الملخص العربى

دراسة خصائص بعض جزيئات رباعي الأمين الكبيرة ومتراكباتها مع ايونات العناصر الانتقالية

تتكون الرسالة من ثلاث فصول رئيسية :

الفصل الأول :

ويتضمن مقدمة عامة لكيمياء المركبات الحلقية الكبيرة وكيمياء متراكبات بعض العناصر الانتقالية التناسقية لهذه المركبات . كما يحتوي الباب علي مسح شامل للدوريات العلمية المختلفة للدراسات الطيفية السابقة التي تناولت المركبات الحلقية ومتراكباتها مع أيونات العناصر الانتقالية والطرق المختلفة لتحديد شكل هذة المتراكبات .

الفصل الثانى :

يتناول هذا الفصل الجزء التجريبي من الرسالة ويتضمن طرق تحضير المركبات الحلقية الكبيرة و كذلك متراكبات الحديد و الكوبلت و النيكل و النحاس لهذه المركبات عن طريق تفاعلات التكاثف. كما يشتمل على دراسة تركيبها الجزيئى باستخدام عدة طرق فيزيائية وكيمائية منها دراسة القياسات الطيفية المختلفة و التحليل الكيميائى لها لمعرفة نسب وجود العناصر المختلفة بها, وقياسات التوصيل الكهربي المولاري , وقياسات التحليل الحرارى (TGA) , طيف الأشعة تحت الحمراء (FT IR) وكذلك فوق البنفسيجية والمرئية-UV) (Visible وربطها بالتركيب الجزيئى للمركبات , كما تم اجراء قياسات مغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة لتعيين قيم العزم المغناطيسي وكذلك تم أيضا اجراء قياسات استكمالية مثل طيف الرنين الالكتروني المغناطيسى (ESR) و تأثير حيود الأشعة السينية والتوصيل الكهربى وثابت العزل الكهربى فى الحالة الصلبة.

الفصل الثالث :

ويتضمن النتائج التي تم الحصول عليها من الدراسات المختلفة وينقسم إلي ثلاث أجزاء رئيسية:

- **الجزء الأول:**

تحضير المركبات الحلقية الكبيرة و كذلك متراكباتها مع الحديد و الكوبلت و النيكل والنحاس عن طريق تفاعلات التكاثف لبعض المركبات العضوية ثنائية الامين مثل أرثو فينلين داى امين و بارا فينلين داى امين (o-phenylenediamine)

و(p-phenylenediamine) مع بعض المركبات ثنائية الكيتونات (diketone) مثل استيل اسيتون (acetylacetone) و بنزويل اسيتون(benzoylacetone), و داى بنزويل ميثان (dibenzoylmethane) قد تم اثبات التركيب الجزيئى للمتراكبات المحضرة باستخدام التقنيات الآتية:

١- التحليل الوزني العنصري حيث وجد تطابقا بين النسب المئوية لعناصر الكربون – الهيدروجين – النيتروجين – والفلز الفعلية مع النسب المئوية المقترحة للمتراكب المتكون .

٢- دراسة التحليل الوزني الحراري والتفاضلى (DTA - TGA) ومنها تم تتبع التاثير الحرارىعلى تكسير المتراكبات المحضرة وتم أيضا حساب النسب المئوية لكل من ماء التبلر وأكسيد الفلز والفلز الناتج من التحليل الحراري للمتراكبات.

٣- دراسة طيف الاشعة تحت الحمراء للمتراكبات في الحالة الصلبة ومنها تم تحديد حزم الامتصاص للمجموعات المختلفة ومن ثم تم التوصل إلي المجموعات الفعالة المتداخلة في تكوين المتراكب وكذلك معرفة نسق تكوين المتراكبات .

٤- دراسة الطيف الالكتروني للمتراكبات في الحالة الصلبة في زيت البرافين وثنائي ميثيل الفورماميد حيث أمكن تحديد مجموعات الامتصاص الدالة علي الانتقالات الالكترونية داخل الايون ذاته وكذلك الانتقالات بين الأيون الفلزي والمركب .

٥- دراسة طيف الرنين الالكتروني المغناطيسى (ESR) للمتراكبات في الحالة الصلبة ومنها تم تحديد التركيب الألكترونى وشكل المتراكبات.

٦- دراسة تأثيرحيود الأشعة السينية (X-Ray) على بعض المتراكبات فى الحالة الصلبة وكذلك (Scanning Electron Microscope) الميكروسكوب الالكترونى الماسح ومنها تم اثبات طبيعية المتراكبات .

- **الجزء الثاني :**

ويتضمن دراسة الخواص الحفزية لمتراكبات الحديد والكوبلت والنيكل والنحاس كعوامل حفازة تجاه الاكسدة الهوائية لبعض السطوح العضوية (الكاتيكول) بالاكسجين الجزيئي وتم دراسة التأثيرات المختلفة مثل تركيز كل من العامل الحفاز والسطح العضوي (الكاتيكول) وكذلك دراسة تغير الخواص الحفزية مع الزمن وتركيز الأرثوبنزوكينون وقد وجد أن المتراكبات تعمل بكفاءة عالية في اكسدة الكاتيكول إلي الارثوبنزوكينون. كما أظهرت أن متراكبات الكوبلت لها كفاءة عالية في أكسدة الكاتيكول إلي الارثوبنزوكينون أفضل من متراكبات النيكل والنحاس والحديد . وأظهرت الدراسة كذلك أن زيادة تركيز العامل الحفاز

يزيد من معدل النشاط الحفزي فتعمل علي حفز عملية تحويل الارثوبنزكينون إلي حمض الميكونيك (cis,cis muconic acid) والذي يتكون بكسر الحلقة الاروماتية في الارثوبنزوكينون بينما زيادة تركيز السطح العضوي (الكاتيكول) يزيد معدل التفاعل حتى تركيزمعين من الكاتيكول و الذي بعدة لا يتأثر المعدل بأي زيادة أخرى من تركيز السطح العضوي.

- **الجزء الثالث :**

هذا الجزء يختص بدراسة التوصيل الكهربى σ_{AC} لمتراكبات الحديد وبعض متراكبات الكوبلت والنيكل والنحاس باستخدام تيار متردد في مدي $١٠^{٢} - ١٠^{٦}$ هرتز وقد أجريت الدراسة في مدي حراري يتراوح بين (٣٠٣ – ٤٧٣ كلفن) أقل مباشرة من درجة التحلل الحراري للمتراكبات. وقد أظهرت النتائج عدة طرق لانتقال الشحنات داخل المادة وتتوقف ميكانيكية الانتقال على كل من المدى الحرارى وتركيب المادة وقد وجد أن قيم σ_{AC} أعلي من قيم σ_{DC} لمعظم المتراكبات ويتبع العلاقة $\sigma_{total} = \sigma_{AC} + \sigma_{DC}$ حيث $\sigma_{AC} = Aw^{S}$ (A مقدار ثابت ، w تردد التيار المستمر) ووجد أن زيادة التوصيل الكهربي يرجع إلي مشاركة الاستقطابية في عملية التوصيل الكهربي مما يؤدي إلي التأثير علي التوصيل طبقا لاستقطابية الأيون والمركب.

وكذلك تمت دراسة خواص العزل الكهربي (ε' , ε'' and $\tan\delta$) في مدي ترددي $١٠^{٢} - ١٠^{٦}$ هرتز وفي مدي درجات حرارة (٣٠٣ – ٤٧٣ كلفن) ويرجع العزل الكهربي للاستقطاب الأيوني بجانب الاستقطاب السطحي الداخلي (Interfacial polarization).

– أعطت قياسات التوصيل الكهربى لبعض المتراكبات عند درجات الحرارة المختلفة دليلا على ان معظم هذة المتراكبات اشباة موصلات مع احتمال وجودهم فى شكل تنظيمى للجزيئات أو وجود انتقال بلورى.