دراسة طيفية ونظرية لعدد من معقدات انتقال الشحنة المشتقة من قواعد شيف مع المستقبلين (DNB,TNP)

عامر فاضل داود النعيمي ،عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي، دعاء اياد ياس البياتي

الخلاصة

تضمن البحث تحضير مجموعة من قواعد شيف المحضرة سابقا (4- بروموبنزالديهايد -4- نايترو انيلين، 4- ميثوكسي بنزالديهايد -4- بروموانيلين ،4- تولو بنزالديهايد-4- نايترو انيلين، 4- نايتروبنزالديهايد-4- امينوانيلين ، 4- نايتروبنزالديهايد-4- نايترو انيلين-4- نايترو انيلين) ومن ثم تحضير معقدات انتقال الشحنة من تفاعل هذة القواعد مع بعض المستقبلات الالكترونية (DNB,TNP) في درجة حرارة ($10^{o}C$) ، و استخدام برنامج Chem –Office في الدراسة النظرية للقواعد المحضرة وللمستقبلين وذلك لغرض ايجاد بعض المتغيرات الفيزيائية لهذة القواعد ومقارنة نتائجها مع النتائج العملية مثل ايجاد أطوال الاواصر وعدد قيم الزوايا المؤثرة على مجموعة الازوميثان (C=N) وطاقة الاوربيتالات ((HOMO)،(LUMO) ،الجهد الالكتروني الكيميائي ،الصلادة ،دليل الالكتروفيلية الكروي) وشحنات الذرات للقواعد المحضرة ،وقد تم التطابق بين النتائج المستحصلة مع الخصائص الفيزيائية للمعقدات، والقواعد الناتجة من الدراسة العملية مع قيم المتغيرات الطاقية الناتجة من الحسابات النظرية عن طريق حساب هذة المتغيرات من خلال تطبيق احدى طرق ميكانيك الكم ، وهي طريقة الحسابات شبه تجريبية (AM1) .

الكلمات المفتاحية : قواعد شيف ، معقدات انتقال الشحنة ، دراسة طيفية ، دراسة نظرية

Spectral and Theoretical Studies for Number Charge Transfer Complexes Derived From Schiff Bases with Acceptors (DNB,TNP)

***Amir.F.D. Al- Niaimi ,Abd AL-Rahman .Khudher&Duaa. A.Y.Al- Bayate**

* University of Diyala – College of Education- Chemistry Department

University of Tikrit – College of Science - Chemistry Department

Received 26 February 2015 ; Accepted 1 June 2015

Abstract

The study contained prepared Schiff bases (4-Bromobenzyldene-4-Nitroaniline, 4-Methoxybenzyldene-4-Bromo aniline, 4–Tolubenzyldene-4-Nitroaniline,4-Nitrobenzayldene-4-Nitroaniline, 4–Nitrobenzyldene-4-Aminoaniline),and prepared charge transferecomplexes from reaction that bases with some electron acceptor (DNB,TNP) in temperature ($10^{0}C$),

Chem-Office program used in the theoretical study of the prepared bases ,the two acceptor in order to confined physical variables of theses bases and comparing the resulted experimental programmer for bases and acceptor preparing and found The parameters and Compare these result with result the study included finding that some structural charges and orbitals energy (LUMO)،(HOMO) ،Electronic chemical potential(μ)، $hardness(\eta$)، Global Electrophilic index (W)، bonds length ، values of angles numbers, to the effect on Azo methane group (C=N) and atoms charges to the prepared Schiff bases ,and compare the result with The physical parameters of the complexes and bases resolution from experiment study with The parameters energy result from the calculated theoretical also calculating these changes through applied once of quantum mechanism methods which is Semi- empirical (AM1).

Key Words : Schiff's bases ; Charge transfer complexes ; Spectral study; Theoretical Studies

المقدمة

تعرف قواعد شف على أنها تلك المركبات التي تحتوي على مجموعة الازوميثين (Azomethine) $>C=\ddot{N}-$ حضـــرت بتكاثف الالديهايدات أو الكيتونات مع الأمينات الاليفاتية والارومادية الأولية مثل الانيلين ومشـــتقاته[1-7]. حضـــرت لأول مرة من قبل العالم الالماني (Hugo Schiff) عام 1864 وتمتلك الصـــيغة العامة $R_1R_2C=NR_3$ وقد سـميت قواعد شـيف بتسـميات متعددة بالاعتماد على طبيعة كل من (R_1,R_2,R_3) اذ تمثل (R_1) هي ذرة هيدروجين في الديمينات وفي الكيتيمينات فان(R_1,R_2,R_3) محاميع عضـــوية اليفاتية او اروماتية وتســـمى بالأنيلات عندما تكون (R_3) حلقة بنزين معوضـة وغير معوضـة .تم في هذا البحث تحضـير خمسـة مركبات لقواعد شـيف من تفاعل البنزليهايد المعوض في الموقع بارا(ميثوكســـي ،برومو، نايترو، تولو) مع الانيلين المعوض في الموقع بارا (نايترو ،برومو ، امينو) وكذلك تضمن البحث تحضير معقدات انتقال الشحنة[8-14] من خلال تفاعل قواعد شيف مع المستقبلات الالكترونية (DNB,TNP) من خلال ظهور حزمة امتصاص تختلف عن حزمة الواهب والمستقبل تم ملاحظتها من خلال تطبيق معادلة بنسي – هلدبراند وبنسبة (1:1) وفي مذيبات مختلفة ($CH_3OH,CH_2Cl_2,DMF,CCl_4$) .

تم اجراء دراسة نظرية بتطبيق برنامج (ChemBio3D 11.0) لتعزيز النتائج العملية تضمنت ايجاد بعض المتغيرات التركيبية وطـاقـة الاوربتـالات (HOMO) و(LUMO)، الجهد الالكتروني الكيميـائي (μ) ، الصـــلادة (η) ، دليل الالكتروفيلية الكروي (W) واطوال الأواصــر وقيم عدد من الزوايا وشـحنات الذرات لقواعد شـيف وذلك من خلال تطبيق احدى طرق ميكانيك الكم وهي طريقة الحسابات شبه التجريبية (AM1) .

ان الصــلادة (hardness) : هي قياس للمقاومة التي تبديها الجزيئة في التوزيع الالكتروني الخاص بها وهذا التعريف جاء من القاعدة التي تقول (ان الجزيئة ترتب نفسها لتكون اصلب ما يمكن) .ان الجزيئة التي تحمل طاقة اوربتال HOMO اعلى تكون اكثر فاعلية تجاه التفاعل الالكتروفيلي في حين ان الجزيء الاوطأ اوربتال LUMO هي الأكثر فعالية مع النيوكليوفيل وبذلك فان صــلادة الجزيئة لها علاقة مع الفجوة الطاقية بين اوربتالي HOMO و LUMO اذ كلما كانت هذه الفجوة الطاقية اكبر كانت الجزيئة اكثر صلادة واكثر استقرارا" . ويمكن حساب الصلادة (η) من المعادلة الاتية :

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \qquad (1)$$

الجهد الالكتروني الكيميائي (μ): يمكن ربطه بالألفة الالكترونية للجزيئة ويحسب من المعادلة الاتية

$$\mu = \frac{1}{2} (E_{LUMO} + E_{HOMO}) \qquad (2)$$

دليل الالكتروفيلية الكروي Global Electrophilcity Index (W) يمثل ميل الجزيئات لتقبل الالكترونات ويحسب بالاعتماد على قيم (μ و η) كما في المعادلة الاتية :

$$W = \mu 2 / 2\eta \qquad (3)$$

وعليه ان القيم الواطئة لـ (η و μ) تشير الى ان الجزيئة تكون اكثر فعالية كنيوكلوفيل

الجزء العملي

ان المواد الأولية المستعملة في هذا البحث لتحضير قواعد شيف مجهزة من معمل أدوية سامراء وهي ذات نقاوة عالية واستخدمت مباشرة دون إجراء تنقية إضافية لها. حيث تم استخدام جهاز(Electro thermal Malting point,9300-UK) لتعين درجات الانصهار و جهازي مطيافية الاشعة الفوق البنفسجية

A-(U.V-Visible Spectrophotometer (T90+) PG Instruments Ltd.

B-(UV-Visible single beam ,TR UV-754,Italy) وجهاز طيف الأشعة تحت الحمراء

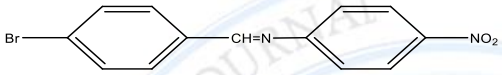
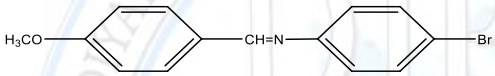
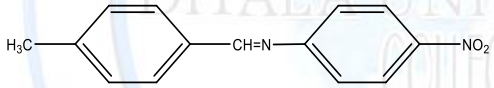
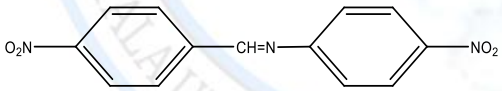
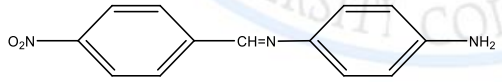
. (Shimadzu Infrared Spectrometer Fourier Transform FTIR- 8400S)

تحضير قواعد شيف :

حضرت قواعد شيف المستخدمة بالاعتماد على (الطريقة القياسية)[3] في البحث حسب طريقة بيومي وجماعته وذلك بمزج كميات مولارية متكافئة من كل من الالديهايد مع امينات اولية(أروماتية) مختلفة بعد اذابة الامين الاولي بكمية معينة من الايثانول المطلق او الميثانول حسب القاعدة المراد تحضيرها ثم اضافة الامين الاولي تدريجيا الى الالديهايد مع التحريك وبعد اكمال عملية المزج للمحاليل، صعد المزيج حراريا لمدة (2-6) ساعة (تتفاوت هذه الفترة الزمنية بالاعتماد على نوع قاعدة شيف المراد تحضيرها) ثم ترك المزيج ليبرد تدريجيا وبعد ذلك تم ترشيح الراسب وغسله عدة مرات بمذيب الهكسان ..

وشخصت القواعد المحضرة باطياف (FTIR) وذلك من خلال التركيز على حزمة مميزة لمجموعة ألازوميثان (C = N) لهذه المركبات فضلا عن قياس درجات انصهارها المبينة في الجدول (1) .

جدول (1) يوضح الخصائص الفيزيائية للقواعد المحضرة

Comp.NO	الاسم العلمي والصيغة الكيميائية	M .wt (gm/ mole)	M.P ^{0}C	Color
1	 4-Bromobenzyldene-4-Nitroaniline	304.9	169 – 172	yellow
2	 4-Methoxybenzyldene-4-Bromoaniline	289.9	100-103	White
3	 4-Tolubenzyldene-4-Nitroaniline	240	128 – 130	Dark green
4	 4-Nitroaniline-Nitrobenzylden-4	271	112 -114	Dark yellow
5	 4-Nitrobenzyldene-4-Aminoaniline	241	100- 102	Yellow

النتائج والمناقشة

تم التاكد من تكون قواعد شيف من خلال ظهور حزمة (C=N) عند المدى (1662- 1566) سم$^{-1}$ العائدة لهذة القواعد المحضرة واختفاء حزمة (C=O) الاوهي مجموعة الكاربونيل في المنطقة (1700) سم $^{-1}$ وكذلك من خلال تعين درجات الانصهار لهذة القواعد المحضرة وكذلك تم ملاحظة ان مواقع حزم الامتصاص العائدة لمجموعة الأزوميثان (C=N) تعتمد اعتماد مباشر وبشكل اساسي على نوع الامين والألديهايد ، ان حزمة الامتطاط العائدة للاهتزاز لمجموعة (C=N) يتأثر

موقع امتصاصها بشكل مباشر بوجود المعوضات على حلقة الانيلين و البنزلديهايد حيث لتأثيري الرنين والحث واضح جدا على تغير موقع هذه الحزمة نتيجة تغير كثافتها الالكترونية بسبب هذين العاملين ،كذلك يلاحظ ظهور حزم أخرى مهمة في تشخيص المركبات ولكن ليست ذات أهمية في تشخيص قاعدة شف. وتكونها من موادها الأولية وهي حزم(Ar-H، NO_2، C=C، C-X) وغيرها من الحزم ،المبينة في الجدول (2) .

الجدول (2) :قيم حزم I.R العائدة لقواعد شيف بوحدات cm^{-1}

No .of . comp	νC-H_{Ar} cm^{-1}	νC=N cm^{-1}	ν c=c cm^{-1}	Others
1	3014	1579	1340	ν(-Br) ν(-NO_2) 1300S 1422S ,1220w 1311w
2	3056	1595	1322	ν(-Br) 1300s,1220w
3	3017	1589	1300	ν(-NO_2),ν(-CH_3) 1400S, 2800 1311w , 2900
4	3013	1566	1322	ν(-NO_2) 1400s , 1354w
5	3014	1622	1343	ν(-NO_2),ν(NH_2) 1400s , 3400 1311w , 3500

تم تحضير معقدات انتقال الشحنة بالاستناد الى معادلة بنسي –هلدبراند وبنسبة (1:1) وذلك باستخدام قواعد شيف كواهبات للإلكترونات (ذات جهد تأين واطئ) مع بعض المستقبلات الإلكترونية (DNB,TNP) كمستقبلات للإلكترونات (ذات الألفة الالكترونية العالية)، أذ تم تحضير المعقدات من تفاعل قواعد شيف مع المستقبل DNB والمستقبل الضعيف الحامضية (TNP) ، حيث لوحظ التغير من خلال مقارنة الاطوال الموجية والالوان ودرجات الانصهار كذلك التغير في موقع بعض الحزم الفعالة المهمة، ومقارنتها بالمواد الاولية المكونة لها .

$$\frac{[A_o]}{A_{com}} = \frac{1}{\varepsilon_{AD}} + \frac{1}{K.\varepsilon_{AD}} \bullet \frac{1}{[D_o]} \quad \text{.....(4)}$$

$[A_0]$: تركيز المستقبل

$[D_0]$: تركيز الواهب

$[A_{com}]$: امتصاصية المعقد عندما يكون طول الخلية 1 سم

[K] : ثابت الاتزان للمعقد

$[\varepsilon_{AD}]$: معامل الامتصاص المولاري للمعقد

ومن رسم العلاقة بين A_{com}/ $[A_0]$ ضد $1/[D_0]$ نحصل على خط مستقيم نقطة تقاطعه بالإحداثي الصادي تمثل $1/\varepsilon_{AD}$ وميله يساوي $1/k\,\varepsilon_{AD}$.

تم استخدام المعادلات الاتية لحساب الطاقة وثوابت معقد انتقال الشحنة والتي تتضمن حساب جهد التأين والالفة الالكترونية

$$h\nu_{CT} = a I_p + b \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

$$h\nu_{CT} = hc/\lambda \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

$$h\nu_{CT} = Ip - E_A - W \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

اذ ان:

$h\nu_{CT}$ = طاقة معقد انتقال الشحنة (e V) ، W = طاقة تفكك معقد انتقال الشحنة المثار (e V)

Ip = جهد التأين لقاعدة شيف (e V) ، E_A = الألفة الالكترونية للمستقبل (eV)

a,b = ثوابت للمستقبل ويمكن ايجادها من رسم العلاقة الخطية بين طاقة المعقد ($h\nu_{CT}$) وجهد التأين للقواعد (Ip) في مذيبات مختلفة القطبية. والمبينة في الجدول (3) للمستقبلين المستخدمتين في هذا البحث

الجدول (3): المستقبلات الالكترونية وبعض خصائصها الفيزيائية

No .Compounds	Name of compounds (acceptors)	Color	a (e V)	b (e V)	E_A(e V)
1	m- Dinitrobenzene(DNB)	Pale yellow	0.42	- 2.32	1.41
2	2,4,6-tri nitrophenol (TNP)	Pale yellow	1.40	-7.13	1.31

تم قياس الاطوال الموجية لمعقدات انتقال الشحنة وبالاعتماد على الاطوال الموجية لكل من القواعد (الواهبات) والمستقبل (المستقبلات) ،وتم التأكد من ظهور حزمة امتصاص تختلف عن الحزم العائدة لكل من المانح والمستقبل، وبالاعتماد على قطبية المذيب المستخدم,(CH_2Cl_2D10.1,CCl_4,D2.24) (CH_3OH,D32.62, DMF,D38 أذ تم ظهور حزم امتصاص ذات طول موجي أعلى (حزم جديدة في المنطقتين فوق البنفسجية والمرئية) ولكن بطاقات أقل بزيادة قطبية المذيب اذ المذيب DMF يعتبر من المذيبات عالية القطبية مقارنة ببقية المذيبات ، وهذا يدل على أن الانتقال الالكتروني لهذه المعقدات من نوع (π -π^*) من القاعدة التي تحتوي على اوربيتال π الجزيئ الأعلى المملوء بالإلكترونات (HOMO) الى الاوربيتال الجزيئي الواطئ الغير ممتلئ (LOMO) لجزيئة المستقبل وكما هو معروف أن المذيب القطبي يساهم في جعل مستوى الإثارة للانتقال π -π^* أكثر استقراريه من مستوى الحالة الأرضية ،وبالتالي المذيب القطبي سوف يسبب حدوث إزاحة حمراء نحو طول موجي أعلى (طاقة أقل).والجداول (4-11) تبين الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة .

جدول (4): الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب CH_2Cl_2 مع المستقبل DNB عند درجة 283 ^0K

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^-$
1	360	740	3.45	12.8	7.94	2700
2	337	300	3.68	13.3	8.21	5550
3	368	575	3.37	12.6	7.82	430
4	360	325	3.45	12.8	7.94	510
5	360	1100	3.45	12.8	7.94	1510

جدول (5): الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب CH_2Cl_2 مع المستقبل TNPعند درجة 283 ^0K

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^-$
1	358	680	3.47	6.23	1.45	490
2	336	275	3.69	6.36	1.36	900
3	358	350	3.47	6.23	1.45	570
4	350	295	3.55	6.28	1.42	560
5	350	781	3.55	6.28	1.42	120

جدول (6) الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب CCl_4 مع المستقبل DNB عند درجة 283 K^0

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^-$
1	342	5000	3.63	12.6	7.83	6660
2	330	2428	3.76	13.5	8.33	5880
3	343	2800	3.62	13.2	8.17	7140
4	350	2484	3.55	13.0	8.04	80
5	332	5300	3.74	13.4	8.25	1880

جدول (7): الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب CCl4 مع المستقبل TNP عند درجة283 K0

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^{-}$
1	313	1170	3.97	6.52	1.27	170
2	330	588	3.76	6.40	1.33	170
3	311	1010	3.99	6.54	1.24	160
4	323	623	3.84	6.45	1.30	530
5	313	5150	3.97	6.52	1.24	480

جدول (8): الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب CH3OH مع المستقبل DNB عند درجة$K^0$283

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^{-}$
1	371	420	3.35	12.6	7.84	1190
2	366	200	3.39	12.6	7.80	10000
3	424	292	2.93	11.6	7.26	850
4	384	285	3.23	12.3	7.66	5000
5	384	640	3.23	12.3	7.66	150

جدول (9): الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب CH3OH مع المستقبل TNP عند درجة283 K0

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^{-}$
1	370	321	3.35	6.16	1.50	440
2	360	130	3.45	6.22	1.46	1530
3	369	177	3.36	6.17	1.50	280
4	366	140	3.39	6.18	1.48	3570
5	374	332	3.32	6.14	1.51	150

دراسة طيفية ونظرية لعدد من معقدات انتقال الشحنة المشتقة من قواعد شيف مع المستقبلين (DNB,TNP)

عامر فاضل داود النعيمي عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي دعاء اياد ياس البياتي

جدول (10): الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب DMF مع المستقبل DNB عند درجة283 K0

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^{-}$
1	448	28	2.77	11.3	7.12	4340
2	442	38	2.81	11.4	7.18	4340
3	446	85	2.78	11.3	7.11	5880
4	450	12	2.76	11.2	7.03	2770
5	444	112	2.79	11.3	7.10	890

جدول (11): الخصائص الفيزيائية لمعقدات انتقال الشحنة للقواعد في مذيب DMF مع المستقبل TNPعند درجة283 K0

NO.	λ_{max} (nm)	K_{Ct}(mol^{-1} . dm^3	$h\nu_{CT}$(ev)	Ip(ev)	W(ev)	ε_{max}($L.mol^{-1}.cm^{-}$
1	371	16	3.35	6.16	1.50	625
2	428	35	2.90	5.90	1.69	476
3	426	75	2.91	5.90	1.68	666
4	405	13	3.06	5.99	1.62	250
5	424	107	2.93	5.91	1.67	93

جدول (12): قيم ثابت الاتزان (K_{CT}) ومعامل الامتصاص المولاري ($\varepsilon(L.mol^{-1}.cm^{-1})$) عند λ Max لمعقدات قواعد شيف مع المستقبل DNB في مذيبات مختلفة .

No	CCl_4	D2.24	CH_2Cl_2	D10.1	CH_3OH	D32.62	DMF	D38
	K_{CT}	(ε) λ Max	K_{CT}	(ε) λ Max	K_{CT}	(ε) λ Max	K_{CT}	(ε) λ Max
1	5000	342 (6660)	740	360 (2700)	420	371 (1190)	28	448 (4340)
2	2428	330 (5880)	300	337 (5550)	200	366 (10000)	38	442 (4340)
3	2800	343 (7140)	575	368 (430)	292	424 (850)	85	446 (5880)
4	2484	350 (80)	325	360 (510)	285	384 (5000)	12	450 (2770)
5	5300	332 (1880)	1100	360 (1510)	640	384 (150)	112	444 (890)

جدول (13): قيم ثابت الاتزان (K_{CT}) ومعامل الامتصاص المولاري لمعقدات قواعد شيف مع المستقبل TNB في مذيبات مختلفة .

No	CCl_4	D2.24	CH_2Cl_2	D10.1	CH_3OH	D32.62	DMF	D38
	K_{CT}	(Ɛ) λ_{Max}	K_{CT}	(Ɛ) λ_{Max}	K_{CT}	(Ɛ) λ_{Max}	K_{CT}	(Ɛ)) λ_{Max}
1	1170	313 (170)	680	358 (490)	321	370 (440)	16	371 (625)
2	588	330 (170)	275	336 (900)	130	360 (1530)	35	428 (476)
3	1010	311 (160)	350	358 (570)	177	369 (280)	75	426 (666)
4	623	323 (530)	295	350 (560)	140	366 (3570)	13	405 (250)
5	5150	313 (480)	781	350 (120)	332	374 (150)	107	424 (93)

لتوضيح تأثير المذيب نلاحظ من الجدولين (12,13) ان قيم ثوابت الاتزان تقل بزيادة قطبية المذيب ويعود ذلك الى قابلية القاعدة على التداخل مع المذيبات القطبية بسبب احتوائها على مجاميع فعالة مثل مجموعة الاوزميثان والتي تعيق وصول القاعدة الى المستقبل وتضعف من احتمالية تكوين المعقد والسبب في ذلك التأثير القفصي الذي يبديه المذيب .وتأخذ الترتيب الاتي: $DMF > CH_3OH > CH_2Cl_2 > CCl_4$

وان قيم λ_{Max} لهذه المعقدات تظهر ازاحة حمراء(طول موجي اطول) عند تغير المذيب من القطبي الى اللاقطبي كما يلي:

$DMF < CH_3OH < CH_2Cl_2 < CCl_4$

الحسابات النظرية

تم استخدام برنامج Chem. Office لغرض حساب المتغيرات الفيزيائية لقواعد شيف ،والتي تتضمن قيم أطوال الأواصر وأطوال الزوايا وكذلك الشحنات على ذرات المركب والجهد الإلكتروني الكيميائي و دليل الالكتروفيلية الكروي والصلادة (Hardness) وذلك باستخدام الطريقة شبه التجريبية AM_1 وحساب طاقة الاعاقة الفراغية Steric effect للمركب باستخدام MM_2.

أن قواعد شيف التي تم تحضيرها في هذا البحث والتي تم اختيارها بحيث تكون ملأئمة في تركيبها مع تباين في مواقع المجاميع المرتبطة بمجموعة الأزوميثان أي على حلقة (البنزلدين أنلين) وعليه تم تفسيرها على أساس الدراسة النظرية من خلال القيم المحسوبة ذات العلاقة بالتركيب الجزيئي والصفات الألكترونية للمستقبل وقاعدة شيف ، تم حساب المتغيرات

الفيزيائية بالطور الغازي (بدون استخدام مذيب). إذ تم حساب هذه المتغيرات للقواعد المحضرة وكذلك للمستقبل وللمعقدات المحضرة وبالمقارنة تم الاستدلال على مواقع الارتباط في هذه الجزيئات مع المستقبل الالكتروني ومن خلال تفسير النتائج التي تم استنتاجها والتي توضح بأنها تمثلت بنوعين من التأثيرات الرئيسية ومنها التأثيرات الحثية (الإلكترونية) والتي تمثلت بالشحنة (شحنة موليكان)، على ذرات المجاميع الفعالة ومواقع الارتباط والتأثيرات الطاقية ومنها قيم طاقات الاوربتالينHOMO وLUMO والفرق بينهما (ΔL - H) وكذلك قيم الصلادة والجهد الالكتروني ودليل الالكتروفيلي حيث تم أجراء المقارنة باستخدام طريقة (AM1) وللقواعد المحضرة تم توضيح التغيرات الحاصلة للمتغيرات الفيزيائية وذلك بأجراء تخفيض طاقي (اكثر استقراريه)، للقواعد أولا يتبعه إجراء عملية مقارنة بين قيم HOMO وLUMO لهذه القواعد مع المستقبلين (DNB,TNP) حيث كلما كان الفرق الطاقي قليل بينHOMO وLUMO يعد ذلك دليلاً على حدوث عملية تداخل بين الواهب والمستقبل وذلك عن طريق أخذ قيم LUMO للواهب وHOMO للمستقبل من خلال تطبيق العلاقة -ΔL (H) .

حيث تم حساب قيم الصلادة والجهد الالكتروفيلي ودليل الالكتروفيلي لمعظم القواعد المحضرة باستخدام طريقة (AM1)[15].

جدول (14) يوضح قيم اطوال الاواصر واطوال الزوايا لقاعدة شيف (1)

اطوال الزوايا		اطوال الاواصر	
C_8-N_{18}–C_{17}	(115.0000)	C_{11}-N_{14}	(1.4440)
H_{27}-C_{17}–C_4	(120.0000)	C_{13}-C_8	(1.4200)
C_4-C_{17}–N_{18}	(116.5000)	C_9-N_{14}	(1.4200)
C_4-C_{17}–N_{18}	(123.5000)	N_{18}-C_8	(1.4560)
N_{14}-C_{11}–C_{12}	(120.0000)	C_1-Br_7	(1.8810)

جدول (15) يوضح قيم اطوال الاواصر واطوال الزوايا لقاعدة شيف (2)

اطوال الزوايا		اطوال الاواصر	
C_1-O_{16}–C_{17}	(110.8 000)	N_{15}-C_7	(1.4560)
H_{27}-C_{14}–C_4	(120.0000)	C_{10}-Br_{13}	(1.8810)
C_7-N_{15}–C_{14}	(115.0 000)	C_4-C_{14}	(1.5030)
Br_{13}-C_{10}–C_{11}	(118.1 000)	N_{15}-C_7	(1.4560)

جدول (16) يوضح قيم اطوال الاواصر واطوال الزوايا لقاعدة شيف (3)

اطوال الاواصر		اطوال الزوايا	
C_{11}-N_{14}	(1.4440)	N_{14}-C_{11}–C_{10}	(120.0 000)
C_{13}-C_8	(1.4 200)	C_{13}-C_8–N_{18}	(120.0000)
N_{18}-C_8	(1.4560)	(109.0 000)	H_{24}-C_7–H_{23}
C_4-C_{17}	(1.5030)	(120.0 000)	C_9-C_8–N_{18}

جدول (17) يوضح قيم اطوال الاواصر واطوال الزوايا لقاعدة شيف (4)

اطوال الاواصر		اطوال الزوايا	
C_{10}-N_{13}	(1.4440)	C_1-N_{18}–O_{20}	(120.0 000)
C_9-C_{10}	(1.4 200)	C_7-N_{17}–C_{16}	(115.0000)
N_{17}-C_7	(1.4560)	(123.0 000)	C_{14}-C_{16}–N_{17}
C_1-N_{18}	(1.4440)	(120.0 000)	O_{15}-N_{13}-O_{14}
N_{18}-O_{20}	(1.3625)		----------

جدول (18) يوضح قيم اطوال الاواصر واطوال الزوايا لقاعدة شيف (5)

اطوال الاواصر		اطوال الزوايا	
C_{10}-N_{13}	(1.4620)	C_7-N_{18}–C_{17}	(115.0 000)
C_{12}-C_7	(1.4 200)	C_4-C_{17}–N_{18}	(116.0000)
N_{18}-C_7	(1.4560)	(123.0 000)	C_4-C_{17}–N_{18}
C_1-N_{14}	(1.4440)	(120.0 000)	C_8-C_7-N_{18}

ومن خلال القيم الموضحة في الجداول (18- 14) نلاحظ ان أهم المتغيرات المحسوبة التي تؤثر على الترتيب الفراغي للمركبات (قواعد شيف) هو طول الآصرة (C=N) لمجموعة الأزوميثان ،نلاحظ نقصان في قيم الزوايا لبعض منها مقارنة للقواعد ويعزى ذلك نتيجة إلى الحركة الإلكترونية الناتجة من عملية الرنين لتركيز الكثافة الإلكترونية على هذه الآصرة ، وحصول حالة التنافر الإلكتروني بسبب وجود المجاميع الدافعة للالكترونات في الموقع بارا لهذه الآصرة مما يزيد من قابلية المنح من هذه المجموعة C=N .وعليه سوف يتم حساب قيم الصلادة والجهد الكيميائي ودليل الالكتروفيلية للقواعد من خلال معرفة قيم LUMO HOMO, الموضحة بالجداول الاتية :

جدول (19) يوضح قيم HOMO,LUMO للقواعد الحضرة وللمستقبلات الالكترونية

N.O	Donor		Acceptor		
S.B	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	Δ(L-H)
1	0.3527-	0.0657-	0.4273-	0.0994-	0.3616
2	0.3200-	0.0338-	0.4273-	0.0994-	0.3935
3	0.3450-	0.0591-	0.4273-	0.0994-	0.3682
4	0.3752-	0.0976-	0.4273-	0.0994-	0.3297
5	0.3056-	0.0698-	0.4273-	0.0994-	0.3575

جدول (20) يوضح قيم الصلادة والجهد الكيميائي ودليل الالكتروفيلية للقواعد المحضرة

القاعدة	W(ev)	η(ev)	μ (ev)
1	0.0762	0.287	- 0.2092
2	0.0546	0.2862	- 0.1769
3	0.1427	0.1429	- 0.2025
4	0.2013	0.1388	- 0.2364
5	0.01067	0.1179	0.05018-

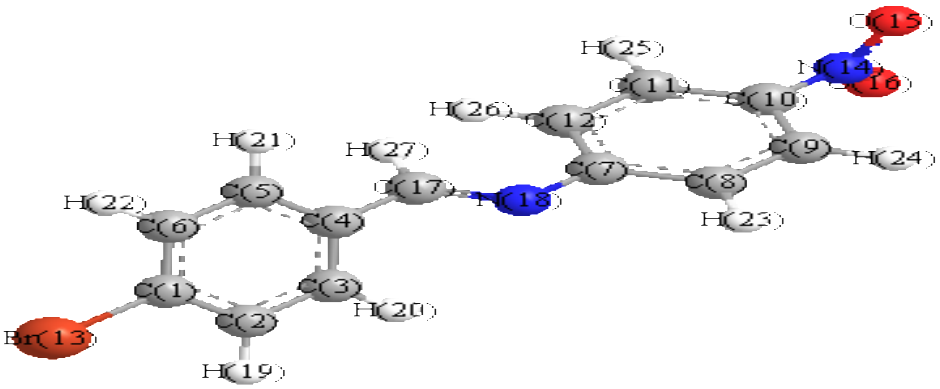
ان قيم دليل الالكتروفيلية يتأثر بنوعية المجاميع المعوضة فيما اذا كانت ساحبة او دافعة للإلكترونات اذ لوحظ ان المجاميع الدافعة وخاصة في الموقع بارا تؤدي الى نقصان قيمة w وان الانخفاض بقيم w ,η اشارة الى سلوكها كنيوكلوفيل . نلاحظ ان قيم طاقة الاوربيالين HOMO,LUMO كانت قليلة وهذا يتفق مع النتائج العملية وعليه تشير القيم الواطئة الى حدوث تداخل (ترابط جزيئي)بين القاعدة والمستقبل .

دراسة طيفية ونظرية لعدد من معقدات انتقال الشحنة المشتقة من قواعد شيف مع المستقبلين (DNB,TNP)

عامر فاضل داود النعيمي عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي دعاء اياد ياس البياتي

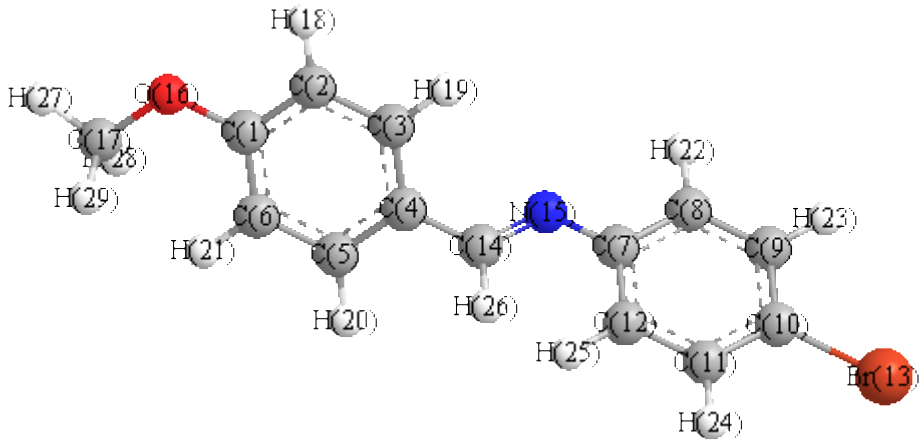
الهيئات المثلى للقواعد المحضرة بعد اجراء عملية التخفيض الطاقي باستخدام برنامج (Chem –Office) وبطريقة AM_1

قاعدة (1)



Bromobenzyldene-4-Nitroaniline-4

قاعدة (2)

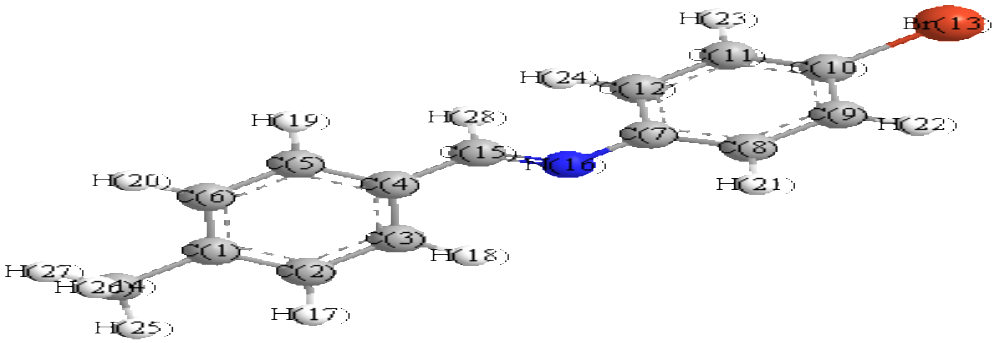


Bromoaniline-4-Methoxybenzyldene-4

دراسة طيفية ونظرية لعدد من معقدات انتقال الشحنة المشتقة من قواعد شيف مع المستقبلين (DNB,TNP)

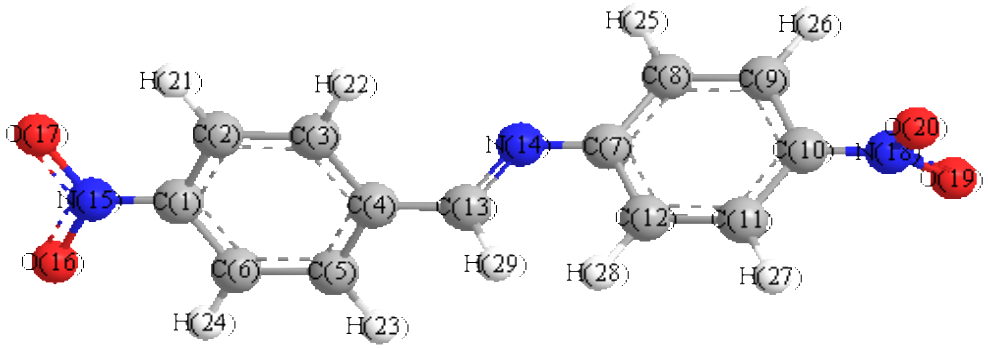
عامر فاضل داود النعيمي عبد الرحمن خضير عبد الحسين الطائي دعاء اياد ياس البياتي

قاعدة (3)



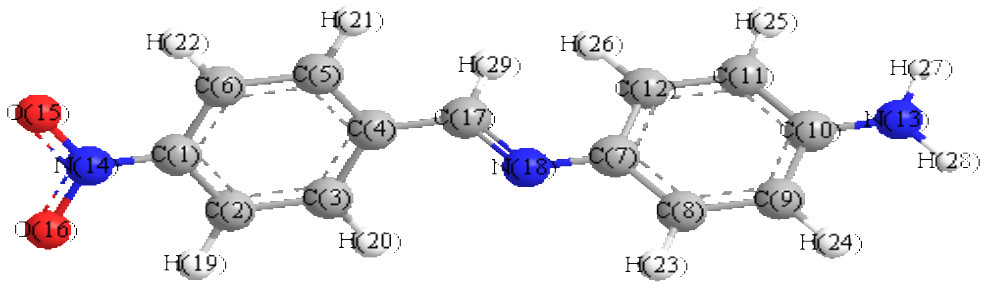
Tolubenzyldene-4- Nitroanline -4

قاعدة (4)



Nitroaniline-4 -Nitrobenzyldene-4

قاعدة (5)



Nitrobenzyldene-4-Aminoaniline -4

References

1. K.A .M.Sharma and K.P . Sharma, E .J . Chem ., 6(51) , 201 – 21D ,(2009)
2. P.O . Kaur.H . Batra .H . Rani .H and Sinsh.S .,J .Org . Chem.(2001)
3. Al-Taiee A.K.A and Albayatti .A.T.A., Tikit,Unviv.J.Scinece .,7(1): 15-22 (2001).
4. Al-Taiee A.K.A . Al-Haideri Y.A and Khazal A .S., Al-Mustansiriya (2006). J. Sci , 17(2):19-29 (2006)
5. Al-Taiee A.K.A and Aldouri T.B. M. First Scientific Conference., (2009)
6. Y. H.J. W.Huasan W . Lungli Z and Zhima . Chin Chem.Lett1.,3:3-6 (2002)
7. Al-Taie A.K.A and Al-Jaber L.A., J.Anbar .Univ. Sci.,3(1):38-44(2009)
8. S. K. and Tyagi P., Eur. J.Med.Chem., 41,1(2006)
9. S.T.Sulman & J.Al-Rawi , Org. Magn .Resonance ., 22(8) , 535 ,(1984).
10. M .G.Al-Dabagh, M.Sc. Thesis., " Spectroscopic study of charge transfer complexes for Salicylidene aniline and its substituents with Lanthanide Schiff Reugent $Pr(fod)_3$ in cyclo hexane " ., Mosul University (2005) .
11. J.E.House , “Inorganic chemistry” , Elesver Inc. London. , P685 (2008)
12. K.A. Abdul-Razak , " Spectral study for some new schiff bases and some of their complexes " ,Ph. D . Thesis ,Univ .of Baghdad (1997) .
13. B. A. Abid AM and Azam A., Eur.J. Med.Chem., 41(1):63(2006). .
14. Al-Taiee A.K.A. Khalid.M.M and Al-Taie O.A ., Tikrit. J.Pure.Science,17(2):138-146 (2012).
15. 15-A. A. Ibrahim and E. A. Abdalrazaq, "*Physical proper tic of phenol compound: semi-empirical calculation of substituent effect [part one]*", Am.J. Appl. Sci., 6(7), 1385-1389. (2009).