تحضير وتوصيف ودراسات نظريه لمتراكبات بعض أيونات العناصر الانتقاليه

رسالة مقدمة من

منال احمد محمود عفيفى

(درجة البكالوريوس فى العلوم تخصص الكيمياء)

جامعة الفيوم ٢٠١٠

للحصول على

درجة الماجستير فى الكيمياء

تخصص كيمياء غير عضوية

قسم الكيمياء

كلية العلوم بالفيوم

جامعة الفيوم

٢٠١٤

تحضير وتوصيف ودراسات نظريه لمتراكبات بعض أيونات العناصر الانتقاليه

رسالة مقدمة من

منال احمد محمود عفيفى

للحصول على

درجة الماجستير فى الكيمياء

(تخصص كيمياء غير عضوية)

لجنة الإشراف العلمى :

١- أ.د / سمير مصطفى حسن المدنى

.....

أستاذ الكيمياء غيرعضوية-كلية العلوم-جامعة الفيوم

٢- أ.د / حسين محمد مصطفى

.....

أستاذ الكيمياءالفزيائيه-كلية العلوم-جامعة القاهرة

٣- د/ عمرو عبدالنبى عيسوى

مدرس الكيمياء غيرعضوية -كلية العلوم-جامعة الفيوم

قسم الكيمياء

كلية العلوم بالفيوم

جامعة الفيوم

٢٠١٤

المستخلص

تم تحضير متراكبات حمض الانثرانيليك (AA) وحمض كلوروأنثرانيليك (AACl) مع بعض ايونات العناصر الانتقالية ثلاثية التكافؤ(III)Tb و(III)Sm وقد تم دراسة خواص المتراكبات باستخدام طريقة التحليل العنصرى، وباستخدام الأشعة تحت الحمراء. من خلال التحليل العنصرى وجد أن المتراكبات تتكون بنسبة ١:٣ ليجند : معدن. أثبتت الدراسة الطيفية للمتراكبين $Sm(AA)_3$ و $Tb(AA)_3$ من خلال استخدام الأشعة تحت الحمراء أن العنصر الانتقالي يرتبط مع AA من خلال ذرة الأكسجين لمجموعة الهيدروكسيل و ذرة النيتروجين لمجموعة NH_2 معا وفي حالة المتراكبان $Sm(AACl)_3$ و $Tb(AACl)_3$ يرتبط العنصر الانتقالي مع AACl من خلال ذرتي الأكسجين لمجموعة الكربوكسيل. وقد أجرِيَت 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 حراريًا. تمت دراسة التأثير البيولوجي لحمضي الانثرانيليك (AA) و كلوروأنثرانيليك (AACl) ومتراكباتهما ووجد لها نشاط بيولوجي ملحوظ نسبة إلى كل من المضاد البكتيري تتراسيكلين والمضاد الفطري أمفوتريسين. وقد تم أيضًا إجراء حسابات نظرية باستخدام طريقة كثافة الشحنة (DFT) عند مستوى B3LYP وقاعدة البناء 6311++G** لدراسة الشكل الفراغى وخواص الليجندات. وقد تم أيضا دراسة الشكل الفراغى وخواص المتراكبات باستخدام طريقةSDDALL.

الملخص العربى

هذا البحث يتضمّن دراسة المتراكبات الناتجة من تفاعل كل من Sm(III) و Tb(III)

مع حمض الأنثرانيليك (AA) وحمض الكلوروأنثرانيليك (AACl) وهما يتميّزان 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 العنصرى وأطياف الأشعة تحت الحمراء و الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والطيف الكتلي في التعرّف علي الصيغة الجزيئية والبنائية للمتراكبات بالإضافة إلي التعرّف علي مواقع الارتباط بين الفلز والليجاند فيها. أكدت نتائج الدراسات النظرية للشكل البنائي المقترح للمتراكبات وكذلك خواصها فى حالة الثبات تطابقها مع الدراسات الطيفية التي تم الحصول عليها في هذا العمل. ولإلقاء الضوء علي صحة هذه البناءات المقترحة تمت دراسة التكسير الحرارى لها. تمت أيضا دراسة الخواص البيولوجية للموانح و متراكباتها.

انقسمت نتائج الدراسة الحالية إلى جزئين:

الجزء الأوّل يحتوى على دراسة الخواص الطيفية و التجارب العملية لمتراكبات المانحين AA , AACl ، بينما يحتوى الجزء الثانى على الحسابات النظرية للمتراكبات وذلك لحساب أحسن شكل هندسى لها وخواصها فى حالة الثبات.

١- التجارب العملية:

اعتمد هذا الجزء على نتائج الجزء العملى الخاص بهذه الدراسة متمثلاً فى طريقة التحليل العنصرى والأشعة تحت الحمراء وطيف الكتلة وكذلك دراسات التكسير الحرارى.

إن تفاعل حمض الأنثرانيليك (AA) مع $SmCl_3.6H_2O$ و $TbCl_3.6H_2O$ أعطى المتراكبين $[Sm(AA)_3]$ و $[Tb(AA)_3]$ ، على الترتيب. أما تفاعل حمض الكلوروأنثرانيليك (AACl) مع هذين الملحين فقد أعطى المتراكبين $[Sm(AACl)_3]$ و $[Tb(AACl)_3]$ ، على الترتيب. أثبت التحليل العنصري و الطيف الكتلي أن النسبة المولارية (للفلز) : (الليجاند) في المتراكبات هي ١:٣ . أظهرت نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء وجود إزاحة للترددات الاهتزازية الامتطاطية لكل من $\nu_{as}(NH_2)$ و $\nu_s(NH_2)$ بالنسبة لتلك المناظرة للمانح AA بمقدار -155 166سم$^{-1}$ و 184-123سم$^{-1}$ ، علي الترتيب. كما أظهرت اختفاء حزمة الامتصاص الامتطاطي ν(C=O) (١٦٦٤ سم$^{-1}$) الخاصة بالمانح بعد تكوين المتراكبات. في الوقت نفسه أظهر طيف

الأشعة تحت الحمراء انزياح حزم الامتصاص لكل من $\nu_{as}COO^-$ و ν_sCOO^- بمقدار 63-68 سم$^{-1}$ و 18-20 سم$^{-1}$ ، على الترتيب. هذه النتائج رجّحت ارتباط الفلز بمانح AA ثنائي السن من خلال ذرة الأكسجين المتأينة في مجموعة الكربوكسيلات وذرة النيتروجين في مجموعة الأمين.

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمتراكبات AACl ارتباط الفلز مع المانح من خلال ذرتي أكسجين مجموعة الكربوكسيلات فقط دون الارتباط بذرة نيتروجين مجموعة الأمين حيث لم يظهر انزياح ملحوظ في حزم امتصاص $\nu_{as}(NH_2)$ و $\nu_s(NH_2)$ ، كما أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لهذه المتراكبات اختفاء حزمة الامتصاص الامتطاطي $\nu(C=O)$ (١٦٦٤ سم$^{-1}$) للمانح . أظهر أيضا طيف الأشعة تحت الحمراء انزياح حزم الامتصاص لكل من $\nu_{as}COO^-$ و ν_sCOO^- بمقدار ٧٨ سم$^{-1}$ و ٥٦ سم$^{-1}$ ، على الترتيب.

أظهر طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية لحمض الأنثرانيليك حزمة امتصاص عريضة عند λ_{max} = 331 نانومتر (ε around 21780 mol.$^{-1}$ L cm^{-1}) ناتجة عن انتقال إلكتروني من النوع $n–\pi^*$ ، عند تكوين متراكبي $Sm(AA)_3$ و $Tb(AA)_3$ حدث انحياز لهذه الحزمة بمقدار ٢ نانومتر مصاحبة بزيادة في شدة امتصاص الحزمة إلي 31600 و 34000 mol.$^{-1}$ L cm^{-1}، علي الترتيب.

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

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

أثبتت الدراسات البيولوجية التي أجريت علي الحمضين ومتراكباتهما 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 متراكب $Tb(AA)_3$ الذي لم يظهر أي نشاط بيولوجي بالنسبة لهذا الفطر.

٢-الحسابات النظرية

تناول الجزء الثانى من الرسالة دراسة العلاقة بين التركيب الالكترونى وكذلك الخواص فى الحالة المستقرة الغازية لليجيندات ومتراكباتها مع العناصر الانتقالية. وقد أجريت حسابات المدارات الجزئية لليجيندات باستخدام نظرية كثافة الشحنة (DFT)عند المستوى B3LYP و أستخدام قاعدة البناء **6311++G . وتم دراسة الشكل الفراغى وخواص المتراكبات باستخدام طريقة SDDALL

وبدراسة نتائج الحسابات المدارية لكل من AA^{-1} و $AACl^{-1}$ ومتراكباتهم يمكن استنتاج ما يلى:

١- فى جميع الحسابات التى تمت فى هذة الرسالة تم أستخدام الانيون السالب للجيندات لتكوين المتراكبات 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,O8 فى الليجند AA^{-1} و المركزين O8,O9 فى اليجند $AACl^{-1}$ يمتلكا أكبر شحنة سالبة و عليه تكون أكثر المراكز التى لديها قابلية للدخول فى تكوين المتراكبات.

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

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

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

فى المتراكبات $M(AACl)_3$ تساوي 180^o , 0^o 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: $Tb(AACl)_3 > Sm(AACl)_3 > Tb(AA)_3 > Sm(AA)_3$.

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