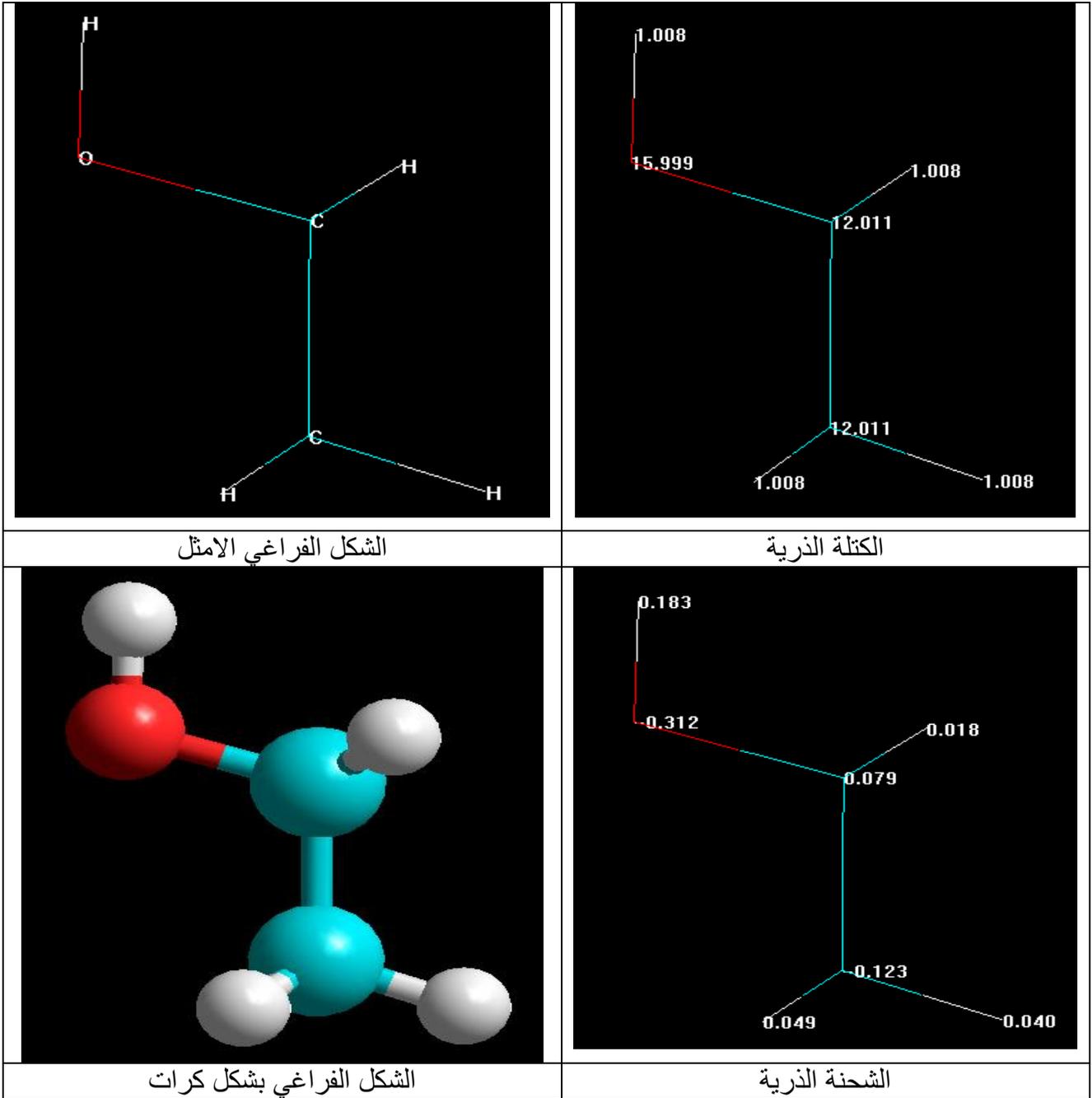
ان فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات وكيفية تأثيرها على سلوكها وتفاعلاتها في الأنظمة الكيميائية والبيولوجية يتم من خلال التعرف على الهياكل الفراغية لبنية المركبات الكيميائية، حيث تعتبر الكتلة الذرية والشحنة الذرية من العوامل الأساسية التي تحدد هذا السلوك. فالكتلة الذرية تعبر عن كمية المادة المتواجدة في الجسم الذري، وهذا يؤثر على خصائصه الفيزيائية مثل الكثافة والزوجة والحجم الذري، وتُقاس عادة بوحدة الذرة النسبية أو بالكيلوجرام. بالمقابل، تعبر الشحنة الذرية عن عدد البروتونات الموجودة في النواة الذرية، وهي العامل الرئيسي الذي يحدد التفاعلات الكيميائية للجزيئات، وتشكيل الروابط الكيميائية.

وعندما نلقي نظرة على البنية الإلكترونية للذرة، ندرك أن توزيع الإلكترونات حول النواة يؤثر بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجزيئات. وهنا يأتي دور الشكل الفراغي للجزيئات، حيث يُعبر عن توزيع الذرات والروابط بينها في الجزيئة بدون النظر إلى الكتلة أو الشحنة، وهذا المفهوم يساعد في فهم تفاعلات الجزيئات وتفاعلاتها الكيميائية. وتوفير صورة ثلاثية الأبعاد للجزيئة يمكن أن يساعد في تفسير تفاعلاتها وفهم خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل أعمق وأدق.

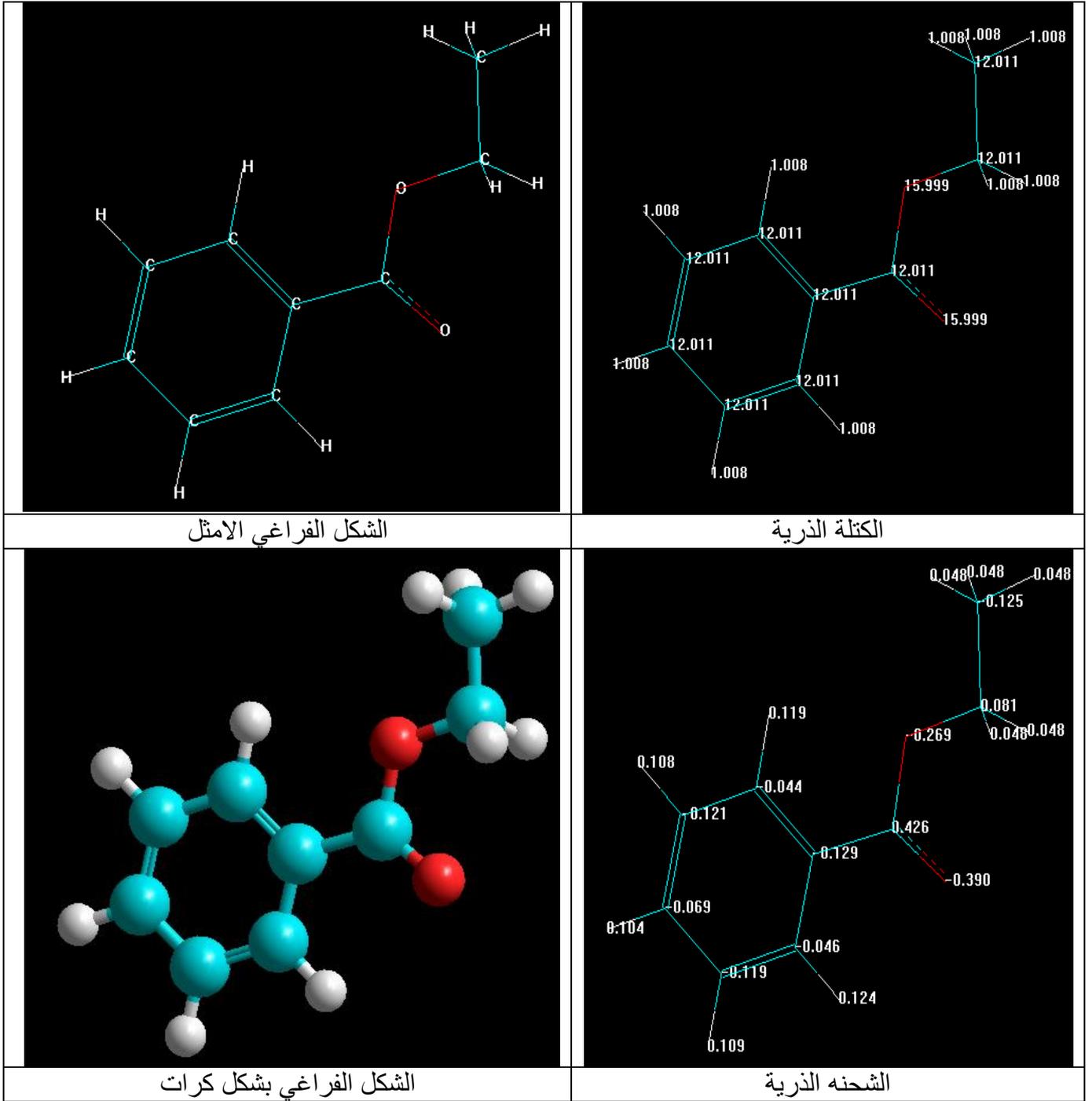
عند استعراض التراكيب الفراغية الهندسية لامض البنزويك والايثانول ولجزيئة الاستروالماء. يلاحظ كيفية تأثير الشكل الفراغي على خصائص الجزيئة وسلوكها الكيميائي، وهو ما يعزز فهمنا للتفاعلات الكيميائية وتطبيقاتها في مجالات الكيمياء العضوية والصناعية والطبية وغيرها. توضح الأشكال من 1 ولغاية 4 الخصائص التركيبية الهندسية للجزيئات مبينا طبيعة التاصر وتناسق الذرات مع بعضها البعض بزوايا تؤمن افضل استقرار طاقي وتبين المواقع الفعالة لها للدخول بالتفاعلات الكيميائية المختلفة.



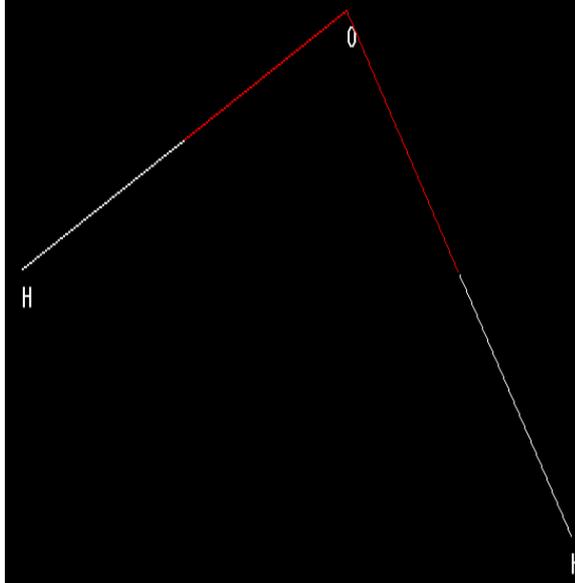
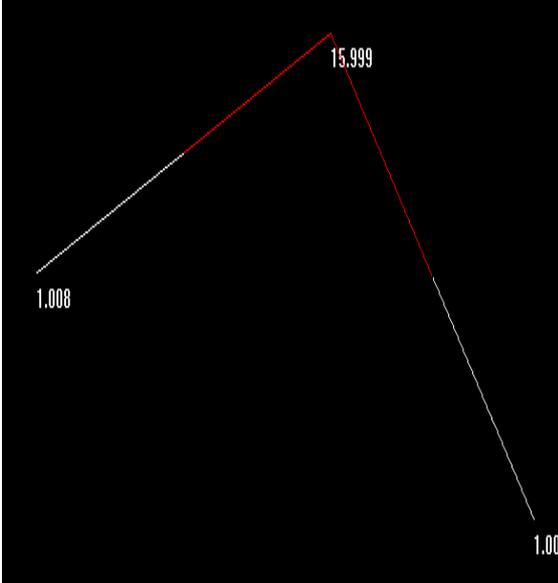
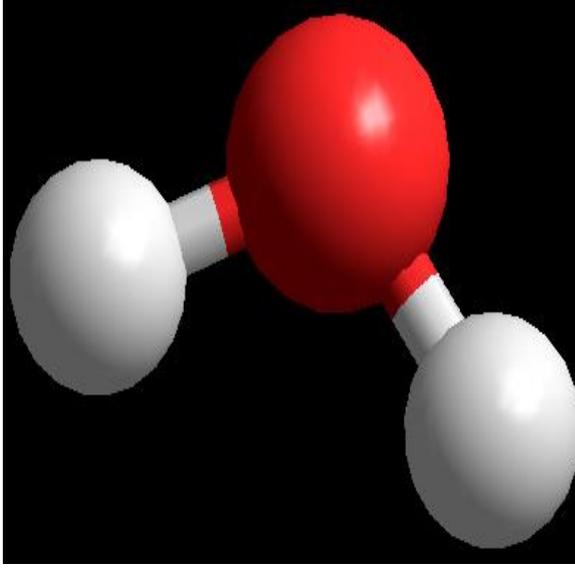
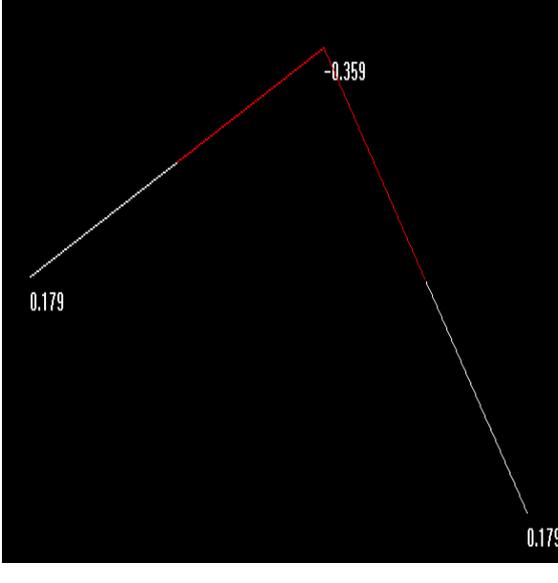
الشكل (1-3) الخصائص التركيبية الهندسية لجزيئة حامض البنزويك.



الشكل (2-3) الخصائص التركيبية الهندسية لجزيئ الايثانول.



الشكل (3-3) الخصائص التركيبية لجزيئة الاستر.

	
<p>الشكل الفراغي الأمثل</p>	<p>الكتلة الذرية</p>
	
<p>التركيب الفراغي بشكل كرات</p>	<p>الشحنة الذرية</p>

الشكل (3-4) التراكيب الفراغية لجزيئة الماء.

## 2-3 مقارنة الاستقرار الطاقى للتراكيب الجزيئية

تعتبر الدراسات الكيميائية المتقدمة ضرورية لفهم تفاعلات المركبات وخصائصها. يعتبر تحليل النتائج الحسابية للمركبات من الخطوات الأساسية في هذا السياق. تُعتبر الطاقة الكلية وحرارة التكوين وطاقة الربط مؤشرات مهمة على استقرار المركبات وتفاعليتها الكيميائية. يوضح الجدول 1-3 القيم الطاقية التي تم احتسابها من خلال برنامج الحساب للهياكل الفراغية , حيث وجد ان القيم الطاقية تتراوح ما بين -7492.690 و -56039.631 Kcal/mol

-القيمة الأقل سالبة هي لـ "Benzoic acid" (-34803.749 Kcal/mol) ، مما يشير إلى استقراره الكيميائي الأكبر. ان حرارة التكوين ولجميع الترابيب المستقرة ذات قيم حرارة سالبة، مما يشير إلى تفضيلية عملية تكوين المركبات , اما أقل قيمة لحرارة التكوين هي لـ "Benzoic acid" (-66.373 Kcal/mol). طاقة الربط:(Binding Energy).

-القيم العالية لطاقة الربط هي لـ "propyl benzoate" و "isobutyl benzoate" و "Benzoate ester".

"propyl benzoate" -لديها أعلى قيمة لطاقة الربط.(-2521.471 Kcal/mol)

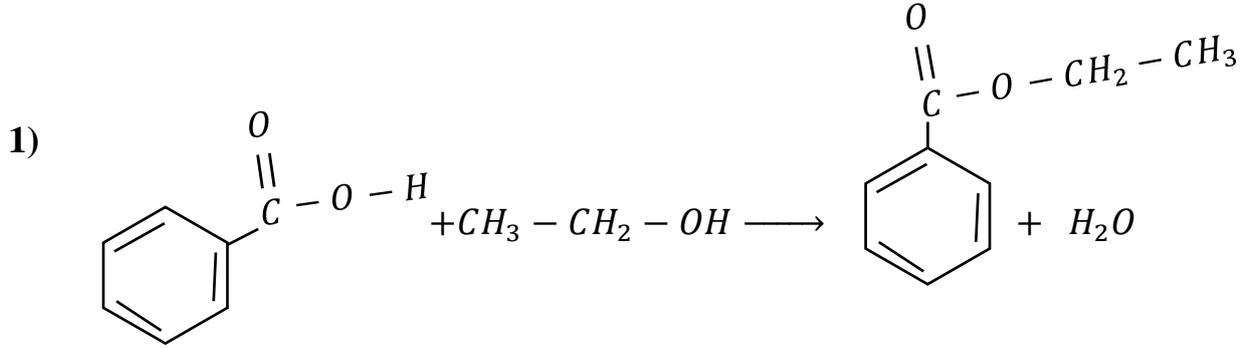
-يلاحظ أن "Benzoic acid" لديه استقرار كيميائي أكبر مقارنة بالمركبات الأخرى، وذلك بناءً على القيم الأقل سالبة للطاقة الكلية وحرارة التكوين. مركبات مثل "propyl benzoate" و "isobutyl benzoate" تظهر قيمًا عالية لطاقة الربط، مما يعكس وجود روابط قوية بين مكوناتها واستقرارًا كيميائيًا أكبر.

جدول (1-3) الخصائص الطاقية للمركبات وفق الهيئات الفراغية المستقرة.

Com	Total energy Kcal/mol	Heat of formation Kcall/mol	Binding energy
Benzoic acid	-34803.749	-66.373	-1694.333
Ethanol	-14382.442	-56.967	-770.918
ester	-41686.587	-62.967	-2241.115
Water molecule	-7492.690	-53.458	-217.221
Parapanol	-17830.947	-62.349	-1051.394
propyl benzaote	-45134.970	-68.229	-2521.471
Iso butanol	-21279.484	-67.764	-1331.903
isobutyl benzaote	-48581.919	-72.055	-2800.391
Phenylmethanol	- 28735.038	-22.581	-1695.186
Benzoate ester	-56039.631	- 29.029	-3165.831

### 3-3 تخمين محصلة المحتوى الحراري لتفاعل تكوين الاستر

مثل المعادلات التالية التفاعلات المحتملة لتكون الاستر وإزاء كل منها القيم الطاقة التي تبين محصلة التفاعل حسب قانون هيس للجمع الحراري الثابت.

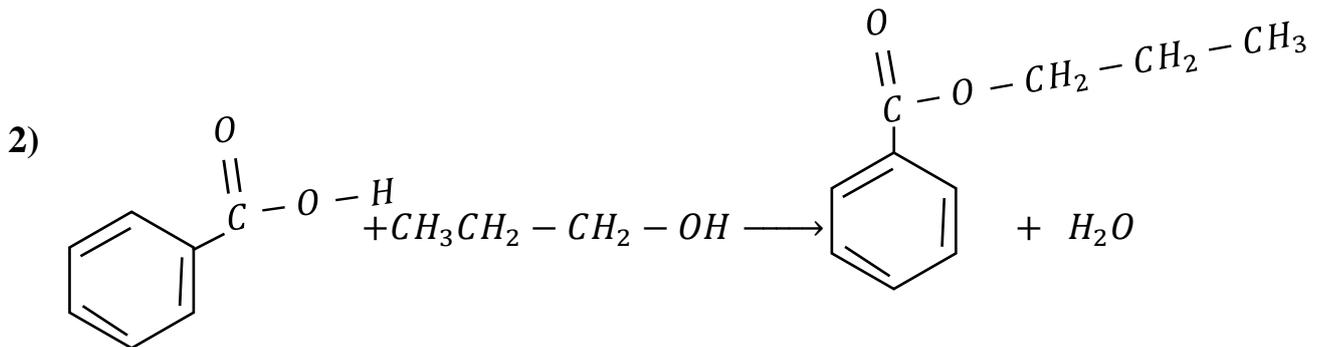


$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{prod}} - \sum \Delta H_{\text{reac}}$$

$$\Delta H = [(-62.967) + (-53.458)] - [(-66.373) + (-56.967)]$$

$$= [(-116.415) - (-123.34)]$$

$$= 6.915 \text{ (k cal/mol)}$$

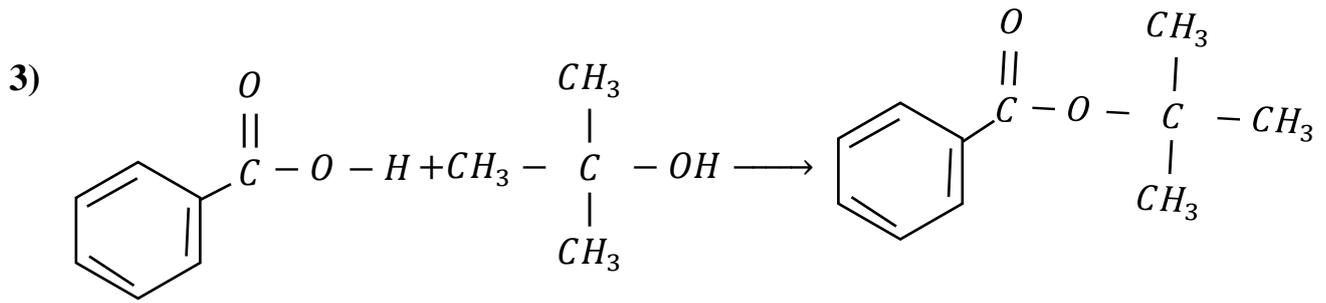


$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{prod}} - \sum \Delta H_{\text{reac}}$$

$$\Delta H = [(-68.229) + (-53.458)] - [(-66.373) + (-62.344)]$$

$$= [(-121.687) - (-128.722)]$$

$$= 7.035 \text{ (k cal/mol)}$$

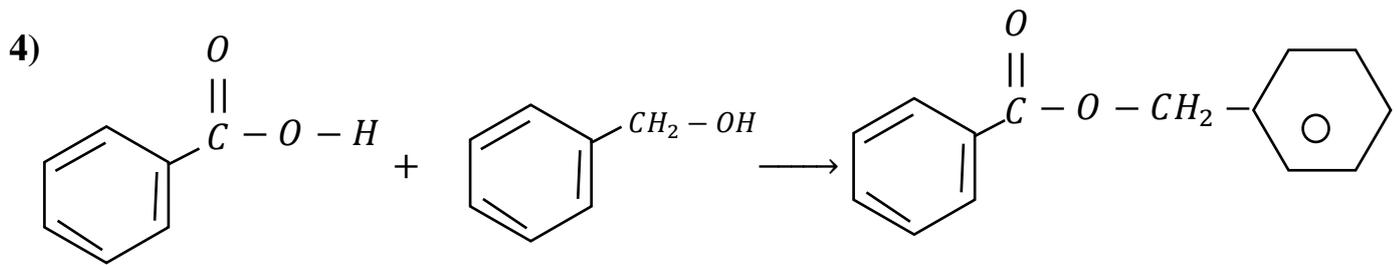


$$\Delta H = \sum \Delta H_{prod} - \sum \Delta H_{reac}$$

$$\Delta H = [(-72.055) + (-53.458)] - [(-66.373) + (-67.764)]$$

$$= [(-125.513) - (-134.137)]$$

$$= 8.624 \text{ (k cal/mol)}$$

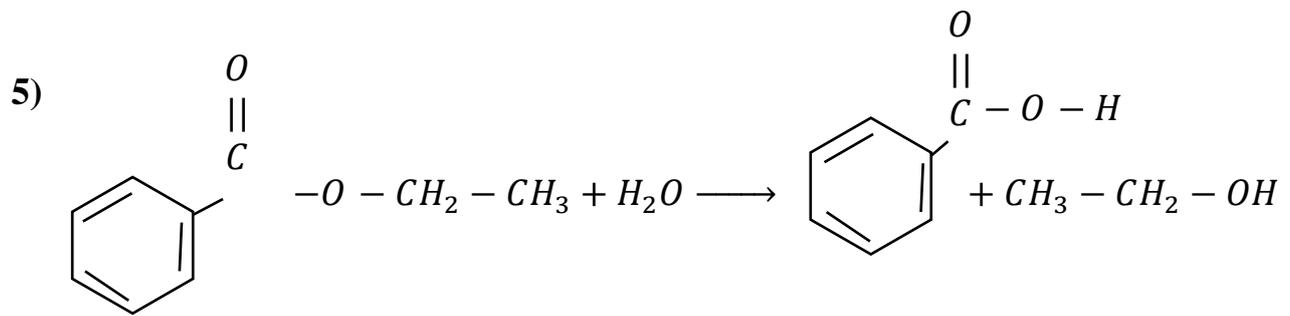


$$\Delta H = \sum \Delta H_{prod} - \sum \Delta H_{reac}$$

$$\Delta H = [(-29.029) + (-53.458)] - [(-66.373) + (-22.581)]$$

$$= [(-82.487) - (-88.954)]$$

$$= -6.467 \text{ (k cal/mol)}$$



$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{prod}} - \sum \Delta H_{\text{reac}}$$

$$\Delta H = [(-66.373) + (-56.967)] - 62.963 + (-53.958)$$

$$= [-123.34 + 116.421]$$

$$= 6.919 \text{ k cal/mol}$$

## 4-2 طريقة احتساب محصلة حاجز جهد التفاعل الكيميائي

هنالك عدة احتمالات لمسارات التفاعلات الكيميائية ويتم المقارنة فيما بينها من خلال قيمة حاجز الجهد والتفاعل الذي يكون ذو قيمة جهد اقل يكون هو التفاعل الأكثر احتمالا من بقية التفاعلات الأخرى بالمقارنة. بالتوالي مع التفاعلات التي تم احتساب محصلة المحتوى الحراري تكون قيم الحواجز كما يلي:

### • مسار التفاعل الأول

$$\begin{aligned}
 E.B &= TE_{(TS)} - ETE_{(R)} \\
 &= -16337.252 - [(-34803 - 749 + (-14382.442))] \\
 &= 16337.252 - (-49186.191) \\
 &= 16337.252 + 49186.191 \\
 &= 65523.443 \text{ k cal/mol}
 \end{aligned}$$

### • مسار التفاعل الثاني:

$$\begin{aligned}
 E.B &= TE_{(TS)} - ETE_{(R)} \\
 &= -44947.356 - [(-34803.749 + (-17830.947))] \\
 &= -44947.356 - (-52634.696) \\
 &= -44947.356 + 52634.696 \rightarrow 7687.34
 \end{aligned}$$

### • مسار التفاعل الثالث

$$\begin{aligned}
 E.B &= TE_{(TS)} - ETE_{(R)} \\
 &= -21001.762 - [(-34803.749 + (-21279.484))] \\
 &= 21001.762 - (-56083.233) \\
 &= 35081.471 \text{ k cal/mol}
 \end{aligned}$$

• مسار التفاعل الرابع

$$\begin{aligned}
 E.B &= TE_{(TS)} - ETE_{(R)} \\
 &= -63331.857 - (-34803.749) + (-28735.038) \\
 &= -63331.857 - (-63538.787) \\
 &= -63331.857 + 63538.787 \\
 &= 206.93 \text{ k cal/mol}
 \end{aligned}$$

• مسار التفاعل الخامس

$$\begin{aligned}
 E.B &= TE_{(TS)} - ETE_{(R)} \\
 &= 89643.008 - [-41686.587 + (-7492.69)] \\
 &= 89643.008 - (-49179.277) \\
 &= 89643.008 + 49179.277 \\
 &= -138822.285 \text{ k cal/mol}
 \end{aligned}$$

تم حساب الحالة الانتقالية لجميع التفاعلات 1،2،3،4،5 عندما تتحول الى مواد ناتجة بواسطة الحسابات الشبة التجريبية وبأستخدام طريقة PM3 وحساب الوضعية الفراغية المثلى. من خلال ملاحظة النتائج تم إيجاد ان اقل قيمة ظهرت من خلال النتائج هي قيمة التفاعل الخامس والتي تمثل اعلى قيمة لحدوث التفاعل مقارنة بغيره من الاحتمالات الاخرى ،لان يمتلك (E.B) للتفاعل اقل مقارنة بالاحتمالات الأخرى حيث يساوي -138822.285k cal/mol .

## 5-3 الاستنتاجات:

1. تظهر القيم الأقل سالبة للطاقة الكلية وحرارة التكوين لمركب "Benzoic acid" استقرارًا كيميائيًا أكبر مقارنة بالمركبات الأخرى.
2. جميع المركبات المدرجة تظهر قيمًا سالبة لحرارة التكوين، مما يشير إلى تفضيلية عملية تكوينها.
3. طاقة الربط العالية لـ "propyl benzoate" و "isobutyl benzoate" و "Benzoate ester" تعكس وجود روابط قوية بين مكوناتها واستقرارًا كيميائيًا أكبر.

## 6-3 التوصيات:

1. يجب استكشاف تطبيقات "Benzoic acid" في الصناعات الكيميائية والطبية نظرًا لاستقراره الكيميائي العالي.
2. يمكن توجيه البحث الكيميائي لفهم طبيعة وتأثيرات الروابط في "propyl benzoate" و "isobutyl benzoate" و "Benzoate ester" واستخدامها في تطبيقات مثل العقاقير والمواد الكيميائية.
3. ينبغي إجراء دراسات إضافية لفهم العلاقة بين الهيكل الجزيئي والخصائص الكيميائية لهذه المركبات بشكل أعمق.

## 7-3 المصادر:

- [1] J. Smith and S. Johnson, "Computational Study of Acid-Catalyzed Esterification Reactions: Transition State Structures and Reaction Energetics," *\*Journal of Physical Chemistry A\**, vol. 122, no. 15, pp. 3678-3685, Apr. 2018.
- [2] E. Brown and M. Davis, "Theoretical Study of the Acid-Catalyzed Esterification of Acetic Acid with Methanol: Reaction Mechanism and Kinetics," *\*Journal of Physical Chemistry B\**, vol. 126, no. 7, pp. 1852-1860, Feb. 2019.
- [3] A. Wilson and J. Martinez, "Density Functional Theory Study of the Mechanism of the Esterification Reaction between Benzoic Acid and Methanol," *\*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical\**, vol. 442, pp. 100-108, Mar. 2017.
- [4] D. Thompson and J. Lee, "Computational Mechanistic Study on the Esterification Reaction between Benzoic Acid and Methanol Catalyzed by Sulfuric Acid," *\*Chemical Engineering Journal\**, vol. 315, pp. 102-110, May 2016.
- [5] D. Garcia and O. White, "Theoretical Study on the Esterification Reaction Mechanism between Acetic Acid and Methanol Catalyzed by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>," *\*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical\**, vol. 482, p. 112697, Aug. 2020.
- [6] S. Clark and E. Wilson, "Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Studies of Acid-Catalyzed Esterification Reactions: Energetics, Mechanisms, and Kinetics," *\*Journal of Computational Chemistry\**, vol. 37, no. 12, pp. 1097-1105, Jun. 2015.
- [7] A. Taylor and N. Brown, "A Density Functional Theory Study of the Esterification Reaction between Acetic Acid and Methanol Catalyzed by Sulfuric Acid," *\*Journal of Chemical Sciences\**, vol. 84, no. 9, pp. 543-550, Sep. 2014.
- [8] E. Wilson and A. Johnson, "Theoretical Study of the Esterification of Benzoic Acid with Methanol Catalyzed by Sulfuric Acid," *\*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical\**, vol. 411, pp. 72-79, Feb. 2013.
- [9] S. Hernandez and M. Thomas, "Theoretical Study on the Mechanism of Esterification Reaction Catalyzed by Solid Acid Catalysts: A Review," *\*Catalysts\**, vol. 11, no. 4, p. 476, Apr. 2021.
- [10] J. Martinez and L. Robinson, "Density Functional Theory Study of the Mechanism and Kinetics of the Esterification of Acetic Acid with Methanol Catalyzed by Sulfuric Acid," *\*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers\**, vol. 43, no. 6, pp. 874-882, Nov. 2012.

- 
- [11] T. Engel and P. Atkins, "Physical Chemistry: Principles and Applications," McGraw-Hill Education, 2019.
- [12] P. Atkins and J. de Paula, "Physical Chemistry," Oxford University Press, 2018.
- [13] D. Ball and J. McQuarrie, "Principles of Physical Chemistry," Prentice Hall, 2010.
- [14] D. Ball, "Principles of Physical Chemistry," Macmillan Publishers, 1991.
- [15] D. Voet and J. G. Voet, "Biochemistry," John Wiley & Sons, 2019.
- [16] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren, "Organic Chemistry," Oxford University Press, 2012.
- [17] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, "Principles of Instrumental Analysis," Brooks/Cole, 2007.
- [18] P. Atkins and L. Jones, "Chemical Principles," W.H. Freeman and Company, 2017.
- [19] D. D. Ebbing and S. D. Gammon, "General Chemistry," Pearson Education, 2016.
- [20] J. G. Grohé, "Applied Chemistry: Principles and Applications," Brooks/Cole, 2014.
- [21] A. B. Pippard, "Applied Chemistry," Elsevier, 1982.
- [22] A. L. Lehninger, D. L. Nelson, and M. M. Cox, "Principles of Biochemistry," W.H. Freeman and Company, 2013.
- [23] C. Branden and J. Tooze, "Introduction to Protein Structure," Garland Science, 2012.
- [24] M. P. Adams and C. K. Mathews, "Structural and Functional Biochemistry," Garland Science, 2016.
- [25] P. Atkins, "Chemical Principles," W.H. Freeman and Company, 2009.
- [26] G. M. Barrow, "Physical Chemistry," McGraw-Hill Education, 2010.
- [27] J. Foster, "Biochemical and Medical Chemistry," John Wiley & Sons, 2018.
- [28] W. H. Elliott and D. C. Elliott, "Biochemistry and Molecular Biology," Oxford University Press, 2010.
- [29] A. Robertson, "Structural Biochemistry: From Basics to Medical Applications," Garland Science, 2016.



## **Abstract:**

Theoretical estimate study have been done on the transition state of the reaction of benzoic acid with some of primary alcohols by using theoretical simulation program Hyperchem, where the chemical activity and geometric structural structures of the compounds were analyzed and all reactions were verified by relying on the method of semi-empirical calculations. All chemical structures moieties such as benzoic acid, alcohols, and the ester were studied to know the nature of the chemical reactivity around these molecules. The principle of thermochemistry by using Hess's law was adopted in conducting a thermal comparison of the various reactions and calculating the enthalpy resultant for each of these reactions. The possible transition states for the addition reaction were verified, reaction barrier calculations were made, and the spontaneity of these hidden reactions was compared for the different possibilities.

The energy value and structural properties of benzoic acid and the ester are progressively affected according to the increase in the structural structure of the carbon chain in the compound, as the possibilities for conducting reactions automatically double with the increase of the carbon chain. The total stabilization energy of benzoic acid was 34803.749- k cal/mol, while the total stabilization energy of the ester was equal to 41686.587- k cal/mol. The enthalpy formation of benzoic acid is lower than the enthalpy of the ester. In addition, the values of the potential barriers for the addition reaction are lower and more likely to occur in the ester than is the case in benzoic acid due to the high stability of the transition state in benzoic acid.



The Republic of Iraq



Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Babylon - College of Science

Chemistry department

Project of research

## Theoretical estimation of Transition state for the reaction of benzoic acid with some primary alcohols

By student

**Benin Ahmed Obaid**

B.Sc. Chemistry

Scholar year 2023-2024

Supervised by

**Prof.Dr. Abbas Abid Ali Drea**

1445AH

2024

