

تخليق ودراسة طيفية وثرموديناميكية لبعض معقدات البورفيرينات- الفلزية مع بعض المانحات الاليكترونية ودراسة تأثير المذيب على التداخل وفي حساب الدوال الثرموديناميكية

مؤيد حسن محمد ناجي علي عبود*
قسم الكيمياء البيئية البحرية- مركز علوم البحار- جامعة البصرة
* قسم الكيمياء - كلية التربية - جامعة البصرة

الخلاصة

تم تحضير بعض البورفيرينات من تفاعل البيروول مع بعض الالدهيدات الاروماتية (البنزالدهيد والانسالدهيد) وتم تحضير ستة معقدات عضوية فلزية هي :

ZnTPP Zn(p-OCH₃)TPP
NiTPP Ni(p-OCH₃)TPP
MgTPP Mg(p-OCH₃)TPP

وشخصت المركبات المحضرة عن طريق التحليل الدقيق للعناصر وأطياف الأشعة تحت الحمراء وأطياف الأشعة المرئية. ودرست أطياف الأشعة المرئية للمركبات المحضرة في مذيب واحد هو البنزين مع بعض الواهبات الاليكترونية وعينت النسب المولية للليكاندات في المعقدات وتم حساب ثابت الاتزان للمعقدات المتكونة التي دلت الحسابات أنها حصلت بنسب مولارية 1:1 و 2:1. وحسبت الدوال الثرموديناميكية ($\Delta S, \Delta G, \Delta H$) لجميع التداخلات المدروسة. كما أن المذيب المستخدم يؤثر في التداخل وفي الدوال الثرموديناميكية ووجد ان المعقد Zn(p-OCH₃)TPP يفضل المذيب القطبي وحسب الترتيب التالي:

Chloroform > Benzene > Carbon tetrachloride

Synthesis, Spectroscopic and Thermodynamic study of some Metallo-Porphyrins complexes with some Electron Donors and study the effect of the Solvent upon the happen interaction

Muayad H. Mohammad Najj A. Abood*

Marine Environmental Chemistry Dept., Marine Science Center, Basrah University

** Chemistry Dept., Education College, Basrah University*

ABSTRACT

Some porphyrins were prepared from the reaction between Pyrrole and some aromatic aldehydes (Benzaldehyed and Anisaldehyed). Six organo – metallic complexes were also prepared. They were :

ZnTPP Zn(p-OCH₃)TPP
NiTPP Ni(p-OCH₃)TPP
MgTPP Mg(p-OCH₃)TPP

The prepared compounds were specified by C H N analysis, Infrared and Visible spectra. The visible spectra of the prepared compounds , some electronic donors and molecular complexes in benzene were measured. The molar ratios of the complexes were determined. The equilibrium constant of the resultant complexes with molar ratios 1:1, 1:2 were calculated. The thermodynamic function ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$) of all studied interactions were also calculated. The solvent used affect the interaction and the thermodynamic parameters. The molecular complex Zn(p-OCH₃)TPP was found to be favouring the polar solvent in accordance with following order :

Chloroform > Benzen > Carbon tetrachloride

المقدمة:

البورفيرينات (Porphyrins) والكورينات (Corrins) يشكلان جزءا مهما من المجاميع التخليقية المستخدمة في تشكيلة كبيرة ومتنوعة من النواتج الطبيعية الحيوية المهمة مثل الهيموغلوبين (1) والمايوغلوبين (2). ونتيجة للاهتمام المكثف بالتركيب والوظيفة والوصف الميكانيكي للانظمة البيولوجية المحتوية على البورفيرينات والكورينات فإن مجال الدراسة قد تطور ونمى وشمل طرقا بالغة التطور وخصوصا في السنوات الاخيرة. كذلك الفثالوسينانينات التي اكتشفت اصلا عن طرق الصدفة والتي ليس لها اهمية بايولوجية في اشكالها الملونة ، ومع ذلك، ثبت انها يمكن ان تكون اصباغا مهمة جدا وحتى يومنا هذا فانها تستخدم وبكميات ضخمة في التجارة (3). ان الكثير من مظاهر الحياة على الكرة الارضية تكون متصلة بصورة مباشرة او غير مباشرة بوظيفة التصنيع الضوئي في النباتات والتصنيع الضوئي المتضمن البورفيرينات الفلزية (Metalloporphyrins). ان شرح جوهر عملية التصنيع الضوئي غير ممكن بدون تعيين دور البورفيرينات الفلزية في هذه العملية البيولوجية المهمة. وعليه فقد اصبح ضروريا ان يتركز العمل على عدد من معقدات البورفيرينات الاسهل تركيبا من الكلوروفيل. ان كروموفور البورفيرين والكلورين (الكلوروفيل) والى حد بعيد هما الاكثر وجودا في المركبات الطبيعية وهو المسؤول عن اللون الاحمر للدم وكذلك المسؤول عن جميع الالوان الخضراء الحقيقية في النبات. كذلك الهيم (معقد الحديد II للبروتوبورفيرين) هو وحدة البناء في الهيموكلوبينات ، المايوغلوبيينات ، السايبتوكرومات وغيرها. وايضا البورفيريا S-411 (4) توجد في العقي (meconium) الذي يعرف بانه مادة داكنة تخرج من بطن المولود بعيد ولادته. يهدف البحث الى تحضير مجموعة جديدة من معقدات البورفيرينات وايجاد الثوابت الثرموديناميكية لها في عدة مذيبات عضوية ومقارنة تأثير المذيب على الدوال الثرموديناميكية المحسوبة.

الجزء العملي :

1- المواد الكيميائية:

استخدمت في هذه الدراسة مواد كيميائية جهزت من مصادر مختلفة وهي :

- الايثانول والميثانول ونترات النيكل من شركة BDH .
- البنزالدهايد والانسالدهايد والايثر والبيبريدين ون- بيوتيل امين وثلاثي كلوريد الفسفور وثنائي مثيل سلفايد وكبريتات الصوديوم الالمانية من شركة Fluka .
- البيروكسيد من شركة Hopkin and Williams LTD .
- البيوتانول وبيوتيل امين الثانوي وكلوريد الخارصين من شركة Merck .
- البيبريدين و N,N - ثنائي مثيل اسيت اميد وثنائي مثيل سلفوكسايد وحامض البروبيونيك من شركة Reidel - De Haen AG .
- كلوريد الكالسيوم من شركة Aldrich .

2- الأجهزة Instruments :

- جهاز تحليل العناصر: استخدم جهاز تحليل العناصر من نوع CHN. O-EA 1108-Element Analyzer في مختبرات كلية العلوم- جامعة النهرين- بغداد .

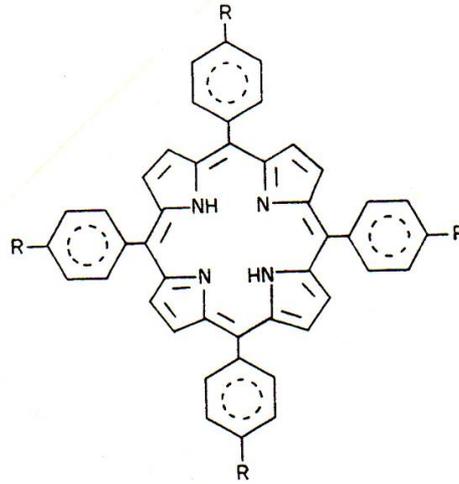
- جهاز قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء : استخدم جهاز الأشعة تحت الحمراء من نوع Shimadzu –IR- 408 وبدرجة حرارة المختبر باستخدام تقنية اقراص بروميد البوتاسيوم KBr .

- جهاز قياس الأشعة المرئية : تم تسجيل الأطياف الأليكترونية للمعقدات المحضرة وليكاناتها باستخدام جهاز من نوع Ultraspacer II Uv/Vis Spectrophotometer موديل 4050 . وقد استخدمت خلية من الكوارتز طول مسار الضوء فيها 1 سم باستخدام البنزين كمرجع في القياسات.

- جهاز التنقية بالتسامي : أجريت طريقة التنقية بالتسامي لتنقية المركبات المحضرة باستخدام جهاز الإصبع البارد (Cold finger apparatus) .

3- طرق التحضير : Procedures

تمتلك المركبات المحضرة في هذه الدراسة التركيب العام التالي:

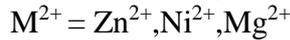


حيث:

R = H, meso- Tetraphenyl Porphin, TPP.

R = -OCH₃, meso Tetra(p-methoxyphenyl) Porphin, (p-OCH₃)TPP .

وقد استخدم المركبين أعلاه في تحضير معقدات عضوية - فلزية مع كل من أيونات العناصر التالية :



أ- تحضير البورفيرينات TPP, (p-OCH₃)TPP :

استخدمت طريقة ادلر وجماعته⁽⁵⁾ لتحضير البورفيرينات المدروسة من خلال التقطير الارجاعي ل (0.8 مول ، 2.8 مل) من البيروول المقطر أنيا لمرتين مع (0.8 مول) من احد الالدهيدات (4 مل من البنزالدهيد او 4.5 مل من الانسالدهيد) في وسط من حامض البروبيونيك (150 مل) في دورق تفاعل كروي سعة (250 مل) لمدة نصف ساعة . وتمت عملية مراقبة سير التفاعل باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC . برد مزيج التفاعل الى درجة حرارة المختبر ورشح المزيج وغسل الراسب بالميثانول ثم بالماء المقطر الساخن فنتجت بلورات أرجوانية اللون تركت مدة ساعة لتجف . وجففت البلورات الناتجة تحت الضغط المخلخل لإزالة الحامض الممتز . وكانت الحصيولة هي 1.25 غم (20%) من البورفيرين.

ب- تحضير المعقدات فلز- بورفيرين:

ZnTPP	Zn(p-OCH ₃)TPP
NiTPP	Ni(p-OCH ₃)TPP
MgTPP	Mg(p-OCH ₃)TPP

استخدمت طريقة ادلر وجماعته⁽⁶⁾ في التحضير بوضع (100 مل) من N,N-ثنائي مثيل اسيت اميد في دورق تفاعل كروي (سعة 250 مل) ثم اضيف إليه غرام واحد من احد البورفيرينات المعنية -p- [TPP, (p-OCH₃)TPP] ورج المزيج لمدة دقيقة واحدة لإكمال إذابة البورفيرين ثم اضيف إليه (0.3 غرام) من احد الأملاح المعنية (كلوريد الخارصين ، نترات النيكل ، نترات المغنيسيوم) الى دورق التفاعل للحصول على المعقد (فلز - بورفيرين) المعين وأجريت عملية التقطير الارجاعي لخليط التفاعل لمدة (20 دقيقة لمعقد الخارصين ، 30 دقيقة لمعقد النيكل ، 210 دقيقة لمعقد المغنيسيوم) ثم برد دورق التفاعل الكروي في حمام ثلجي لمدة (15) دقيقة واضيفت (100 مل) من الماء المقطر الى محتويات دورق التفاعل فتكونت بلورات . رشحت البلورات الناتجة باستخدام قمع بخنر أعقبها عملية غسل بالماء المقطر . تركت البلورات المتكونة لتجف فترة ساعة واحدة . كانت الحصيولة 0.9 غم (98%) من المعقد المعين .

النتائج والمناقشة:

1- تحليل العناصر:

تم تقدير نسب عناصر كل من الكربون والهيدروجين والنيتروجين في المركبات المحضرة بعد اجراء عملية التنقية لها بالتسامي ويظهر من الجدول (1) ان نتائج التحليل قريبة من القيم المحسوبة نظريا مما يبين ملائمة طرق تحضيرها وتنقيتها وثباتها عند التسامي.

الجدول (1) نتائج تحليل العناصر للمركبات المحضرة

Symbol	Calculated / (found)		
	%C	%H	%N
TPP C ₄₄ H ₃₀ N ₄	85.97 (85.26)	4.92 (4.99)	9.12 (8.91)
(p-OCH ₃)TPP C ₄₈ H ₃₈ N ₄	85.97 (86.03)	5.67 (5.69)	8.35 (7.66)

2- أطياف الأشعة تحت الحمراء : Infrared Spectra

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة في هذه الدراسة ويبين الجدول (2) أهم الامتصاصات المميزة لمختلف المجاميع الفعالة في كل مركب ونوع الحزمة التي ظهرت بتميز هذه الأطياف بحزم عند حوالي (1350,3400) سم⁻¹ والتي تعود إلى التذبذب الاتساعي لمجموعة N-H المتأصرة هيدروجينية والتذبذب الاتساعي للأصرة C=N على التوالي. أما الامتصاصات عند حوالي (1500,1600) سم⁻¹ فتنشأ من الحلقات الأروماتية. وعند مقارنة طيف البورفيرين الحر (المركبات 1 و 2 في الجدول) مع طيف فلز - بورفيرين (المركبات 3-8 في الجدول) يتضح أن أيون الفلز يتأصر من خلال ذرة النيتروجين بإزاحة الهيدروجين (8,7). وعند المقارنة مع طيف البيروول لوحده (9) الذي يتميز بحزمة قوية عند حوالي 3125 سم⁻¹ العائدة إلى التذبذب الاتساعي للأصرة C-H، وحزم عند حوالي (1430,1665) سم⁻¹ العائدة إلى التذبذب الاتساعي للأصرة C=C. يتميز الطيف بحزم قوية عند حوالي (3450-3225) سم⁻¹ تعود إلى التذبذب الاتساعي لمجموعة N-H، يتضح الاختلاف أو الفرق بين البورفيرين والبيروول ومعقد فلز - بورفيرين (9,8)، حيث عانت هذه الحزم العائدة للبيروول من إزاحات نحو عدد موجي أقل كما أن الحزم العائدة للتذبذب الاتساعي لمجموعة N-H اختفت في حالة معقد فلز - بورفيرين (9). ويتضح في النهاية أن أطياف المركبات المدروسة تتفق إلى حد بعيد مع الأدبيات والأطياف المتوقعة (10-13).

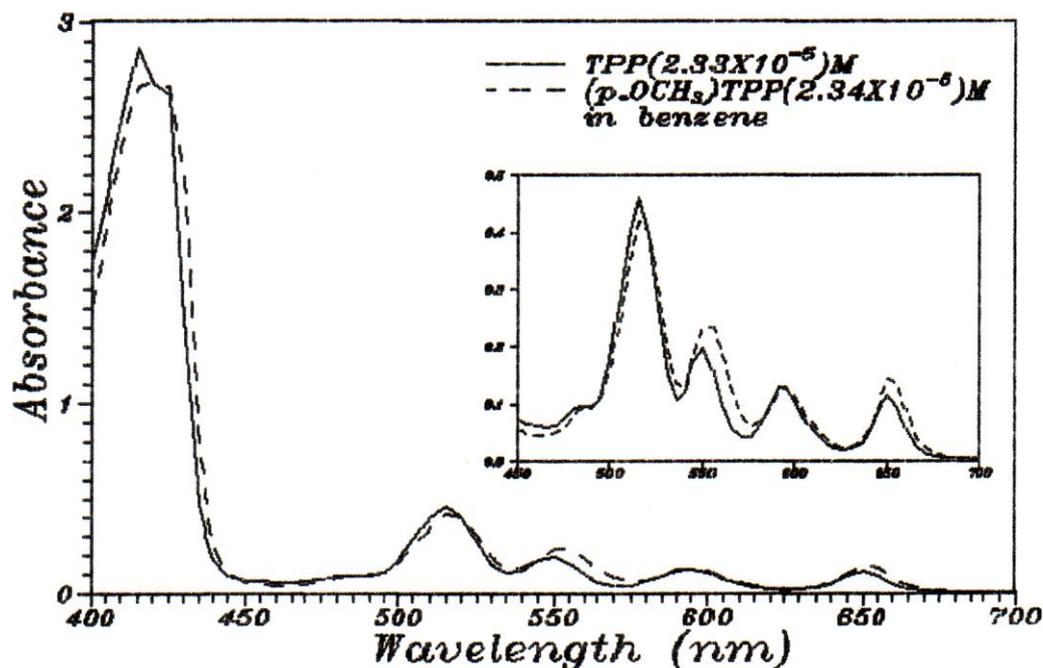
الجدول (2) نتائج قياسات الأشعة تحت الحمراء للمركبات المدروسة سم⁻¹

1 TPP	2 (p-OCH ₃)TPP	3 ZnTPP	4 NiTPP	5 MgTPP	6 Zn(p-OCH ₃)TPP	7 Ni(p-OCH ₃)TPP	8 Mg(p-OCH ₃)TPP	Assignment
3360 w	3375 w							N-H.....N stretch
3053 w 2925 w 2875 w	3030 w 2985wbr	3007 w	3050 m 3000 w 2900wsh	2900 m 2800 m	2900 w 2800 w	2900 w 2800 w	2900 w 2800 w	C-H stretch
1597 m 1570 m 1550 m 1540wsh	1600 m 1575 m 1560wsh 1545wsh	1600 w	1599 m	1600 s	1600 m	1600 m	1600 m	C=C stretch
1500 m 1490 w 1475 m	1500 m 1465 m 1452wsh	1500 w	1500 w 1480 w	1515 s	1500 m 1460 m	1500 m 1460 m	1505 m 1460 m	C=C phenyl
1445 m 1409 w	1440 m 1404wbr	1437 w 1425 w	1435 w	1465 m 1440 m	1400 w	1400 w	1435 w	C-H bend
1350 m	1346 m	1343 w	1345 s	1350 s	1345 m	1350 m	1345 m	C=N stretch
	1243 s 1215wsh				1243 s	1245 s	1245 s	C-O stretch
1187 m 1175 m	1172 m	1210 w	1170 s	1190 s 1163 m	1170 s	1170 s	1170 s	C ₆ H ₆ subs OCH ₃
1067 m 1055 m 1030 w	1030 m	1070 w	1070 m	1060 w	1100 w	1103 w	1100 w	C-H bend in plane
900 m 975 m 963 s	987 w 978 m 935 s	992 w 982 w 962 m	1005 s 978 sh 963 m	980 w 965 m 945 s	1030 m 995 w 962 w	1030 m 1000 w 960 m	1030 m 980 w	C-H rock (Pyrrole)
723 s	735 m	722 w 700 m	740 m	740 m 710 sh	735 m	730 w	735 m	C-H bend out of plane

حيث أن: s = قوية ، m = وسط ، w = ضعيفة ، sh = كثف ، br = عريضة

3- أطيف الأشعة المرئية Visible Spectra :

لقد تم تحضير ليكانيين هما TPP, TPP (p-OCH₃) وتم تحضير معقداهما العضوية الفلزية مع الفلزات : الخارصين والنيكل والمغنيسيوم . يبين الشكل (1) طيف امتصاص الأشعة المرئية للمركبين السابقين في مذيب البنزين ويظهر جليا من خلال هذا الطيف القمم الخمسة المميزة للبورفيرينات .
شكل (1) طيف الأشعة المرئية لكل من المركبين TPP و TPP (P-OCH₃) في البنزين



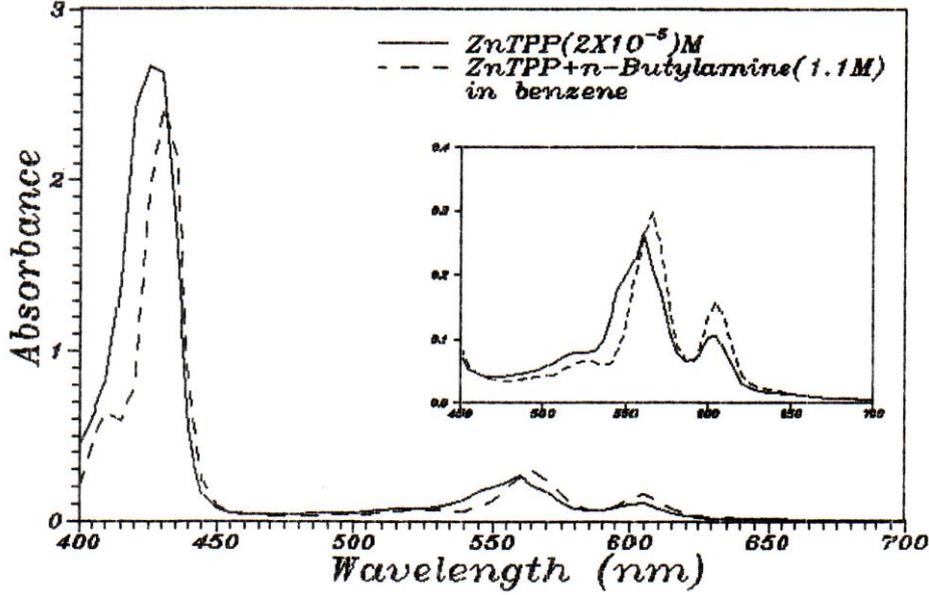
ويوضح الجدول (3) بيانات الأشعة المرئية العائدة للمركبين السابقين.
الجدول (3) نتائج قياسات الأشعة المرئية للمركبين TPP, TPP (p-OCH₃) في مذيب البنزين

Symbol	$\lambda_{\max} \text{ nm } (\epsilon \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$				
	القمة I	القمة II	القمة III	القمة IV	القمة Soret
	650 (4978)	595 (5579)	550 (8412)	515 (19742)	415 (115321)
(p-OCH ₃)TPP	650 (6196)	595 (5590)	555 (9957)	515 (17948)	420 (114487)

ان القمة Soret تعود الى طريق التعاقب الكبير في النظام الاروماتي الضخم في الجزيئة الحلقية الكبيرة⁽⁴⁾. بينما القمم الأربعة الأخرى فتعزى الى الانتقالات الاليكترونية من نوع $(\pi - \pi^*)$ ⁽¹⁴⁻¹⁶⁾. ان إدخال ايون الفلز في قلب البورفيرين يسبب زحف قمم الامتصاص نحو طول موجي أطول (إزاحة حمراء) بحدود 10 نانوميتر وفي كلا المركبين . كما يؤدي الى زيادة شدة هذه القمم في حالة المركب TPP ونقصان في شدة القمم في حالة المركب (p-OCH₃)TPP . كما ان إدخال الايون الفلزي (وخصوصا Zn) يؤدي الى اختفاء بعض القمم من الطيف ويؤدي الى زيادة شدة قمم أخرى في نفس الطيف⁽¹⁴⁾.

4- التداخل بين المتقبل والمانح الاليكتروني :

يبين الشكل (2) طيف الامتصاص الكلي لمعقد بورفيرين - فلز (Acceptor) لوحده بدون إضافة أي مانح اليكتروني له (Donor) ، وكذلك يبين طيف الامتصاص الكلي بعد إضافة المانح الاليكتروني المعين و الطيف هنا يخص المركب ZnTPP والمانح الاليكتروني هو ن-بيوتيل امين في البنزين كمذيب.



شكل (2) طيف الأشعة المرئية للتداخل بين ZnTPP و ن- بيوتيل أمين في البنزين

ويلاحظ من خلال هذا الشكل تأثير المانح الاليكتروني في قيم امتصاص البورفيرين كما يوضح التداخل الحاصل بين الواهب والمتقبل الاليكتروني. يمكن التعبير عن هذا التداخل بالمعادلة التالية⁽¹⁷⁾:



حيث ان P_{Zn} يمثل ZnTPP . ولغرض دراسة التداخل الحاصل يجب ان نجد المولية للليكاندات (المانحات الاليكترونية) في التداخل ومن ثم نطبق المعادلة الخاصة بحساب ثابت الاتزان . يمكن حساب قيمة n (التي تمثل عدد مولات المانح في المعقد النهائي) بتطبيق المعادلة التالية⁽¹⁸⁾:

$$\log (D-D^0)/(D_{\infty}-D) = \log K + n \log C_L \dots \dots \dots (2)$$

حيث ان :

D = امتصاص مزيج التوازن (معقد بورفيرين – فلز مع المانح الاليكتروني) .

D_{∞} = امتصاص مزيج التوازن عند أعظم تركيز للمانح الاليكتروني .

D^0 = امتصاص محلول بورفيرين – فلز وحده .

C_L = تركيز المانح الاليكتروني عند كل إضافة .

K = ثابت الاتزان .

ان المعقدات النهائية التي يحصل فيها التداخل بنسبة 1:2 تكون قيم تركيز المانح الاليكتروني فيها كبيرة جدا عند مقارنتها مع تركيز المتقبل الاليكتروني (معقد بورفيرين - فلز)^(19,18) وبعد تحديد قيمة n يتم تطبيق المعادلة المناسبة بكل تداخل . ففي حالة حصول التداخل بنسبة 1:1 تطبق المعادلة التالية:

$$K_1 = fc / (1- fc) \cdot C_L \quad \text{where } fc = (D - D^0) / (D_{\infty} - D^0) \dots \dots \dots (3)$$

أما عند حصول التداخل بنسبة 1:2 فتطبق المعادلة التالية^(19,18):

$$1/K_2 = 1 / [(D - D^0) \cdot C_L] + 1 / (D - D^0) \dots \dots \dots (4)$$

ويمكن رسم المعادلة الاخيرة بيانيا . لقد أظهرت معقدات بورفيرين – مغنيسيوم بشكل عام تداخلا من نوع 1:2 . ويبين الجدول (4) القيم المحسوبة لعدد مولات المانح الاليكتروني وقيم ثابت الاتزان K_2 في أربع درجات حرارية.

الجدول (4) قيم عدد مولات المانح الاليكتروني (n) وقيم ثابت الاتزان K_2 بالنسبة للتداخلات التي حصلت بنسبة 1:2 في مذيب البنزين

Acceptor	Donor	Slope n	Equilibrium Constant K_2			
			283k	293k	303k	313k
MgTPP	n-Butylamine	1.9	0.2260	0.1515	0.0910	0.0820
MgTPP	Sec-Butylamine	2.0	1.7330	2.4030	1.3550	0.8590
Mg(p-OCH ₃)TPP	n-Butylamine	2.0	21.7390	2.4390	1.2870	0.8510
Mg(p-OCH ₃)TPP	Sec-Butylamine	1.7	2.9410	0.8580	0.2740	0.2710

في حين أظهرت معقدات بورفرين - نيكل وبورفرين - خارصين تداخلا من نوع 1:1. وبالنسبة لعنصر خارصين فقد أظهرت بعض دراسات علم البلورات بان ايون خارصين Zn^{+2} يقع خارج مستوى هيكل البورفرين ولذلك يفضل هذا الايون تناسق المربع الهرمي (20). وعليه فان عنصر خارصين يكون تداخلا بنسبة 1:1. ويبين الجدول (5) القيم المحسوبة لثوابت الاتزان بالنسبة للتداخلات التي حصلت بنسبة 1:1 في مذيب البنزين.

الجدول (5) ثوابت الاتزان للتداخلات التي حصلت بنسبة 1:1 في مذيب البنزين

Acceptor	Donor	Equilibrium Constant K_1			
		283k	293k	303k	313k
ZnTPP	n-Butylamine	11347	9662.4	6575.5	5545.7
ZnTPP	Sec-Butylamine	12442.2	10993.6	9077	7486.5
Zn(p-OCH ₃)TP	Piperidine	8399.5	6512.4	5692.8	4757.2
Zn(p-OCH ₃)TP	Pyridine	7686.8	6046.8	5388.5	4655.5
NiTPP	n-Butylamine	5.482	4.024	3.020	2.237
NiTPP	Sec-Butylamine	6.125	5.412	3.901	2.642
Ni(p-OCH ₃)TPP	n-Butylamine	5.072	2.688	1.861	1.025
Ni(p-OCH ₃)TPP	Sec-Butylamine	1.681	1.224	1.000	0.540

ان التداخل الحاصل يعتمد بصورة أساسية على طبيعة الذرة المركزية الموجودة في قلب البورفرين (21) حيث يتضح من الجدولين السابقين (4, 5) ان قيم ثابت الاتزان لمعقدات خارصين تكون قيما عالية جدا عند مقارنتها مع مثيلاتها من القيم التابعة لمعقدات النيكل والمغنيسيوم. ان معقدات المنح والاكتساب تكون غير ثابتة غالبا وتبقى في حالة توازن في المحلول مع المركبات الأخرى وبالامكان تعيينها بواسطة الامتصاص الطيفي.

5- حساب الدوال الترموديناميكية ($\Delta S, \Delta G, \Delta H$) للتداخلات :

وبعد الحصول على قيم ثوابت الاتزان K_2, K_1 في درجات حرارية مختلفة تم احتساب المحتوى الحراري للتداخلات المدروسة (ΔH Enthalpy) بتطبيق معادلة فان- هوف (22):

$$\ln K = (\Delta S / R) - [\Delta H / (R.T)] \dots \dots \dots (5)$$

وتم احتساب كل من الطاقة الحرة (ΔG free-energy) والتغير في العشوائية (ΔS Entropy) طبقا للمعادلتين التاليتين :

$$\Delta G = - R.T.\ln K \dots \dots \dots (6)$$

$$\Delta G = \Delta H - (T.\Delta S) \dots \dots \dots (7)$$

ويبين الجدول (6) الدوال الترموديناميكية لجميع التداخلات المدروسة.

الجدول (6) الدوال الترموديناميكية لجميع التداخلات المدروسة في مذيب البنزين

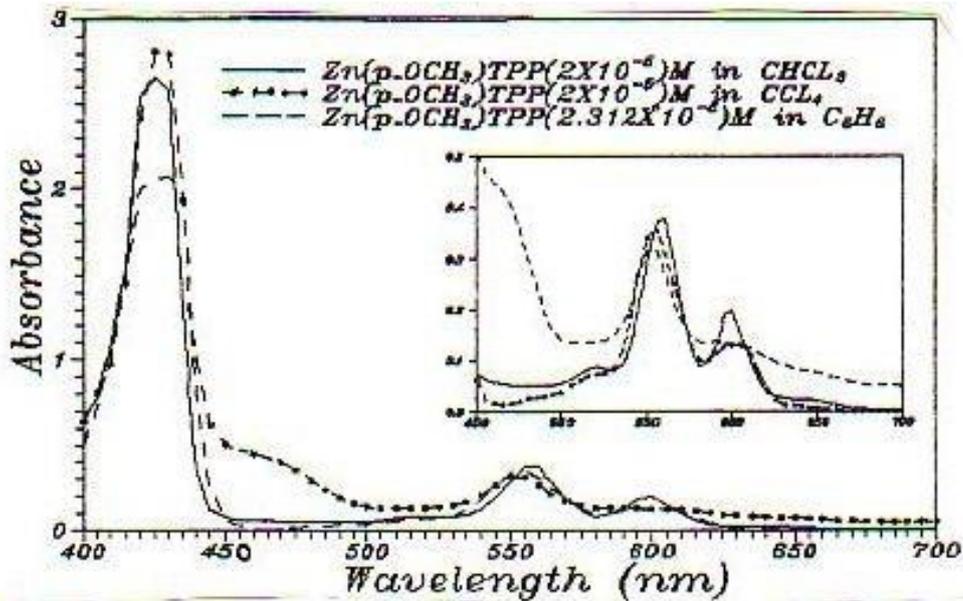
Acceptor	Donor	$-\Delta H$ Kcal. mol ⁻¹	ΔG Kcal.mol ⁻¹	$-\Delta S$ cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
ZnTPP	n-Butylamine	4.45	5.342	33.4
ZnTPP	Sec-Butylamine	3.000	5.417	28.7
Zn(p-OCH ₃)TPP	Piperidine	3.24	5.112	28.5
Zn(p-OCH ₃)TPP	Pyridine	2.86	5.069	27.0
NiTPP	n-Butylamine	5.23	-0.164	17.2
NiTPP	Sec-Butylamine	5.01	0.161	17.2
Ni(p-OCH ₃)TPP	n-Butylamine	9.08	0.575	32.9
Ni(p-OCH ₃)TPP	Sec-Butylamine	6.30	0.117	21.9
MgTPP	n-Butylamine	0.92	-1.098	+0.6
MgTPP	Sec-Butylamine	14.53	0.504(289.5)	51.9(298.5)
Mg(p-OCH ₃)TPP	n-Butylamine	15.35	0.519	51.3
Mg(p-OCH ₃)TPP	Sec-Butylamine	5.71	-0.089	19.1

عند زيادة درجة الحرارة لم تحصل ازاحات في الطيف وإنما حصل التغير فقط في قيم الامتصاص في طول موجي معين . كما لوحظ ان امتصاص المعقد يعتمد على درجة الحرارة فهو ينخفض بارتفاع درجة الحرارة ويعزى ذلك الى تكسر بعض جزيئات المعقد بسبب ازدياد درجة الحرارة مما يؤدي الى قلة تركيز المعقد. وتنطبق هذه الحالة على المعقدات المدروسة كافة وقم تم حساب ثابت الاتزان عند الدرجات الحرارية المختلفة يتضح من الجداول السابقة ان قيم K للمعقدات كافة تتأثر بدرجة الحرارة فهي تقل بازدياد درجة الحرارة وعند رسم العلاقة بين $\ln K$ ضد مقلوب الحرارة تم الحصول على خطوط مستقيمة للتداخلات المدروسة كافة ومن خلال هذه الخطوط تم حساب قيم التغير في المحتوى الحراري ΔH لجميع التداخلات وكانت القيمة سالبة وهذا يعني ان التداخل باعث للحرارة (exothermic). أما قيمة الطاقة الحرة ΔG فهي موجبة (ماعدا حالات ثلاث) وتعني ان التداخل لا تلقائي.

6- تأثير المذيب في الدوال الترموديناميكية:

يوضح الشكل (3) طيف امتصاص المعقد Zn(p-OCH₃)TPP في ثلاث مذيبات عضوية هي البنزين والكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون.

الشكل (3) طيف امتصاص الاشعة المرئية للمعقد Zn(p-OCH₃)TPP في ثلاثة مذيبات عضوية



ويبين الجدول (7) بيانات الأشعة المرئية العائدة للمركب أعلاه.

الجدول (7) بيانات الأشعة المرئية للمركب Zn(p-OCH₃)TPP في ثلاثة مذيبات.

Complex	Solvent	$\lambda_{max} \text{ nm } (\epsilon \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1})$		
		القمة soret		
	Benzene	430 (89705)	555 (15354)	603 (5666)
	Chloroform	425 (133200)	560 (18850)	600 (10000)
	Carbon tetrachloride	425 (140650)	550 (15900)	

يظهر جليا" من الشكل (3) ان طيف الامتصاص بالنسبة للمعقد المدروس يكون متشابها في كل من البنزين والكلوروفورم (مذيب قطبي) ومختلفا في رباعي كلوريد الكربون (مذيب غير قطبي). ان تغيير المذيب قد يؤدي الى ازاحة طيف المادة الماصة نحو اطوال موجي اطول (ازاحة حمراء) وتكون هذه الازاحات عالية (مقارنة الى الطيف في الفراغ) في مذيبات ذات ثابت عزل (dielectric constant) عال وذلك لان ازاحة الشحنة (charge displacement) الى حالة الطاقة العالية يحتاج الى طاقة اقل في مذيب ذي عزل عنه في الفراغ. ولهذا نلاحظ ان طيف المعقد المدروس اظهر قمما اقل في المذيب غير القطبي (CCl₄) عما هي عليه في المذيب القطبي (C₆H₆, CHCl₃). وبسبب وجود تجاذب الكترستاتيكي بين المذيبات القطبية والكروموفورات القطبية فان هذه المذيبات تعمل على زيادة استقرار كل من الحالات الالكترونية الواطئة غير المرتبطة وحالات π^* المثارة. وهذا بسبب انتقالات $n - \pi^*$ (ان وجدت) التي تحدث عادة عند طاقات اقل من انتقالات $\pi - \pi^*$ الى طاقات اعلى وتزيح انتقالات $\pi - \pi^*$ الى طاقة اقل. وهكذا فان امتصاصات $\pi - \pi^*$ و $n - \pi^*$ للكروموفورات القطبية تتحرك قريبة من بعضها عند زيادة قطبية المذيب⁽²³⁾.

ويبين الجدول (8) الدوال الترموديناميكية المحسوبة للتداخل التالي:



حيث ان PZn يمثل المعقد Zn(p-OCH₃)TPP والتداخل مدروس في ثلاثة مذيبات عضوية هي البنزين والكلوروفورم ورباعي كلوريد الكربون.

جدول (8) الدوال الترموديناميكية للتداخل بين Zn(p-OCH₃)TPP مع بيوتيل امين الثانوي في ثلاثة مذيبات عضوية.

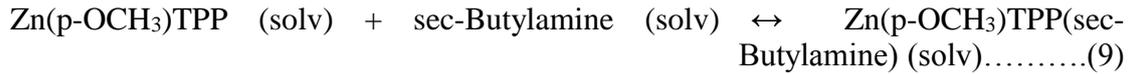
Acceptor	Donor	Solvent	$-\Delta H$ K.cal.mol ⁻¹	ΔG 293K K.cal.mol ⁻¹	$-\Delta S$ 293K Cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
		Chloroform	4.49	5.413	33.7
		Benzene	3.06	5.380	28.8

		Carbon tetra chloride	2.92	5.260	27.9
--	--	-----------------------	------	-------	------

يظهر جليا من الجدول اعلاه الفروقات الواضحة للتداخل بين المانح والمتقبل الاليكتروني عند الانتقال من مذيب قطبي الى مذيب غير قطبي او بالعكس حيث يتضح ان قيم انتالبية التداخل المدروس تتبع التسلسل التالي وحسب المذيب:

Chloroform > Benzen > Carbon tetrachloride

وكذلك الحال في قيم كل من الطاقة الحرة والعشوائية لنفس التداخل. ويبدو من خلال هذا الترتيب ان التداخل المدروس يفضل المذيب القطبي على المذيب غير القطبي. ويمكن التعبير عن التداخل السابق بمعادلة اخرى⁽²⁴⁾ هي:



ان تغييرات الطاقة الحرة لايعول عليها كثيرا في دراسات ومقارنات لما هو حاصل بالفعل حيث انها مع تغييرات العشوائية غالبا ماتتغير وباتجاهات مختلفة عند تغيير المذيب فضلا عن اهمية هذه التغيرات غير مسرود سابقا⁽²⁴⁾. ولتسليط الضوء على تغيرات الانتالبية يمكن الاخذ بنظر الاعتبار لبعض تداخلات مذاب - مذيب الممكنة (Solute - Solvent interaction) التي يمكن ان تقترح في حالات من هذا النوع⁽²⁵⁾:

- 1- معقدات π - complex .
 - 2- معقدات انتقال الشحنة Charge - Transfer Complex .
 - 3- Hydrophobic interaction .
 - 4- توجيه القوى ثنائية الأقطاب Dipole Orientation Forcess .
 - 5- قوى التشتت Dispersion Forcess .
 - 6- الأواصر الهيدروجينية H-Bonding .
- ان التداخلات من نوع 1 الى 4 من الناحية الكمية تكون اقل اهمية من بقية التداخلات وان كلا من هذه التداخلات او المؤثرات يعتمد على المذيب وكما يلي :

اولا: الكلوروفورم CHCl₃ :

من الاحتمالات الستة المدرجة اعلاه فان التآصر الهيدروجيني سيكون الاكثر اهمية. فالتآصر الهيدروجيني اقوى احتمالا بين نيتروجين الحلقات غير المتجانسة والكلوروفورم. اذا ارتبط الكلوروفورم مع المعقد Zn(p-OCH₃)TPP بهذه الطريقة فانه من الواضح ان الليكاند الموجود لا يستطيع الاتباط مع الذرة المركزية بسبب قرب مقبلات البروتون (H-accepter) التي هي ذرات نيتروجين البيروول في البورفرين. التداخل بين بروتون الكلوروفورم ونظام بورفرين - (الواضح مع ذرات نيتروجين البيروول) مرشح للحصول ايضا ولكن عند الرجوع الى القيم المنشورة لطاقت تداخلات شبيهة يصبح هذا التداخل ذو اهمية قليلة ولايعول عليه^(26_28).

ثانيا: البنزين C₆H₆ :

ان ميكانيكية ارتباط البنزين يجب ان تكون مختلفة عما هي عليه بالنسبة للكلوروفورم. فمن المعروف ان قوى التشتت قد تعمل بين المستويات الاروماتية (Aromatic planes) لتسبب درجة هامة من حزمة مشبكة عمودية (Vertical Stacking) للمركبات الحلقية غير المتجانسة في المذيبات غير القطبية⁽²⁹⁾. قيمة موريل وغيل⁽²⁹⁾ للانتالبية المرافقة لكل من البيريميدين والتولوين هي $(102 \pm 0.4 \text{ k cal.mol}^{-1})$ ويمكن اعتبارها كمرشد او دليل للانتالبية المتوقعة في نظام (metalloporphyrin-C₆H₆ system). ان سطح (surface) البورفرين-الفلزي يحتاج لان يكون مشغولا تماما بارتباط جزيئات البنزين. طاقت اخرى ضمننت في دراسات سابقة للجهود بين الجزيئات (intermoleculare potential) في البلورات الاروماتية⁽³⁰⁾. حيث وجد كريغ وجماعته⁽³⁰⁾ ان اسهام قوى التشتت في طاقة الشبكة (lattice energy) في البنزين حوالي 6 k cal.mol^{-1} بقرب الصفر المنوي . وثمة ملاحظة اخرى على التمزق في البنزين لجزيئات عديدة محتوية على حلقات اروماتية هي انه ليس من المفاجئ عندما نجد جزيئات البنزين في تبلور البلورات^(31_32).

ثالثا: رباعي كلوريد الكربون CCl₄ :

ان تداخل رباعي كلوريد الكربون كمذيب يتوقع ان يكون قليلا قد لا يصل الى الصفر وقد ثبت بواسطة قياسات موركون وترافرز⁽³³⁾ لحرارات محلول الكوينولين ومختلف البيريدينات في هذا المذيب ان القيم كانت صغيرة وسالبة تتراوح بحدود $-0.6 \text{ k cal.mol}^{-1}$ للمركب 3,5-dimethylpiperidine وفي التداخل المعبر عنه بالمعادلة (9)، تغير العشوائية الكلي يمكن ان يتبع مايلي:

- 1- مساهمة سالبة للعشوائية تعزى الى فقدان في العشوائية الانتقالية والدورانية بسبب جزيئات الليكاند.
- 2- زيادة طفيفة في العشوائية تعزى الى زيادة الوزن الجزيئي للمعقد الكلي اعلى من الوزن الجزيئي للمعقد بورفرين-فلز لوحد.
- 3- نقصان في العشوائية بسبب تقييد الدوران حوا أصرة فلز- نيتروجين بواسطة تآصر π .
- 4- زيادة في العشوائية لأن جزيئات المذيب المتصلة بالليكاند سوف تحرر.
- 5- مساهمة سالبة (او موجبة) في عشوائية التداخل لأن المعقد النهائي يكون اكثر (أو أقل) تمذوبا" منه في حالة المعقد بورفرين- فلز لوحد.

المصادر References :

- 1- T.Ohya and M.Sato,*J.Chem.Soc.Dalton Trans.*,1519(1996).
- 2- T.Ohya and M.Sato,*Bull.Chem.Soc.JPn.*,69,3201(1996).
- 3- R.P.Listead,*J.Chem.Soc.*,1016(1934).
- 4- A.R.Katritzky and C.W.Rees,"*Comprehensive Heterocyclic Chemistry*"
Vol.4,Pergamon Press,Oxford,1984,p145.
- 5- A.D.Adler,F.R.Longo,J.D.Finareli,J.Goldmacher,J.Assoar and
I.Korsakoff,*J.Org.Chem.*,32,476(1967).
- 6- A.D.Adler,F.R.Longo,E.Kampas and J.Kim,*J.Inor.Nucl.Chem.*,32,2443(1970).
- 7- A.Vogel,"*Textbook of Practical Organic Chemistry*",4th
Ed.Longman,Lodon,1978,p.405.
- 8- C.H.Bedel-Cloutour,C.Barois-Gacheriew and A.Marchand,*Spectrochimica
Acta*,44,567(1988).
- 9- C.J.Pouchert,"*The Aldrich Library of Infrared Spectra*", Edition III, Aldrich
Chemical Company,INC.,1981,p.159.
- 10- I.L.Firer,"*Organic Chemistry*",Vol.2,6th Ed.,Longman,London,1977,p.212.
- 11- D.W.Thoomas and A.E.Martel,*J.Am.Chem.Soc.*,78,1335(1965).
- 12- N.Datta-Gupta and T.J.Bardos,*J.Heterocycl.Chem.*,3,495(1966).
- 13- S.F.Mason,*J.Chem.Soc.*,976(1958).
- 14- M.Gouterman,*J.Mol.Spectroscop*,6,138(1961).
- 15- W.T.Simpson,*J.Chem.Phys.*,7,1218(1949).
- 16- M.Gouterman,*J.Chem.Phys.*,30,1139(1959).
- 17- M.D.Glick,G.H.Cohen and J.L.Hoard,*J.Am.Chem.Soc.*,89,1996(1967).
- 18- S.F.Ginburg,L.P.Brivina,G.U.Panomarev and
V.V.Kharпов,*S.J.Coord.Chem.(Translated from Russien)*,3,1394(1977)
- 19- O.I.Koifman,T.A.Koroleva and B.D.Berezin,*S.J.Coord.Chem.(Translated from
Russien)*,31,1420(1977).
- 20- D.M.Collins and J.L.Hoard,*J.Am.Chem.Soc.*,92,3761(1970).
- 21- J.R.Miller and G.D.Dorough,*J.Am.Chem.Soc.*,74,3977(1952).
- 22- P.W.Atkins."*Physical Chemistry*",6th Ed.Oxford University
Press,Italy,2001,P.225.

- 23- F.Scheinmann,"An Introduction to Spectroscopic methods for Identification of Organic Compounds"Pergamon Oress,Oxford,1973,p.178.
- 24- S.J.Cole,G.C.Curthoys and E.A.Magnusson,*J.Am.Chem.Soc.*,93,2153(1971).
- 25- M.G.Reinecke,H.W.Johnson,Jr.,and J.F.Sebastian,*J.Am.Chem.Soc.*,91,3817(1969).
- 26- T.Schaffer and W.G.Schneider,*J.Chem.Phys.*,32,1218(1960).
- 27- A.A.Bothner-By and R.E.Glick,*J.Chem.Phys.*,26,165(1957).
- 28- L.W.Reeves and W.G.Schneider,*Can.J.Chem.*,35,251(1957).
- 29- J.N.Murell and V.M.S.Gil,*Trans.Faraday Soc.*,61,402(1965).
- 30- D.P.Craig,P.A.Dobsh,R.Mason and D.P.Santry,*Discuss.Faraday Soc.*,40,110(1965).
- 31- N.C.Payne and J.A.Ibers,*Inorg.Chem.*,8,2714(1969).
- 32- L.H.Vogt,Jr,A.Zalkin and D.H.Templeton,*Inorg.Chem.*,6,1725(1967).
- 33- K.W.Moron and T.D.Travers,*Trans.Faraday Soc.*,62,2063(1966).

مؤيد حسن محمد وناجي علي عبود (2008)، تخليق ودراسة طيفية
وثرموديناميكية لبعض معقدات البورفرينات- الفلزية مع بعض
المانحات الاليكترونية ودراسة تأثير المذيب على التداخل وفي حساب
الدوال الثرموديناميكية ، مجلة القادسية للعلوم الصرفة
(فصلية)، 13(1):512 – 525.