

## المستخلص

تم تحضير متراكبات حمض الانثرانيليك (HAA) وحمض كلوروانثرانيليك (HAACl) مع بعض ايونات العناصر الانتقالية ثلاثية التكافؤ Tb(III) و Sm(III) وقد تم دراسة خواص المتراكبات باستخدام طريقة التحليل العنصرى، وباستخدام الأشعة تحت الحمراء. من خلال التحليل العنصرى وجد أن المتراكبات تتكون بنسبة ١:٣ ليوجد معدن. أثبتت الدراسة الطيفية للمتراكبين  $Tb(AA)_3$  و  $Sm(AA)_3$  من خلال استخدام الأشعة تحت الحمراء أن العنصر الانتقالي يرتبط مع HAA من خلال ذرة الأكسجين لمجموعة الهيدروكسيل و ذرة النيتروجين لمجموعة  $NH_2$  معا وفي حالة المتراكبان  $Tb(AACl)_3$  و  $Sm(AACl)_3$  يرتبط العنصر الانتقالي مع HAACl من خلال ذرتي الأكسجين لمجموعة الكربوكسيل. وقد أجريت دراسات التكسير الحرارى للمتراكبات تحت الدراسة للتعرف على وجود جزيئات ماء مرتبطة في المتراكبات من عدمه ونوع هذا الارتباط إن وجد وكذلك النمط العام لتحلل هذه المتراكبات حرارياً. تمت دراسة التأثير البيولوجي لحمض الانثرانيليك (HAA) و كلوروانثرانيليك (HAACl) ومتراكباتهما ووجد لها نشاط بيولوجي ملحوظ نسبة إلى كل من المضاد البكتيري تتراسيكلين والمضاد الفطري أمفوتريسين وقد تم أيضاً إجراء حسابات نظرية باستخدام طريقة كثافة الشحنة (DFT) عند مستوى B3LYP وقاعدة البناء  $6311++G^{**}$  لدراسة الشكل الفراغى وخواص الليجندات. وقد تم أيضاً دراسة الشكل الفراغى وخواص المتراكبات باستخدام طريقة SDDALL.

## الملخص العربي

هذا البحث يتضمن دراسة المتراكبات الناتجة من تفاعل كل من  $\text{Sm(III)}$  و  $\text{Tb(III)}$  مع حمض الأنترانيليك (HAA) وحمض الكلوروأنترانيليك (HAACl) وهما يتميزان بوجود مجموعتي ارتباط هما مجموعة الكربوكسيليك ومجموعة الأمين. ترجع أهمية دراسة هذه الموانح ومتراكباتها إلي أهميتها التطبيقية في المجالات المختلفة مثل المجال البيولوجي، والطبي، والتحليلي و صناعة البلمرات. في هذا البحث تم استخدام التحليل العنصري وأطياف الأشعة تحت الحمراء و الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والطياف الكتلي في التعرف علي الصيغة الجزيئية والبنائية للمتراكبات بالإضافة إلي التعرف علي مواقع الارتباط بين الفلز والليجاند فيها. أكدت نتائج الدراسات النظرية للشكل البنائي المقترح للمتراكبات وكذلك خواصها في حالة الثبات تطابقها مع الدراسات الطيفية التي تم الحصول عليها في هذا العمل. ولإلقاء الضوء علي صحة هذه البناءات المقترحة تمت دراسة التفسير الحراري لها. تمت أيضا دراسة الخواص البيولوجية للموانح ومتراكباتها.

انقسمت نتائج الدراسة الحالية إلى جزئين:

الجزء الأول يحتوي على دراسة الخواص الطيفية و التجارب العملية لمتراكبات المانحين  $\text{HAA}$ ,  $\text{HAACl}$ ، بينما يحتوي الجزء الثاني على الحسابات النظرية للمتراكبات وذلك لحساب أحسن شكل هندسي لها وخواصها في حالة الثبات.

### ١- التجارب العملية:

اعتمد هذا الجزء على نتائج الجزء العملي الخاص بهذه الدراسة متمثلاً في طريقة التحليل العنصري والأشعة تحت الحمراء وطياف الكتلة وكذلك دراسات التفسير الحراري.

إن تفاعل حمض الأنترانيليك (HAA) مع  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  أعطى المتراكبين  $[\text{Sm}(\text{AA})_3]$  و  $[\text{Tb}(\text{AA})_3]$ ، على الترتيب. أما تفاعل حمض الكلوروأنترانيليك (HAACl) مع هذين الملحنيين فقد أعطى المتراكبين  $[\text{Sm}(\text{AAACl})_3]$  و  $[\text{Tb}(\text{AAACl})_3]$ ، على الترتيب. أثبت التحليل العنصري و الطيف الكتلي أن النسبة المولية (الفلز) : (الليجاند) في المتراكبات هي ٣:١. أظهرت نتائج

طيف الأشعة تحت الحمراء وجود إزاحة للترددات الاهتزازية الامتطاطية لكل من  $v_s(\text{NH}_2)$  و  $v_{as}(\text{NH}_2)$  بالنسبة لتلك المناظرة للمانح HAA بمقدار 155-166 سم<sup>-1</sup> و 123-184 سم<sup>-1</sup> ، علي الترتيب. كما أظهرت اختفاء حزمة الامتصاص الامتطاطي  $v(\text{C}=\text{O})$  (١٦٦٤ سم<sup>-1</sup>) الخاصة بالمناح بعد تكوين المتراكبات. في الوقت نفسه أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء انزياح حزم الامتصاص لكل من  $v_s\text{COO}^-$  و  $v_{as}\text{COO}^-$  بمقدار 63-68 سم<sup>-1</sup> و 18-20 سم<sup>-1</sup> ، علي الترتيب. هذه النتائج رجّحت ارتباط الفلز بمناح HAA ثنائي السن من خلال ذرة الأكسجين المتأينة في مجموعة الكربوكسيلات وذرة النيتروجين في مجموعة الأمين.

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمتراكبات HAACl ارتباط الفلز مع المناح من خلال ذرتي أكسجين مجموعة الكربوكسيلات فقط دون الارتباط بذرة نيتروجين مجموعة الأمين حيث لم يظهر انزياح ملحوظ في حزم امتصاص  $v_s(\text{NH}_2)$  و  $v_s(\text{NH}_2)$  ، كما أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المتراكبات اختفاء حزمة الامتصاص الامتطاطي  $v(\text{C}=\text{O})$  (١٦٦٤ سم<sup>-1</sup>) للمناح . أظهر أيضا طيف الأشعة تحت الحمراء انزياح حزم الامتصاص لكل من  $v_s\text{COO}^-$  و  $v_{as}\text{COO}^-$  بمقدار ٧٨ سم<sup>-1</sup> و ٥٦ سم<sup>-1</sup> ، علي الترتيب.

أظهر طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لحمض الأثرانيليكحزمة امتصاص عريضة عند  $\lambda_{\text{max}} = 331$  نانومتر  $(\epsilon \text{ around } 112000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$  (ناتجة عن انتقال إلكتروني من النوع  $n-\pi^*$  ، عند تكوين متراكبي  $\text{Sm}(\text{AA})_3$  و  $\text{Tb}(\text{AA})_3$  حدث انحياز لهذه الحزمة بمقدار ٢ نانومتر مصاحبة بزيادة في شدة امتصاص الحزمة إلي 31600 و  $34000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  ، علي الترتيب.

من ناحية أخرى، أظهر طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لحمض الكلوروأثرانيليك حزمة امتصاص عند  $\lambda_{\text{max}} = 348$  نانومتر  $(\epsilon = 30760 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1})$  بانزياح قدره ٤ نانومتر ناتج عن انتقال إلكتروني من النوع  $n-\pi^*$  ، وذلك بعد تكوين متراكبي  $\text{Sm}(\text{AACl})_3$  و  $\text{Tb}(\text{AACl})_3$  هذا الانزياح كان مصاحبا بزيادة في شدة امتصاص الحزمة إلي 42000 و  $38200 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  ، علي الترتيب. هذه النتائج قد تعكس دور ذرة الكلور في ارتباط الفلز بذرتي أكسجين مجموعة الكربوكسيلات بدون الارتباط بذرة نيتروجين مجموعة الأمين.

تمت دراسة التكسير الحرارى للمترابكات تحت الدراسة لإلقاء الضوء علي البناءات المقترحة للمترابكات، أثبتت الدراسة عدم وجود أي جزيئات ماء بلورية أو مرتبطة تناسقيا مع الفلز في جميع المترابكات.

أثبتت الدراسات البيولوجية التي أجريت علي الحمضين ومترابكتهما وجود نشاط بيولوجي لهم بالنسبة *E. coli (G-)* و *S. aureus (G+)* bacteria. كما أثبتت الدراسة عدم وجود أي نشاط بيولوجي لهم بالنسبة لفطر *Aspergillus flavus* ووجود نشاط بيولوجي بالنسبة لفطر *Candida albicans* فيما عدا مترابك  $Tb(AA)_3$  الذي لم يظهر أي نشاط بيولوجي بالنسبة لهذا الفطر.

## ٢- الحسابات النظرية

تناول الجزء الثاني من الرسالة دراسة العلاقة بين التركيب الالكترونى وكذلك الخواص فى الحالة المستقرة الغازية لليجينيدات ومترابكاتها مع العناصر الانتقالية. وقد أجريت حسابات المدارات الجزيئية لليجينيدات باستخدام نظرية كثافة الشحنة (DFT) عند المستوى B3LYP واستخدام قاعدة البناء  $G^{**++}6311$ . وتم دراسة الشكل الفراغى وخواص المترابكات باستخدام طريقة SDDALL ودراسة نتائج الحسابات المدارية لكل من  $AA^-$  و  $AACl^-$  ومترابكاتهم يمكن استنتاج ما يلى:

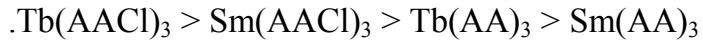
- ١- فى جميع الحسابات التى تمت فى هذه الرسالة تم استخدام الانيون السالب لليجينيدات لتكوين المترابكات حيث أثبتت الحسابات نشاطها الكيميائى عن الحامض المقابل لكل ليجند.
- ٢- قد وجد أن العزم القطبى للأنيون أكبر من الحامض المقابل و هذا يعطى فرصة كبيرة للأنيون للتفاعل مع المركبات القطبية.
- ٣- بحساب كثافة الشحنة على المراكز المهمة و كذلك خريطة الشحنات على أعلى مدار ممتلئ HOMO وجد أن المركزين N10,08 فى الليجند  $AA^-$  و المركزين 08,09 فى الليجند  $AACl^-$  يمتلكا أكبر شحنة سالبة و عليه تكون أكثر المراكز التى لديها قابلية للدخول فى تكوين المترابكات.

٤- قد وجد أن الروابط بين العنصر M و المراكز المهمة في المتراكبات  $M(AA)_3$  اكبر من مثيلاتها في المركبات العادية مما يدل على أن هذه المتراكبات ليس لها الصفة الأيونية، عكس الروابط في المتراكبات  $M(AACl)_3$  وجد أن الروابط M-O لها نفس الأطوال إذا ما قورنت بمثيلاتها في المركبات العادية مما يدل على أن هذه المتراكبات لها الصفة الأيونية.

٥- من حسابات المدرات الجزيئية وجد ان الزوايا  $\angle MNC$  and  $\angle OMN$  في المتراكبات  $M(AA)_3$  تقع بين  $61^\circ$ - $124^\circ$  مما يدل على ان هذه المتراكبات لها شكل هندسى ثمانى السطوح. و كذلك وجد أن الزوايا  $\angle OMO$ ,  $\angle MOC$   $\angle OCO$  في المتراكبات  $M(AACl)_3$  تقع بين  $55^\circ$ - $95^\circ$  مما يؤكد أن هذه المتراكبات لها شكل هندسى رباعى.

٦- وجد من الحسابات أن الزوايا الخارجية في المتراكبات  $M(AA)_3$  تقع بعيدا عن  $0^\circ$ ,  $180^\circ$  مما يؤكد أن العنصر و الليجندات لا تقع فى مستوى واحد. بينما الزوايا الخارجية في المتراكبات  $M(AACl)_3$  تساوي  $0^\circ$ ,  $180^\circ$  مما يؤكد أن العنصر و الليجندات تقع فى مستوى واحد.

٧- من حساب فجوة الطاقة التى لها علاقة عكسية مع نشاط المتراكب وجد أن المتراكبات تحت الدراسة تتبع الترتيب التالى:



٨- قد وجد أن المتراكبات تحت الدراسة لها تأثير بيولوجى و قد تم الربط بين النشاط البيولوجى و فجوة الطاقة و العزم القطبى.