حسابات آب-إينيشيو للأشكال و التوتومرز لمشتقات البنزوثيازول في الحالة الغازية و محاليل مختلفة وحسابات تثبيطها لتآكل الكربون الصلب في الوسط الحمضي

رقية هاشم البركاتي

إشراف

د /نهى أحمد وزان

المستخلص العربي

في هذه الرسالة يتم تقديم نتائج تحليل تفصيلي باستخدام: DFT / B3LYP و MP2 على اثنين من مشتقات البنزوثيازول .تم حساب الاشكال الهندسية و حساب الطاقة لكل التوتومرز الناتجة من المركبين ٢-ميركابتوبينزوثيازول و٢-امينو بينزوثايزول في المرحلة الغازية ، وفي ثلاثة أنواع من المذيب (الماء ، رابع كلوريد الكربون (DMSOباستخدام (٦-٣١١++ G(d,p)و ٦-٣١١++ .(G(3df,2pتم استكشاف تأثير المذيب باستخدام طريقة (.(PCMبسبب انتقال البروتونات داخل الجزيئات للمركبات، وجدت الدراسة خمسة أشكال مختلفة للهيكل لـ ABT، في المقابل ، تم ايجاد أربعة أشكال مختلفة لـ . MBTومن ثم تمت مقارنة الاشكال الهندسية مع بيانات الأشعة السينية المتاحة عملياً ، وتم تصنيف التوتومرز وفقا لنمط الاستقرار في مرحلة الغاز. تمت دراسة تأثير المذيبات لجميع التوتومرز وتمت مقارنة النتائج نسبة إلى الحالة الغازية. وأظهرت البيانات التي تم الحصول عليها أن جميع المذيبات ليس لها تأثير كبير على ترتيب الاستقرار لجميع التوتومرز المتاحة.و أيضاً تمت دراسة تأثير الاستبدال من خلال ستة مجموعات مختلفة، CF3 ،وNO2 ،و CN كمجموعات مانحة للإلكترون ، وC2H5 ، و -OH ، و NH2 كمجموعات مستقبلة للإلكترون. وجد أن لها تأثير ضئيل على أشكال و استقرار التوتومرز. مع ذلك ، فإن جميع الحسابات تظهر بوضوح ، من بين الأشكال وُجدَ أن، MBThione / trans-MBThiol و -ABT / trans IBT هي الأشكال الأكثر استقرارا من التوتومرز. أظهرت أبحاث IRC أن MBTHione و ABT أقل في الطاقة بمقدار ٩,٠٢ و ٥,٨٠ كيلو كالوري/ مول على التوالي) و آكثر استقرار من كل ٢-mercaptobenzothiazole و ٢-aminobenzothiazole ، على التوالي. تم تنفيذ نظرية IRC ، وتحليل AIM في B3LYP / 6-311++ G (d,p)، لكل من ABT / IBT و .MBThione / MBThiol وكما هو معروف كمثبطات التآكل للصلب في

الوسائط الحمضية ، كان من الضروري شرح آلية تثبيط من اثنين من مثبطات ٢-أمينوبنزوثازول و ٢-ميركابتوبينزوثيازون. وقد تم التحقيق في الأشكال أربعة MBThione / MBThiol ، و ABT / IBT وأشكال انتقال البروتون في مواقف مختلفة من هذ. استخدمت الحسابات الكيميائية الكمية المذكورة أعلاه لحساب الخواص الإلكترونية للجزيئات. ترتبط المعلمات الكيميائية الكمية الكمية بكفاءة تثبيط تجريبية محددة. تمت محاكاة امتزاز الامتزاز على سطح المعدن عن طريق ربط ذرة Fe واحدة بمواقع مختلفة من الالكترونات المانحة وايضا بوضع ذرة الحديد فوق حلقات الفينايل و الثيازول. تم التحقق من كفاءة النظام وآلية عمل العوائق المدروسة على سطح صلب ، كما تم الحصول عليها من خلال النتائج التجريبية ، من خلال الحسابات النظرية.

Ab Initio Calculations of the Structures and Tautomers of Benzothiazole Derivatives in the Gas Phase and Different Solutions and their Corrosion Inhibition for Carbon Steel in Acidic Medium

BY

Roqaya Hashem Al-Barakati

Supervised By

Dr. Nuha Ahmed Wazzan

Abstract

In this thesis, the results of a detailed ab initio DFT/B3LYP and MP2 investigations on two of the benzothiazole tautomers and their derivatives are presented. The energy and geometrical parameters of 2-mercaptobenzothiazole (MBT) and 2-aminobenzothiazole (ABT) tautomerization in the gas phase, CCl_4, water, and DMSO solutions were calculated using 6-311++G(2d,p) and 6-311G++(3df,2p) basis sets. Bulk solvent effect was explored using the PCM method. Due to intramolecular proton-transfer, the study included five different tautomeric forms of ABT. In contrast, four possible tautomeric structures of MBT have been studied. The geometrical parameters of all tautomers were compared with the available X-ray data, and the tautomers have been ranked according to the stability pattern in the gas phase. Solvent effects were studied for all tautomers, and the results were compared with those of the gas phase. The obtained data showed that all the solvents did not have a significant effect on the stabilization order of all the available tautomers. The six different substituents at C3 position on the phenyl ring, namely $-CF_3$, $-NO_2$, and -CN as

electron-donor groups, and $-C_2H_5$, -OH, and $-NH_2$ as electron-acceptor groups have insignificant effects on the tautomeric preferences. However, all calculations evidently show that among the tautomeric forms, MBThione/trans-MBThiol and ABT/trans-IBT are the most stable tautomeric forms. The investigations of the IRC show that MBThione and ABT tautomers (lower by 9.02 and 5.80 kcal/mol, respectively) dominate and dictate the structure of 2-mercaptobenzothiazole and 2-aminobenzothiazole, respectively. The second-order perturbation theory and AIM analysis at B3LYP/6-311++G(d,p) for ABT/IBT and MBThione/MBThiol tautomers have been performed and discussed. As two well-known corrosion inhibitors for steel in acidic media, it was necessary to explain the mechanism of corrosion inhibition of 2-aminobenzothiazole and 2-mercaptobenzothiazole at the atomic-level. The four tautomeric forms MBThione/MBThiol and ABT/IBT of the two inhibitors and the protonated forms at different positions of these tautomers have been investigated. The quantum chemical calculations with 6-311++G(d,p) and 6-311++G(3df,2p) basis sets were used to calculate the electronic properties of the two molecules in their different tautomeric and protonated forms. The quantitative quantum chemical parameters were correlated with the experimentally determined inhibition efficiencies. The adsorption of the inhibitor on the metal surface was simulated by attaching one Fe atom of different electron-donor sites and also by placing the Fe atom above the phenyl and thaizole rings. The efficiency order and the mechanism of action of the studied inhibitors on a steel surface, as obtained by experimental results, have been verified by theoretical calculations. An effort to rationalize the adsorption of the inhibitor on the Fe surface by physical and/ chemical adsorption models was performed, through correlation between the quantum chemical parameters of five electronic states (S_o, S_1, S_o^+, S_o^-, and IH^+) and the order of the inhibition efficiency of the two molecules under probe obtained experimentally.