

دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية للفينول وبعض

مشتقاته

طالب الدراسات العليا: عاليه الجندلي الرفاعي

كلية: العلوم - جامعة: البعث

الدكتور المشرف: عدنان كودلاً + د. فاطمة الرحال

الملخص

تم في هذا العمل دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية للفينول وبعض مشتقاته (ميثا وبارانتروالفيينول) بوجود الأسيون كمذيب باستخدام برنامج Gaussian09 وتطبيق المجموعة القاعدية ((6-311++G(2d,p)) ضمن طريقة (B3LYP) التي تعتمد على نظرية تابعة الكثافة (Density functional theory) (DFT)، وذلك لما تتمتع به هذه الطريقة من دقة عالية بالنسبة للنتائج التي يتم الحصول عليها. ففي البداية حددت البنى الهندسية الفضلى في الحالة الأساسية والحالات المثارة، ودرست التغييرات البنيوية والإلكترونية لهذه المركبات بوجود الأسيون كمذيب حيث لوحظ تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا ثم درست الخصائص الضوئية كطاقة الامتصاص والإصدار بالفلورة وبالفسفرة والمردود الكوانتي وكان المركب الأكثر نشاطاً ضوئياً هو بارانتروالفيينول يليه الفينول يليه ميثانتروالفيينول، وإيجاد أطياف IR و UV-Vis لهذه المركبات كوانتياً.

الكلمات المفتاحية: الفينول، المردود الكوانتي، الفلورة، الفسفرة، طاقة الامتصاص، نظرية

تابعة الكثافة، الخصائص الضوئية.

Study of The Effect of Light on The Structural and Electronic Properties of Phenol and Some of Its Derivatives

Abstract

In this work, the effect of light on structural and electronic properties of phenol and some of its derivatives (meta and para-nitrophenol) was studied in the presence of acetone as a solvent using Gaussian09 program and density functional theory (DFT), using B3LYP functional and 6-311G++(2d, p) basis set, because of the high accuracy of this method in relation to the results obtained.

Initially, the optimal structures were determined in the ground and excited states, and the structural and electronic changes of these compounds were studied in the presence of acetone as a solvent. A small change in bond lengths and angles was observed, then the optical properties such as absorption energy, fluorescence and phosphorescence emission, and quantum yield were studied. The most photoactive compound was para-nitrophenol, then phenol then meta-nitrophenol. And IR and UV-Vis spectra of these compounds were found.

Key words: phenol, quantum yield, fluorescence, phosphorescence , absorption energy, density functional theory, optical properties.

مقدمة (Introduction):

تُعد الكيمياء الضوئية فرع من فروع الكيمياء والتي تهتم بالتأثيرات الكيميائية للضوء ويُستخدم هذا المصطلح لوصف التفاعلات الكيميائية الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح أطوال أمواجها (200-400 nm) أو امتصاص الضوء المرئي الذي تتراوح أطوال أمواجه (400-750 nm) أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها (750-2500 nm) .

يُسمى التفاعل الناتج عن امتصاص الطاقة على شكل ضوء بالتفاعل الكيميائي الضوئي حيث تُشكل حالات مُثارة انتقالية نتيجة امتصاص الجزيئات للضوء التي تختلف في خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير عن الجزيئات الأصلية ومن أنواع التفاعلات الكيميائية (التفكك الضوئي، التماكب الضوئي، الأكسدة الضوئية، البلمرة الضوئية،....).

لعبت الكيمياء الضوئية دوراً كبيراً ومهماً في الصناعات بمختلف أنواعها ومنها صناعة العقاقير والمستحضرات الصيدلانية حيث تلقى المركبات الدوائية اهتماماً استثنائياً في السنوات الحالية نظراً لأهميتها العالية وإمكانية دراسة الخصائص الكيميائية والفيزيائية لها، لذلك قمنا في هذا البحث بدراسة الخصائص الضوئية للفينول وبعض مشتقاته (ميثا وبارا نثرو الفينول). حيث يمتاز الفينول بخصائص مضادة للبكتيريا وبعض الفيروسات والفطريات ويستخدم كمعقم ومخفف للألم في حالات التهاب الحلق ويخفف من التهيج والاحتقان في الفم.

تميز جزيء الفينول من الناحية الطيفية في حالاته الإلكترونية الأساسية والمثارة الأولى وبسبب أهميته في مجال التحليل الطيفي تم تحديد الأشكال الهندسية والترددات الاهتزازية للفينول في الحالات الإلكترونية الأساسية والمثارة الأولى باستخدام مجموعات قاعدية مختلفة. وتم حساب المنشأ الإلكتروني لإثارة $S_0 \rightarrow S_1$ بالإضافة إلى ذلك تم حساب ترددات S_1 على مستوى نظرية CIS/cc-pVDZ.^[1]

كما تم فحص بنية الفينول في الحالة الإلكترونية المثارة S_1 بإجراء التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية الذي حلّ دورانياً لنظائر الفينول المختلفة. حددت البنية الفضلى لـ 12 نظيراً باستخدام استراتيجيات Kraitchma مختلفة. حيث تمت مقارنة الهياكل الناتجة والتي تختلف في مقدار اعتبار التأثيرات الاهتزازية فيما بينها بالإضافة إلى نتائج الدراسات المبدئية المنشورة ووجدنا قصر طول الرابطة CO وزيادة في طول الرابطة OH وتوسيع الحلقة العطرية عند الإثارة الإلكترونية.^[2]

ودرس فلورة الفينول وبعض أوليغومراته بالطرائق الحاسوبية وقورنت مع البيانات التجريبية المتوفرة. حيث لوحظ اختلافاً في الزوايا ثنائية الأضلاع بين الحالة الأساسية ومقابلاتها في الحالة المثارة الأحادية. وازدياد في الأطوال الموجية المتوقعة لإنبعاث الفلورة مع زيادة عدد الحلقات العطرية وصلت إلى ارتفاع (450 nm).^[3]

وشهدت السنوات القليلة الماضية زيادة في الاهتمام (نظرياً وتجريبياً) بالكيمياء الضوئية للجزيئات غير المتجانسة مثل: (الأزولات و الفينولات) مما أدى إلى تسليط الضوء على أهمية الحالات المثارة الانفصالية التي شكلتها ترقية الإلكترون إلى المدارات الجزيئية* σ .^[4]

كما تم وصف التحلل الكيميائي لـ بارانتروالفينول على سبيكة راني بثلاث تراكيز مختلفة وتعريضهم للأمواج فوق الصوتية لفترات مختلفة، بعد ذلك حدد تركيز البارانتروالفينول في المحلول بواسطة جهاز الإمتصاص الجزيئي في المجال فوق البنفسجي، ووجد أن النسبة

المئوية لإزالة بارانتروالفينول (40%) بوساطة سبيكة راني Ni-Al هي (95%) بعد (30min).^[5]

وحسبت هندسة التوازن، فجوة الطاقة (HOMO-LUMO) والتحولات الكيميائية والترددات الاهتزازية وشدة الأشعة تحت الحمراء ورامان والمعلمات الديناميكية لجزيء بارانتروالفينول باستخدام طرائق (HF و DFT/B3LYP) التي تستخدم المجموعة القاعدية (6-311+G)، حيث تمت مقارنة المعلمات الهندسية (مثل: طول الرابطة- زاوية الرابطة) والترددات الاهتزازية المحسوبة نظرياً مع القيم التجريبية المقابلة.^[6]

كما حسبت ترددات الاهتزازات التوافقية وشدة الأشعة تحت الحمراء ل بارانتروالفينول وكذلك هندسة بارا وأورثو نترال فينول باستخدام نظرية تابعة الكثافة (DFT/B3LYP) والمجموعة القاعدية (6-31G(d,p)). توافقت الأطياف المحسوبة بشكل جيد مع أطياف IR للحالة الغازية والصلبة ل بارانتروالفينول.^[7]

وقورنت النتائج التجريبية والنظرية لتوزع كثافة شحنة الإلكترون والجهد الكهروستاتيكي حول جزيء ميثانتروالفينول المعروف بخصائصه البنيوية المثيرة للاهتمام. كما سمحت معرفة كثافة شحنة الإلكترون باكتشاف الخصائص الجزيئية المختلفة مثل عزم ثنائي القطب والجهد الكهروستاتيكي.^[8]

أهداف البحث (Research Aims):

- 1- دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للمركبات: الفينول (Ph) -بارانتروالفينول (PNP) - ميثانتروالفينول (MNP).
- 2- إيجاد المردود الكوانتي ومردود الفلورة والفسفرة وطاقة الامتصاص التي تؤدي لإثارة الجزيئة وطاقة التنشيط وإيجاد مخطط جابلونسكي لكل مركب.
- 3- إيجاد أطيف الأشعة تحت الحمراء (IR) وأطيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV- Vis).

الطريقة الكوانتية (Quantum-chemical Method):

تم استخدام الطريقة الكوانتية المرمزة بـ (DFT/B3LYP(6-311++G(2d,p))), وهي عبارة عن طريقة تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (Density Functional Theory) والمطورة من قبل بيكي (A.D.Becke) [9]. ومن قبل لي-يانغ-بار (C.Lee, W. Yang and R.G.Parr) [10]. وكذلك طريقة تابعة الكثافة المتعلقة بالزمن (Time Dependent Density Functional Theory) TD-DFT إذ تمثل (6-311G) المجموعة القاعدية التكافؤية المستخدمة ضمن إطار هذه الطريقة ويشير (2d,p) إلى الاستقطاب أما (++) فتشير إلى توابع الانتشار المستخدمة.

الحسابات (Calculations):

نفذت الحسابات باستخدام برنامجي GaussView6 و Gaussian09 [20]، حيث حسبت طاقة الامتصاص لجزيئة ما نتيجة امتصاص الضوء، من خلال حساب الفرق بين الطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة الأساسية (أي قبل تعرّض الجزيئة للضوء)

والطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة المثارة (أي بعد تعرّض الجزيئة للضوء) وفق العلاقات الآتية:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} = E_{i(\text{optimized ground state})} - E_{i(\text{excited states})} \quad (1)$$

أما طول موجة الضوء الممتص (أي اللازم لإثارة الجزيئة)، فنُحسب كما يأتي:

$$(2)$$

$$\epsilon_{\text{Absorption}} = h \nu_{\text{Absorption}} = h \frac{c}{\lambda_{\text{Absorption}}} \Rightarrow \lambda_{\text{Absorption}} = \frac{hc}{\epsilon_{\text{Absorption}}}$$

حيث h : ثابت بلانك قيمته:

$$\begin{aligned} h &= 6.626 \times 10^{-27} \text{ erg}\times\text{s} \\ &= 6.626 \times 10^{-27} \times 10^{-7} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\times\text{s} \\ &= 6.626 \times 10^{-27} \times 0.624 \times 10^{12} = 4.1346 \times 10^{-15} \text{ eV}\times\text{s} \end{aligned}$$

c : سرعة الضوء

$$c = 3 \times 10^{10} \text{ cm}\times\text{s}^{-1} = 3 \times 10^{17} \text{ nm}\times\text{s}^{-1}$$

ويتم حساب طاقة الإصدار بالفلورة من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الأحادية الأولى:

$$\epsilon_{\text{Fluorescence}} = E_{i(\text{optimized groundstate})} - E_{i(\text{optimized first excited singlet state})} \quad (3)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفلورة، فيُحسب كما يأتي:

$$\lambda_{\text{Fluorescens}} = \frac{hc}{\epsilon_{\text{Fluorescence}}} \quad (4)$$

أما طاقة الإصدار بالفسفرة فنُحسب من خلال تحديد طاقة الحالة المثارة الثلاثية الأولى:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Phosphorescenc}} &= E_{i(\text{optimized ground state})} \\ &- E_{i(\text{optimized first excited triplet state})} \quad (5) \end{aligned}$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفسفرة، فيُحسب، كما يأتي:

$$\lambda_{\text{Phosphorescens}} = \frac{hc}{\epsilon_{\text{Phosphorescence}}} \quad (6)$$

وتحسب الطاقة التي امتصتها الجزيئة والتي استخدمت في التنشيط (تغيير البنية الإلكترونية والهندسية للجزيئة وبالتالي حدوث التفاعل) من العلاقة:

$$\epsilon_{\text{Activation}} = \epsilon_{\text{Absorption}} - \epsilon_{\text{Emission}} \quad (7)$$

ويتم حساب المردود الكوانتي من العلاقة:

$$\phi = \frac{\epsilon_{\text{Activation}}}{\epsilon_{\text{Absorption}}} \quad (8)$$

كما يتم حساب طاقة الارتباط (ΔE_b Bond energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$\Delta E_b (M) = E_i (\text{optimized Molecule}) - \sum_{A=1}^N E_i (\text{optimized Atom}) \quad (9)$$

حيث E_i : الطاقة الإلكترونية الكلية (total electronic energy).

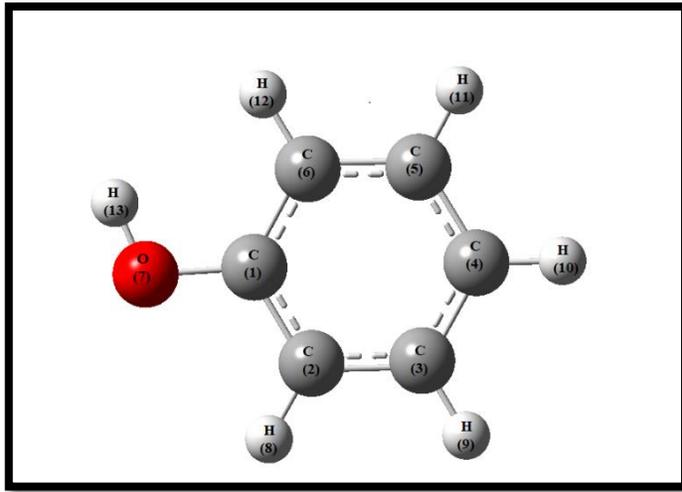
النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

أولاً: تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية:

تم دراسة الفينول وبارانتروالفينول وميتانتروالفينول في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون بالاعتماد على نظرية تابعة الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT).

1- دراسة مركب الفينول (Ph):

يظهر الشكل (1) الهندسة الفضلى لـ الفينول.



الشكل (1): البنية الهندسية الفضلى للفينول.

ويتضمن الجدول (1) الثوابت البنوية للفينول في الحالة الأساسية المحسوبة في هذا العمل والقيم التجريبية والكوانتية المرجعية الموافقة؛ حيث يلاحظ تقاربها بصورة جيدة.

الجدول (1): أطوال الروابط والزوايا للفينول في الحالة الأساسية

الخاصية	هذا العمل	تجريبي ^[1]	CAS(8,7)cc-pVDZ ^[1]
$d_{(C-O)}$ [Å]	1.3796	1.3745	1.356
$d_{(O-H)}$ [Å]	0.9638	0.9570	0.945
$d_{(C1=C2)}$ [Å]	1.3928	1.3912	1.395
$d_{(C2=C3)}$ [Å]	1.3989	1.3944	1.400
$d_{(C3=C4)}$ [Å]	1.3927	1.3954	1.395
$A_{(H-O-C(1))}$ [°]	109.92	108.77	110.2
$A_{(C(1)-C(2)-C(3))}$ [°]	119.60	119.43	119.9
$A_{(C(2)-C(3)-C(4))}$ [°]	120.68	120.48	120.4
$A_{(H-C(3)-C(2))}$ [°]	119.25	119.48	119.4

(2-a): البنية الهندسية للفينول قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

(2-b): البنية الهندسية للفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الأحادية.

(2-c): البنية الهندسية للفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الثلاثية.

الجدول (3) : الخصائص الإلكترونية للفينول بوجود الأسيوتون كمذيب قبل التعريض للضوء

وبعد.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد لتعريض للضوء		نسبة التغيير	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ΔE_b (eV)	-63.1968	-58.4091	-59.4637	-7.58	-5.91
ϵ_{HOMO} (eV)	-6.4619	-6.2846	-2.7241	-2.74	-57.84
ϵ_{LUMO} (eV)	-0.6234	-0.8340	-0.6164	33.78	-1.12
E_{gap} (eV)	5.8385	5.4506	2.1077	-6.64	-62.71
μ_p (Debye)	1.740469	1.748075	1.534262	0.44	-11.85

باستقراء القيم في الجداول (3) والشكل (2) نلاحظ بأن تعريض الفينول للضوء قد أدى

إلى:

(1) تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.

(2) تناقص عرض فجوة الطاقة بنسبة (6.64%) في الحالة المثارة الأحادية وبنسبة

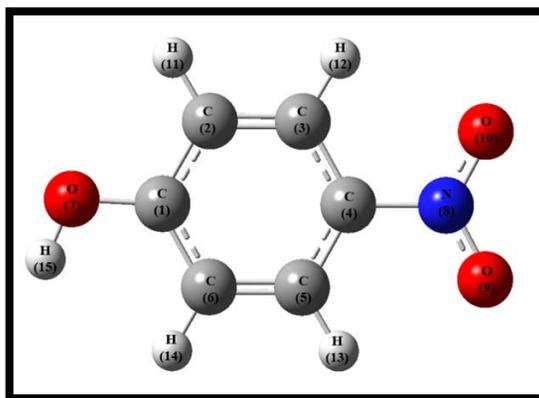
(62.71%) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل استقراراً،

الأمر الذي يُشير إلى ازدياد فاعلية الفينول نتيجة تعريضه للضوء.

(3) ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية بنسبة (0.44%) الأمر الذي يُشير إلى زيادة استقطابية الفينول نتيجة تعرضه للضوء، وتناقصه في الحالة المثارة الثلاثية بنسبة (11.85%) الأمر الذي يُشير إلى تناقص استقطابية الفينول.

2- دراسة مركب بارانتروالفيينول (PNP):

يتضمن الشكل (3) البنية الهندسية الفضلى لمركب بارانتروالفيينول والجدول (4) الثوابت البنيوية لـ بارانتروالفيينول في الحالة الأساسية المحسوبة في هذا العمل والقيم التجريبية والكوانتية المرجعية الموافقة؛ حيث يلاحظ تقاربها بصورة جيدة.

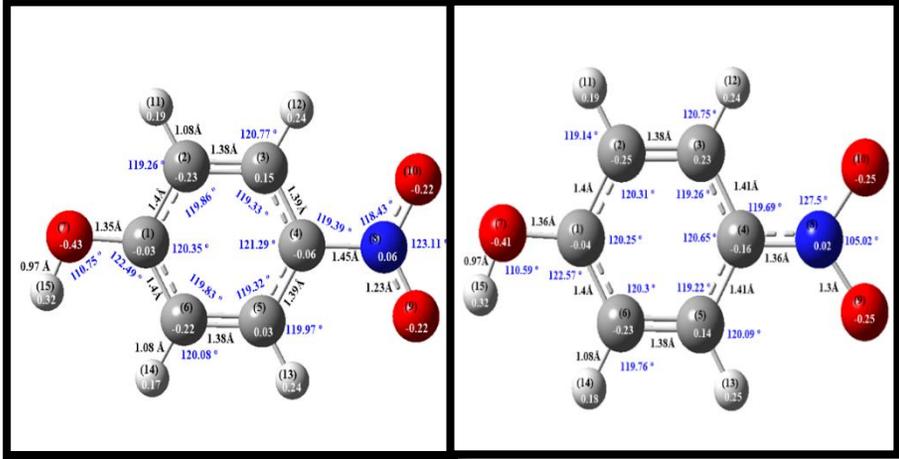


الشكل (3) : البنية الهندسية الفضلى لـ بارانتروالفيينول.

الجدول (4): أطوال الروابط والزوايا لـ بارانتروالفينول في الحالة الأساسية

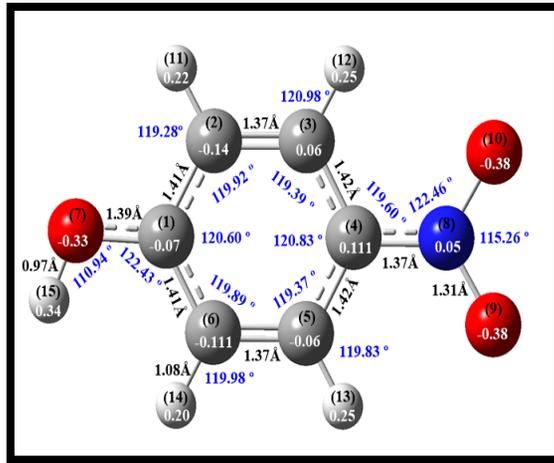
الخاصية	هذا العمل	تجريبي ^[6]	DFT(6-311+G) ^[6]	HF(6-311+G) ^[6]
d (C-O) [Å]	1.3582	1.3623	1.3853	1.3635
d (O-H) [Å]	0.9646	0.82	0.973	0.9467
d (N=O(10)) [Å]	1.2272	1.2300	1.2712	1.2304
d (C-N) [Å]	1.4642	1.4578	1.4549	1.4404
d (C-H) [Å]	1.0821	0.93	1.0786	1.0672
d (C(3)=C(4)) [Å]	1.3920	1.396	1.3968	1.3834
d (C(5)=C(6)) [Å]	1.3846	1.3892	1.3879	1.3778
A H-O-C(1) [°]	110.3	109.5	113.4	115.9
A N-C(4)-C(3) [°]	119.4	118.3	119.1	119.1
A H-C(6)-C(5) [°]	120.0	120.5	121.4	121.4
A C(6)-C(1)-C(2) [°]	120.3	120.1	120.9	120.9
A C(2)-C(3)-C(4) [°]	119.4	119.8	119.1	119.1

ويُظهر الشكل (4) البنى الفراغية لـ بارانتروالفينول مع توزع الشحنات الجزئية وأطوال الروابط. ويوضح الجدول (5) الخصائص الإلكترونية لجزيئة بارانتروالفينول بوجود مذيب الأسيتون قبل وبعد التعرض للضوء.



(a-4)

(b-4)



(c-4)

الشكل (4): البنية الهندسية الفراغية لـ بارانتروالفيينول

- (a-4): البنية الهندسية لـ بارانتروالفيينول قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.
 (b-4): البنية الهندسية لـ بارانتروالفيينول بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الأحادية.
 (c-4): البنية الهندسية لـ بارانتروالفيينول بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الثلاثية.

الجدول (5) : الخصائص الإلكترونية لـ بارانتروالفيينول بوجود الأسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده.

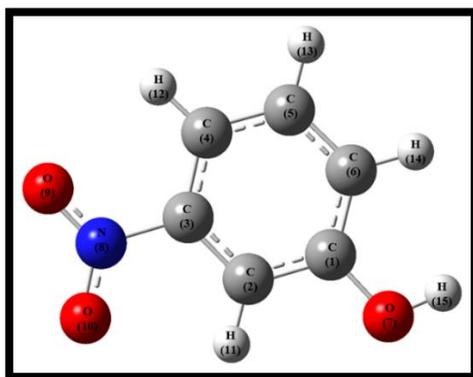
الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد لتعريض للضوء		نسبة التغيير %	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ΔE_b (eV)	-71.3732	-68.3391	-68.4579	-4.25	-4.08
ϵ_{HOMO} (eV)	-7.1329	-7.2189	-4.1347	+1.21	-42.03
ϵ_{LUMO} (eV)	-2.8924	-3.4900	-1.6437	+20.66	-43.17
E_{gap} (eV)	4.2405	3.7289	2.4910	-12.06	-41.26
μ_p (Debye)	7.371773	10.28746	14.12819	+39.56	+91.65

باستقراء القيم في الجداول (5) والشكل (4) نلاحظ بأن تعريض بارانتروالفيينول للضوء قد أدى إلى:

- 1) تغير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.
- 2) تناقص عرض فجوة الطاقة بنسبة (12.06%) في الحالة المثارة الأحادية وبنسبة (41.26%) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل إستقراراً، الأمر الذي يُشير إلى ازدياد فاعلية بارانتروالفيينول نتيجة تعريضه للضوء.
- 3) ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية بنسبة (39.56%) وفي الحالة المثارة الثلاثية بنسبة (91.65%) الأمر الذي يُشير إلى زيادة استقطابية بارانتروالفيينول نتيجة تعرضه للضوء.

3- دراسة مركب ميتانتروالفيينول (MNP):

يبين الشكل (5) البنية الهندسية الفضلى لمركب ميتانتروالفيينول والجدول (6) الثوابت البنيوية لـ ميتانتروالفيينول في الحالة الأساسية المحسوبة في هذا العمل والقيم التجريبية والكوانتية المرجعية الموافقة؛ حيث يلاحظ تقاربها بصورة جيدة.

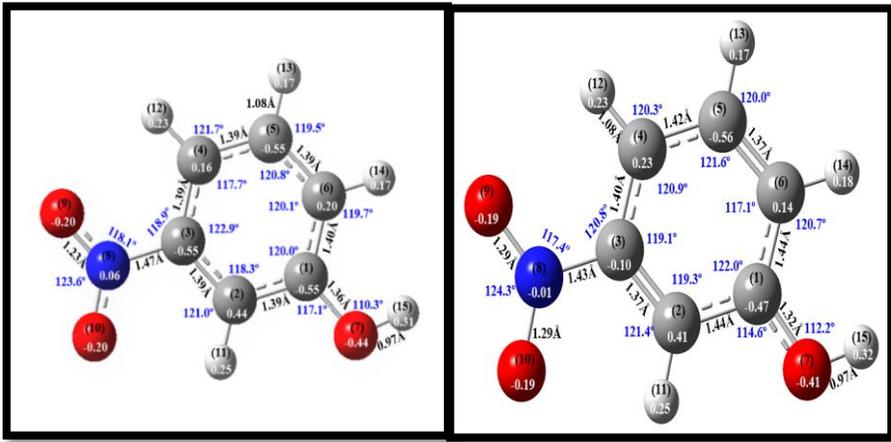


الشكل (5) : البنية الهندسية الفضلى لـ ميتانتروالفيينول.

الجدول (6): أطوال الروابط والزوايا لـ ميتانتروالفيينول في الحالة الأساسية

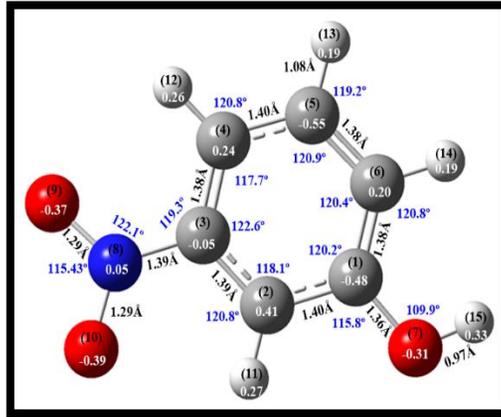
الخاصية	هذا العمل	تجريبي ^[8]	DFT (B3LYP)/6-31G* ^[8]
$d_{(O-H)}$ [Å]	0.964	1.030	0.992
$d_{(C-N)}$ [Å]	1.479	1.474	1.468
$d_{(C(5)-H(13))}$ [Å]	1.083	1.085	1.082
$d_{(C(5)=C(6))}$ [Å]	1.391	1.396	1.391
$A_{H-O-C(1)}$ [°]	110.14	109.00	110.55
$A_{O(9)-N-C(3)}$ [°]	117.58	117.20	117.03
$A_{H-C(2)-C(3)}$ [°]	120.87	120.51	120.87
$A_{C(3)-C(4)-C(5)}$ [°]	117.81	117.60	119.28

ويُظهر الشكل (6) البنى الفراغية لـ ميتانتروالفيينول مع توزع الشحنات الجزئية وأطوال الروابط. ويوضح الجدول (7) الخصائص الإلكترونية لجزئية ميتانتروالفيينول بوجود مذيب الأسيتون قبل وبعد التعرض للضوء.



(a-6)

(b-6)



(c-6)

الشكل (6): البنية الهندسية الفراغية لميتانتروالفينول

- (a-6): البنية الهندسية لميتانتروالفينول قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.
- (b-6): البنية الهندسية لميتانتروالفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الأحادية.
- (c-6): البنية الهندسية لميتانتروالفينول بعد التعريض للضوء في الحالة المثارة الثلاثية.

الجدول (7) : الخصائص الإلكترونية لـ ميتانتروالفيينول بوجود الأسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده.

الخاصية	قبل التعريض للضوء	بعد تعريض للضوء		نسبة التغيير %	
		الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية	الحالة المثارة الأحادية	الحالة المثارة الثلاثية
ΔE_b (eV)	-71.2673	-68.393	-68.6659	-4.03	-3.65
ϵ_{HOMO} (eV)	-6.9871	-6.7214	-4.1420	-3.80	-40.72
ϵ_{LUMO} (eV)	-3.0565	-3.5684	-1.6233	+16.75	-46.89
E_{gap} (eV)	3.9307	3.1530	2.5187	-19.79	-35.92
μ_p (Debye)	7.771459	8.64048	14.930113	11.18	92.11

باستقراء القيم في الجداول (7) والشكل (6) نلاحظ بأن تعريض 3-نتروالفيينول للضوء قد أدى على:

- (1) تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.
- (2) تناقص عرض فجوة الطاقة بنسبة (19.79%) في الحالة المثارة الأحادية وبنسبة (35.92%) في الحالة المثارة الثلاثية أي أن المركب أصبح أقل استقراراً، الأمر الذي يُشير إلى ازدياد فاعلية ميتاننتروالفيينول نتيجة تعريضه للضوء.
- (3) ازدياد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية بنسبة (11.18%) وفي الحالة المثارة الثلاثية بنسبة (92.11%) الأمر الذي يُشير إلى زيادة استقطابية ميتاننتروالفيينول نتيجة تعرضه للضوء.

ثانياً: الخصائص الضوئية:

تم دراسة الخصائص الضوئية للمركبات السابقة بوجود الأسيبتون كمذيب مثل طاقات الامتصاص ($\epsilon_{Absorption}$) والإصدار بالفلورة ($\epsilon_{Emission}^F$) والإصدار بالفسفرة ($\epsilon_{Emission}^{Ph}$) والمردود الكوانتي ϕ والعبور بين الأنظمة إضافةً إلى مردود كل من الفلورة ϕ^F والفسفرة ϕ^{Ph} ، كما هو واضح في الجدول (8) الآتي:

الجدول (8) : الخصائص الضوئية للمركبات المدروسة بوجود مذيب الأسيبتون.

الخاصية الضوئية	المركبات		
	Ph	PNP	MNP
$\epsilon_{Absorption}$ (eV)	5.0158	3.5952	2.5974
$\epsilon_{Emission}^F$ (eV)	4.6817	2.1936	1.2275
$\epsilon_{Emission}^{Ph}$ (eV)	0.6377	2.4450	0.2353
$\epsilon_{Activation}$ (eV)	0.3554	1.4457	0.1077
$\epsilon_{Intersystem Crossing}$ (eV)	3.4724	1.4429	1.3229
ϕ	0.07	0.40	0.042
ϕ^F	0.93	0.61	0.47
ϕ^{Ph}	0.13	0.68	0.09

باستقراء القيم في الجدول (8) نلاحظ ما يأتي:

- لإثارة الفينول المُذاب في الأسيبتون علينا تسليط ضوء طاقته:

$$\epsilon_{Absorption} \geq 5.0158 \text{ eV}$$

- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة الفينول المُذاب في الأسيبتون:

$$\lambda_{Absorption} \leq 247.28 \text{ nm}$$

- لإثارة بارانتروالفينول المُذاب في الأسيبتون علينا تسليط ضوء طاقته:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} \geq 3.5952 \text{ eV}$$

- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة بارانتروالفيينول المُذاب في الأسيتون:

$$\lambda_{\text{Absorption}} \leq 345.01 \text{ nm}$$

- لإثارة ميتانتروالفيينول المُذاب في الأسيتون علينا تسليط ضوء طاقته:

$$\epsilon_{\text{Absorption}} \geq 2.5974 \text{ eV}$$

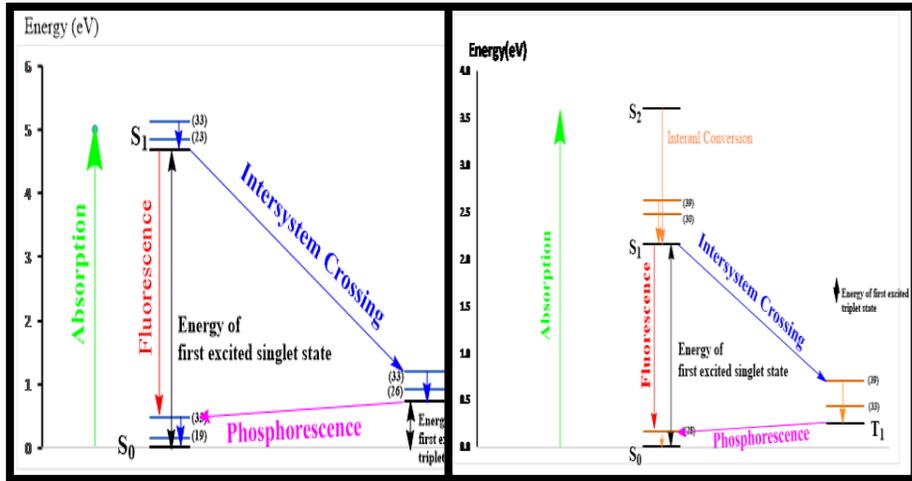
- أي أن طول موجة الضوء اللازم لإثارة ميتانتروالفيينول المُذاب في الأسيتون:

$$\lambda_{\text{Absorption}} \leq 477.55 \text{ nm}$$

أما المركب الأكثر نشاطاً ضوئياً ويتفاعل بشكل أكبر هو بارانتروالفيينول يليه الفينول ثم ميتانتروالفيينول وهذا ما تبينه طاقة التنشيط والمردود الكوانتي.

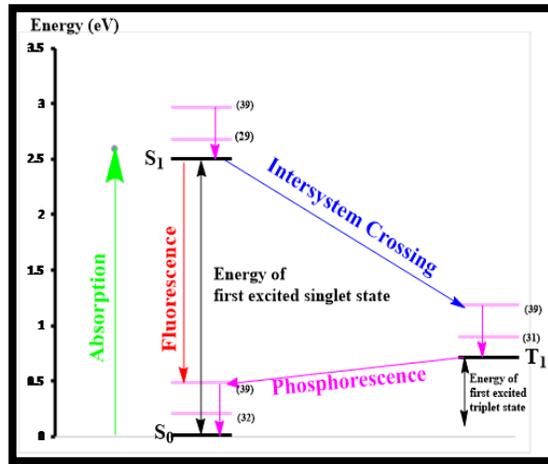
ثالثاً: مخطط جابلونسكي:

تمّ توصيف مخطط جابلونسكي للمركبات السابقة في الأشكال (8,7) حيث تتم الإثارة نتيجة الانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالات المثارة الأحادية، ويتم تمثيل المستويات الإلكترونية بخطوط عريضة وغامقة ورمز لها بـ (S_1, S_2, T_1, \dots) أما السويات الاهتزازية فتم تمثيلها بخطوط رفيعة وتم الاكتفاء بثلاث سويات اهتزازية (السوية الصفرية (0) والسوية الاهتزازية الموافقة لأعلى عدد موجي والسوية الاهتزازية الموافقة لأعلى شدة امتصاص)، كما يبين المخطط طاقة الامتصاص وعملية الفلورة والفسفرة والعبور بين الأنظمة إضافة إلى الطاقة الأديباتية المعبرة عن فرق الطاقة بين المستوى الإلكتروني الأساسي والمستوى المثار الأول.



(a-7)

(b-7)



(c-7)

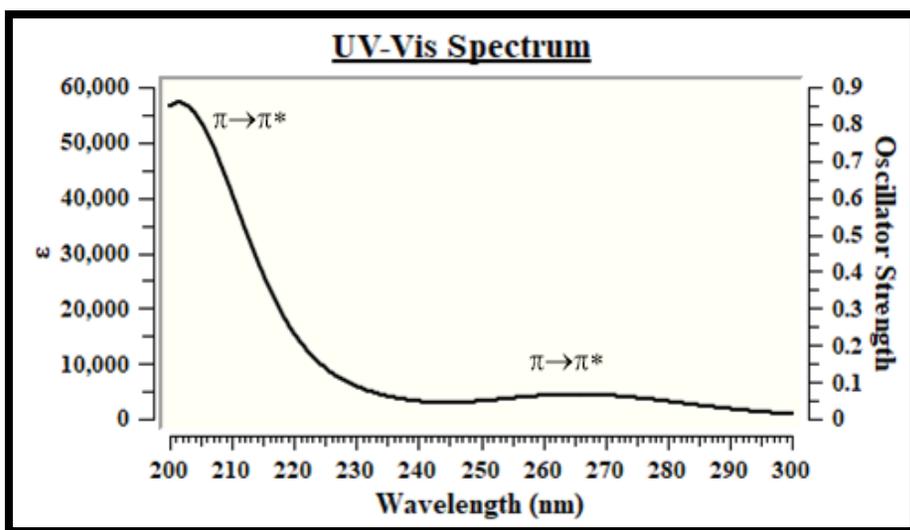
الشكل (7): مخطط جابلونسكي

(a-7): مخطط جابلونسكي للفينول. (b-7): مخطط جابلونسكي ل بارا نتروالفينول

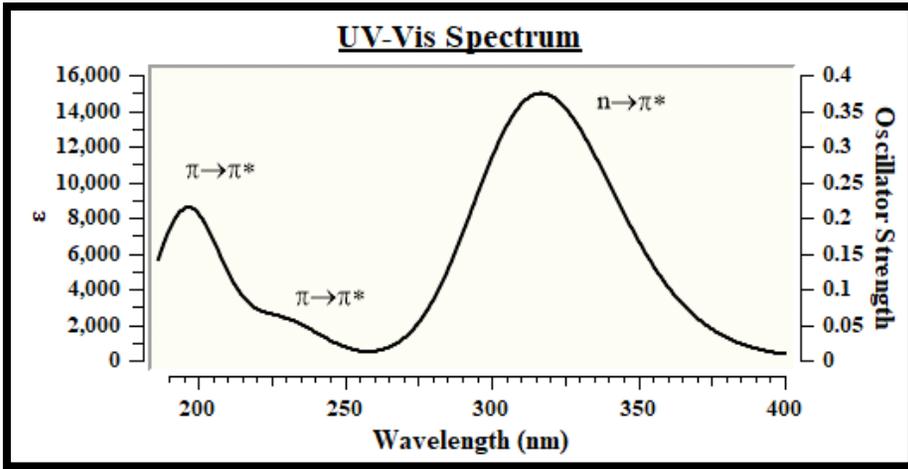
(C-7): مخطط جابلونسكي لـ ميتانتروالفينول.

رابعاً: الخصائص الطيفية:

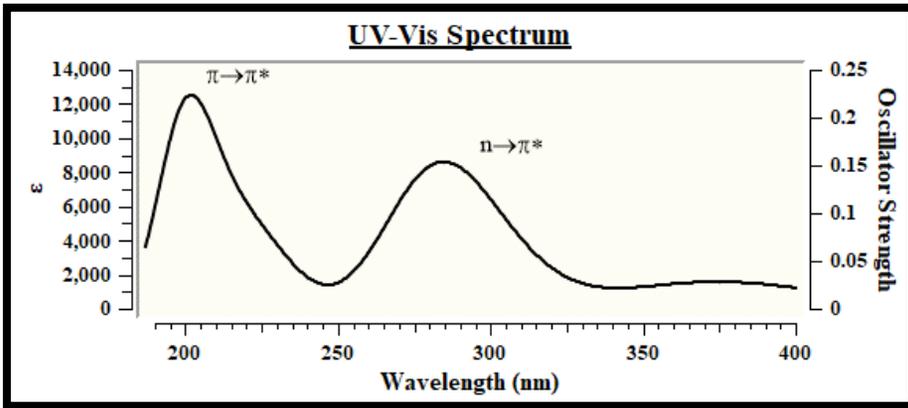
دُرست امتصاصية المركبات السابقة للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً، حيث يلاحظ في الطيف العائد لمركب الفينول (الشكل (8)) وجود قمة امتصاص عند (203.53nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وقمة عند (266.04nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$). في الطيف العائد لمركب بارانتروالفينول (الشكل (9)) يوجد قمة امتصاص عند (231.97nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وقمة عند (318.77nm) ناتجة عن الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$). في الطيف العائد لمركب ميتانتروالفينول (الشكل (10)) وجود قمة امتصاص عند (203.6nm) ناتجة عن الانتقال ($\pi \rightarrow \pi^*$) وقمة عند (286.28nm) ناتجة عن الانتقال ($n \rightarrow \pi^*$).



الشكل (8) : طيف UV-Vis الكوانتي لمركب الفينول.

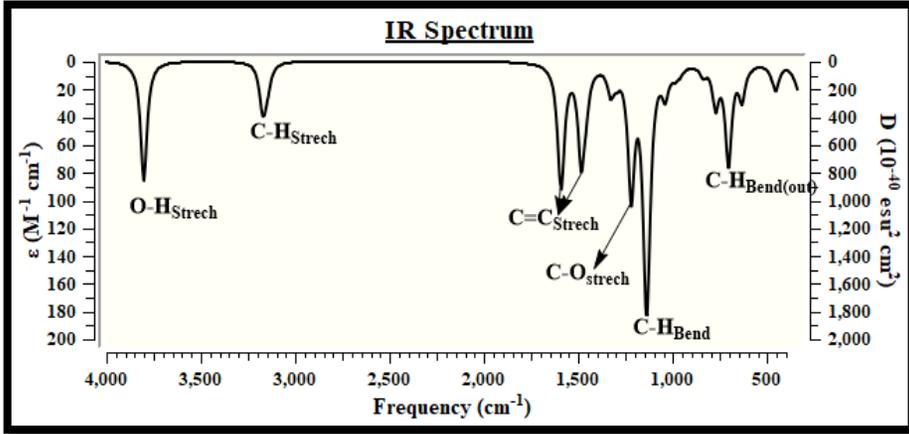


الشكل (9) : طيف UV-Vis الكوانتي لمركب بارانتروالفينول.

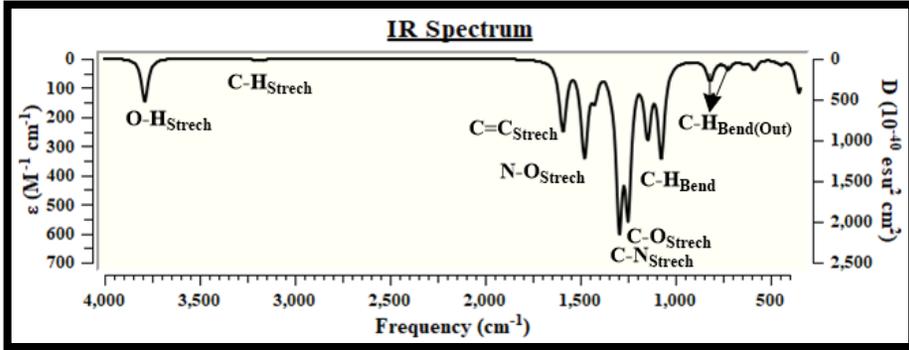


الشكل (10) : طيف UV-Vis الكوانتي لمركب ميتانتروالفينول.

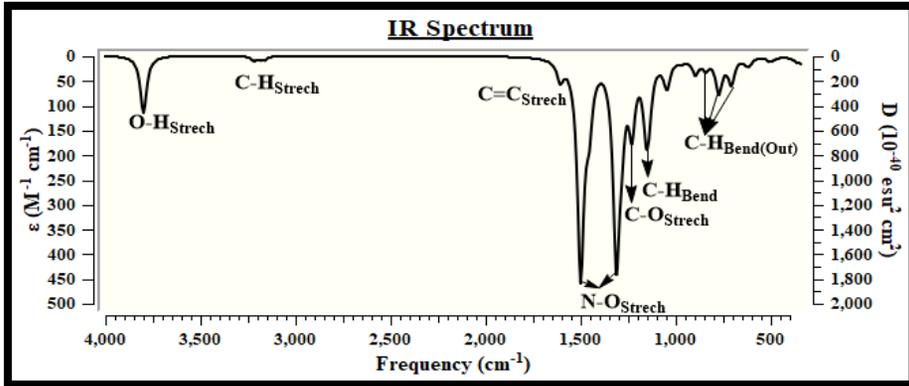
كما تمت دراسة امتصاصية تلك المركبات للأشعة تحت الحمراء (IR) كما هو مبين في الأشكال (11,12,13). ويبين الجدول (9) قيم بعض تواترات الاهتزاز للمركبات المدروسة.



الشكل (11) : طيف IR الكوانتي لمركب الفينول.



الشكل (12) : طيف IR الكوانتي لمركب بارانتروالفينول.



الشكل (13) : طيف IR الكوانتي لمركب ميتانتروالفينول.

الجدول(8): بعض قيم تواترات الإهتزاز

المجموعة الوظيفية	العدد الموجي (cm^{-1})			نوع الحركة
	Ph	PNP	MNP	
O-H	3805.37	3791.69	3802.85	امتطاط
C-H	3175.87	3177.97	3196.36	امتطاط
C=C	1628.30	1626.23	1644.62	امتطاط
C-O	1628.30	1291.29	1273.70	امتطاط
N-O	-	1515.00	1539.13	امتطاط غير متناظر
N-O	-	1337.45	1354.00	امتطاط متناظر

الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تم دراسة الخصائص البنوية والإلكترونية والطيفية المميزة لـ الفينول، بارانتروالفينول وميتانتروالفينول من خلال:

- ❖ إيجاد الخصائص البنوية للفينول ومقارنتها مع القيم التجريبية المتوفرة للتأكد من دقة الطريقة المستخدمة وكانت النتائج شبه متطابقة مع القيم التجريبية.
- ❖ إيجاد البنى الهندسية المستقرة للمركبات المدروسة قبل وبعد التعرض للضوء (الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية) حيث لوحظ حدوث تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا.

- ❖ إيجاد المردود الكوانتي ومردود الفلورة والفسفرة وطاقة الإمتصاص التي تؤدي لإثارة الجزيئة وطاقة التنشيط وإيجاد مخطط جابلونسكي لكل مركب حيث لوحظ أن مركب الفينول الأكثر تأثراً بالضوء أما المركب الأكثر نشاطاً ضوئياً ويتفاعل بشكل أكبر هو بارانتروالفينول.
- ❖ تم تحديد الحساسية الضوئية للمركبات السابقة من خلال إيجاد أطوال أمواج الضوء الذي تمتصه الجزيئات.

: (References) المراجع

- [1] Schumm, S. Gerhards, M. Roth, W. Gier, H. Kleinermanns, K. 1996
A CASSCF study of the S O and S 1 states of phenol, ELSEVIER,
Vol.263(1-2), p.132-126
- [2] Ratzer, C. Küpper, J. Spangenberg, D. Schmitt, M. 2002 The structure of phenol in the S1-state determined by high resolution UV-spectroscopy, Chemical Physics, Vol. 283(1-2), p.153-169
- [3] Barsotti, F. Ghigo, G. Vione, D. 2016 Computational assessment of the fluorescence emission of phenol oligomers: a possible insight into the fluorescence properties of humic-like substances (HULIS), Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol.315, p.87-93
- [4] Ashfold, M.N. King, G.A. Murdock, D. Nix, M.G. Oliver, T.A. Sage, A.G. 2010 $\pi\sigma^*$ excited states in molecular photochemistry, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12(6) , p.1218-1238
- [5] Sismanoglu, S. 2018 Investigation by UV spectrophotometry of removal of para-nitrophenol on raney alloy, Journal of Molecular Structure, Vol.1174, p.107-111

- [6] Gandhimathi, R. Dheivamalar, S. Dhanasekaran, R. 2015 Geometry optimization, HOMO and LUMO energy, molecular electrostatic potential, NMR, FT-IR and FT-Raman analyzes on 4-nitrophenol, The European Physical Journal Applied Physics, Vol.69(1), p.10202
- [7] Abkowicz-Bieńko, A.J. Latajka, Z. Bieńko, D.C. Michalska, D. 1999 Theoretical infrared spectrum and revised assignment for para-nitrophenol. Density functional theory studies. Chemical Physics, Vol.250(2), p.123-129
- [8] Drissi, M. Benhalima, N. Megrouss, Y. Rachida, R. Chouaih, A. Hamzaoui, F. 2015 Theoretical and experimental electrostatic potential around the m-nitrophenol molecule, Molecules, Vol. 20(3), p.4042-4054
- [9] Becke, A.D. 1988 Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Physical review A, Vol. 38(6), p.3098.
- [10] Le, 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, Vol 37, p.785-789
- [11] Frisch M. J. , et.al 2009 GAUSSIAN 09, Revision A.0, Gaussian, Inc., Wallingford CT.