

دراسة نظرية لإمكانية اصطناع بعض مشتقات السيلينيوم العضوية والتحقق من استقرارها بوساطة نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

محمد رامي حمادة* د. خنساء حسين** د. أمينة إبراهيم***

الملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة بنيوية وظيفية بوساطة نظرية تابعة الكثافة (DFT/B3LYP) لبعض مركبات السيلينيوم العضوية لمعرفة البنية الإلكترونية الأكثر استقراراً، والاستفادة من مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحديد مواقع ارتباط Se مع باقي الذرات، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية لتحديد طول الموجة الأعظمي λ_{max} ، وذلك للاستفادة من هذه الدراسة النظرية لاحقاً بمقارنتها مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: السيلينيوم، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية، نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP.

* طالب ماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

** أستاذ دكتور في قسم الكيمياء - الكيمياء النظرية - كلية العلوم - جامعة دمشق.

*** دكتور في قسم الكيمياء - الكيمياء التحليلية - كلية العلوم - جامعة دمشق.

A theoretical Study of the Possibility of synthesizing Some Organic Selenium Derivatives and Verifying Their Stability by Using the Density fFncional Theory DFT/B3LYP

M. Hamadeh^{*} **Dr. Kh. Hussein**^{**} **Dr. A. Ibrahim**^{***}

Abstract

In this paper, we conducted a structural and spectral study using the density functional theory (DFT/B3LYP) for some organic selenium compounds to find out the most stable electronic structure, and to make use of infrared spectroscopy to determine the bonding sites of Se with the rest of the atoms, and ultraviolet spectroscopy to determine the maximum wavelength λ_{max} . This theoretical study in will be benefited from later by comparing it with the experimental results.

Key Word: Selenium, Infrared spectroscopy, Ultraviolet spectroscopy, Density Functional Theory DFT/B3LYP.

^{*} Master Student – Faculty of Science – Damascus University.

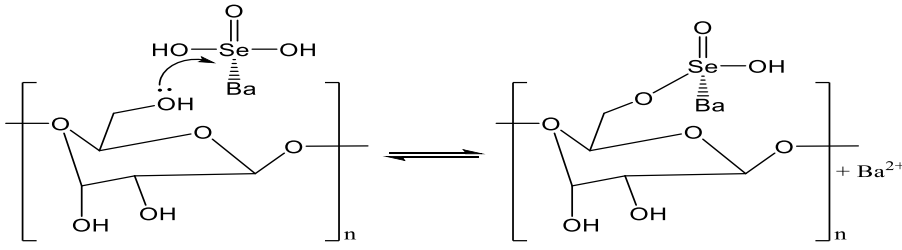
^{**} Professor in the Department of Chemistry – Theoretical Chemistry – Faculty of Science – Damascus University.

^{***} Doctor in the Department of Chemistry – Analytical Chemistry – Faculty of Science – Damascus University.

المقدمة:

شهدت كيمياء السيلينيوم تطورات مهمة في السنوات الأخيرة وأصبحت موضع اهتمام الباحثين ومنطقة أبحاث راسخة، وذلك لأهميتها في الاصطناع الكيميائي العضوي والنشاط البيولوجي المختلف كونها تحد من عمليات الإجهاد التأكسدي الذي يؤدي دوراً مهماً في الفعالية المضادة للسرطان، إضافةً لتطبيقاتها الطبية والصيدلانية [1] .

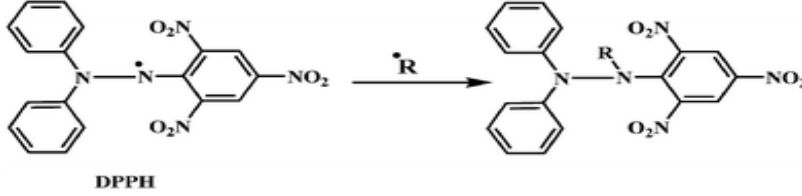
ومن أشهر الدراسات المرجعية التي أجريت على المركبات المستندة إلى عنصر السيلينيوم كانت في الهند (2012)، بحيث أبلغ Wang وزملاؤه عن كيفية تحضير عديدات السكاريد الحاوية على السيلينيوم ونشاطها المضاد للتأكسد، بحيث حُصرت هذه المشتقات مع محتوى عالٍ من السيلينيوم ، وذلك باستخدام HNO_3 / H_2SeO_3 و $BaCl_2$ كمحفز [2] . ولدى تقييم النشاط المضاد للتأكسد لهذه المركبات أشارت النتائج أن عديدات السكاريد المستندة إلى عنصر السيلينيوم يمكن أن تستخدم كمصدر جديد للسيلينيوم في المكملات الغذائية مع نشاطها المضاد للتأكسد [2] .



الشكل (1) تحضير عديدات السكاريد المستندة إلى ذرة السيلينيوم [2]

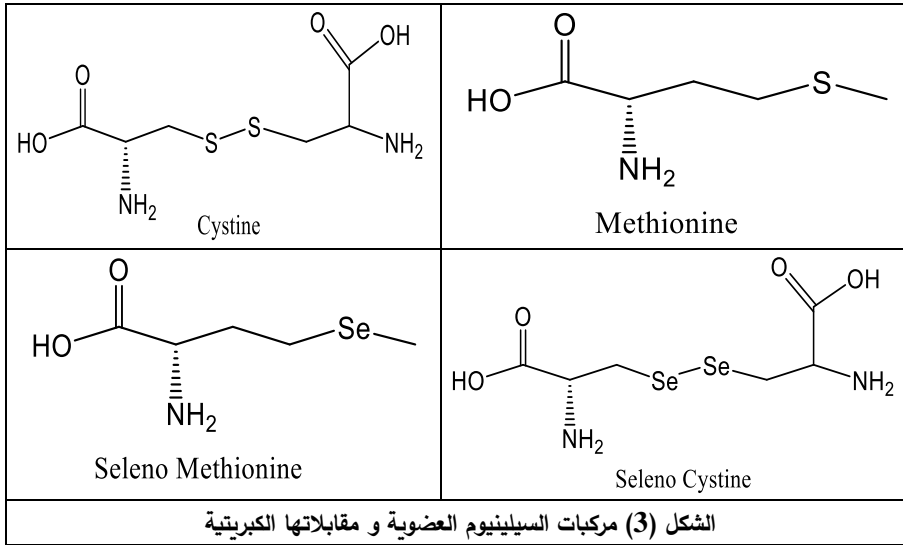
كما أشارت دراسة نُشرت في المجلة الهندية للأمراض الجلدية (عدد نيسان، 2009)، أن المكملات الغذائية مع المعادن المضادة للتأكسد كالسيلينيوم فعالة في معالجة البهاق الناجم عن فقدان التصبغ الذي يحدث في الجلد نتيجة الأضرار الخاصة بعملية الأكسدة [3] . وفي البحوث الغذائية الأوربية والتكنولوجية (2007) قام باحثون بإجراء مقارنة بين الشاي الأخضر العادي والشاي الأخضر المخصب بالسيلينيوم من ناحية فعاليتها كمضادات تأكسد [4]، واعتمد

على طريقة الكسح الجذري باستخدام اختبار ال (DPPH) (2,2 ثنائي فينيل -1- بيكريل هيدرازيل)، وتبين أن الشاي الأخضر العادي يمتلك صفات مضادة للتأكسد كونه يحتوي على البولي فينولات والسكريد التي تساعد على تخفيض الإجهاد التأكسدي في الجسم، والإبطاء من شيخوخة الخلايا [4]. ولدى قيامهم بوضع الشاي الأخضر في وسط غني من السيلينيوم أبدى فعالية مضادة للتأكسد بشكل أعلى مما هو عليه من الشاي الأخضر العادي، أي أن السيلينيوم قد أسهم في زيادة فعالية الشاي الأخضر على تخفيض الإجهاد التأكسدي في الجسم . [4]



الشكل (2) تفاعل اختبار ال DPPH

كما أُجريت دراسة نشاط السيلينيوم كمضاد تأكسد اتجاه جذور البيروكسي نترت (ONOO) مقارنةً بمركبات الكبريت [5] . بحيث تمت هذه الدراسة في الجمعية الكيميائية الأمريكية (2004) من قبل عدد من الباحثين مستخدمين بذلك: Seleno و Seleno Cysteine و Methionine مع مقابلاتها الكبريتية (Methionine, Cysteine)، وذلك لمقارنة قدرة كلٍ من هذه المركبات على منع تلف الحمض النووي (DNA) في الجسم الحي عن طريق تأثير (ONOO) الإتلافي [5] . وتبين أن المركبات المستندة إلى ذرة السيلينيوم تبدي فعالية أكبر مقارنةً بمقابلاتها الكبريتية، وهذا ما شجعنا على دراسة مركبات السيلينيوم العضوية كونها المرشحة الواعدة للنشاط المضاد للتأكسد [5] .



اعتمد على الدراسة النظرية بشكل أساسي في هذا البحث كونها أضحت محط اهتمام للباحثين، وحجر البناء الأساسي المعتمد عليه في الكثير من الدراسات العلمية، كونها توفر المعطيات اللازمة في أقل جهد ممكن وبأقصر فترة زمنية وبتكلفة اقتصادية لا تكاد تذكر، إضافةً لقدرتها على تفسير المعطيات التجريبية والتنبؤ بها، وذلك لتكوين بحث علمي متكامل.

فضلاً عن ذلك سمحت الخوارزميات النظرية البحث عن النهايات الحدية للطاقة بحصر مواقع الحالات الانتقالية على مسار التفاعل، وهذا الأمر يستحيل الحصول عليه تجريبياً.

مما جعل الكيميائي العضوي يتنبأ بالاستقرار النسبي للمتماكبات، ويتمكن من حساب خصائص وسائط التفاعل، وتفسير طيف IR و NMR وفهم آليات التفاعل نظرياً.

الهدف من البحث:

إعداد أسرٍ جديدة من عائلة مركبات السيلينيوم العضوية متعددة الوظائف، والتي سستُخدم في مجالات مختلفة في الكيمياء العضوية والطبية والدوائية مع الأنشطة البيولوجية الواعدة، وإجراء الاختبارات التحليلية والبنوية لها والتحقق من خواصها المضادة للتأكسد بطرائق تجريبية ونظرية.

- خُصِّص هذا البحث لإجراء دراسة نظرية لبعض المركبات العضوية التي تدخل في بنيتها ذرة أو ذرتين من السيلينيوم، بهدف تحديد البنية الفراغية للمركبات الأكثر استقراراً، والتحقق من هويتها بوساطة مطيافيتي تحت الأحمر (IR) و فوق البنفسجي (UV-Vis).

البرامج النظرية المستخدمة:

- برنامج Gaussian 09 الذي يعمل على نظام الشبكات Linux.
- برنامج Molden و Gabedit.

الحسابات النظرية - الكمومية:

أُجريت جميع الحسابات الواردة في هذا البحث اعتماداً على طريقة نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP [6]. بحيث استُخدِمَ برنامج Gabedit لنمذجة المركبات المدروسة [7]، وأُجريت جميع الحسابات النظرية باستخدام برنامج Gaussian 09 [8] لحساب الطاقة، وتحديد البنية الفراغية وطبيعة الرابطة C-Se لهذه المركبات، ووصف السيلينيوم والهيدروجين والكاربون بالقاعدة من النوع [6-311G] [8].

• نظرية تابعة الكثافة (DFT):

- أساسيات النظرية:

أخذت نظرية تابعة الكثافة حيزاً واسعاً من التطبيق في الكثير من المجالات العملية، كونها تسمح في حساب طاقة البنية الإلكترونية للكثير من المنظومات (الذرات، الجزيئات،...)، إضافةً لوصفها خصائص الذرات والجزيئات والأجسام الصلبة والجزيئات الحيوية الضخمة [6]. إن تابعة الكثافة الإلكترونية تابع لمتحولات الفضاء الديكارتي (X,Y,Z) إذن هو معرف في الفضاء الديكارتي الحقيقي وليس العقدي [6]. وأضحت هذه النظرية محط اهتمام الكثير من الباحثين وبخاصة في مجال الكيمياء النظرية، كونها ساعدت في كتابة طاقة جملة متعددة الإلكترونات وحساب الترابط الإلكتروني الخاص بها [6].

- أهم طرق نظرية تابعة الكثافة:

✓ طريقة Kohn - Hohenberg:

قام الباحثان بوضع الأسس الأولى لنظرية تابعة الكثافة في عام 1964، وبرهنا على إمكانية حساب خصائص جملية بوساطة تابعة الكثافة الإلكترونية [9] .

✓ طريقة Kohn - Sham:

في عام 1965، قام الباحثان Kohn و Sham بالعمل على تطوير طريقة (Kohn - Hohenberg) وذلك في إمكانية الحصول على آلية لحساب الطاقة (E_0)، والحصول على الكثافة الإلكترونية للجزيء [10] .

✓ طريقة التابعي الموجي B3LYP :

(Beche 3 Parameters Lee-Yang-Parr) وهي الطريقة الأكثر شيوعاً والمستخدمه في هذا البحث، وذلك لأن غالبية الأبحاث المنشورة أكدت دقة هذه الطريقة عن طريق مقارنتها مع النتائج التجريبية [11] .

وبالطبع إن هذه الطريقة لها ثغرات بدليل وجود عدد لا بأس فيه من توابع الكثافة التي تستخدم بعض البارامترات. ولكن عموماً تعدُّ هذه النظرية من أكثر نظريات تابعي الكثافة استخداماً خصوصاً في مجال المركبات العضوية [11] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a_0-a_x) \cdot E_x^{LDA} + a_0 \cdot E_x^{HF} + a_x \cdot E_x^{B88} + a_c \cdot E_c^{LYP} + (1-a_c) \cdot E_c^{VWN}$$

E_c^{LYP} : الترابط المعرف من قبل الباحثين Lee, Yang, Parr .

E_x^{B88} : التبادل المعرف من قبل Beche .

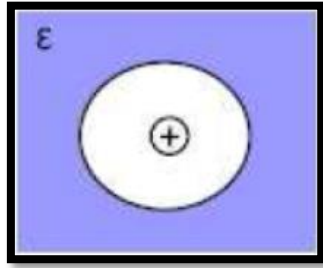
بحيث نحصل على أفضل اقتراب ممكن من البارامترات الآتية [11] :

$$a = 0.2, b = 0.7, c = 0.8$$

• نماذج الانحلال:

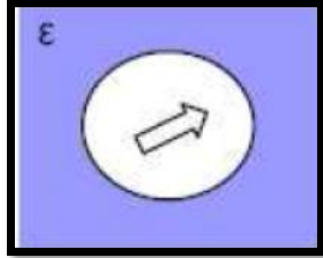
يؤدي المحل دوراً أساسياً في الكثير من التفاعلات الكيميائية، سواء بدوره كمحفز، أو فيما يتعلق بقدرته على تشكيل الروابط الهيدروجينية أو تأثيراته المحبة أو الكارهة للماء. ونظراً لدوره الكبير في تأثيره في الخصائص الكيميائية المراد قياسها نظرياً، كان لابد من أخذه بالحسبان في الحسابات الكيميائية النظرية.

فكانت طريقة النمذجة الكيميائية الحديثة من أكثر الطرائق دقة، كونها تستطيع فهم طبيعة التأثيرات المتبادلة (محل - منحل)، إضافةً لقدرتها على معرفة البنى الكيميائية للمركبات المراد دراستها، والتنبؤ بالطيوف الجزيئية الخاصة بها. ومن أبرز نماذج الانحلال نموذج Born عام 1912، الذي اعتمد على وجود شحنة نقطية موضوعة ضمن حجرة كروية من المحل، كما في الشكل (4):



الشكل (4) نموذج Born

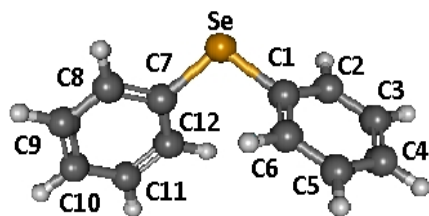
وكان نموذج Onsager عام 1936 أكثر عمومية من نموذج Born كونه قابل للتطبيق على طيف واسع من الجزيئات [12]، كما في الشكل (5):



الشكل (5) نموذج Onsager

النتائج:

1- المركب الأول: ثنائي فينيل السيلينايد:



الشكل (6) البنية الفراغية الأكثر استقراراً لمركب ثنائي فينيل السيلينايد باستخدام نظرية تابعة الكثافة **DFT/B3LYP**

1-1- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة **DFT/B3LYP**:

1-1-1- الأبعاد والزوايا:

نبين في الجدول (1) النتائج النظرية بحسب طريقة تابعة الكثافة **DFT/B3LYP** للأبعاد الأساسية الفضلى للمركب ثنائي فينيل السيلينايد في الحالة الأكثر استقراراً:

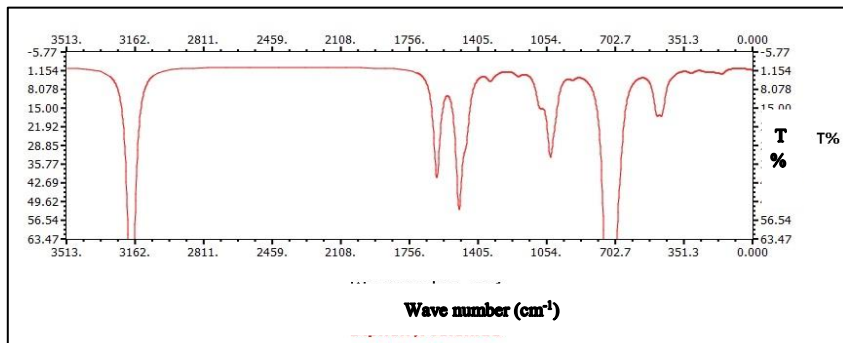
الجدول (1) الأبعاد الأساسية الفضلى لمركب ثنائي فينيل السيلينايد الأكثر استقراراً بحسب

DFT/B3LYP. ^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b الزوايا بالدرجات (°)

1.940	C1-Se	الأبعاد
1.940	C7-Se	
1.397	C7-C8	
1.394	C8-C9	
1.398	C1-C6	
1.392	C6-C5	
39.7	C1-Se-C7	الزوايا
119.9	C7-C8-C9	
119.8	C1-C6-C5	
139.7	C1-Se-C7-C8	الزوايا
129.3	C7-Se-C1-C2	السطحية

1-1-2- حساب طيف تحت الأحمر IR:

حسب طيف IR لمركب ثنائي فينيل السيلينايد باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP كما في الشكل (7) وسجلات عصابات الامتصاص النظرية ومقارنتها مع المرجعيات في الجدول (2).



الشكل (7) طيف الأشعة تحت الحمراء لثنائي فينيل السيلينايد

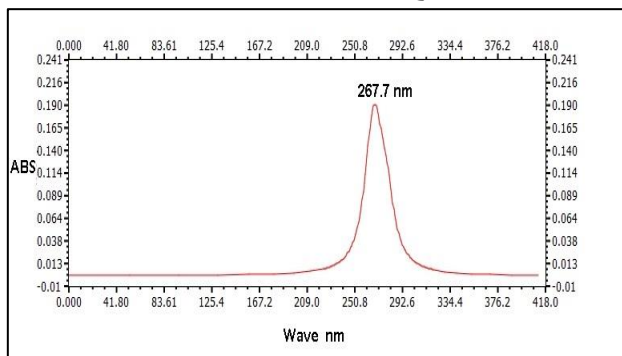
باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

الجدول (2) تفسير طيف تحت الأحمر وفقاً لمطابقة عصابات الامتصاص في الطيف النظري مع المرجعيات

المرجع	العدد الموجي المرجعي (cm ⁻¹)	التفسير المرجعي	الدراسة النظرية		الرابطة
			الشدة (KM/mol)	العدد الموجي (cm ⁻¹)	
[13]	[960-900]	اهتزاز انحناء الرابطة خارج المستوى في المركبات العطرية	0.99	921.8	C-H (aromatic)
[14]	[1275-1000]	اهتزاز انحناء الرابطة داخل المستوى في المركبات العطرية	23.36	1037.9	
	[3100-3000]	اهتزاز امتطاط الرابطة في المركبات العطرية	22.13	3187.2	
[14]	[1650-1430]	اهتزاز امتطاط الرابطة في المركبات العطرية	27.04	1619.5	C=C (aromatic)
[14]	[600-420]	اهتزاز انحناء حلقة البنزين خارج المستوى	12.51	465.2	C ₆ H ₅ -
		اهتزازات عائدة للمركبات العطرية	12.26	493.2	
	[900-675]	اهتزازات عائدة للمركبات العطرية	57.7	749.4	
-	-	-	0.57	311.2	Caro-Se
			0.76	317.5	

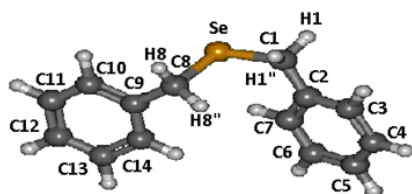
1-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP باستخدام برنامج Gaussian 09

قمنا بنمذجة المذيب (خلات الإيثيل) وحساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} باستخدام برنامج Gaussian 09 فحصلنا على النتائج الآتية:



الشكل (8) طيف الأشعة فوق البنفسجية

2-المركب الثاني: ثنائي بنزيل السيلينايد:



الشكل (9) البنية الفراغية الأكثر استقرارا لمركب ثنائي بنزيل السيلينايد باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

1-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP:

1-1-2- الأبعاد والزوايا:

نبين في الجدول (3) النتائج النظرية بحسب طريقة تابعة الكثافة DFT/B3LYP

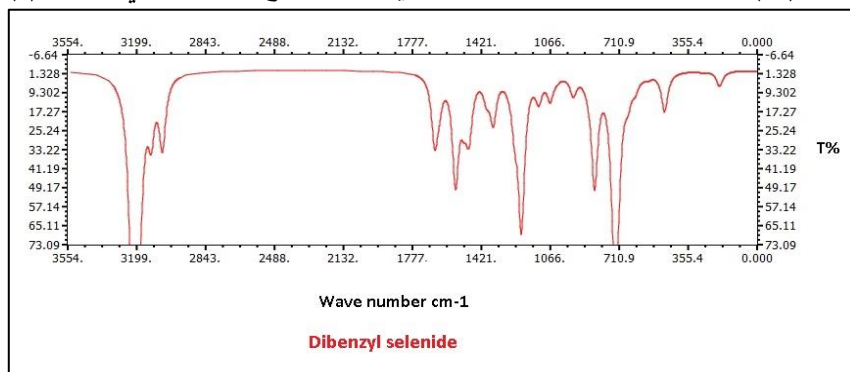
للأبعاد الأساسية الفضلى للمركب ثنائي بنزيل السيلينايد في الحالة الأكثر استقراراً:

الجدول (3) الأبعاد الأساسية الفضلى لمركب ثنائي بنزيل السيلينايد الأكثر استقراراً بحسب DFT/B3LYP. ^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b الزوايا بالدرجات (°)

2.003	C1-Se	الأبعاد
1.518	C1-C2	
3.001	C8-Se	
1.499	C8-C9	
1.010	C1-H1	
1.094	C1-H1"	
1.090	C8-H8	
1.091	C8-H8"	
42.1	C8-Se-C1	الزوايا
75.9	C2-C1-Se-C8	الزوايا السطحية
-147.0	C8-Se-C1-C2	

2-1-2- حساب طيف تحت الأحمر IR:

حُسِبَ طيف IR لمركب ثنائي بنزيل السيلينايد باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP كما في الشكل (10) وسجلت عصابات الامتصاص النظرية ومقارنتها مع المرجعيات في الجدول (4).



الشكل (10) طيف الأشعة تحت الحمراء لثنائي بنزيل السيلينايد باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

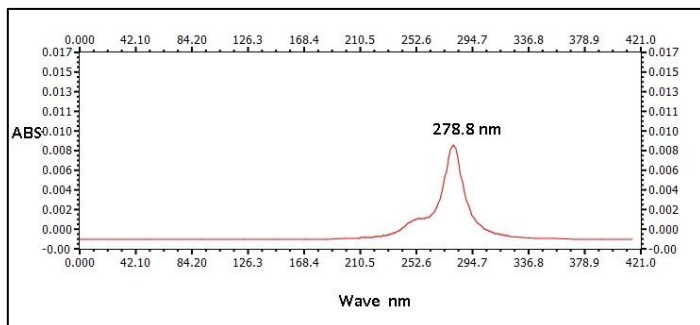
الجدول (4) تفسير طيف تحت الأحمر وفقاً لمطابقة عصابات امتصاص في الطيف النظري مع المرجعيات

المرجع	العدد الموجي المرجعي (cm ⁻¹)	التفسير المرجعي	الدراسة النظرية		الرابطة
			الشدّة (KM/mol)	العدد الموجي (cm ⁻¹)	
[13]	[960-900]	اهتزاز انحناء الرابطة خارج المستوى في المركبات العطرية	8.08	951.1	C-H (aromatic)
[14]	[1275-1000]	اهتزاز انحناء الرابطة داخل المستوى في المركبات العطرية	9.74	1069.5	
			61.34	1218.0	
			15.28	1253.7	
	[3100-3000]	اهتزاز امتطاط الرابطة في المركبات العطرية	20.91	3127.5	
			39.22	3203.9	
			66.44	3213.2	
			29.02	3213.4	
			25.09	3225.3	
[14]	[1650-1430]	اهتزاز امتطاط الرابطة في المركبات العطرية	19.22	1486.6	C=C (aromatic)
			11.32	1515.6	
			41.41	1557.6	
			27.08	1664.7	
[14]	[600-420]	اهتزاز انحناء حلقة البنزين خارج المستوى	16.37	479.7	C ₆ H ₅ -
	[900-675]	اهتزازات عائدة للمركبات العطرية	49.16	742.3	
-	-	-	4.6	630.9	C _{aliph} -Se
[14]	720	اهتزاز انحناء الرابطة	49.66	723.6	-CH ₂ -
	1465	اهتزاز امتطاط الرابطة	19.22	1486.6	
[14]	[3000-2850]	اهتزاز امتطاط الرابطة	28.2	3068.1	C-H (aliphatic)

2-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP باستخدام برنامج Gaussian 09:

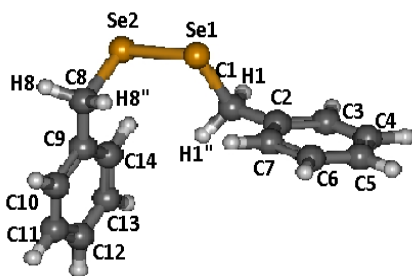
قمنا بنمذجة المذيب (الهكسان) وحساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} باستخدام برامج

Gaussian 09 فحصنا على النتائج الآتية:



الشكل (11) طيف الأشعة فوق البنفسجية

3- المركب الثالث: ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد:



الشكل (12) البنية الفراغية الأكثر استقراراً لمركب ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد

باستخدام نظرية تابعة الكثافة **DFT/vB3LYP**3-1- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة **DFT/B3LYP**:

3-1-1- الأبعاد والزوايا:

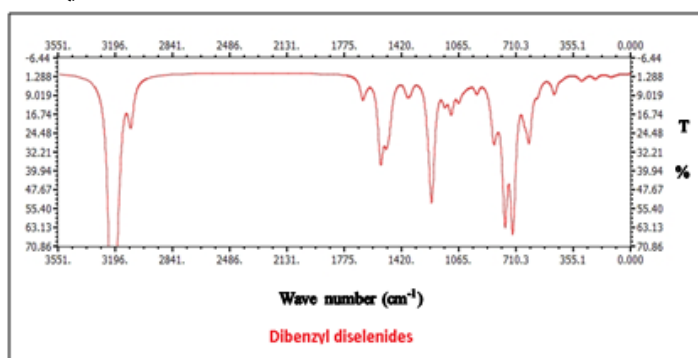
نبين في الجدول (5) النتائج النظرية بحسب طريقة تابعة الكثافة **DFT/B3LYP** للأبعاد الأساسية الفضلى للمركب ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد في الحالة الأكثر استقراراً:

الجدول (5) الأبعاد الأساسية الفضلى لمركب ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد الأكثر استقراراً بحسب DFT/B3LYP. ^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b الزوايا بالدرجات (°)

1.090	C1-H1	الأبعاد
1.089	C1-H1"	
1.093	C8-H8	
1.094	C8-H8"	
2.428	Se2-Se1	
2.024	Se1-C1	
2.015	Se2-C8	الزوايا
97.2	C1-Se1-Se2	
94.5	Se1-Se2-C8	
86.3	C1-Se1-Se2-C8	الزوايا السطحية
-102.3	Se1-Se2-C8-C9	
86.3	C8-Se2-Se1-C1	
-170.8	Se2-Se1-C1-C2	

-1-2- حساب طيف تحت الأحمر IR:

حُيِّب طيف IR لمركب ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP كما في الشكل (13) وسُجِّلت عصابات الامتصاص النظرية ومقارنتها مع المرجعيات في الجدول (6) .



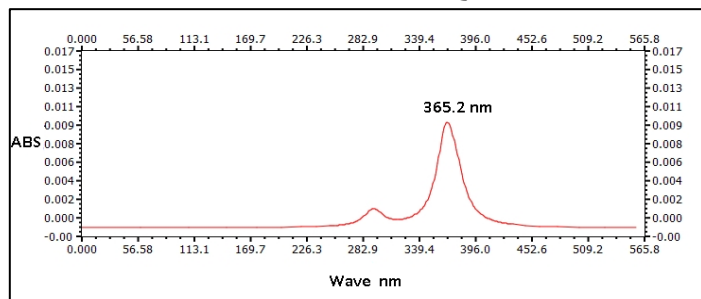
الشكل (13) طيف الأشعة تحت الحمراء لثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

الجدول (6) تفسير طيف تحت الأحمر وفقاً لمطابقة عصابات الامتصاص في الطيف النظري مع المراجعيات

المرجع	التعداد الموجي المرجعي (cm ⁻¹)	التفسير المرجعي	الدراسة النظرية		الترتبة
			التعداد (KJ/mol)	التعداد الموجي (cm ⁻¹)	
[13]	[960-900]	اهتزاز لواء الرتبة خارج المستوى في المركبات العطرية	0.13	905.1	C-H (aromatic)
			2.06	948.7	
[14]	[1275-1000]	اهتزاز لواء الرتبة داخل المستوى في المركبات العطرية	3.98	1066.4	C-H (aromatic)
			6.64	1067.2	
			3.16	1106.9	
			9	1112.9	
			2.88	1125.5	
			4.78	1230.9	
			6.75	1239.5	
			15.75	1251.0	
			11.17	1254.9	
			9.82	1257.1	
[14]	[3100-3000]	اهتزاز <u>إيثيلين</u> الرتبة في المركبات العطرية	4.34	3118.6	C=C (aromatic)
			6.72	3184.1	
			16.16	3204.5	
			32.3	3205.7	
			39.3	3213.1	
			28.25	3221.2	
			25.09	3225.8	
9.08	3233.7				
[14]	[1650-1430]	اهتزاز <u>إيثيلين</u> الرتبة في المركبات العطرية	6.92	1506.9	C=C (aromatic)
			20.68	1511.0	
			4.92	1520.9	
			20.3	1551.1	
			11.8	1553.1	
			2.15	1639.2	
			3.5	1662.9	
10.6	1663.6				
			10.6	1663.6	
[14]	[600-420]	اهتزاز لواء حلقة <u>بنزين</u> خارج المستوى	0.38	426.1	C ₆ H ₆ -
			0.5	440.9	
			3.09	476.6	
			7.38	484.0	
			3.14	570.9	
[14]	[900-675]	اهتزازات عالية للمركبات العطرية	40.43	757.5	C ₆ H ₆ -
			20.08	793.4	
			4.44	831.4	
			7.71	843.1	
			18.83	854.9	
-	-	-	11.63	628.8	C _{alkyl} -Se
[14]	720	إهتزاز لواء الرتبة	33.89	728.8	-CH ₂ -
	1465	اهتزاز <u>إيثيلين</u> الرتبة		2.521	
[14]	[3000-2850]	اهتزاز <u>إيثيلين</u> الرتبة	11.2	3084.7	C-H (aliphatic)
-	-	-	0.61	283.7	Se-Se

3-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP باستخدام برنامج Gaussian 09

قمنا بنمذجة المذيب (الهكسان) وحساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} باستخدام برنامج Gaussian 09 فحصلنا على النتائج الآتية:



الشكل (14) طيف الأشعة فوق البنفسجية

المناقشة:

بينت النتائج النظرية أنه في الحالة الأكثر استقراراً للمركبات المدروسة كما في حال المركب الأول ثنائي فينيل السيلينايد- الشكل (6) والجدول (1) - أن طول الرابطة $C_{aro}-Se$ (ذرة الكربون المرتبطة بشكل مباشر مع ذرة السيلينيوم) (C_1-Se , C_7-Se) كانت حوالي (1.940 \AA , 1.940 \AA) على الترتيب، نلاحظ تساوي أطوال الروابط وذلك بسبب تناظر ذرة الكربون بالنسبة لذرة السيلينيوم، ونلاحظ أيضاً أن الزاوية C_1-Se-C_7 (39.7°) غير مستقيمة وذلك بسبب وجود الزوج الإلكتروني الحر على ذرة السيلينيوم مما جعل لهذه الزاوية قيمة، كما ولوحظ أيضاً أن الزوايا ($C_7-C_8-C_9$, $C_1-C_6-C_5$) تملك قيم (119.9° , 119.8°) وهي من مرتبة قيم زوايا الحلقة البنزينية (120°).

وفي المركب الثاني ثنائي بنزيل السيلينايد - الشكل (9) والجدول (3) - أن طول الرابطة $C_{aliph}-Se$ (C_1-Se , C_8-Se) كانت (2.003 \AA , 3.001 \AA) على الترتيب، نلاحظ وجود اختلاف واضح بين طول الرابطين، وهذا ما يفسر أن المركب لا يقع في مستوي واحد إضافة لكونه غير متناظر، ونلاحظ أيضاً أن طول الرابطة C_1-Se (2.003 \AA) قريبة جداً من طول الرابطة $C_{aro}-Se$ العائدة للمركب الأول (1.940 \AA) أي أن هذه الروابط متقاربة في الطاقة،

ونلاحظ أن طول الرابطة C₈-Se (3.001 Å) أكبر مقارنةً بأطوال الروابط السابقة، أي أن هذه الرابطة تملك طاقة أقل. ومن الزوايا السطحية لوحظ أن المستويين (C₂-C₁-Se, C₁-Se-C₈) متعامدان، وأن الزاوية السطحية (C₈-Se-C₁-C₂) تقع ضمن مستويين الزاوية بينهما (147-°)، علماً أن القيمة السالبة عائدة لجهة الدوران.

وكذلك الأمر في حال المركب الثالث ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد - الشكل (12) و الجدول (5) - لوحظ أن طول الرابطة C_{aliph}-Se (Se₁-C₁, Se₂-C₈) كانت (2.024 Å, 2.015 Å) على الترتيب، نلاحظ تساوي أطوال الروابط وذلك بسبب تناظر ذرات الكربون المرتبطة بشكل مباشر مع ذرتي السيلينيوم.

لوحظ عن طريق دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء وجود تطابق كبير في النتائج النظرية التي حصلنا عليها مع قيم الامتصاص في المرجعيات (Wiley).

ولوحظ أن ما يميز المركب الأول - الشكل (7) والجدول (2) - عصابة الامتصاص C_{aro}-Se عند العدد الموجي (317.5 و 311.2) cm⁻¹، وهي عصابة ضعيفة جداً بسبب التناظر الموجود في المركب.

ويميز المركب الثاني - الشكل (10) و الجدول (4) - ظهور عصابة الامتصاص C_{aliph}-Se عند العدد الموجي 630.9 cm⁻¹ إضافةً لعصابة الامتصاص C_{aliph}-H عند العدد الموجي 3068.1 cm⁻¹.

ويميز المركب الثالث - الشكل (13) والجدول (6) - ظهور الامتصاص Se-Se عند العدد الموجي 283.7 cm⁻¹، وهي عصابة ضعيفة جداً أو معدومة لحد ما بسبب وجود التناظر. كما ولوحظ أيضاً بوساطة الأشكال (8) و(11) و(14) أن طول الموجة الأعظمي لمركب ثنائي فينيل السيلينايد (λ_{max} = 267.7 nm)، وطول الموجة الأعظمي لمركب ثنائي بنزيل السيلينايد (λ_{max} = 278.8 nm)، وأخيراً طول الموجة الأعظمي لمركب ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد (λ_{max} = 365.2 nm)، أي أن جميع المركبات الأنفة الذكر تقع في المجال فوق البنفسجي القريب (200-400 nm)، ونستطيع التنبؤ بشكل ابتدائي أن هذه المركبات ملونة وليست شفافة.

الخلاصة:

قمنا في هذا البحث بدراسة بنيوية وطيفية بوساطة نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP لبعض مركبات السيلينيوم العضوية، حيث كانت نظرية تابعة الكثافة المختارة أداة دقيقة وفعالة لدراسة بنية المركبات المطلوبة والمراد توصيفها طيفياً، إضافةً لكونها طريقة داعمة للأبحاث التجريبية العلمية بتكلفة اقتصادية تكاد أن تنكر.

أشارت النتائج النظرية إلى إمكانية معرفة ما يميز كلاً من هذه المركبات الأنفة الذكر بوساطة بصمة الإصبع التي يتركها كل مركب في الحالة الأكثر استقراراً في طيف ما تحت الأحمر الخاص به، وتبين مدى التطابق الكبير لدى مقارنة قيم الامتصاص النظرية مع قيم الامتصاص العادية للمرجعيات (Wiley).

إضافةً لكفاءة الدراسة النظرية في معرفة مواقع امتصاص الروابط المجهولة في المرجعيات، فمثلاً في مركب ثنائي فينيل السيلينايد ظهرت عصابة الامتصاص $C_{\text{aro}}\text{-Se}$ عند العدد الموجي $(317.5 \text{ و } 311.2) \text{ cm}^{-1}$ ، وظهور عصابة الامتصاص $C_{\text{aliph}}\text{-Se}$ لكلٍ من المركبين ثنائي بنزيل السيلينايد وثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد عند ما يقارب 630 cm^{-1} ، وعصابة الامتصاص Se-Se التي تميز المركب ثنائي بنزيل ثنائي السيلينايد عند العدد الموجي 283.7 cm^{-1} .

واستطاعت الدراسة النظرية حساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} الخاصة بكل مركب عن طريق توصيفها لأطياف الفوق بنفسجي، والتنبؤ بألوان المركبات المراد تحضيرها. وبناءً على هذه النتائج النظرية نستطيع القول إنَّ هذه المركبات المدروسة مستقرة وقابلة للتصنيع مخبرياً.

المراجع:

1. Jain, V. K., & Priyadarsini, K. I. (Eds.(2017). *Organoselenium compounds in biology and medicine: synthesis, biological and therapeutic treatments*. Royal Society of Chemistry.
2. Wang, J., Zhao, B., Wang, X., Yao, J., & Zhang, J. (2012). Synthesis of selenium-containing polysaccharides and evaluation of antioxidant activity in vitro. *International journal of biological macromolecules*, 51(5), 987-991.
3. Khan, R., Satyam, A., Gupta, S., Sharma, V. K., & Sharma, A. (2009). Circulatory levels of antioxidants and lipid peroxidation in Indian patients with generalized and localized vitiligo. *Archives of dermatological research*, 301(10), 731-737.
4. Yu, F., Sheng, J., Xu, J., An, X., & Hu, Q. (2007). Antioxidant activities of crude tea polyphenols, polysaccharides and proteins of selenium-enriched tea and regular green tea. *European Food Research and Technology*, 225(5-6), 843.
5. Silva, V., Woznichak, M. M., Burns, K. L., Grant, K. B., & May, S. W. (2004). Selenium redox cycling in the protective effects of organoselenides against oxidantinduced DNA damage. *Journal of the American Chemical Society*, 126(8), 2409-2413.
6. (a) Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6), 3098.
(b) Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785.
7. Allouche, A. R. (2011). Gabedit—A graphical user interface for computational chemistry softwares. *Journal of computational chemistry*, 32(1), 174-182.
8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R.

- Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
9. Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
 10. Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
 11. Lewars, E.G., 2010, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer: second edition.
 12. Onsager, L. (1936). Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 58(8), 1486-1493.
 13. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004.
 14. R. M. S. F. X. W. D. J. . B. KIEMLE, *SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS*, 7 edition ed., vol. 53, no. 9. New York: Wiley, 2015.