تخليق ودراسة طيفية وثرموديناميكية لبعض معقدات البورفرينات- الفلزية مع بعض المانحات الاليكترونية ودراسة تأثير المجموعة المعوضة في البورفرين على التداخل الحاصل

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 البورفرينات من تفاعل البيرول مع بعض الالدهيدات الاروماتية (البنزالدهيد والانسالدهيد) وتم تحضير ستة معقدات عضوية فلزية هي :

ZnTPP Zn(p-OCH_3)TPP
NiTPP Ni(p-OCH_3)TPP
MgTPP Mg(p-OCH_3)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 درس تأثير المجموعة المعوضة (مجموعة الميثوكسي $-OCH_3$) في البورفرين على التداخل الحاصل وعلى الدوال الثرموديناميكية.

Synthesis,Spectroscpic and Thermodynamic study of some Metallo-Porphyrins complexes with some Electron Donors and study the effect of the Substituent group in Porphyrin upon the happen interaction

Muayad H. Mohammad Naji 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 aldehyeds (Benzaldehyed and Anisaldehyed). Six organo – metallic complexes were also prepared. They were :

ZnTPP Zn(p-OCH_3)TPP
NiTPP Ni(p-OCH_3)TPP
MgTPP Mg(p-OCH_3)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 effect of the substituent group (methoxy group $-OCH_3$)in porphyrin upon the interaction between the donor and the accepter and upon the thermodynamic functions of some interaction were studied.

المقدمة:

البورفرينات (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 للأنظمة البايولوجية المحتوية على البورفرينات والكورينات فأن كامل مجال الدراسة قد تطور ونمى وشمل طرقا بالغة التطور وخصوصا في السنوات الأخيرة. كذلك الفثالوسينانينات التي اكتشفت أصلا عن طريق الصدفة والتي ليس لها أهمية بايولوجية في أشكالها الملونة ،ومع ذلك، ثبت انها يمكن أن تكون أصباغا مهمة جدا وحتى يومنا هذا فانها تستخدم وبكميات ضخمة في التجارة [3]. ان الكثير من مظاهر الحياة على الكرة الأرضية تكون متصلة بصورة مباشرة او غير مباشرة بوظيفة التخليق الضوئي في النباتات والتخليق الضوئي المتضمن البورفرينات الفلزية (Metalloporphyrins). ان شرح جوهر عملية التخليق الضوئي غير ممكن بدون تعيين دور البورفرينات الفلزية في هذه العملية البايولوجية المهمة.وعليه فقد أصبح ضروريا ان يتركز العمل على عدد من معقدات البورفرينات الأسهل تركيبا من الكلوروفيل. ان كروموفور البور فرين والكلورين (الكلوروفيل) والى حد بعيد هما الاكثر وجودا في المركبات الطبيعة وهو المسؤول عن اللون الاحمر للدم وكذلك المسؤول عن جميع الالوان الخضراء الحقيقية في النبات. كذلك الهيم (معقد الحديدΠ للبروتوبورفرين) هو وحدة البناء في الهيموكلوبينات ، المايوغلوبينات ، السايتوكرومات وغيرها. وايضا البورفريا S-411 [4] توجد في العقي (meconium) الذي يعرف بانه مادة داكنة تخرج من بطن المولود بعيد ولادته.يهدف البحث الى تخليق مجموعة جديدة من معقدات البورفرينات ودراسة تأثير المجموعة المعوضة في البورفرين (مجموعة الميثوكسي OCH_3 –) على التداخل الحاصل وعلى الدوال الثرموديناميكية للتداخل.

الجزء العملي :

1- المواد الكيميائية:

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

الايثانول والميثانول ونترات النيكل من شركة BDH .

البنزالدهيد والانسالدهيد والايثر والبيبريدين ون- بيوتيل امين وثلاثي كلوريد الفسفور وثنائي مثيل سلفايد وكبريتات الصوديوم اللامائية من شركة Fluka .

الفيوران من شركة Burrough Wellcome Co. .

البيرول من شركة Hopkin and Williams LTD .

البيوتانول وبيوتيل امين الثانوي وكلوريد الخارصين من شركة Merck .

البيريدن والثايوفين و N`,N - ثنائي مثيل اسيت اميد وثنائي مثيل سلفوكساید 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 .

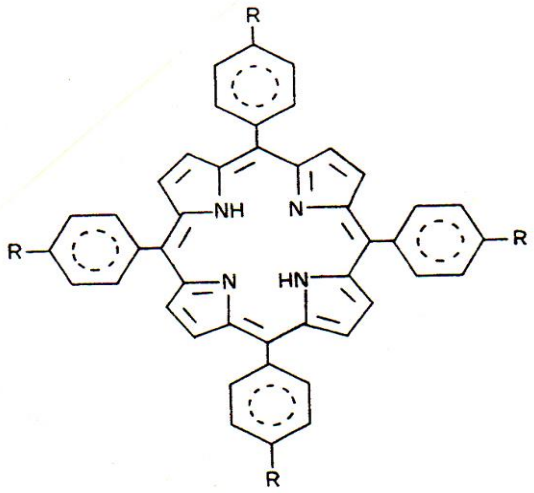
- جهاز قياس أطياف الاشعة تحت الحمراء : استخدم جهاز الاشعة تحت الحمراء من نوع Shimadzu –IR-408 وبدرجة حرارة المختبر باستخدام تقنية اقراص بروميد البوتاسيوم KBr .

- جهاز قياس الاشعة المرئية : تم تسجيل الأطياف الاليكترونية للمعقدات المحضرة وليكانداتها باستخدام جهاز من نوع Ultraspace II Uv/Vis Spectrophotometer موديل 4050 . وقد استخدمت خلية من الكوارتز طول مسار الضوء فيها 1سم 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 = -OCH_3, meso Tetra(p-methoxyphenyl) Porphin, (p-OCH_3)TPP .

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

M^{2+} = Zn^{2+},Ni^{2+},Mg^{2+}.

أ - تحضير البورفرينات (p-OCH_3)TPP, TPP :

استخدمت طريقة Adler وجماعته [5] لتحضير البورفرينات المدروسة من خلال التقطير الارجاعي ل (0.8 مول ، 2.8 مل) من البيرول المقطر آنيا 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 الحصيلة هي 1.25 غم (20%) من البورفرين.

ب- تحضير المعقدات فلز- بورفر ين:

ZnTPP	Zn(p-OCH_3)TPP
NiTPP	Ni(p-OCH_3)TPP
MgTPP	Mg(p-OCH_3)TPP

استخدمت طريقة Adler 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 البورفرينات المعنية [(p-OCH_3)TPP,TPP] ورج المزيج لمدة دقيقة واحدة لإكمال إذابة البورفرين ثم اضيف إليه (0.3 غرام) من احد الأملاح المعنية (كلوريد الخارصين ، نترات النيكل ، نترات المغنيسيوم) الى دورق التفاعل للحصول على المعقد (فلز – بورفرين) 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 أعقبتها عملية غسل بالماء المقطر . تركت البلورات المتكونة لتجف فترة ساعة واحدة . كانت الحصيلة 0.9 غم من المعقد المعين .

النتائج والمناقشة:

1- تحليل العناصر:

تم تقدير نسب عناصر كل من الكاربون 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 $C_{44}H_{30}N_4$	85.99 (85.26)	4.88 (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 الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة في هذه الدراسة ويبين الجدول (2) أهم الامتصاصات المميزة لمختلف المجاميع الفعالة في كل مركب ونوع الحزمة التي ظهرت.تتميز هذه الأطياف بحزم عند حوالي (1350,3400)سم$^{-1}$ والتي تعود الى التذبذب الاتساعي لمجموعة N-H المتآصرة هيدروجينيا والتذبذب الاتساعي للآصرة C=N على التوالي .أما الامتصاصات عند حوالي (1500,1600) سم$^{-1}$ فتنشأ من الحلقات الاروماتية . وعند مقارنة طيف البورفرين الحر (المركبات 1و2 في الجدول) مع طيف فلز – بورفرين (المركبات 3-8 في الجدول) يتضح ان أيون الفلز يتآصر من خلال ذرة النيتروجين بإزاحة الهيدروجين[8,7]. وعند المقارنة مع طيف البيرول لوحده [9] الذي يتميز بحزمة قوية عند حوالي 3125 سم$^{-1}$ العائدة الى التذبذب الاتساعي للآصرة C-H ، وحزم عند حوالي (1430,1665) سم$^{-1}$ العائدة الى التذبذب الاتساعي للآصرة C=C . يتميز الطيف بحزم قوية عند حوالي (3225-3450) سم$^{-1}$ تعود الى التذبذب الاتساعي لمجموعة N-H ، يتضح الاختلاف او الفرق بين البورفرين والبيرول ومعقد فلز- بورفرين [9,8]، حيث عانت هذه الحزم العائدة للبيرول من ازاحات نحو عدد موجي اقل كما ان الحزم العائدة للتذبذب الاتساعي لمجموعة N-H اختفت في حالة معقد فلز – بورفرين [9].ويتضح في النهاية ان أطياف المركبات المدروسة تتفق الى حد بعيد مع الأدبيات والأطياف المتوقعة[10_13].

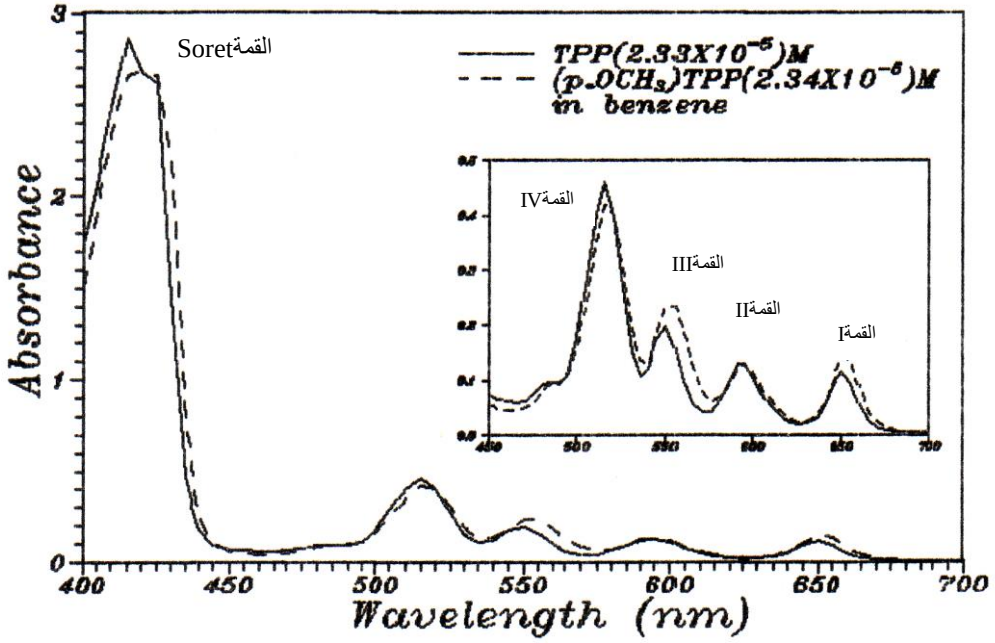
الجدول (2) نتائج قياسات الاشعة تحت الحمراء للمركبات المدروسة سم$^{-1}$

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_6H_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: حيث: s = قوية ، m = وسط ، w =ضعيفة ، sh = كتف ، br = عريضة.

3- أطياف الاشعة المرئية Visible Spectra :

لقد تم تحضير ليكاندين هما (p-OCH_3)TPP,TPP وتم تحضير معقداتهما العضوية الفلزية مع الفلزات : الخارصين والنيكل والمغنيسيوم . يبين الشكل (1) طيف امتصاص الاشعة المرئية للمركبين السابقين في مذيب البنزين ويظهر جليا من خلال هذا الطيف القمم الخمسة المميزة للبورفرينات.



شكل (1) طيف الأشعة المرئية لكل من المركبين TPP و(P-OCH_3)TPP في البنزين .

ويوضح الجدول (3) بيانات الاشعة المرئية العائدة للمركبين السابقين.

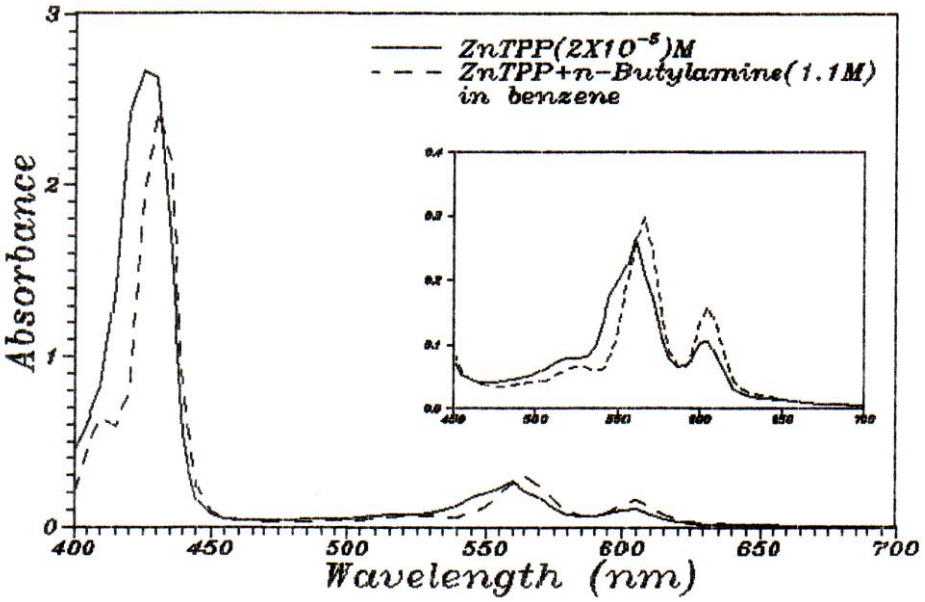
الجدول (3) نتائج قياسات الاشعة المرئية للمركبين (p-OCH_3)TPP,TPP في مذيب البنزين

Symbol	λ max nm (ε L cm^{-1}.mol^{-1})				
	Soretالقمة	**IVالقمة**	**IIIالقمة**	**IIالقمة**	**Iالقمة**
	415 (115321)	515 (19742)	550 (8412)	595 (5579)	650 (4978)
(p-OCH_3)TPP	420 (114487)	515 (17948)	555 (9957)	595 (5590)	650 (6196)

ان القمة Soret تعود الى طريق التعاقب الكبير في النظام الاروماتي الضخم في الجزيئة الحلقية الكبيرة[4]. بينما القمم الأربع الأخرى فتعزى الى الانتقالات الاليكترونية من نوع (π - π *)[14-16]. ان إدخال ايون الفلز في قلب البورفرين 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-OCH_3)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 بورفرين – 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 N- بيوتيل امين في البنزين كمذيب.



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

ويلاحظ من خلال هذا الشكل تأثير المانح الاليكتروني في قمم امتصاص البورفرين كما يوضح التداخل الحاصل بين الواهب والمتقبل الاليكتروني. يمكن التعبير عن هذا التداخل بالمعادلة التالية[17]:

P_{Zn} + n-Butylamine ↔ P_{Zn}:n-Butylamine……..(1)

حيث ان P_{Zn} يمثل ZnTPP .

ولغرض دراسة التداخل الحاصل يجب ان نجد المولية لليكاندات (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]:

$$\log (D-D_\circ)/(D_\infty-D) = \log K + n \log C_L \text{ …….(2)}$$

حيث ان :

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

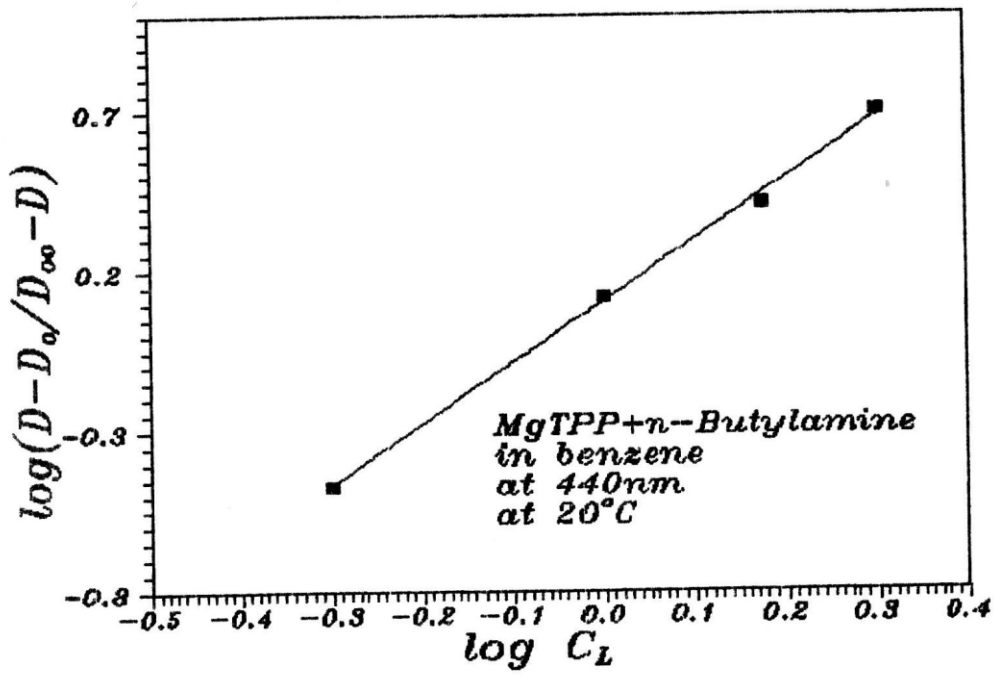
D_∞ = امتصاص مزيج التوازن عند أعظم تركيز للمانح الاليكتروني.

$D_\circ$ = امتصاص محلول بورفرين – فلز وحده .

C_L = تركيز المانح الاليكتروني عند كل إضافة .

K = ثابت الاتزان .

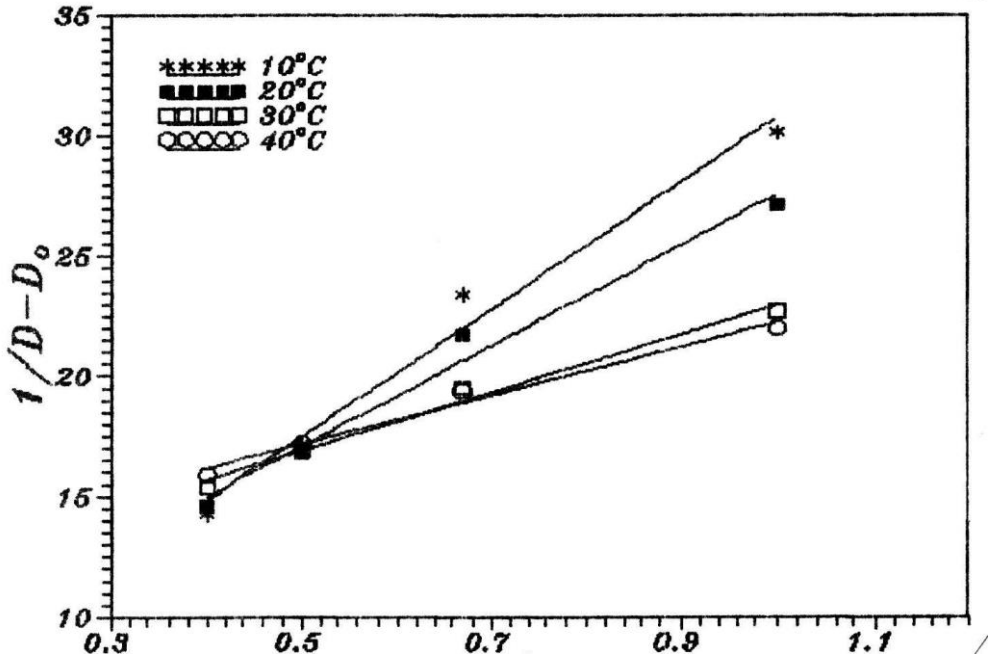
ويمثل الشكل (3) تطبيق المعادلة السابقة لتحديد قيمة n بالنسبة للتداخل بين MgTPP و n-Butylamine .



شكل
ان ال
مقار
بكل

أما

ويمثل



شكل (4) حساب ثابت الاتزان K_2 للتداخل بين MgTPP و n-Butylamine في اربع درجات حرارية

لقد أظهرت معقدات بورفرين – مغيسيوم 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

Accepter	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 الخارصين فقد اظهرت بعض دراسات علم البلورات بان ايون الخارصين Zn^{+2} يقع خارج مستوى هيكل البورفرين ولذلك يفضل هذا الايون تناسق المربع الهرمي [20]. وعليه فان عنصر الخارصين 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

Accepter	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 (5,4) ان قيم ثابت الاتزان لمعقدات الخارصين 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 الثرموديناميكية ($\Delta S, \Delta G, \Delta H$) 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 فانت- هوف[22]:

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

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

$$\Delta G = - R.T.\ln K \ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$
$$\Delta G = \Delta H - (T.\Delta S) \ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

ويبين الجدول (6) الدوال الثرموديناميكية لجميع التداخلات المدروسة.

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

Accepter	Donor	-ΔH Kcal.mol^{-1}	ΔG Kcal.mol^{-1}	-ΔS cal.mol^{-1}.K^{-1}
ZnTPP	**n-Butylamin**	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-Butylamin**	5.23	-0.164	17.2
NiTPP	**Sec-Butylamine**	5.01	0.161	17.2
Ni(p-OCH_3)TPP	**n-Butylamin**	9.08	0.575	32.9
Ni(p-OCH_3)TPP	**Sec-Butylamine**	6.30	0.117	21.9
MgTPP	**n-Butylamin**	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-Butylamin**	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 مجموعة الميثوكسي المعوضة في البورفرين على التداخل :

يبين الجدول (7) البيانات الخاصة بالتداخل بين N- بيوتيل امين مع ZnTPP و Zn(p-OCH_3)TPP والتداخل بين بيوتيل امين الثانوي مع NiTPP و Ni(p-OCH_3)TPP في البنزين كمذيب.

الجدول (7) تأثير مجموعة المثوكسي في التداخل بين البورفرين الفلزي والمانح الاليكتروني

Acceptor	Donor	Equilibrium Constant K_1				-ΔH kcal.mol^{-1}	ΔG 293k Kcal.mol^{-1}	-ΔS 293k cal.mol^{-1}.k^{-1}
		283k	293k	303k	313k			
ZnTPP	**n-Butylamine**	11347.0	9662.4	6575.4	5545.7	4.45	5.392	33.4
Zn(p-OCH_3)TPP	**n-Butylamine**	11326.5	9071.3	7723.1	5738.5	3.85	5.305	31.2
NiTPP	**Sec-Butylamine**	2.096	1.320	0.755	0.419	5.01	0.161	17.6
Ni(p-OCH_3)TPP	**Sec-Butylamine**	1.681	1.224	1.000	0.540	6.3	0.117	21.9

ومن ملاحظة هذا الجدول يتضح تأثير المجموعة المعوضة (مجموعة الميثوكسي $-OCH_3$) في قيم ثابت الاتزان والدوال الثرموديناميكية فالتداخل الذي يحصل بين المانح الاليكتروني N- بيوتيل امين مع كل من المتقبل الاليكتروني ZnTPP و Zn(p-OCH_3)TPP يكون بالنسبة للمتقبل الاول اكبر بمقدار 1.001 مرة منه الى المتقبل الثاني في قيمة ثابت الاتزان.ويعزى سبب كون التداخل بهذه الصورة الى التأثير الميزوميري الدافع لمجموعة الميثوكسي[23](-OCH_3).ان زيادة في الكثافة الاليكترونية عند ذرات النيتروجين بسبب هذا التأثيرقد يكون هو سبب ضعف الترابط مع المانح الاليكتروني N- بيوتيل امين[19].ونفس هذا التأثير يلاحظ في حالة التداخل الثاني في ذات الجدول.

المصادر References :

1- M.H.Mohammad and N.A.Abood,*J.Al-Qadisiya For Pure* Science (seasonal),13(1),512-525 (2008).
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.
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.
10- I.LFirer,"*Organic Chemistry*",Vol.2,6th Ed.,Longman,London,1977.
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.Spectroscopt,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.Kharpov,*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- J.March."*Advanced Organic Chemistry,Reactions, Mechanisms,and Structure*"2nd Ed.,McGrow-Hill Kogakusha,LTD.,Tokyo,1977,P.215.