

# دراسة الخواص الالكترونية لمشتقات جديدة لصبغات الكوينولين-3-كاربونيتريل بواسطة حسابات نظرية الكثافة الوظيفية

إعداد  
عهد سليمان عطيه القرشي

إشراف  
د/ نهى أحمد وزان

## المخلص

أثبتت مركبات الكوينولين و مشتقاتها الغير متجانسة ذات الحلقة المدمجة فاعليتها كعقاقير محافظة على حياة. في هذه الدراسة أستخدمت نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) و نظرية الكثافة الوظيفية المعتمدة على الزمن (TD-DFT) لدراسة الأشكال الهندسية و الخواص الإلكترونية والبصرية لمركبين من أصباغ الكينولين-3-كربوننتيريل مُحضرتا حديثاً وهما: 4-[-4-(ثنائي ميثيل امينو) فينيلين]-2-اوكسو-6،5،2،1-رباعي هيدروبنزويو[ه]-كينولين-3- كربوننتيريل(MAPC) و 4-[-4-(كلور فينيلين)-2-اوكسو-6،5،2،1-رباعي هيدروبنزويو[ه]-كينولين-3-كربوننتيريل(CPC). بالإضافة إلى التوتومية الحرارية (3،1)-انتقال بروتون ضمن الجزئي) و متراكبات الماء والخواص الحمضية/القاعدية لإحدى المركبين (MAPC) تم دراستها. الأشكال المُثلى (الأشكال الهندسية الاقل في الطاقة) للجزئين MAPC و CPC حُسبت باستخدام ثلاث طرق وظيفية وهي B3LYP و CAM-B3LYP و ωB97XD مع قاعدة المجموعة 6-311G++(d,p) و من ثم قُورنت مع البيانات البلورية (Crystal data) المتاحة لجزئيات شبيهة جدًا بهما. أطوال الروابط والزوايا المُقاسة عملياً و المحسوبة نظرياً كانتا في وفاق جيد. الخواص البصرية اللاخطية (NLO) المتعلقة بالإستقطابية والفوق إستقطابية للجزئين MAPC و CPC تم تقديرها أيضاً. كلا المركبين لهما خواص بصرية لاختية و تقعا بين المرجعين التقليديين ( اليوريا و بارا-نيترو أنيلين). تم التحقق من التفاعلات ذات الطبيعة المعطية للإلكترون و المستقبلة للإلكترون داخل الجزيء وكذلك انتقال الشحنة للمركبين بتطبيق تقنية

مدرات الرابطة الطبيعية (NBO). الحدود الأمامية الجزيئية (FMO) تم تمثيلها بيانياً و حُسبت طاقاتها و فجوة الطاقة أيضاً.

تم التحقيق في تأثير الاستبدلات المختلفة على NBO و FMO. تم حساب طريقة فوكوي و خرائط الإمكانات الكهربائية الجزيئية (MEP) من أجل عرض مناطق الهجوم للمواضع المحبة للإلكترون والمحبة للنواة. تقييم الواصفات التفاعلية العالمية أظهر أن لكلا المركبين خواص جيدة لتنشيط تآكل المعادن. المعلومات العملية للإمتصاص و الإنبعث لكلا المركبان المدروسان، أستخدمت من أجل توضيح أداء فعالية طريقة الهجين القياسية (B3LYP) وطريقة التصحيح طويلة المدى (CAM-B3LYP و  $\omega$ B97XD). تم تحليل ومناقشة أداء هذه الطرق مع نموذج التواصل الاستقطابية (PCM) للمحاليل مع الاخذ بعين الاعتبار تأثير التنوع الشكلي وقطبية المحاليل.

تم دراسة توتومرية مركب MAPC في الحالة الغازية و في أربع مذيبات. ثباتية التاوترمان (شكل الاينول و الكيتو) كانتا مختلفتا في الغاز و المحاليل.

وُجد أن إنتقال ١،٣-بروتون غير مستحبة من منظور الديناميكا الحرارية، حيث صاحبها إرتفاع في معدل حاجز التنشيط (٤٠ كيلو كالوري/مول). الاشكال المثلى و طاقات المعقدات MAPC-water حُسبت مع ارتباط BSSE. وكذلك أيضاً الاشكال البروتونية و المنزوعة البروتون لمركب MAPC تم حسابها من أجل الحصول على فهم أفضل للأطوال الروابط الهيدروجينية البين جزيئية.

# Investigating the Electronic Properties of New Derivatives of Quinoline-3-Carbonitrile Dyes Using Density Functional Theory Calculations

By

**Ohoud Suliman Al-Qurashi**

Supervised By

**Dr. Nuha Ahmed Wazzan**

## ABSTRACT

Quinoline and its fused heterocyclic derivatives were proved as life-saving drugs. Density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) have been used to investigate the geometrical structures, electronic and optical properties of two new derivatives of quinoline-3-carbonitrile dyes; 4-[4-(dimethylamino) phenyl]-2-oxo-1,2,5,6-tetrahydrobenzo[h]-quinoline-3-carbonitrile (MAPC) and 4-(4-chlorophenyl) 2-oxo-1,2,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinoline-3-carbonitrile (CPC). Additionally, the thermal tautomerization (1,3-intramolecular proton transfer), water complexes and acid-base properties of one of the two compounds (MAPC) have been investigated.

The optimized structures of MAPC and CPC molecules were calculated at three functionals: B3LYP, CAM-B3LYP and  $\omega$ B97XD with 6-311G++(d,p) basis set and compared with the available crystallographic data of very similar molecules. The experimental and calculated geometrical parameters were in good agreement. Non-linear optical (NLO) properties related to polarisability and hyperpolarisability of MAPC and CPC were estimated. Both molecules have NLO properties falls between two classical references (urea and *p*-nitroaniline), and MAPC

properties are superior than that of CPC (2-fold). The intramolecular donor-acceptor interactions and charge transfer within the two molecules have been investigated applying the natural bond orbital (NBO) technique. The frontier molecular orbitals (FMOs) were represented graphically and their energies and energy gaps have been calculated. The effect of different substituents on NBO and FMO were investigated. In order to display regions of electrophilic and nucleophilic attack, the Fukui functions and molecular electrostatic potentials plots were calculated. Evaluating the global reactivity descriptors showed that both molecules exhibit good metal corrosion inhibition efficiency.

The available experimental absorption and emission data for the two investigated dyes were used to rationalize the performance of the standard hybrid functional (B3LYP and long-range corrected LC-functionals (CAM-B3LYP and  $\omega$ B97XD)). The performance of B3LYP and LC-functionals along with the polarizable continuum model (PCM) of solvation in considering the effects of structural diversity and solvent polarity was analysed and discussed.

The tautomerism of MAPC in the gas phase and in four solvents was investigated. The stability of the two tautomers (enol and keto forms) is different from gas to solvent. The 1,3-proton transfer is found to be thermodynamically forbidden with high average activation barrier (~40 kcal/mol).

The optimized geometries and energies of the MAPC-water complexes are computed with BSSE correlation. Also, the protonated and deprotonated forms of MAPC are computed in order to get better understanding of the strength of the intermolecular H-bonds.