جامعة الفيـــوم
كلية العلـــــوم
قسم الكيمياء

"تحضير وتوصيف طيفي ودراسات نظرية وتطبيقات بيولوجية وحفزية لبعض متراكبات قواعد شيف مع بعض العناصر الإنتقالية "

رسالة مقدمة من

فاطمة محمود صميدة العنتابلى

للحصول على

درجةالدكتوراه فى الكيمياء
(تخصص كيمياءغير عضوية)

قسم الكيميـــــاء
كلية العلـــــــــوم
جامعة الفيـــــــــوم

٢٠١٨

"تحضير وتوصيف طيفي ودراسات نظرية وتطبيقات بيولوجية وحفزية لبعض متراكبات قواعد شيف مع بعض العناصر الإنتقالية "

رسالة مقدمة من

فاطمة محمود صميدة العنتابلى

للحصول على

درجة الدكتوراه فى الكيمياء
(تخصص كيمياءغير عضوية)

لجنة الإشراف العلمي:-

أ.د/ سمير مصطفى حسن المدنى (مشرف رئيسى)
.....
أستاذ الكيمياء غير العضوية - كلية العلوم- جامعة الفيوم.

أ.د/ حسين محمد احمد مصطفى
.....
أستاذ الكيمياء الفيزيائية - كلية العلوم - جامعة القاهرة.

د/رانيا جابرمحمد خليل
.....
مدرس الكيمياءغير العضوية - كلية العلوم - جامعة الفيوم.

أ.د/ايبى نوردلاندر
أستاذ الكيمياء غير العضوية – كلية العلوم – جامعة لوند – السويد

وكيل الكلية لشئون الدراسات العليا والبحوث
أ.د./ محمد سعيد أبوالغار

الملخص باللغة العربية

"تحضير وتوصيف طيفي ودراسات نظرية وتطبيقات بيولوجية وحفزية لبعض متراكبات قواعد شيف مع بعض العناصر الإنتقالية "

تحتوى هذه الرسالة على ثلاثة فصول:

الفصل الأول: المقدمة والأبحاث السابقة في المجال نفسه.

الفصل الثانى: الجزء العملى والدراسات النظرية.

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة.

يحتوى الفصل الثالث على ثلاثة اجزاء:

الجزء الأول يتناول تحضير وتوصيف طيفى لقاعدة شيف N-(2-hydroxynaphthylidene)-2-aminothiophenol (**H_2L1**)ومتراكباته الناتجة عن تفاعله مع املاح الكوبلت، النيكل، النحاس، الزنك، الكادميوم، الزئبق، البلاديوم، البلاتينوم وكذلك كربونيلات الموليبدنم والروثينيم. تم دراسة الشكل البنائىللمانح و متراكباته باستخدام الدراسات الطيفية المختلفة والتحليل العنصرى.واثبتت النتائج الحصول على المتراكبات التالية:

$[Co(HL1)_2].H_2O$, $[[Ni(HL1)_2]$, $[M(HL1)_2]$ (M= Cu, Zn and Cd),$[Hg(HL)Cl]$, $[Pd_2(HL1)_2Cl_2]$, $[Pt(H_2L1)Cl_2]$, $[Mo(O_2)(H_2L1)]$ and $[Ru(CO)_3(HL1)]$.

اشتمل هذا الجزء ايضا دراسة الثبات الحرارى للمتراكبات حيث اثبت تحليل TGAثبات هذه المتراكبات حراريا. وقد تم فحص هذا الليجاند ومتراكباته مع بعض انواع البكتريا والفطريات وأكدت الدراسات البيولوجية أن هذه المتراكبات اكثر فاعلية من الليجاند. وقد تمت دراسة ارتباط المتراكبات مع الحمض النووى باستخدام طيف الامتصاص والانبعاث واثبتت الدراسة ان هذه المتراكبات لها القدرة على ارتباطها بالحمض النووى (DNA) حسبالترتيب التالى:

$Pt(II) > Ru(I) > Pd(II) > Mo(IV) > Cu(II) > Co(II) > Zn(II) > H_2L1$

تم استخدام نظرية DFT-B3LYP/LANL2DZفى الدراسة النظرية لمتراكباتالكوبلت والنحاس والمنجنيز والكادميوم والزئبقبينما استخدمت نظرية DFT-B3LYP/GENECPلدراسة متراكبات البلاديوم والبلاتينوم والنيكل والموليبدنم والروثينيملاثبات الشكل الهندسى لها. وباستخدام النظريتين امكن التعرف على اعلى مستوى طاقة ممتلئ بالالكترونات (HOMO) وأقل مستوى طاقة خالى من الالكترونات(LUMO) فيها والتى امكنمن خلالها التعرف على بعض خواص المركبات مثل النشاط الكيميائى والسالبية

الكهربيةوصلابة المتراكبات. وقد اثبتت الحسابات النظرية ان الشكل الفراغى لهذه المتراكبات غير خطي لأن ايون العنصر ليس فى نفس مستوى الليجاند. تم دراسة الشحنات الموزعة فى المدارات وايضا الخواص الضوئية غير الخطية عن طريق حساب قيمةβ. وقد اثبتت الدراسات النظرية ان هذه المتراكبات تمتلك خواصا ضوئية.

اشتمل الجزء الثانى على تحضير وتوصيف طيفى لقواعد شيف:

(5-methyl-2-thiophene-2-pyridyl(R))imine [R = methyl (L2); R = ethyl (L3)] and (5-bromo-2-thiophene-2-pyridyl(R)imine [R = methyl (L4)]وتفاعل هذه الليجاندات مع [$Pd(COD)Cl_2$]&[Pd(COD)MeCl] لكى تعطى [$Pd(L)Cl_2$] (L=L2 and L3; complexes; **1** and **3,** respectively) and [Pd(L)MeCl] (L=L2, L3 and L4; complexes; **2**, **4** and **5**, respectively) . تم اثبات الشكل البنائى لهذه المركبات عن طريق التحليل العنصرى، قياس الوزن الجزيئى وكذلك قياس الرنين النووى المغناطيسى.وقد تم اثبات الشكل الهندسى لمتراكبات ١، ٣ ،٤ عن طريق تحليل اشعة X. بالإضافة انه تم اجراء تحليل NOESY NMR على متراكبي٢ و ٥ لإثبات وجود شكلين فراغيين مختلفين لهذين المتراكبين. تم اجراء تحليل الرنين النووى المغناطيسى للمتراكب ٣ عند درجات حرارة مختلفة لاثبات وجود شكلين فراغيين لان اشعة اكس اعطت شكليين فراغيين مختلفين. علاوة على ذلك تم فحص فاعلية هذه المتراكبات فى تفاعل هيك (Heck-Coupling reaction) و ثبت بالتجربة ان هذه المتراكبات تمتلك فاعلية فى هذا التفاعل. وقد وجد ان المجموعات المستبدلة فى مجموعة الثيوفين لها تأثير على فاعلية المتراكبات فى تفاعل هيك حيث ان وجود مجموعة البرومين لها تأثير اقوى من مجموعة الميثيل فى هذا التفاعل لذا فإن متراكب ٥ اكثر فاعلية من بقية المتراكبات.

اما الجزء الثالث فقد تناول دراسة ليجاند خماسى النيتروجين:-1,1-di(pyridin-2-yl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)-N-(quinolin-2-ylmethyl)methanamine

وتفاعله مع الكوبلت والنيكل. تم دراسة الشكل البنائى للمانح و متراكباته باستخدام التحليل العنصرى، قياس الوزن الجزيئى، الاشعة تحت الحمراء والرنين النووى المغناطيسى واثبتت النتائج الحصول على المتراكبات التالية:

$[Co(3PyN1Qui)(CH_3CN)](ClO_4)_2$ and **$[Ni(3PyN1Qui)(CH_3CN)](BF_4)_2$**.

تم دراسة نشاط المتراكبين الحفزى كيميائيا، ضوئيا و كهربيا فى اكسدة المياه وتصاعد غاز الاكسجين. وقد اثبتت التجارب المعملية ان متراكب الكوبلت له نشاطية عالية فى هذا التفاعل بينما لا يوجد تأثير لمتراكب النيكل فى اكسدة المياه.