الملخص

تم في هذا البحث دراسة نظريه للخصائص التركيبية والطيفية للبايرزولون وخمسه من مشتقاتها وذلك باستخدام برنامج Hyper Chem وبطريقة الحساب DFT إذ أجريت ألموائمه ألهندسيه لجميع المركبات المدروسة عند مستوى الدوال الاساسيه 6-31G(d) وحسبت الطاقة الكلية والطاقة الالكترونية وطاقة التنافر النووي وطاقة أعلى اوربيتال مشغول وطاقة أوطا اوربيتال غير مشغول وتم حساب ايظاً عزم ثنائي القطب الكهربائي الكلي وشحنات موليكان على ذرات المركبات المدروسة وحُسبت أطوال الأواصر والزوايا ألثلاثيه والزوايا ألرباعيه لبعض المركبات. ثم حسبت الترددات الاهتزازية والإزاحات الكيميائية بواسطة طريقة الحسابات الاوليه ab initio عند مستوى الدوال الاساسيه 6-31G(d) لكل المركبات المدروسة ماعدا المركب Rh5 . إضافة إلى الدراسة العملية التي تضمنت قياس FT-IR و UV-Visibel و H- NMR 1 لكل المركبات المدروسة وقياس N-NMR 14 و C-NMR 13 و T1- Relaxation-1H-NMR لمركبين هما Rh1 و Rh2 عند درجات حرارة مختلفة . وكانت النتائج أن المعوض يزيد من استقرار المركب . وبصوره عامه أن عزم ثنائي القطب الكهربائي الكلي يتزايد وينقص حسب حجم المعوض . وان التعويض النيوكليوفيلي يحدث عند الموضع 1 في جزئية البايرزولون والتعويض الالكتروفيلي يحدث عند الموضع 2 وأظهرت الدراسة أن الحسابات ألنظريه للترددات الاهتزازية والإزاحات ألكيميائيه تعطي نتائج متفقه إلى حدٍ ما مع القياسات العملية التي أجريت على المركبات المدروسة بواسطة FT.IR و H-NMR 1 . أظهرت الدراسة ألنظريه من حيث الطاقة الكلية بان التوتومر Rh1a هو السائد وهذا يتفق مع الاستنتاجات من قياساتنا العملية (أطياف الرنين النووي المغناطيسي ألبروتوني والأطياف الالكترونية).

Abstract

The structural and spectroscopic properties of pyrazolone and five of its derivatives have been theoretically investigated . The calculators were using density functional theory (DFT) method implemented in the Hyper chem. programme . First of all the geometrical optimization were carried out for all studied compounds at 6-31G(d) basis set . Then the total energy and the electronic , nuclear , HOMO and LUMO energies were determined . In addition , electric dipole moments , Mullikan charges on the atoms in studied molecules as well as the geometrical parameters such as bond lengths and bond angles determined also .

On the other hand the vibrational frequencies and chemical shifts were calculated by ab initio method using 6-31G(d) basic set for all studied compounds except Rh5 compound , and FT-IR , UV-Visible and 1H NMR were measured . 14N , 13C NMR and 1H- T1 relaxation times for two compounds , Rh1 and Rh2 , also measured at different temperatures . The results showed that the showed that the substitaents increase the stability of the compound whereas , in general , the electric dipole moment value , are varied according to the substitaents size , and the nucleophilic substitaents occurs at 1-position in the pyrazolone while

the electrophilic substitution occurs at 2-position as expected . The study also showed that the theoretical calculation of vibrational frequencies and chemical shifts give results almost in agreement with the experimental values . However , the theoretical values of the total energy of Rh1a toutomer is the lowest , their four it is the predominant tautomer , which is in general in agreement with the experimental conclusion drawn from the NMR and electronic spectroscopic spectra.