

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق (4,1-بنزن دي ألدهيد مع التيوفن) و بعض معقداته المعدنية .

زهراء العبد* ، د. محمد مضر الخضر** ، د. عدنان كودلاً***

ملخص البحث

دُرس تفاعل تشكل المرتبطة (PDBTE) كوانتياً باستخدام طريقة تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن [(DFT) b3lyp/6-311+g(d,p)] والمتعلقة بالزمن [(TD-DFT)] وذلك من خلال إيجاد البنى الهندسية الفراغية للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة عن التفاعل وحساب بعض الخصائص البنوية والإلكترونية والطيفية كمطيافية الرنين المغناطيسي النووي (NMR) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis).

كما وحُضرت المرتبطة (PDBTE) على مرحلتين، ولتوصيف الناتج النهائي تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) و الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) و الرنين المغناطيسي النووي (NMR) ومقارنتها مع النتائج الكوانتية حيث أظهرت النتائج توافق بين الطريقتين التجريبية والكوانتية، وبعد التوصيف حضر معقدين من خلال التفاعل مع MCl_2 حيث (M= Ni,Cu ,Zn) وتم دراسة البنى باستخدام طرائق التحليل الطيفي (UV-Vis) و (IR) .

الكلمات المفتاحية: نظرية تابعة الكثافة، الحلقات غير متجانسة، أسس شيف، التيوفن.

* طالبة دكتوراه، كلية العلوم، جامعة البعث، حمص، سوريا.

** أستاذ دكتور في الكيمياء اللاعضوية، جامعة البعث، حمص، سوريا.

*** أستاذ دكتور في الكيمياء الفيزيائية الكوانتية، جامعة البعث، حمص، سوريا.

Synthesis and quantum-chemical and spectroscopic study of (1,4-Benzenedialdehyde derivative with 2-Thiophenecarboxaldehyde) and some of its metal complexes.

Zahraa Al-Abd * *M.Moudar Al-Khuder* ** *Adnan Kodlaa* ***

Research Summary

The reaction of the formation of the ligand (PDBTE) was quantum-chemically studied using the time independent density functional method [(DFT) b3lyp/6-311+g(d,p)] and time dependent [(TD-DFT)] by finding the optimized geometrical structures of the reactants and results from the reaction and the calculation of some structural, electronic and spectral properties such as Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), infrared (IR) and UV-Vis spectroscopy.

Then the ligand (PDBTE) was prepared in two stages, and to characterize the final product, the spectra of infrared (IR), visible and ultraviolet (UV-Vis) were recorded and compared with the quantum results, where the results showed agreement between the experimental and quantum-chemical method. Through the reaction with MCl_2 where ($M = Ni, Cu, Zn$) and their structure was studied using UV-Vis and (IR) spectroscopy methods.

Keywords: density functional theory, Heterocyclic compound, Schiff Bases, thiophene

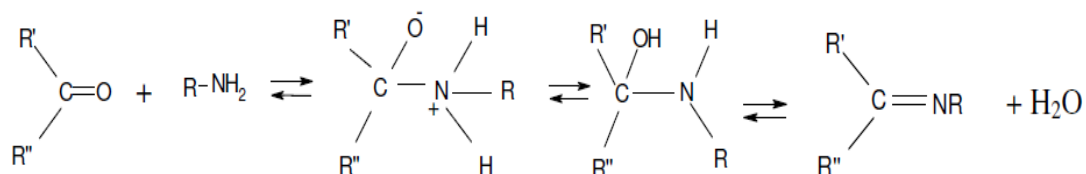
* Ph Student: Chemistry Department , Al-Baath University , Homs , Syria.

** Prof .Dr. in inorganic chemistry in Al-Baath University, Homs, Syria

*** Prof. Dr. in Physical -Quantum Chemistry in Al-Baath University, Homs, Syria

1- مقدمة (Introduction):

أسس شيف هي مركبات عضوية مميزة عبارة عن إيمينات تكون فيها ذرة الأزوت مرتبطة إما بجذر أريلي أو جذر ألكيلي وهي تحضر من تفاعل ضم الأمينات الأولية إلى المركبات الكربونيلية مثل الألدهيدات أو الكيتونات وفق المخطط الآتي[2]:



لها قدرة على التساند وتكوين معقدات ذات بنى مختلفة واستخداماتها المتعددة [1,2] لذلك تدخل في تحضير عدد كبير من المعقدات، كما أنها تمتلك مجموعة واسعة من التطبيقات مثل النشاط البيولوجي والنشاط الحفزي وأيضاً تستخدم لمنع تآكل مختلف المعادن [4-5] علاوة على ذلك تمتلك بعض أسس شيف خصائص فيزيائية ضوئية كونها مواد تتحسس لتغيرات درجات الحرارة وتغيرات شدة الضوء [6].

التيوفين هو عبارة عن حلقة عطرية خماسية غير متجانسة تحتوي على عنصر الكبريت ويستخدم على نطاق واسع في مختلف فروع الاصطناع العضوي وكذلك اللاعضوي كاصطناع المستحضرات الطبية و... واصطناع المعقدات المعدنية، إحدى الخصائص المهمة للتيوفين هي قدرته على العمل كمرتبطة في المعقدات المعدنية، يمكن لذرة الكبريت الموجودة في التيوفين الارتباط مع أيونات المعادن، مما يجعلها مفيدة في التحفيز وفي إنتاج المركبات المحتوية على المعادن.

تظهر مشتقات التيوفين تطبيقات رائعة في تخصصات مختلفة، في الطب تُظهر كمضادات الميكروبات ومضادات للأورام ومضادات للالتهابات، مسكنات و خافضة للضغط وأيضاً في الوقاية من تجلط الدم والسكتة الدماغية بينما تُستخدم في الصناعة

كمثبطات لتآكل المعادن أو في تصنيع الثنائيات الباعثة للضوء في علم المواد، وتؤدي البدائل في بنية التيوفن إلى ظهور مشتقات جديدة ذات أنشطة بيولوجية ودوائية مختلفة. من خلال دراسات عديدة أثبت أن نظرية تابعة الكثافة DFT تعطي نتائج عالية الدقة وتسمح بحساب الخصائص البنوية والإلكترونية والترموديناميكية والطيفية للجمل المدروسة في الحالة الأساسية والحالة المثارة حيث توفر الوقت والجهد عند دراسة التفاعلات الكيميائية، لذلك تم استخدامها لدراسة أحد مركبات اسس شيف الحاوي على التيوفن.

2- أهداف البحث (Amis Of The Research):

- دراسة تفاعل تشكل المرتبطة (PDBTE):

(Phenylene 1,4-Diazometin Base (thiophenylazometin ethyl))

(فينيلين 1,4-ثنائي آزومتين بيس (تيوفينيل آزومتين ايتيل))

بدءاً من 1,4-Benzenedialdehyde و ethane-1,2-diamine كمرحلة أولى ثم مع 2-Thiophenecarboxaldehyde كمرحلة ثانية كوانتياً.

- اصطناع المرتبطة (PDBTE) مخبرياً.
- توصيف نواتج التفاعلات من خلال مقارنة النتائج التجريبية والنتائج الكوانتية.
- دراسة تشكل معقداتها المعدنية مع بعض كلوريدات المعادن الانتقالية مع MCl_2 (M=Ni,Cu ,Zn).

3- الدراسة الكوانتية (Quantum-Chemical Study):

❖ الطريقة الكوانتية والحسابات:

استخدمت طريقة DFT/B3LYP [7,8] في هذا العمل ؛ حيث تمكن كل من بيكي (A.D. Becke) [7] و لي و يانغ و بار (C. Lee , W. Yang and R.G. Parr) [8] من إدخال تعديلات على نظرية تابعة الكثافة

DFT (Density Functional Theory) ، التي سمحت بحل معادلات شرودينغر وتطبيقها على الذرات والجزيئات والمركبات المختلفة من خلال استخدام المجموعة القاعدية المناسبة، والمجموعة القاعدية هي مجموعة من التوابع الرياضية التي تُستخدم للمساعدة في حل معادلات شرودينغر من أجل الجمل التي تملك أكثر من إلكترون، إن المجموعة القاعدية المناسبة هنا هي (6-311+g(d,p)).

باستخدام برنامجي Gaussian03^[9] و Gaussian09^[10,11] نفذت حسابات DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) على الذرات (الهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين) وعلى الجزيئات المكونة من بعض أو كل الذرات السابقة. من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوسيان (Gaussian 03W , Gaussian 09W ... الخ) مثل (GaussView5.0^[12] ، GaussView6.0^[13] ... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. الأمر الذي سهل العمل كثيراً وجعله أكثر متعة وقلل من الأخطاء المحتملة في أثناء إدخال المعاملات وخاصة تلك المتعلقة بمعاملات الهندسة الفراغية (إحداثيات الذرات داخل المركب بتابعية المسافات والزوايا بالنسبة لجملة إحداثيات فراغية). يتم حساب طاقة الارتباط ΔE_c (cohesion energy) للجزيئة M كما يأتي:

(1)

$$\Delta E_c (M) = E_i (\text{optimized Molecule}) - \sum_{A=1}^N E_i (\text{optimized Atom})$$

حيث :

. E_i : الطاقة الإلكترونية الكلية (total electronic energy).ويُحسب عرض المجال المحظور E_{gap} (energy gap) كما يأتي :

$$E_{gap} = |\epsilon_{HOMO} - \epsilon_{LUMO}| \quad (2)$$

حيث :

ϵ_{HOMO} : طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات :

(energy of highest occupied molecular orbital)

ϵ_{LUMO} : طاقة أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات :

(energy of lowest unoccupied molecular orbital)

يتم تحديد طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات شدة الهزاز (الامتصاصية) بدلالة تغيّر طول الموجة وفق العلاقة الآتية :

$$\mathbf{f} = \text{const}_1 \times \int_{\text{band}} \epsilon(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

حيث $\epsilon(\lambda)$ معامل الامتصاص الجزيئي واحده (L.mol⁻¹ . cm⁻¹) ويرتبط بمعامل التخماد الجزيئي بالعلاقة الآتية :

$$\alpha(\lambda) = 2.303 \times C \times \epsilon(\lambda) \quad (4)$$

حيث C التركيز المولي واحده (mol . L⁻¹) .

علماً أن : ln10 = 2.303

$$\text{const}_1 = \frac{2303 m_e c^2}{\pi e^2 N_A} = 4.319 \times 10^{-9}$$

كما يتم تحديد طيف الأشعة تحت الحمراء (IR spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات مربع عزم ثنائي الأقطاب بدلالة تغيّر العدد الموجي وفق العلاقة الآتية :

$$\mathbf{D} = \mu_p^2 = \text{const}_2 \times \frac{\mathbf{f}}{\nu} \quad (5)$$

حيث D مربع عزم ثنائي الأقطاب واحده (esu² . cm²) وعزم ثنائي الأقطاب واحده (C. m) أو (Debye) علماً أن :

$$\text{const}_2 = \frac{3\hbar e^2}{4\pi m_e c} = 0.213 \times 10^{-29} \text{ cm} \cdot \text{esu}^2$$

ويتم تحديد طيف الرنين المغناطيسي النووي (NMR Spectrum) بتطبيق طريقة GIAO (gauge-including atomic orbital) من خلال حساب تغيرات شدة الطاقة اللازمة لإنشطار السبين المغناطيسي النووي بدلالة الانزياحات الكيميائية (Chemical Shifts) التي تتعلق بالعزم المغناطيسية السبينية للنترونات و البروتونات. إن سويات الطاقة للرنين المغناطيسي النووي تتعلق بكيفية تغيرات الطاقة الكلية كتابع لشعاع العزم المغناطيسي النووي (μ_I) للنوى (I) ، وشعاع الحقل المغناطيسي المطبق (B) . حيث أن العزم المغناطيسي μ_I للنواة (I) الموضوعة في الحقل المغناطيسي B يكتسب طاقة إضافية :

$$E_{\text{magn}} = \mu_I \cdot B = h\nu \quad (6)$$

حيث :

μ_I : العزم المغناطيسي السبيني للنواة (البروتوني أو النيتروني) | :

$$\mu_I = \sqrt{4s(s+1)} \mu_b$$

s : العدد الكوانتي السبيني وقيمه دائماً (1/2) .

μ_b : مغناطيس بور (Bohr magneton) .

ν : تواتر الإشعاع للعينة .

وفي الجزئية المؤلفة من عدة نوى تصبح الطاقة المكتسبة :

$$E_{\text{mag}} = \mu_I \cdot (1-\sigma) \cdot B + \sum J \quad (7)$$

$$\mu_I \cdot J_{IJ} \cdot \mu_J$$

التي تتضمن تصحيحين الأول يتعلق بالحجب المغناطيسي للإلكترونات والثاني بالتأثيرات المتبادلة بين سبينات النوى المختلفة . حيث يكون الحجب المغناطيسي (σ) عبارة عن المشتق الثاني للطاقة الإلكترونية الكلية للجزئية بالنسبة للحقل المطبق والعزم المغناطيسي النووي :

$$\sigma = \partial^2 E_{\text{elec}} / \partial B \partial \mu_I \quad (8)$$

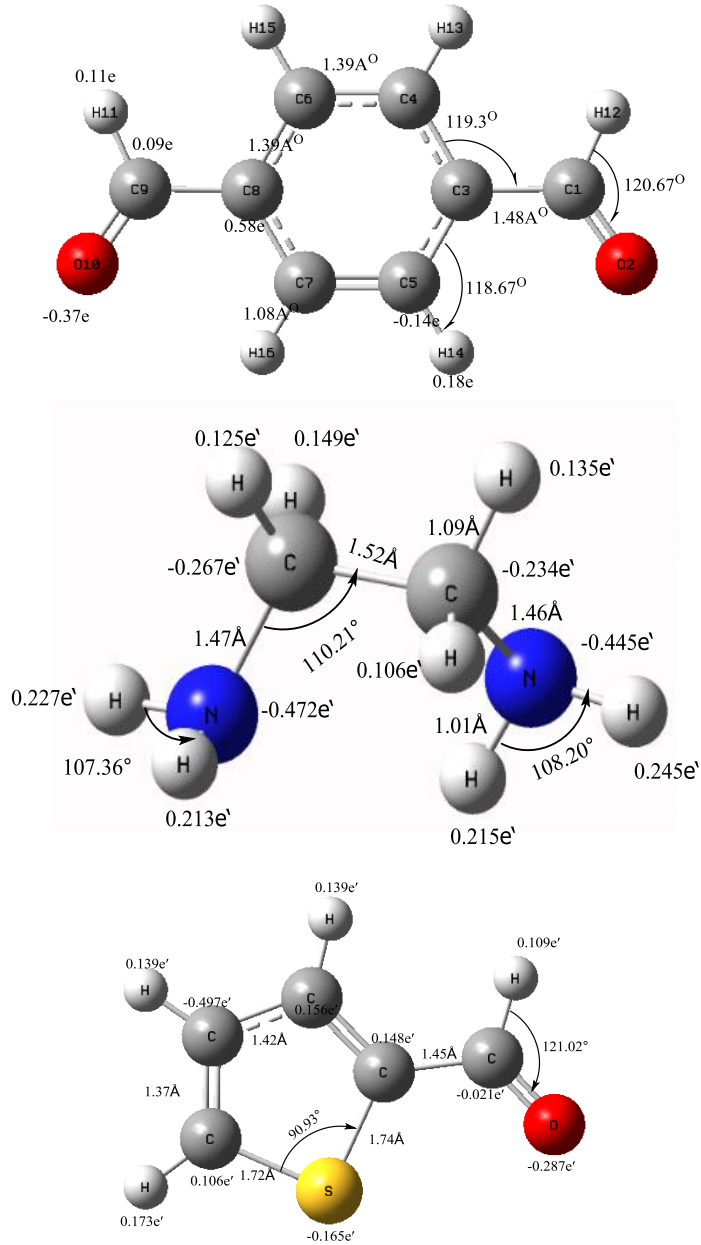
وهو يتناسب طردياً مع الانزياح الكيميائي (δ) للنواة I . أما ثابت التزواج سبين-سبين فيكون :

$$J_{IJ} = \partial^2 E_{\text{elec}} / \partial \mu_I \partial \mu_J \quad (9)$$

❖ نتائج الدراسة الكوانتية:

المواد الداخلة في التفاعل :

كخطوة أولى تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لكل من مركب 1,4- بنزن دي ألدهيد ($C_8H_6O_2$) و مركب ايتلين دي أمين ($C_2H_8N_2$) ومركب 2-ثيوفين كربوكسي الدهيد (C_5H_4OS) ، وحساب أطوال الروابط وقيم بعض الزوايا بين الذرات و توزع الشحنات الجزئية كما هو موضح على التوالي في الشكل (1).



الشكل (1): البنى الهندسية الفضلى للمركبات (1,4- بنزن دي ألدهيد و ايتلين دي أمين و 2-تيوفين كربوكسي ألدهيد) مع أطوال الروابط مقدره بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدره بالإلكترون.

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق (1,4-بنزن دي ألدهيد مع التيوفن) و بعض معقداته المعدنية .

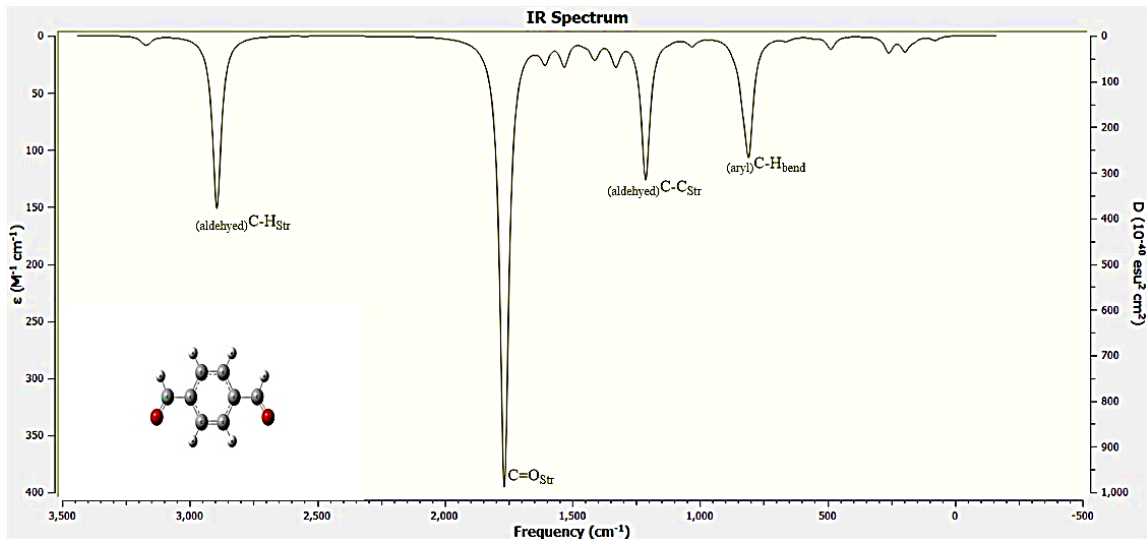
ثم تمّ حساب بعض الطاقات كطاقات المدارات الجزيئية (ϵ_{HOMO} و ϵ_{LUMO}) وعرض المجال المحظور (ϵ_{gap}) و الطاقة الإلكترونية E_i وطاقة الارتباط ΔE_c بالإضافة الى عزوم ثنائيات الأقطاب (dipole moment) لهذه المواد وفق الجدول (1).

الجدول (1): عزوم ثنائيات الأقطاب وطاقات المدارات الجزيئية و الطاقة الإلكترونية للمواد المتفاعلة.

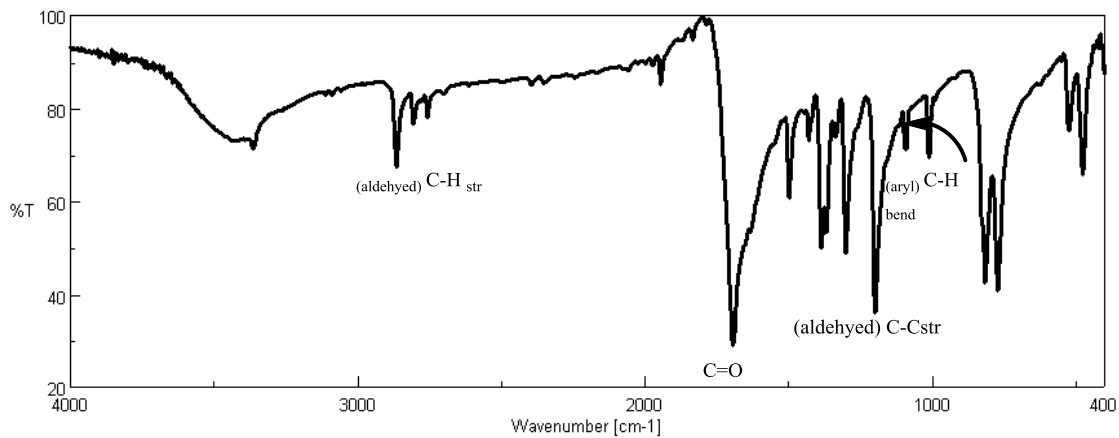
Compound		Dipole moment (Debye)	Energies (eV)				
Name	Formula		E_i	ΔE_c	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{gap}
1,4 Benzenedialdehyde	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$	4.83	-12486.0664	-80.6348	-7.6706	-2.9860	4.6846
ethane-1,2-diamine	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	1.95	-5186.0605	-44.9671	-6.3287	-0.0490	6.2797
2-Thiophenecarboxaldehyde	$\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}$	4.13	-18134.3165	-52.0751	-7.2585	-2.3246	4.9339

نلاحظ من قيم الجدول (1) أن طاقات HOMO و LUMO سالبة ومنخفضة ، الأمر الذي يُشير إلى أن المواد المتفاعلة لها الخصائص العامة للمواد المرجعة ، كما أنه من خلال قيم عزم ثنائي القطب نجد بأن الجزيئات قطبية وأن الجزيئة الأقل قطبية هي ايتلين دي أمين وتُظهر قيم عرض المجال المحظور ϵ_{gap} أن المركب 1,4-بنزن دي ألدهيد أكثر ثباتاً وأقل تفاعلية .

دُرست امتصاصية المركبات للأشعة تحت الحمراء (Infra-Red) كوانتياً وتجريبياً، حيث تُظهر الأشكال (2,3,4,5,6,7) أطيايف الامتصاص 1,4-بنزن دي ألدهيد و ايتلين دي أمين و 2-تيوفين كربوكسي ألدهيد ، ويظهر الجدول (2,3,4) قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية.

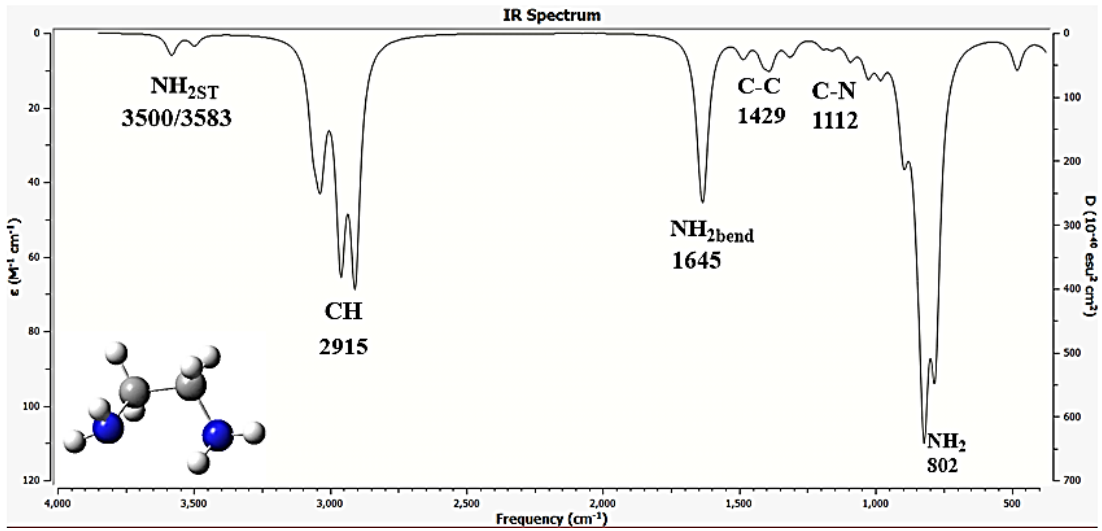


الشكل(2): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 4,1- بنزن دي ألدهيد (C₈H₆O₂) المحسوب كوانتياً.

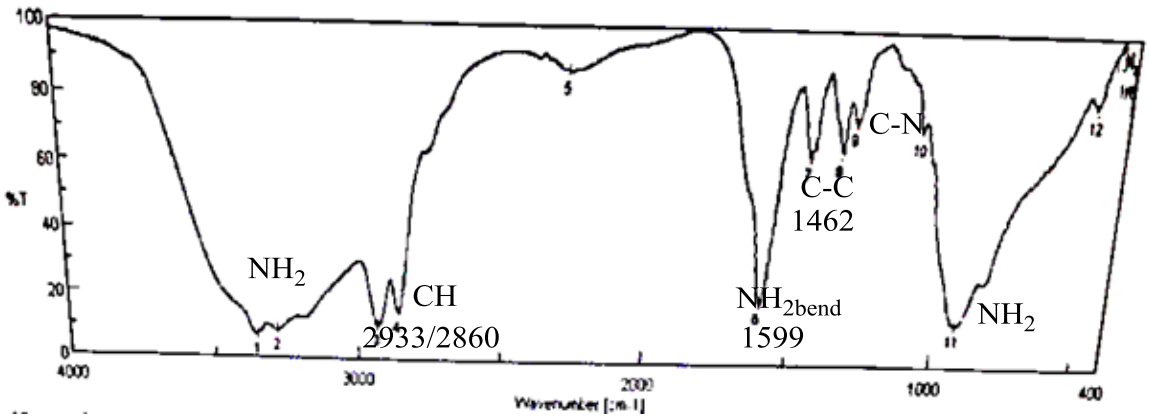


الشكل(3): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 4,1- بنزن دي ألدهيد (C₈H₆O₂) المحسوب تجريبياً.

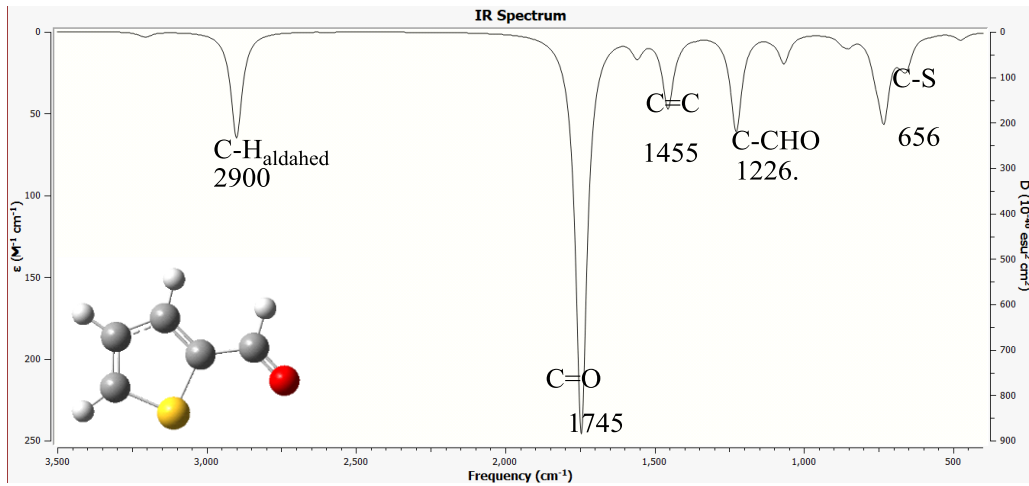
اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق (1,4-بنزن دي ألدهيد مع التيوفن) و بعض معقداته المعدنية .



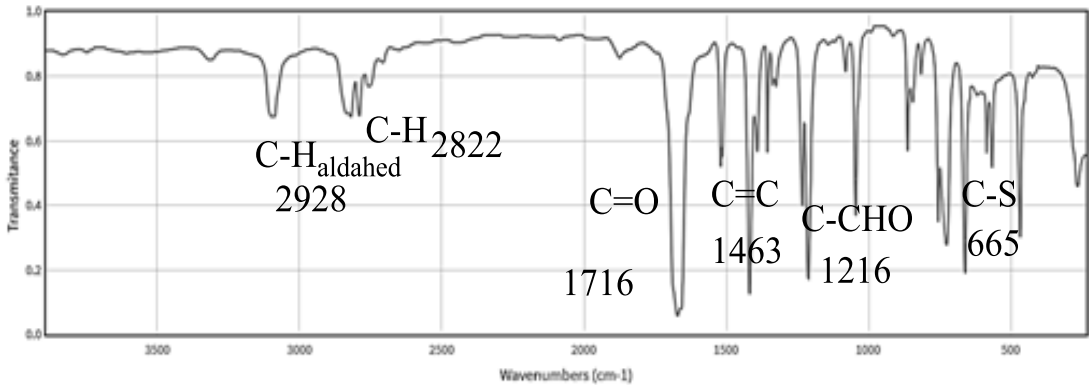
الشكل(4): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب إيثلين دي أمين ($C_2H_8N_2$) المحسوب كوانتياً.



الشكل(5): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب إيثلين دي أمين ($C_2H_8N_2$) المحسوب تجريبياً.



الشكل(6): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 2-ثيوفين كربوكسي الدهيد ($\text{C}_5\text{H}_4\text{OS}$) المحسوب كوانتياً.



الشكل(7): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب 2-ثيوفين كربوكسي الدهيد ($\text{C}_5\text{H}_4\text{OS}$) المحسوب تجريبياً.

الجدول (2) : قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب 1,4- البنزن دي ألدهيد كوانتياً وتجريبياً .

$C_8H_6O_2$	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
(aldehyd) C-H str	2892	2865
C=O str	1765	1693
(aryl) C-H bend	1181	1198
(aldehyd) C-C str	1212	1301

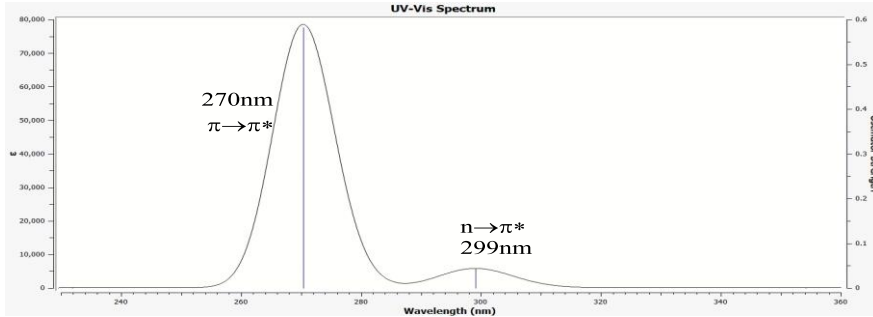
الجدول (3): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب ايتلين دي أمين كوانتياً وتجريبياً .

$C_2H_8N_2$	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C-H str	2968/2915	2933/2860
N-H₂ bend	1645	1599
C=C str	1429	1462

الجدول (4) : قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمركب 2-تيوفين كربوكسي ألدهيد كوانتياً وتجريبياً .

C_5H_4OS	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
(aldehyd) C-H str	2900	2928
C=O str	1745	1716
C-S-C str	656	665
C=C	1455	1463

وباستخدام طريقة تابعة الكثافة (TD-DFT) B3LYP/6-311+G(d,p) المتعلقة بالزمن دُرست امتصاصية مركب 4،1- البنزن دي الدهيد المتفاعل للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) وسجلت عصابات الامتصاص في الشكل (8)، ويظهر الجدول (5) قيم اهم عصابات الامتصاص، فيظهر في الطيف عصابتي امتصاص عند القيمة (299nm) و (270 nm) ويمكن أن يعزى امتصاص العصابة الأولى عند القيمة (270 nm) إلى الانتقال الإلكتروني من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) (π^* نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية مثل زمرة الكربونيل (C=O) و (C=C العائدة للحلقة العطرية، أما عصابة الامتصاص الثانية عند (299 nm) تعود الى الانتقال الإلكتروني ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة لوجود أزواج إلكترونية غير مشاركة على ذرة الأوكسجين .



الشكل (8) : طيف الأشعة فوق البنفسجية الكوانتي لمركب 4،1- البنزن دي الدهيد)



الجدول (5) : قيم عصابات الامتصاص للمركب 1،4- البنزن دي الدهيد كوانتياً

وتجريبياً .

$C_5H_5O_2$	Quantum Value nm	Experimental value nm
$\pi-\pi^*$	270	265
$n-\pi^*$	299	300

اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق (1,4-بنزن دي ألدهيد مع التيوفن) و بعض معقداته المعدنية .

وبالمقارنة بين الأطياف نلاحظ توافق بين القيم التجريبية والكوانتية وبذلك يمكننا اعتماد طريقة تابعة الكثافة (DFT) B3LYP/6-311+G(d,p) المستقلة عن الزمن لدراسة تفاعل المواد الأولية وتشكيل المرتبطة (PDBTE).

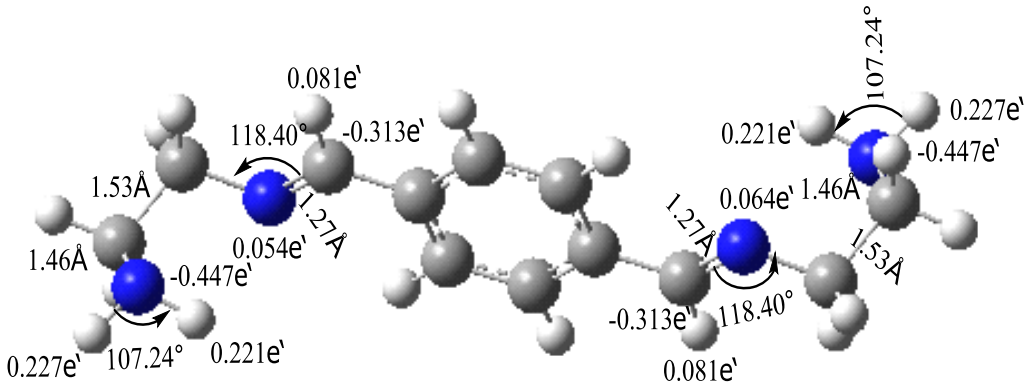
المواد الناتجة عن التفاعل :

باستخدام ذات الطريقة تم دراسة نواتج تفاعل تشكل المرتبطة (PDBTE) على مرحلتين حيث تم إيجاد البنى الهندسية الفضلى لهذه النواتج بالشكل المقرون والشكل المفروق وحساب بعض الخصائص الإلكترونية لها (الطاقات الإلكترونية، طاقات الارتباط ، طاقات المدارات الجزيئية وعرض المجال المحظور إضافةً إلى عزوم ثنائيات الأقطاب وعُرضت في الجدول(6)

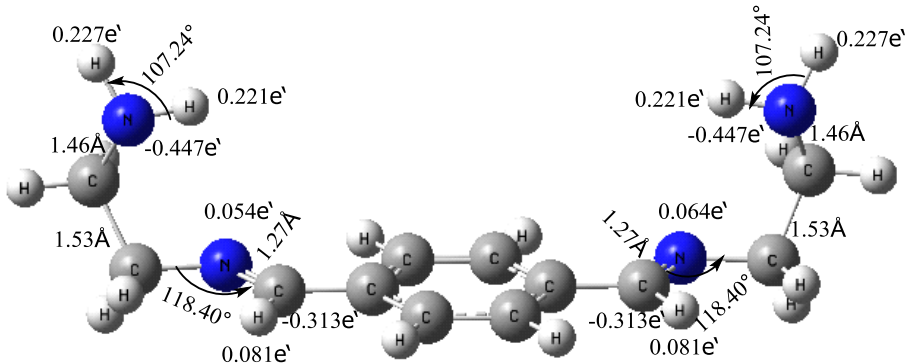
الجدول (6): عزوم ثنائيات الأقطاب وطاقات المدارات الجزيئية و الطاقة الإلكترونية لنواتج التفاعل .

Compound		Dipole moment (Debye)	Energies (eV)				
Name	Formula		E_i	ΔE_c	ϵ_{HOMO}	ϵ_{LUMO}	ϵ_{gap}
Water	H ₂ O	2.08	-2079.7007	-9.0912	-8.7723	-0.6166	8.154
IM (cis)	C ₁₂ H ₁₈ N ₄	3.35	-18701.6118	-141.0235	-6.3959	-1.9289	4.4670
IM (trans)	C ₁₂ H ₁₈ N ₄	0.001	-18701.7266	-141.1459	-6.5379	-2.0977	4.4402
PDBTE (cis)	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ S ₂	2.07	-50808.8465	-3206.4316	-6.4283	-2.0211	4.4072
PDBTE (trans)	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ S ₂	2.68	-50805.8801	-3203.4652	-6.4283	-2.0433	4.385

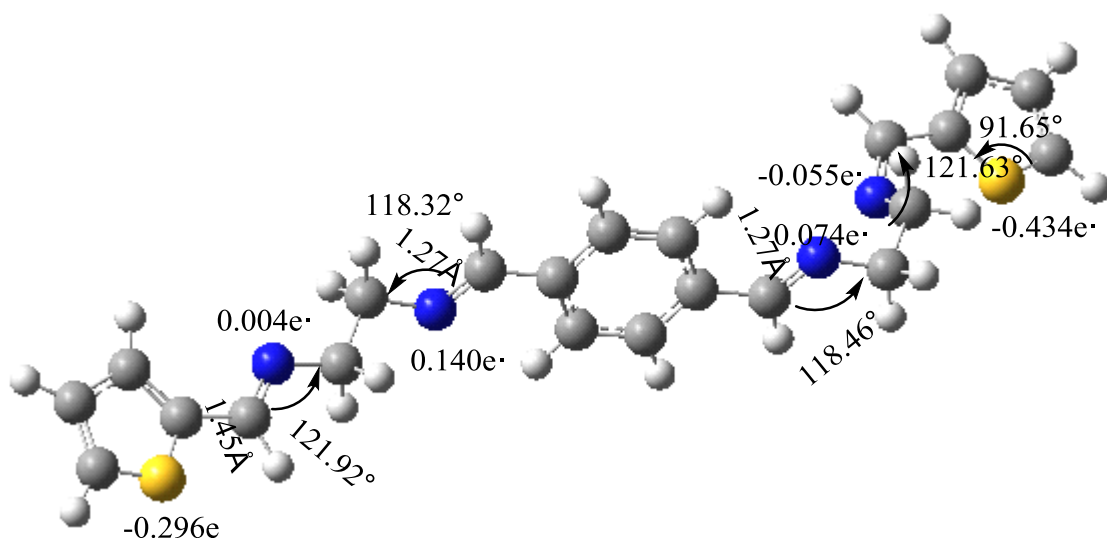
وتُظهر قيم عرض المجال المحظور ϵ_{gap} في الجدول (6) أن ناتج التفاعل في المرحلة الأولى أي (IM) أعلى أي أن الناتج أكثر ثباتاً وأقل تفاعلية من ناتج المرحلة الثانية أي (PDBTE)، أيضاً نلاحظ بأن عرض المجال المحظور ϵ_{gap} للناتج (trans) (PDBTE) أقل أي أن المركب في الموضع المفروق أكثر استقراراً أيضاً نلاحظ من مقارنة عزم ثنائي القطب بأن الناتج (trans) (PDBTE) أعلى أي أن حلقة التيوفين زاد من استقرار وقطبية المركب، ويظهر الشكل (9,10,11,12) البنية الهندسية الفضلى للنواتج (IM , PDBTE) بالموضع المفروق والمقرون.



الشكل (9): البنية الهندسية المستقرة للمركب (IM) بالموضع المفروق مع أطوال الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.

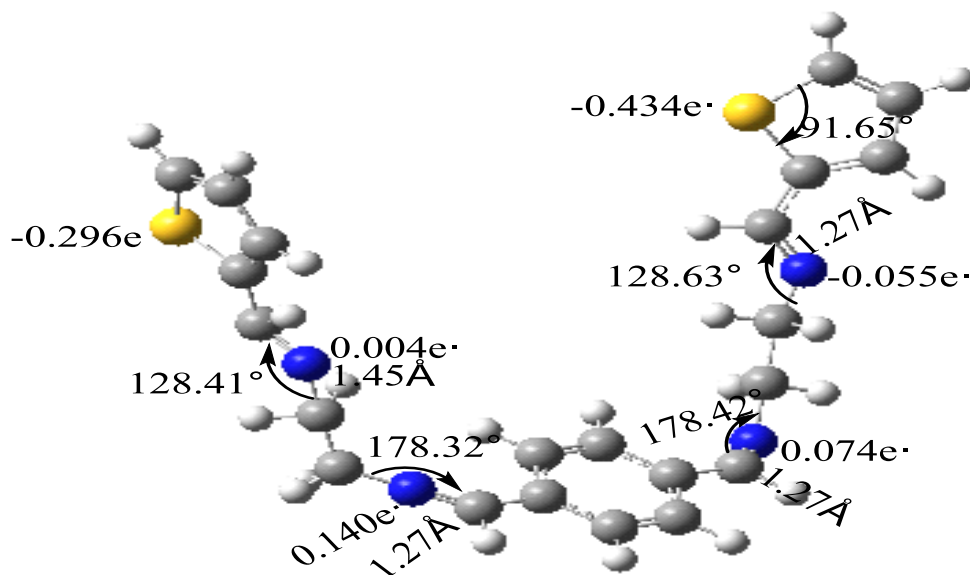


الشكل (10): البنية الهندسية المستقرة للمركب (IM) بالموضع المقرون مع أطوال الروابط مقدرة بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدرة بالإلكترون.



الشكل (11): البنية الهندسية المستقرة للمرتبطة (PDBTE) بالموضع المفروق مع أطوال

الروابط مقدره بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدره بالإلكترون.

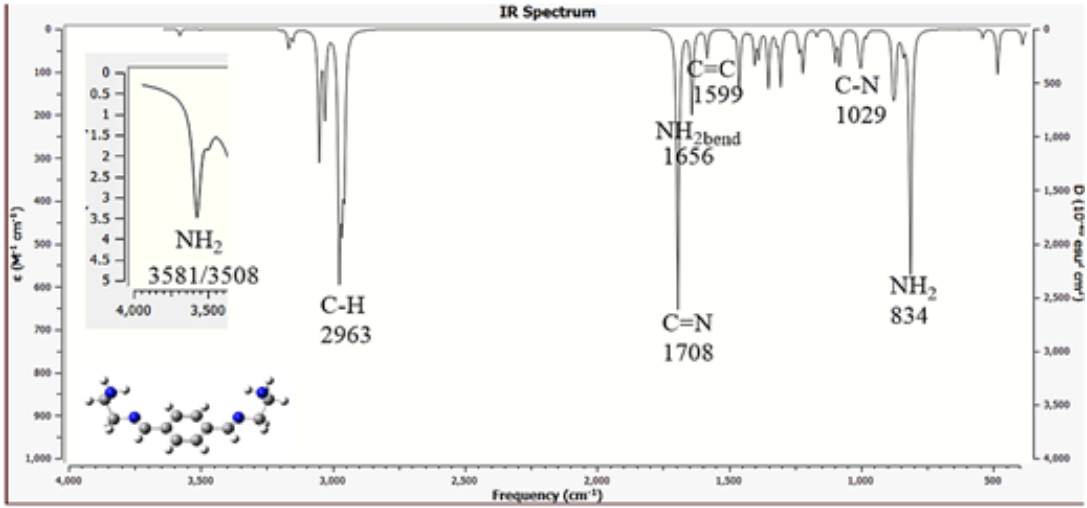


الشكل (12): البنية الهندسية المستقرة للمرتبطة (PDBTE) بالموضع المقرون مع أطوال

الروابط مقدره بالأنغستروم والزوايا بالدرجات والشحنات الجزئية مقدره بالإلكترون.

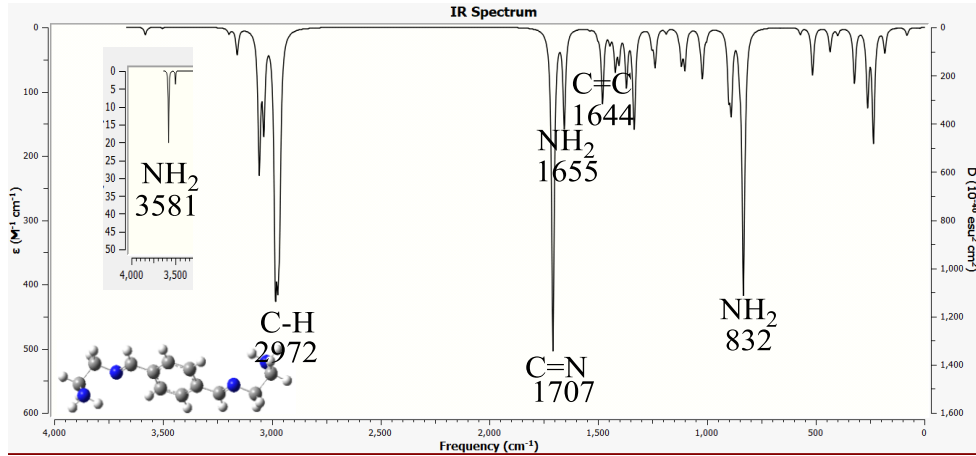
نلاحظ تساوي أطوال الروابط المتماثلة والمتناظرة وتساوي قياسات الزوايا المتماثلة والمتناظرة، أيضاً تساوي أطوال الرابطة (C=N) الناتجة عن حلقة البنزن وحلقة 2- تيوفين كربوكسي الدهيد في المرتبطة أي أننا سنحصل على قمة وحيدة عائدة لاهتزاز مجموعة الأيميد.

لتوصيف النواتج تم دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) كوانتياً كما في الشكل (13,14,15,16) وسجلت عصابات الامتصاص له، وبين الجدول (7,8) أذناه قيم تواترات الاهتزاز للمجموعات الوظيفية الأساسية كوانتياً [12].

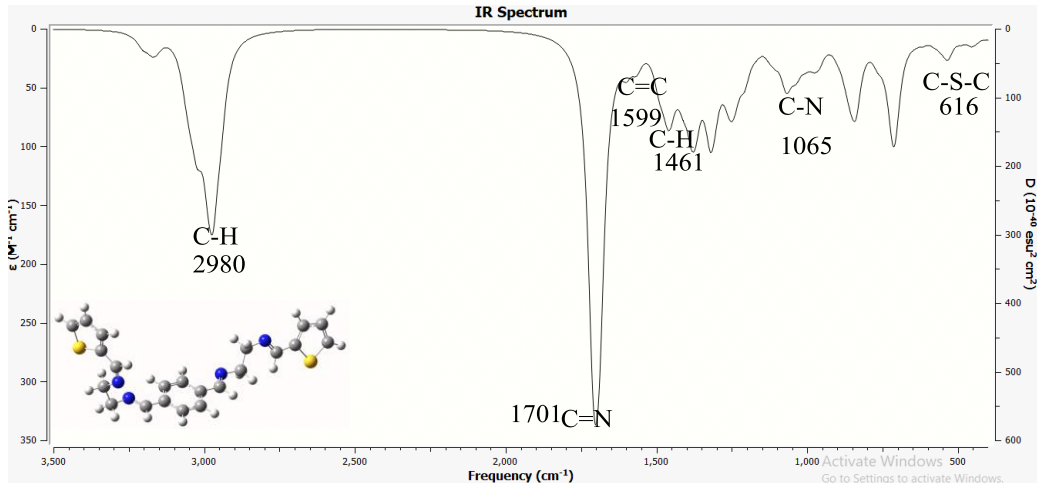


الشكل (13): طيف IR للمركب (IM) بالموضع المقرون المحسوب كوانتياً.

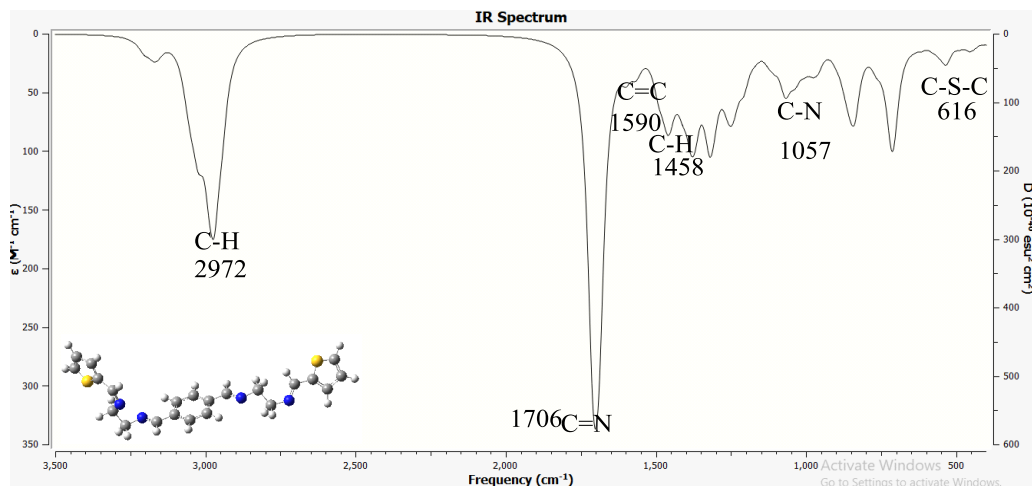
اصطناع ودراسة كوانتية وطيفية لمشتق (1,4-بنزن دي ألدهيد مع التيوفن) و بعض معقداته المعدنية .



الشكل(14): طيف IR للمركب (IM) بالموضع المفروق المحسوب كوانتياً.



الشكل(15): طيف IR للمرتبطة (PDBTE) بالموضع المقرون المحسوب كوانتياً.



الشكل (16): طيف IR للمرتبطة (PDBTE) بالموضع المفروق المحسوب كوانتياً.

الجدول (7): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة IM.

IM	Quantum Value cm^{-1} (Cis)	Quantum Value cm^{-1} (Trans)
C-H	2963	2972
C=N _{st.}	1708	1707
NH ₂ bend	1656	1655
C=C _{st}	1599	1644
C-N	1029	1020
NH ₂	834	832

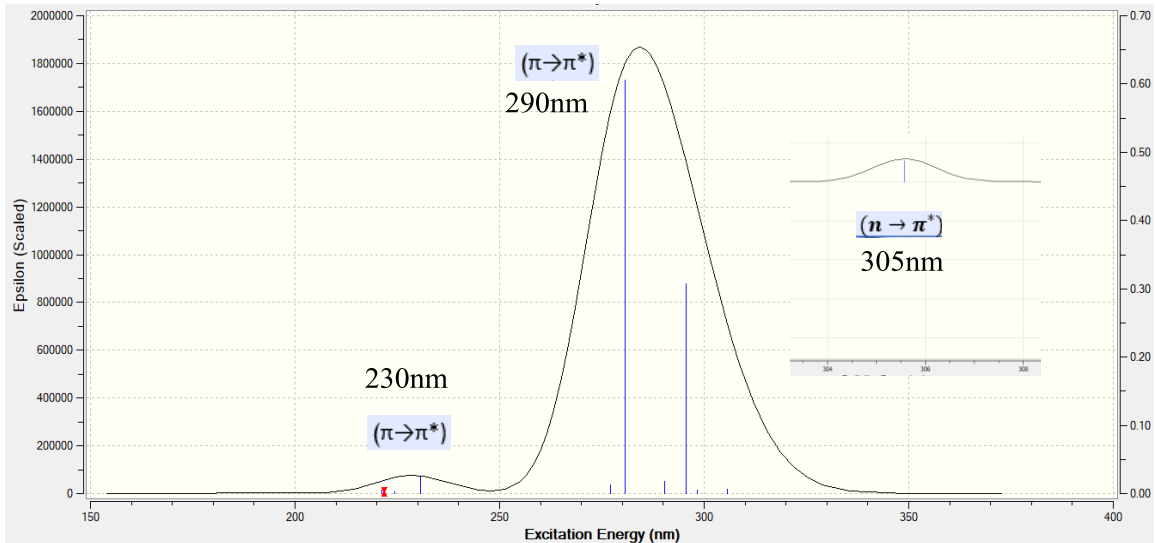
الجدول (8): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة PDBTE.

PDBTE	Quantum Value cm^{-1} (Cis)	Quantum Value cm^{-1} (Trans)
C-H _{st.}	2980	2972
C=N _{st.}	1701	1706
C=C _{st}	1599	1590
C-N	1065	1057
C-S-C	616	616

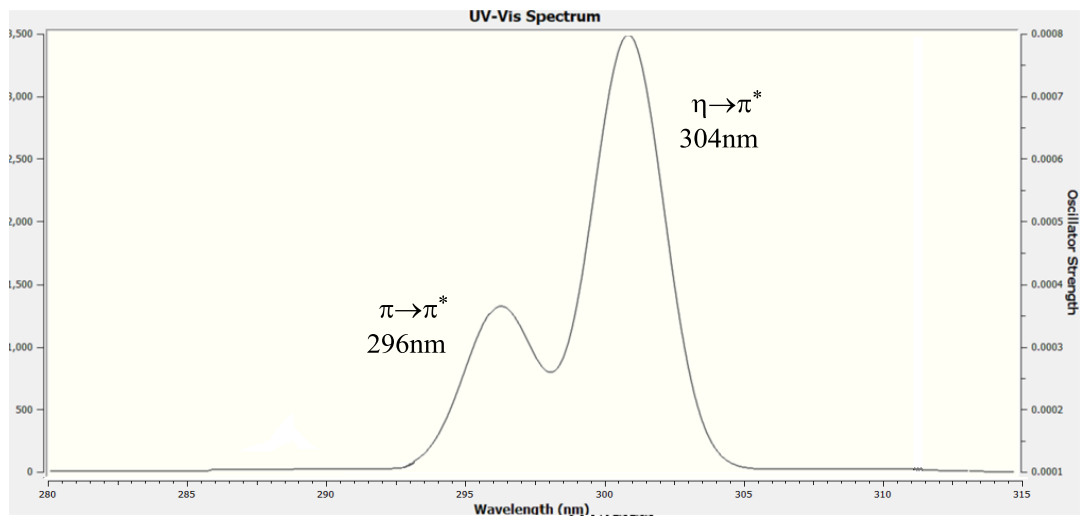
كما دُرست امتصاصية المركبان IM و PDBTE للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) وسجلت عصابات الامتصاص، ففي الطيف الكوانتي للمركب IM تظهر عصابات امتصاص عند القيمة (230/290 nm) وعند (305nm) ويمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N)

و (C=C) العائدة للحلقة العطرية و ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونية حرة على نيتروجين مجموعة الازوميثين ، أما في طيف المركب PDBTE تظهر عصابات امتصاص عند القيمة (278nm) وعند (304nm) ويمكن أن تعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N)

و (C=C) العائدة للحلقة العطرية و ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونية حرة على نيتروجين مجموعة الازوميثين و كبريت 2-ثيوفين كربوكسي ألدهيد على التوالي، كما هو موضح بالشكل (17,18) و الجدول (9) يبين أهم قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة PDBTE كوانتياً.



الشكل (17): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمركب IM المحسوب كوانتياً.

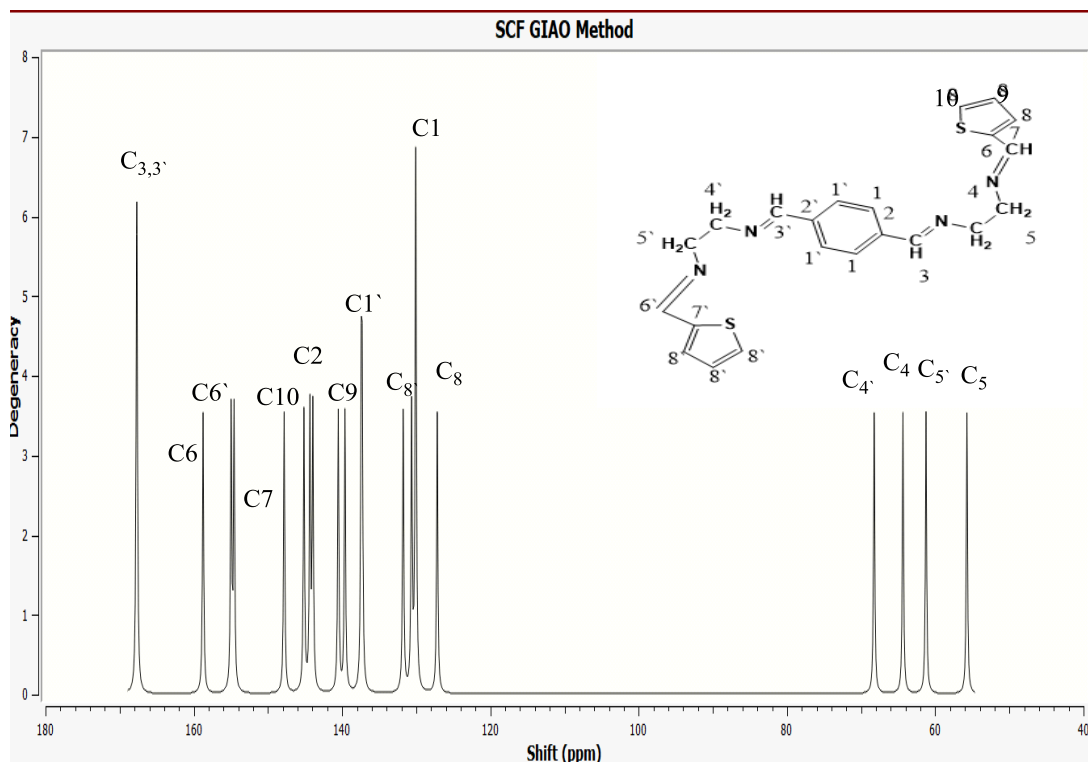


الشكل (18): طيف الأشعة فوق البنفسجية للمرتبطة PDBTE المحسوب كوانتياً.

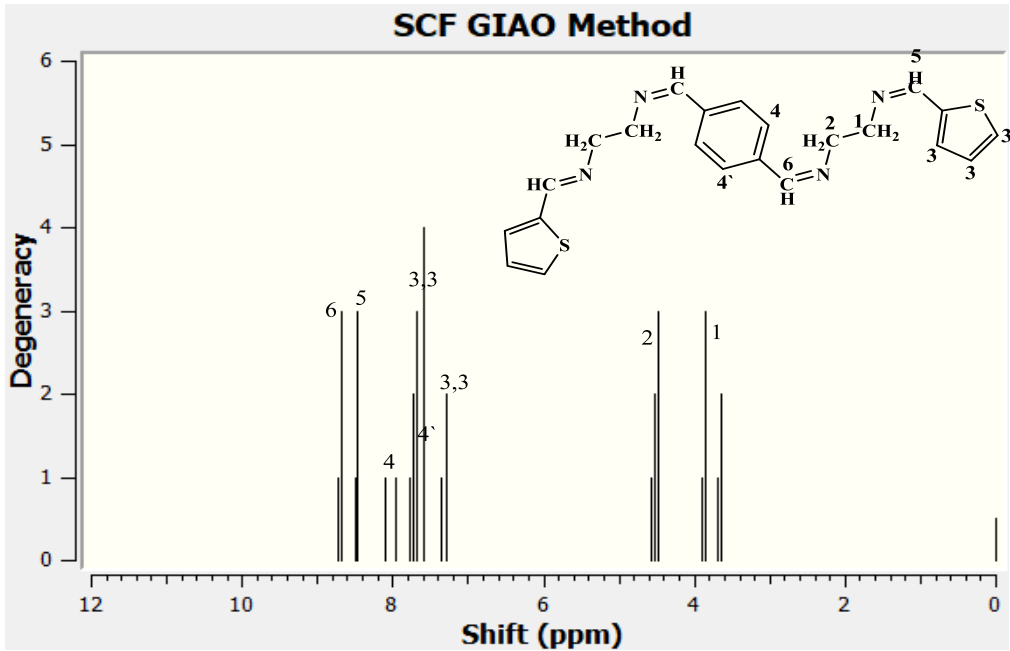
الجدول (9) : قيم عصابات الامتصاص المرتبطة PDBTE كوانتياً.

PDBTE	Quantum Value (IM) nm	Quantum Value (PDBTE) nm
$\pi-\pi^*$	230/290	296
$n-\pi^*$	305	304

كما تم تسجيل اطيف الرنين المغناطيسي النووي ^1H NMR , ^{13}C NMR للمرتبطة (PDBTE) كوانتياً و تجريبياً في مذيب (DMSO) حيث توضح الشكل (19) طيف ^{13}C NMR و الشكل (20) طيف ^1H NMR وتبين الجدول (10,11) الانزياحات في طيف NMR للمرتبطة (PDBTE) .



الشكل(19): طيف ^{13}C NMR الكوانتي للمرتبطة PDBTE



الشكل(20): طيف ^1H NMR الكوانتي للمرتبطة PDBTE

الجدول (10): الانزياحات ^{13}C NMR في طيف NMR للمرتبطة PDBTE

Theoretical	
Groups	^{13}C NMR
(1',1)	130.08-130.05
(2',2)	143.95-144.34
(3',3)	167.73-167.66
(4',4)	55.73-61.25
(5',5)	64.35-68.24
(6',6)	154.57-158.75
(7',7)	147.82-154.97
(8',8)	127.17-139.62
(9',9)	131.77-130.62
(10',10)	140.52-145.15

الجدول (11): الانزياحات $^1\text{H NMR}$ في طيف NMR للمرتبطة PDBTE

Theoretical	
Groups	$^1\text{H NMR}$
$\text{CH}_2(1)$	3.64 (q,2)
$\text{CH}_2(2)$	3.89 (q,2)
H(3,4)	7.29-8.11 (m,5)
$\text{N}=\text{C}-\text{H}(5)$	8.48 (S,1)
$\text{N}=\text{C}-\text{H}(6)$	8.67 (S,1)

وبناءً على ما سبق ومن خلال المقارنة تم اعتماد المرتبطة PDBTE بالموضع المفروق أساس لبناء الدراسة التجريبية.

4- الدراسة التجريبية (Experimental Study):

❖ اصطناع المرتبطة (PDBTE) ومعقداتها:

اصطناع المرتبطة (PDBTE):

PDBTE= (Phenylene 1,4-Diazometin Base (thiopheneylazometin ethyl))

المرحلة الأولى:

➤ وُضع في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي

ومبرد عكوس (0.134 gr, 1mmol) من 4,1- البنزن دي ألدهيد المذاب في

(15 ml) ميثانول مطلق وتم التحريك مع التسخين حتى تمام الانحلال.

- حُضِرَ محلول (2mmol, 0.13 ml) من الايتلين دي أمين في (5 ml) ميثانول مطلق، ثم تمّت اضافة هذا المحلول ببطء إلى محلول 1،4- البنزن دي الدهيد مع التسخين للدرجة (65 °C) والتحرك لمدة 6 ساعات.
- تُرِكَ المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم رُشِحَ وغُسلَ بالماء المقطر والميثانول المطلق الساخن ومن ثم بالايتر الجاف (3ml x 2).
- جُفِّفَ الناتج وحُسِبَ المرذود (99%).
- المركب (IM) عبارة عن راسب أصفر، قمنا بقياس درجة الانصهار وكانت 230 (°C) وهذه الدرجة تختلف عن درجات انصهار المواد الأولية التي تبلغ بالنسبة لمركب 1،4- البنزن دي الدهيد (115 °C) مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد.

المرحلة الثانية:

- وُضِعَ في دورق كروي ثنائي الفتحة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (1mmol, 0.218 gr) من مركب (IM) في (20 ml) ميثانول مطلق وتم التحريك مع التسخين لمدة ساعة حتى تمام الانحلال.
- حُضِرَ محلول (2mmol, 0.224 ml) من 2-تيوفين كربوكسي الدهيد في (5 ml) ميثانول مطلق، ثم تمّت اضافة هذا المحلول ببطء إلى محلول مركب (IM) مع التسخين للدرجة (65 °C) والتحرك لمدة 24 ساعة.
- تُرِكَ المزيج لمدة ساعة في درجة حرارة الغرفة ثم رُشِحَ وغُسلَ بالماء المقطر والميثانول المطلق الساخن ومن ثم بالايتر الجاف (3ml x 2).
- جُفِّفَ الناتج وحُسِبَ المرذود (93%).

المرتبطة عبارة عن بودرة أصفر غامق اللون، جيدة الانحلال في الإيثانول. قمنا بقياس درجة الانصهار للمرتبطة ولوحظ أنه حتى الدرجة (360 °C) لم يحدث

للمادة أي انصهار وهذه الدرجة تختلف عن درجة انصهار المركب (IM) مما يسهم في التأكد من تشكل مركب جديد، كما تم التأكد من نقاوة المرتبطة الناتجة L باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (TLC) وذلك في جملة دي كلورو الإيثان و ميثانول (25:75).

تحضير المعقدات المعدنية باستخدام المرتبطة (PDBTE) مع أيونات [Ni(II),Cu(II),Zn(II)] :

تم تحضير المعقدات وفق الطريقة الآتية:

➤ وُضع في دورق كروي ذو فتحة واحدة سعة (250 ml) مزود بقضيب مغناطيسي ومبرد عكوس (0.406 gr , 1mmol) من المرتبطة (PDBTE) في (20 ml) إيثانول مطلق وتم التحريك لمدة ساعة.

➤ لتحضير محلول كلوريد الملح ، وُضع (2mmol) من كلوريد المعدن اللامائي في أرلينة مع (25 ml) إيثانول مطلق ثم تمّ التسخين لدرجة (70 °C) مع التحريك لمدة نصف ساعة.

➤ أُضيف محلول ملح المعدن ببطء إلى محلول (PDBTE) وتم التحريك مع التسخين (70 °C) لمدة 4 ساعات ، ثمّ تُركّ المحلول ليرقد إلى اليوم التالي.

➤ رُشح مزيج التفاعل وُغسل بالماء المقطر ثم بالإيثانول المطلق الساخن (3ml x 2) ثمّ بالإيتر الجاف (2x 3ml).

➤ جُفف الناتج وهو عبارة عن راسب وحُسب المردود .

الجدول(12): يبين المرودود واللون للمرتبطة ومعقداتها.

Comp.	Formulas (MW)	Color	Yield (%)
IM	$C_{12}H_{18}N_4$ (218 g.mol ⁻¹)	Yellow أصفر	99
PDBTE	$C_{22}H_{22}N_4S_2$ (406g.mol ⁻¹)	Dark Yellow أصفر غامق	93
[Ni ₂ LCl ₄]	$C_{22}H_{22}N_4S_2Cl_4Ni_2$ (665.18g.mol ⁻¹)	Dark Brown بني غامق	86
[Cu ₂ LCl ₄]	$C_{22}H_{22}N_4S_2Cl_4Cu_2$ (674.9g.mol ⁻¹)	Green أخضر	80
[Zn ₂ LCl ₄]	$C_{22}H_{22}N_4S_2Cl_4Zn_2$ (678.56g.mol ⁻¹)	Dark Yellow أصفر	88

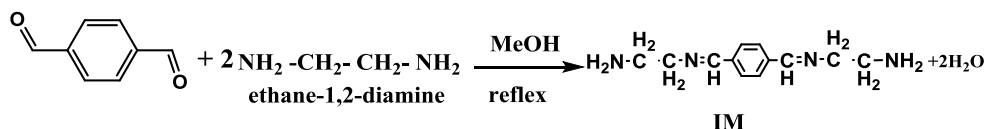
❖ النتائج والمناقشة (Results and Discussion) :

▪ توصيف المرتبطة (PDBTE) ومعقداتها المعدنية:

تمت دراسة بنية المرتبطة والمعقدات المحضرة بوساطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ضمن المجال، (4000-400 cm⁻¹) وباستخدام بروميد البوتاسيوم KBr وأيضاً مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) حيث تم تسجيل الأطياف للمركبات المدروسة باستخدام خلية من الكوارتز ذات عرض (1cm) [15,16].

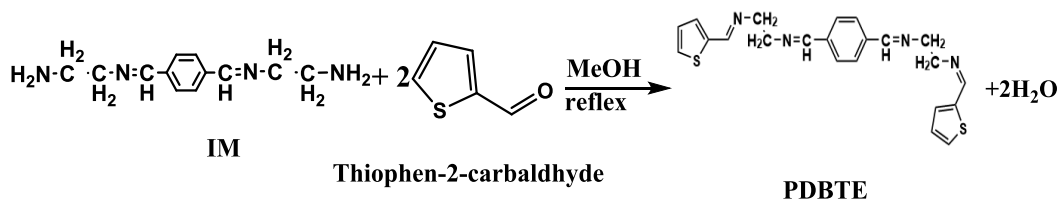
توصيف المرتبطة (PDBTE) :

حُضرت المرتبطة (PDBTE) على مرحلتين، المرحلة الأولى: من تفاعل ضم اتيلين دي أمين مع 1,4- البنزن دي ألدهيد ويوجد الميثانول كمذيب، وفق التفاعل الآتي:



Benzen-1,4-dicarbaldehyde

المرحلة الثانية : تفاعل ضم نكليوفيلي لنتاج المرحلة الأولى مع 2-تيوفين كربوكسي ألدهيد بوحود الميثانول كمذيب، وفق التفاعل الآتي:



أولاً: باستخدام مطيافية الرنين النووي المغناطيسي (NMR) للمرتبطة (PDBTE):

● مطيافية الرنين النووي المغناطيسي الكربوني ^{13}C NMR للمرتبطة PDBTE:

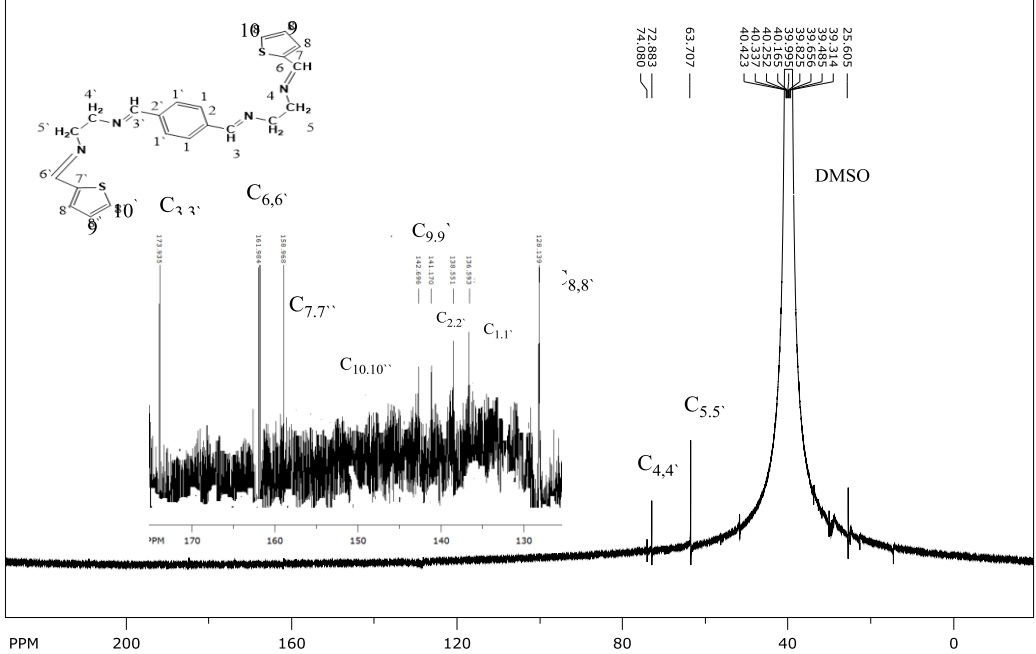
أظهر طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني (C^{13} -NMR) الشكل (21) إشارتان عند الانزياحين

إلى زمرة الميثيلين عند الإنزياح (174.165, 184.818ppm) تعودان إلى $\text{C}=\text{N}$ ، كما ظهرت إشارتان أحادية تعودان

إلى زمرة الميثيلين عند الإنزياح

(72.88, 63.71ppm)، و انزياحات أخرى موضحة في الجدول (13):

SpinWorks 4: GXEc, 608, BF = 125.7251 MHz, Solvent - DMSO, 10 Oct 2023 T=298 K



file: ...s\pcmax\Downloads\زهراء\GXEc\8\fid exp: <zpgg30>
transmitter freq.: 125.738301 MHz
time domain size: 654000 points
width: 31250.00 Hz = 248.5321 ppm = 0.477829 Hz/pt
number of scans: 13824

freq. of 0 ppm: 125.725100 MHz
processed size: 65536 complex points
LB: 1.000 GF: 0.0000

الشكل (21): طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني للمرتبطة PDBTE في

DMSO المذيب

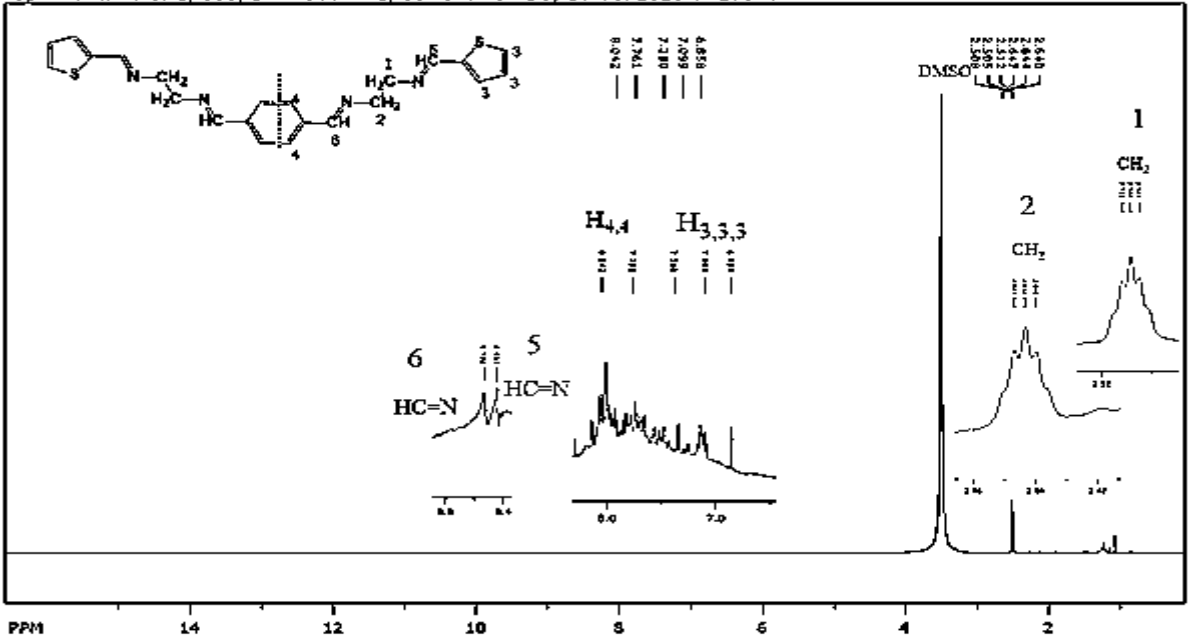
الجدول(13) : قيم الانزياح الكيماوي للمجموعات الكربونية في المرتبطة PDBTE

Experimental value الانزياح δ_c Ppm	ذرة الكربون	Quantum Value الانزياح δ_c Ppm
135.767	1,1'	130.08-130.05
145.747	2,2'	143.95-144.34
173.955	3,3'	167.73-167.66
63.111	4,4'	55.73-61.25
72.281	5,5'	64.35-68.24
161.064	6,6'	154.57-158.75
159.99	7,7'	147.82-154.97
127.934	8,8'	127.17-139.62
140.149	9,9'	131.77-130.62
142,696	10,10'	140.52-145.15

• مطيافية الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$:

سجل طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة في دي متيل سلفوكسيد المديتر، حيث يُظهر (بعد الأخذ بعين الاعتبار وجود التناظر في بنية المركب) إشارتين أحاديتين عند الانزياح (8.441 ppm, S, H)، (8.532 ppm, S, H) تعود لبروتون مجموعة الأزوميتين ، و عند (2.50ppm, T, 2H)، (2.64ppm, T, 2H) تعود لبروتونات مجموعة المتيلين أما بقية بروتونات الحلقات العطرية تمتص بشكل إشارة متعددة عند المجال (6.858-8.043ppm, m, 5H).

SpinWorks 4: GXE, 608, BF = 500 MHz, Solvent - DMSO, 10 Oct 2023 T=298 K



file: ...s\pdmaw\Downloads\777\GXE\8\1\01 exp1: <exp3D>
transmitter freq.: 500.003750 MHz
time domain size: 65384 points
width: 12500.00 Hz = 24.9998 ppm = 0.191178 Hz/pt
number of scans: 256

freq. of 0 ppm: 500.000000 MHz
processed size: 65536 complex points
LS: 0.300 GF: 0.6000

الشكل (22): طيف الـ $^1\text{H-NMR}$ للمرتبطة PDBTE

الجدول (14) : قيم الانزياح الكيماوي للمجموعات البروتونية للمرتبطة PDBTE

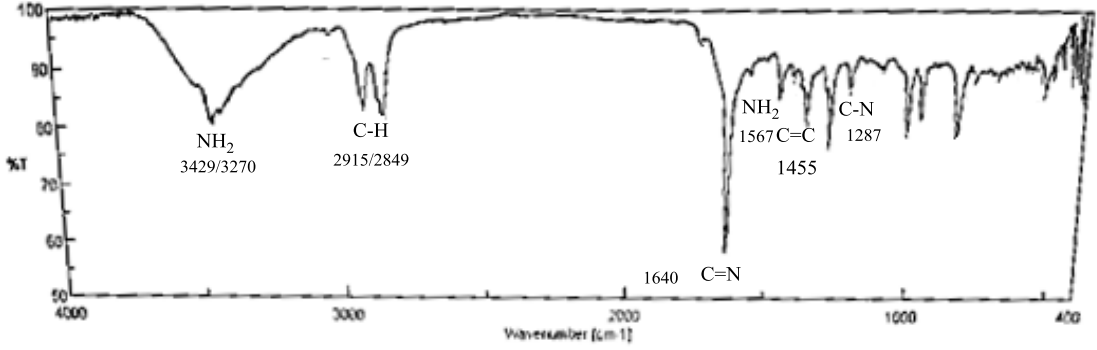
Experimental value H-NMR(δ ,ppm)	الرقم	Quantum Value H-NMR(δ ,ppm)
2.50ppm, q,2H	1	3.64 (q,2)
2.64ppm, q,2H	2	3.89 (q,2)
6.858- (8.043ppm,m,5H)	3,3',3'',4,4'	7.29-8.11 (m,5)
8.441 ppm, S, H	5	8.48 (S,1)
8.532 ppm,S,H	6	8.67 (S,1)

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمرتبطة (PDBTE):
 تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة IM ومقارنته مع طيف المادة الأولية ل 1,4- البنزن دي ألدهيد الشكل (23) نلاحظ اختفاء إشارة زمرة (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند (1640 cm^{-1}) عائدة

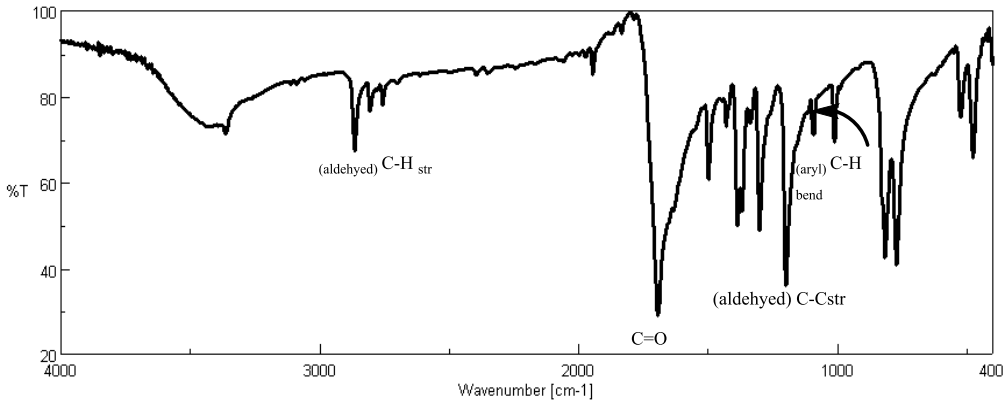
لامتطاط زمرة (C=N) وعصابتها امتصاص عند $3429/3270 \text{ cm}^{-1}$

¹عائدة لامتطاط NH_2 وعصابتها امتصاص عند

(1567 cm^{-1}) عائدة لحني NH_2 .



الشكل (23) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (IM)



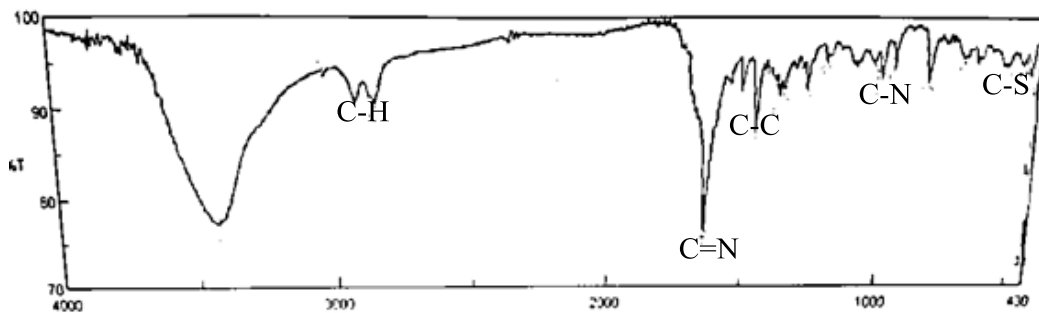
الشكل (24) : طيف الأشعة تحت الحمراء التجريبي لمركب 4،1- البنزن دي الدهيد



الجدول (15): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة IM.

IM	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C-H	2963	2915
C=N _{st.}	1708	1640
NH ₂ bend	1656	1567
C=C _{st}	1446	1455
C-N	1029	1014
NH ₂	834	754

تبين من خلال دراسة طيف الأشعة تحت الحمراء للمرتبطة PDBTE الشكل (25) ومقارنته مع طيف المادة الأولية 2-تيوفن كربوكسي ألدهيد نلاحظ اختفاء إشارة زمرة (C=O) وظهور عصابة امتصاص عند (1636 cm^{-1}) عائدة لامتطاط زمرة (C=N) واختفاء عصابتي امتصاص (NH₂) وعصابة امتصاص عائدة لحي (NH₂) وظهور إشارة 2-تيوفن كربوكسي ألدهيد (C-S-C) عند (626 cm^{-1}) مما يؤكد تشكل المرتبطة PDBTE.



الشكل (25) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (PDBTE)

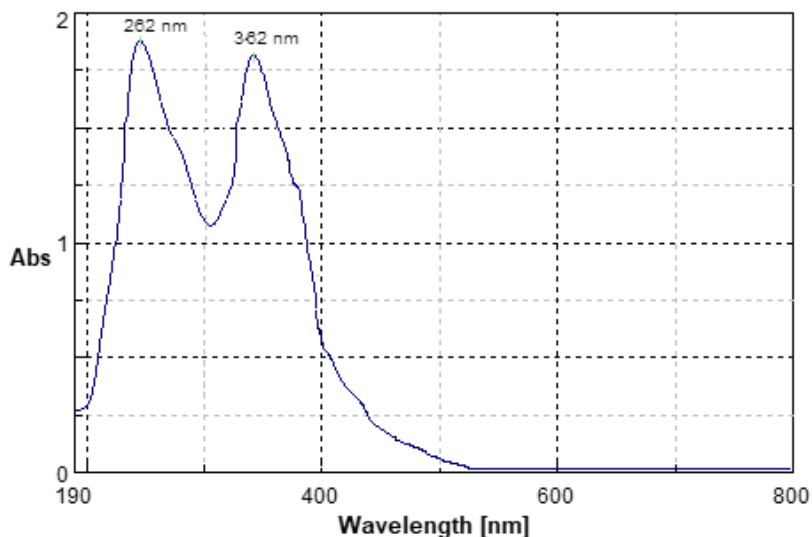
الجدول (16): قيم تواترات الاهتزاز لأهم المجموعات الوظيفية للمرتبطة PDBTE كوانتياً وتجريبياً .

PDBTE	Quantum Value cm^{-1}	Experimental value cm^{-1}
C-H _{st.}	2972	2920
C=N _{st.}	1706	1636
C=C _{st}	1590	1509
C-N	1057	1033
C-S-C	616	626

بمقارنة القيم التجريبية مع القيم الكوانتية لأهم المجموعات الوظيفية، نلاحظ تقارب بين القيم التجريبية والقيم المحسوبة كوانتياً بحيث الفرق في القيم أقل من 100 درجة وفق الجدول (16).

ثالثاً: باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (UV-Vis) للمرتبطة (PDBTE):

سجلت عصابات الامتصاص في الطيف التجريبي المدروس في مذيب الإيثانول وباستخدام خلية كوارتز ذات عرض (1cm) وعند درجة حرارة الغرفة الموضح في الشكل (24) نلاحظ ظهور عصابة عند (362 nm) ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) نتيجة وجود أزواج إلكترونات حرة على نتروجين مجموعة الازوميثين وعند (282 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) نتيجة لاحتواء المركب على روابط ثنائية (C=N) و (C=C) العائدة للحلقة العطرية على التوالي.



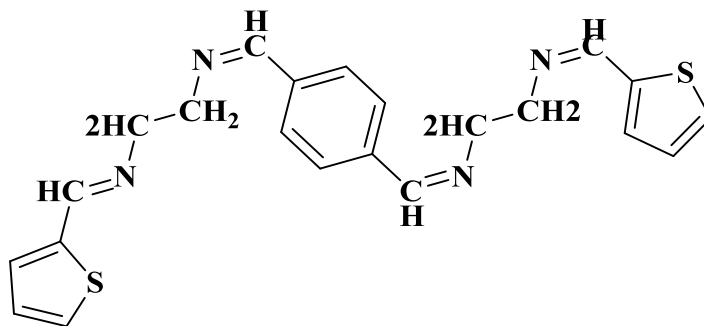
الشكل (26) : طيف (UV-Vis) للمرتبطة (PDBTE):

الجدول (17) : قيم عصابات الامتصاص للمرتبطة PDBTE كوانتياً وتجريبياً .

PDBTE	Quantum Value nm	Experimental value nm
$\pi-\pi^*$	296	282
$n-\pi^*$	304	362

اعتماداً على الدراسة الطيفية للمرتبطة المحضرة (PDBTE)، نقرح البنية الهندسية

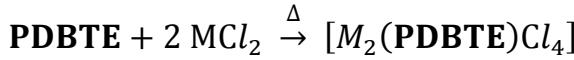
على الشكل الآتي:



الشكل (27): البنية الهندسية المقترحة للمرتبطة (PDBTE).

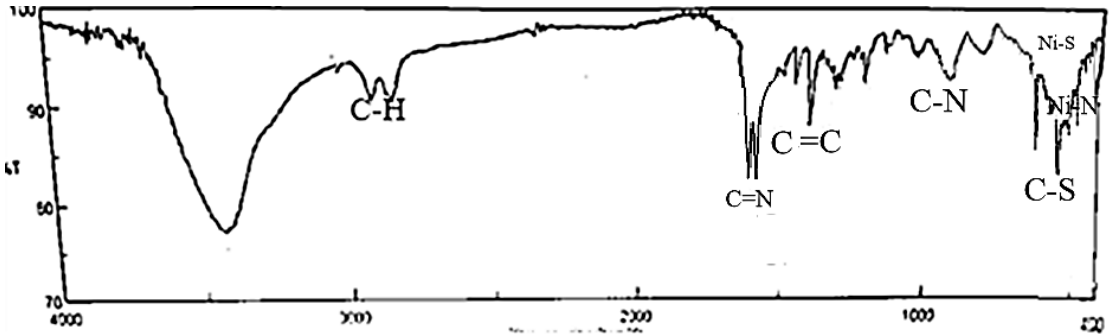
توصيف المعقدات المعدنية ذات الصيغة العامة $[M_2(PDBTE)Cl_4]$:

باستخدام المرتبطة المحضرة (PDBTE) و أملاح كلوريدات المعادن اللامائية ذات الصيغة العامة $[MCl_2]$ حيث $M= Ni(II),Cu(II),Zn(II)$ ، تم الحصول على معقدات معدنية بنسبة $(MCl_2: PDBTE) (2:1)$ على التوالي ، وفق التفاعل الآتي:



➡ دراسة بنية معقد النيكل $Ni(II)$ مع المرتبطة PDBTE

أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[Ni_2(L)Cl_4]$:

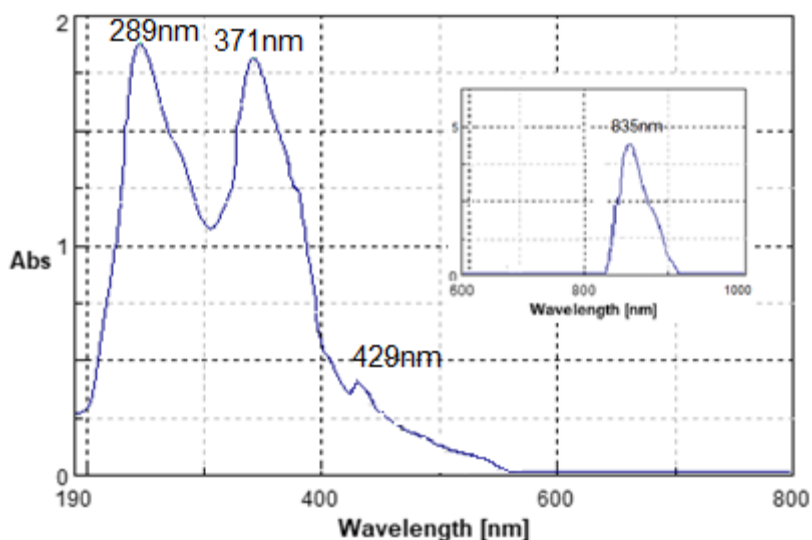


الشكل (28): طيف IR للمعقد $[Ni_2(L)Cl_4]$.

في طيف (FT-IR) نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1636 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة $(1636/1631\text{ cm}^{-1})$ في المعقد أي أنه لدينا عصابتين، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون النيكل ، أما عصابة الثانية فهي لامتصاص الرابطة (C=N) غير مشاركة في التساند، وهذا دليل على تساند ذرة النتروجين في المرتبطة مع أيون النيكل ، أما عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-S-C) انزاحت من القيمة (626 cm^{-1}) إلى القيمة (620 cm^{-1}) في المعقد أي أن ذرة الكبريت شارك في التساند مع المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Ni^{2+} مع المرتبطة (PDBTE) يتم

من خلال ذرات النتروجين و الكبريت وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة.

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Ni_2(L)Cl_4]$:



الشكل (29): طيف (UV-Vis) للمعقد $[Ni_2(L)Cl_4]$.

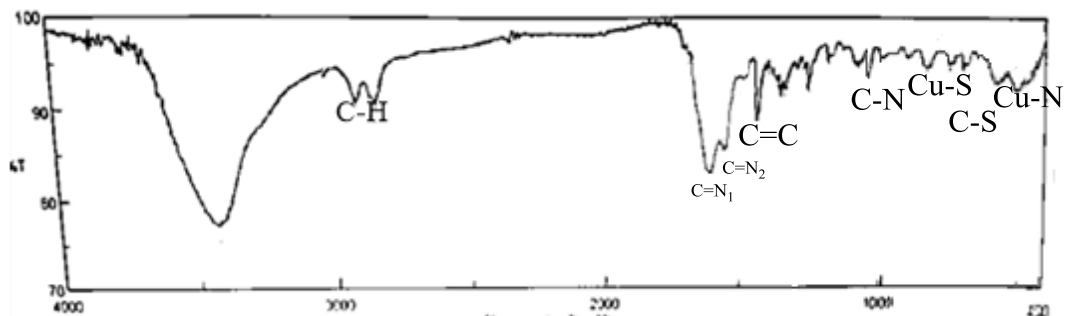
عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) للمعقد $[Ni_2(L)Cl_4]$ الشكل (29) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (371 nm) ناتجة عن الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ ، و عند (289 nm) ناتجة عن الانتقالات

$(\pi \rightarrow \pi^*)$ حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني ، وظهرت قمتين جديدتين عند (492 nm) و (835 nm) تعود لانتقالات (d-d).

دراسة بنية معقد النحاس Cu(II) مع المرتبطة PDBTE :

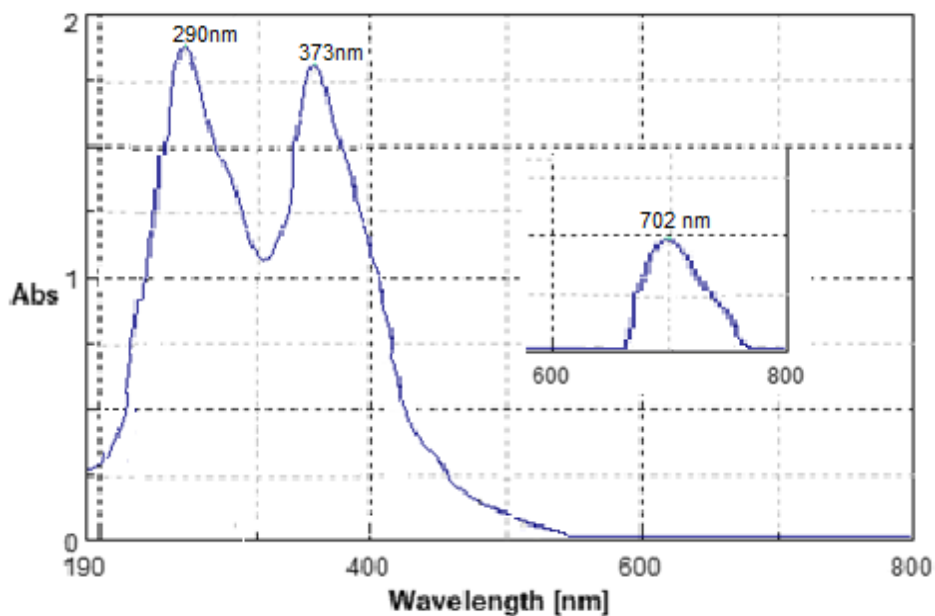
أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[Cu_2(L)Cl_4]$

:

الشكل (30): طيف IR للمعقد $[Cu_2(L)Cl_4]$.

في طيف (FT-IR) للمعقد نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1636 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة ($1636/1633\text{ cm}^{-1}$) في المعقد أي أنه لدينا عسابتين ، حيث أن تساند النتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس من خلال الزوج الالكتروني الحر يؤدي إلى اضعاف الرابطة وتناقص الطاقة اللازمة لاهتزازها وبالتالي انزياح امتصاص الرابطة بين الكربون والنتروجين نحو الأعداد الموجية الأقل ، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون النحاس ، أما عصابة الثانية فهي لامتصاص الرابطة (C=N) غير مشاركة في التساند، وانزياح عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-S-C) من القيمة (626 cm^{-1}) إلى القيمة (621 cm^{-1}) في المعقد وهذا دليل على تساند ذرة النتروجين وذرة الكبريت مع أيون المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Cu^{2+} مع المرتبطة (PDBTE) يتم من خلال ذرة نتروجين وذرة الكبريت وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة الحرة.

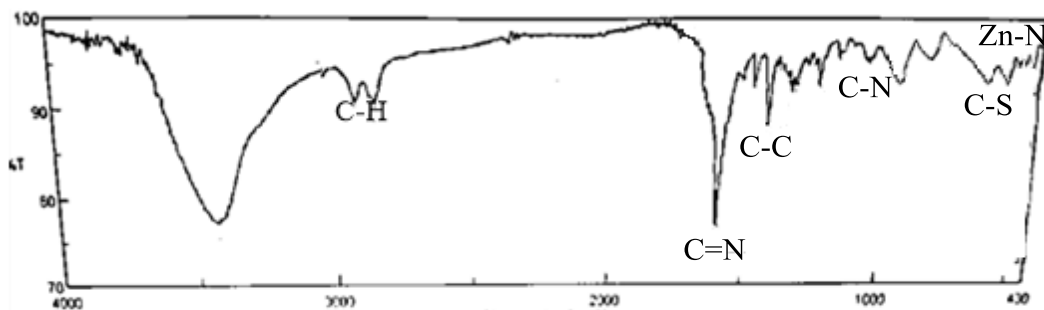
ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$:



الشكل (31): طيف (UV-Vis) للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$.

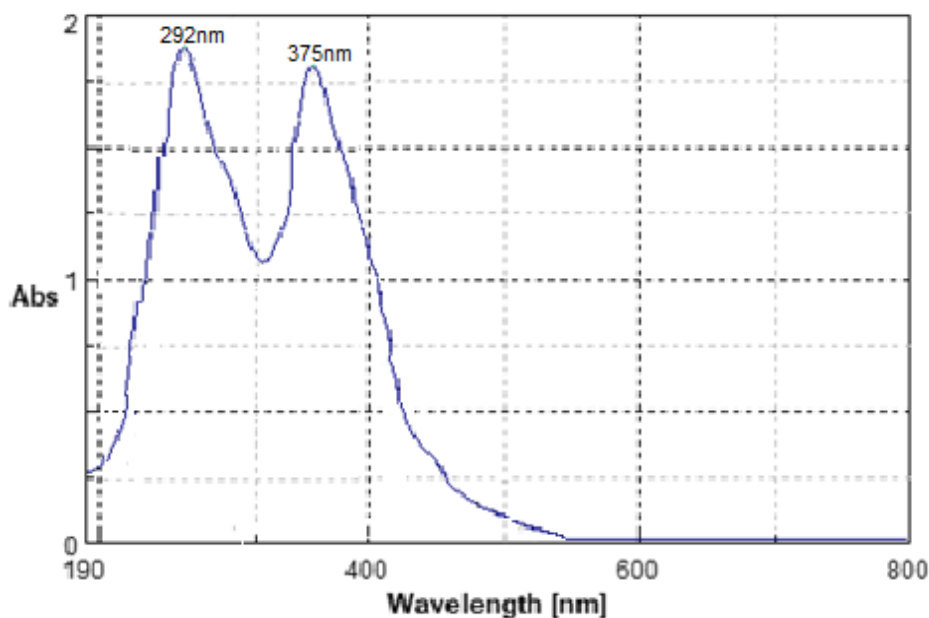
عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$ الشكل (31) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (373 nm) ناتجة عن الانتقالات $(n \rightarrow \pi^*)$ ، و عند (290 nm) ناتجة عن الانتقالات $(\pi \rightarrow \pi^*)$ حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني ، وظهرت قمة جديدة عند (702 nm) تعود لانتقالات (d-d).

دراسة بنية معقد الزنك Zn(II) مع المرتبطة PDBTE :

أولاً: باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) للمعقد $[Zn_2(L)Cl_4]$:الشكل (32): طيف IR للمعقد $[Zn_2(L)Cl_4]$.

في طيف (FT-IR) للمعقد نلاحظ انزياح عصابة امتصاص الرابطة (C=N) من القيمة (1636 cm^{-1}) في المرتبطة إلى القيمة (1629 cm^{-1}) في المعقد ، وهذا دليل على تساند ذرة نتروجين في المرتبطة مع أيون الزنك ، أما عصابة الامتصاص التابعة للرابطة (C-S-C) من القيمة (626 cm^{-1}) إلى القيمة 624 (cm^{-1}) في المعقد أي أن ذرة الكبريت لم تشارك في التساند مع المعدن ، مما سبق يمكن القول بأن تساند الأيون المعدني Zn^{2+} مع المرتبطة (PDBTE) يتم من خلال ذرات نتروجين وذلك إثر انزياح العصابة العائدة لكل منهما نحو الأعداد الموجية الأقل مقارنة مع طيف المرتبطة .

ثانياً: باستخدام مطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية للمعقد $[Zn_2(L)Cl_4]$:



الشكل (33): طيف (UV-Vis) للمعقد $[Zn_2(L)Cl_4]$.

عند تسجيل طيف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis) للمعقد $[Zn_2(L)Cl_4]$ الشكل (33) نلاحظ قمتين عائدتان للمرتبطة عند (375 nm) ناتجة عن الانتقالات ($n \rightarrow \pi^*$) ، و عند (292 nm) ناتجة عن الانتقالات ($\pi \rightarrow \pi^*$) حيث تم انزياح الأطوال الموجية مقارنة عما هو عليه في حالة المرتبطة وذلك نتيجة التساند مع الأيون المعدني .

يبين الجدول (18) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBTE) ومعقداتها مع النيكل والنحاس والزنك باستخدام الأشعة تحت الحمراء، والجدول (19) مقارنة الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBTE) ومعقداتها المعدنية باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

الجدول (18): الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBTE) ومعقداتها مع النيكل

والنحاس والزنك باستخدام الأشعة تحت الحمراء.

Comp	$\nu(\text{C-H}_{\text{SP}^3})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{S})$
L	2920/2851	1636	1284	626	-	-
$[\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$	2918/2851	1636/1631	1272	620	425	533
$[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$	3038/2950	1636/1633	1280	618	413	621
$[\text{Zn}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$	2912/2847	1629	1274	624	437	-

الجدول (19): الخصائص الطيفية للمرتبطة (PDBTE) ومعقداتها المعدنية

باستخدام الأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

Comp	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$
L	282 nm	362 nm	-----
$[\text{Ni}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$	289 nm	371 nm	429/835 nm
$[\text{Cu}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$	290 nm	373 nm	702 nm
$[\text{Zn}_2(\text{L})\text{Cl}_4]$	292 nm	373 nm	-----

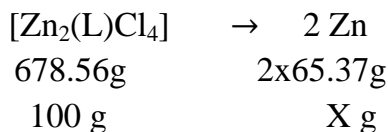
• الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية:

تم الكشف عن محتوى الكلور في المعقدات المعدنية المحضرة وفق الطريقة الآتية:
يحل (0.01g) من المعقد المعدني المحضر مع كمية مناسبة من الميثانول، و يضاف كمية من محلول نترات الفضة الممددة بالماء المقطر $AgNO_3$ مع التحريك ، فلم يتشكل راسب مما يدل على عدم وجود الكلور في الكرة الخارجية ، تخرب المعقدات السابقة بإضافة (0.5 ml) من حمض الأزوت مع التسخين ثم يضاف عدة قطرات من محلول نترات الفضة، فنلاحظ تشكل راسب من كلوريد الفضة في المعقدات مما يدل على وجود الكلور في الكرة الداخلية لهذه المعقدات.

• تحديد المحتوى المعدني في المعقدات:

لقد تمت دراسة نسبة المعدن في المعقدات المعدنية من خلال طريقة الترميد حيث يتم ترميد المعقد عند درجة عالية من الحرارة $800^{\circ}C$ كما يأتي:

تم أخذ 0.016 g من معقد الزنك وأضيف إليه 1.5ml من حمض الأزوت المركز ثم الترميد حتى الدرجة $800^{\circ}C$ ولمدة ساعة ونصف ، فيتشكل لدينا أكسيد الزنك ZnO وكان وزنه 0.0037 g



$$X=19.27\%$$

$$Zn\% = \frac{m(ZnO) \cdot M(Zn)}{m \cdot M(ZnO)} \times 100$$

$$Zn\% = \frac{0.0037 \cdot 65.37}{0.016 \cdot 81.37} \times 100 = 18.58 \%$$

وهذا يؤكد أن معقد الزنك هو معقد ثنائي النوى ويملك الصيغة $[Zn_2(L)Cl_4]$.

الجدول (20) : نسبة المعدن في المعقدات

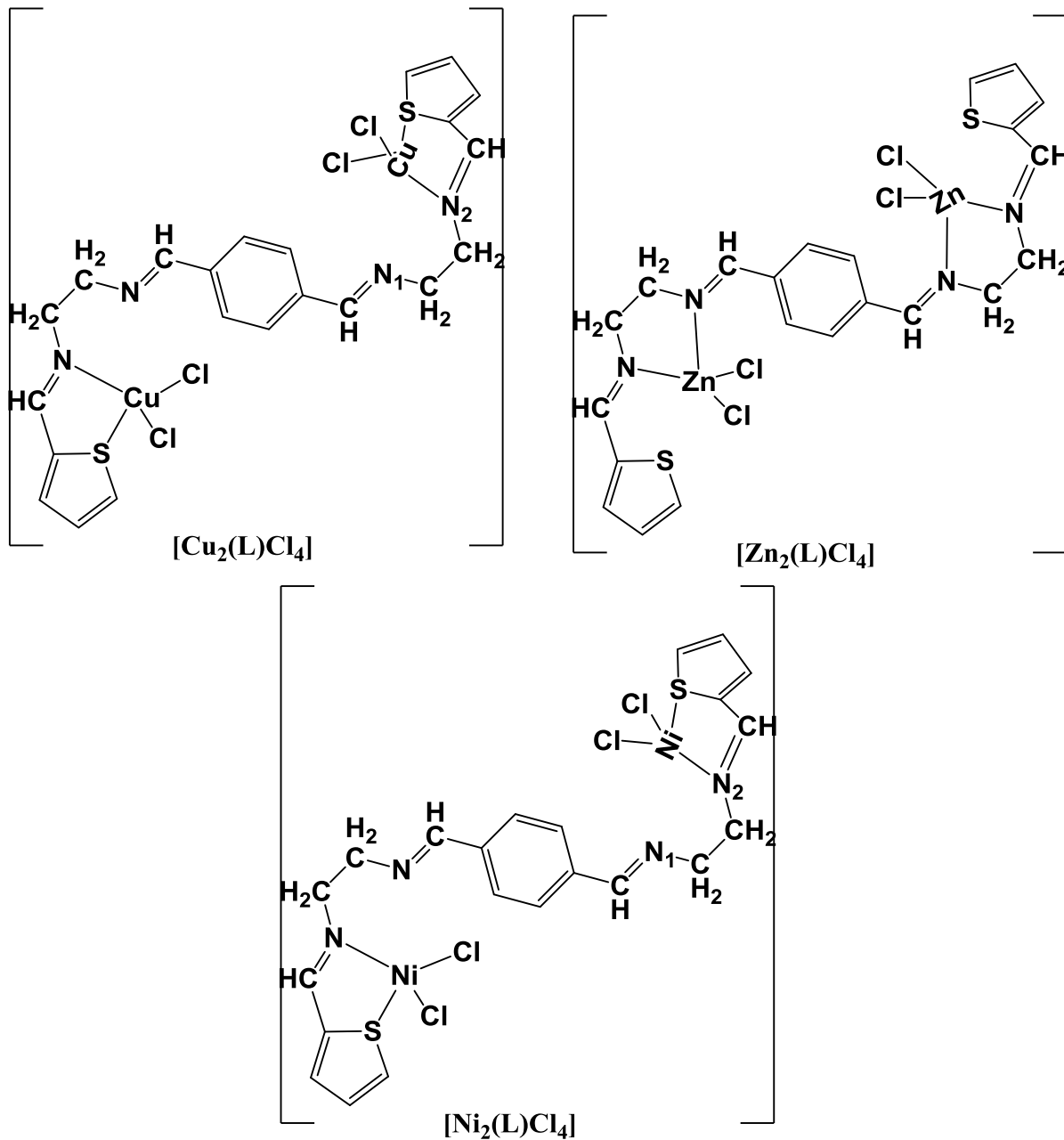
Comp	Metal ratio	
	Calculated%	(Found)%
[Ni ₂ (L)Cl ₄]	17.65	16.69
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	18.83	17.97
[Zn ₂ (L)Cl ₄]	19.27	18.58

كما تم قياس الناقلية الكهربائية عند التركيز ($10^{-3}M$) حيث تبين بأن جميعها لاكهرليتي، كما يبين الجدول(21).

الجدول (21) : قيم الناقلية الكهربائية للمعقدات

Comp	electrical conductivity (μs)
L	0
[Ni ₂ (L)Cl ₄]	25
[Cu ₂ (L)Cl ₄]	27
[Zn ₂ (L)Cl ₄]	42

نتيجة لما سبق واعتماداً على الدراسة الطيفية للمعقدات المحضرة ، نقترح الصيغة الجزيئية العامة لهذه المعقدات على الشكل الآتي [M₂(PDBTE)Cl₄] حيث (M= Ni(II),Cu(II),Zn (II)) وجميعها مستقرة وثابتة في الهواء الجوي وعددها التساندي (4) ، وهذا يتوافق مع الصيغة الكيميائية المنشورة المقترحة الشكل (34).



الشكل (34): الصيغة الكيميائية المنشورة المقترحة للمعقدات المحضرة.

5- النتائج:

1. درس تفاعل تشكل المرتبطة (PDBTE) كوانتياً.
2. حُسبت أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً.
3. اصطنعت مرتبطة جديدة لمشتق 4,1-بنزن دي أدهيد مع مركب 2-تيوفين كربوكسي الدهيد وسجلت أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) والأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) وتم مقارنتها مع الأطيف الكوانتية حيث أظهرت النتائج توافق بين الطريقتين التجريبية والكوانتية.
4. تم اصطناع معقداتها مع كل من أيونات النيكل و النحاس والزنك.
5. أظهرت الناقلية الكهربائية للمعقدات أن المعقدات غير كهليلتية.
6. دُرست المعقدات المحضرة من خلال مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (IR) ومطيافية الأشعة المرئية و فوق البنفسجية (UV-VIS) و أظهرت نتائج الدراسة توافقاً مع الصيغ المقترحة للمعقدات المحضرة .

6- المراجع:

1. Cozzi PG. **Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects**. Chemical Society Reviews. **2004**;33(7):pp 410-421
2. Hossain MS, Zakaria C, Kudrat-E-Zahan M, Zaman B. **Synthesis, Spectral and Thermal Characterization of Cu (II) Complexes with Two New Schiff Base Ligand towards. Potential Biological Application**. **2017**;8(3):380-392
3. Cinarli A, Gürbüz D, Tavman A, Birteksöz AS. **Synthesis, spectral characterizations and antimicrobial activity of some Schiff bases of 4-chloro-2 aminophenol** . Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. **2011**;25(3).
4. W.Zoube; F.Kandil and M.Khaled Chebani . **Synthesis and spectral characterization of novel macrocyclic bis hydrazine** .Damascus University Journal of Basic Sciences (Syria). **2010**;26(2):123-142.
5. Angelusiu MV, Barbuceanu SF, Draghici C, Almajan GL. **New Cu (II),Co (II), Ni (II) complexes with aroyl-hydrazone based ligand. Synthesis, spectroscopic characterization and in vitro antibacterial evaluation**. European journal of medicinal chemistry. **2010**;45(5):2055-2062.
6. Rao GK, Venugopala KN, Pai PS. **Novel Schiff bases of 4-hydroxy-carboxhydrazino benzofuran analogs :synthesis and pharmacological study**. Journal Pharmacol. Toxicol. **2007**;2(5):481-488

7. Becke A.D. , *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A38 (1988) p.3098.
8. Le C. , Yang W. , Parr R.G., *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.
9. Frisch M.J. , et. al: *GAUSSIAN 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
10. Frisch M. J. , et.al : *GAUSSIAN 09, Revision A.02* Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
11. Frisch M. J. , et.al : *GAUSSIAN 09, Revision D.01* Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
12. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, *GaussView 5.0.8*, Semichem, Inc.(2000-2008)
13. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, *GaussView 6.0.16*, Semichem, Inc. (2000-2016)
14. Konakanchi R, Haribabu J, Prashanth J, Nishtala VB, Mallela R, Manchala S, Gandamalla D, Karvembu R, Reddy BV, Yellu NR, Kotha LR. *Synthesis, structural, biological evaluation, molecular docking and DFT studies of Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Zn (II) and Hg (II) complexes bearing heterocyclic thiosemicarbazone ligand*. Applied Organometallic Chemistry. (2018) Aug;32(8):e4415.

15. Rogojerov M, Jordanov B, Keresztury G. *Vibrational analysis of terephthalaldehyde from its IR and Ramanspectra in isotropic and anisotropic solutions.* Journal of Molecular Structure. (2000) Sep 5; 550:455-465.
16. Islam MS. *Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of complexes of Cu (II), Ni (II), Zn (II), Pb (II), Co (II), Mn (II), and U (VI) containing bidentate Schiff base of [S-Methyl-3-(4-methoxybenzylidene) dithiocarbazate].* Russian Journal of General Chemistry. (2015) Apr;85(4):979-83.