

ELECTRONIC STRUCTURE AND SPECTRA OF SOME THIADIAZOLE
DERIVATIVES

لغة الوثيقة
المستخلص

: العربية

تعتبر مركبات الثياديازول من المركبات التي لها نشاط بيولوجي كبير فهي تستخدم في علاج الالتهاب وتستخدم كمسكن للألم ومضاد للبكتريا و الفطريات و حديثاً استخدمت بعض مشتقاتها في علاج الأورام السرطانية. ونظراً لأهمية هذه المركبات و مشتقاتها قمنا بدراسة التركيب الإلكتروني و الطيف لهذه المركبات لإيجاد علاقة بين نشاط هذه المركبات و بين تركيبها الإلكتروني. تهدف الدراسة الحالية لمركبات 1، 3، 4- ثياديازول و مشتقاتها إلى: 1- إيجاد أفضل شكل هندسي لهذه المركبات و ذلك باستخدام طريقة AM1-MO من برنامج 2. MOPAC- دراسة التفاعل بين الأجزاء المختلفة للمركبات و ذلك لمعرفة أيهم له تأثير على المركب الأساسي. 3- دراسة تأثير البدائل على مجموعة إمينو فينيل وكذلك على التركيب الإلكتروني للمركب ككل. 4- قياس طيف الامتصاص للمركبات تحت الدراسة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية باستخدام مذيبات عضوية قطبية و غير قطبية. 5- استخدام برنامج MOPAC لحساب طاقة الانتقال للمركبات و ذلك بطريقة INDO/S و مقارنتها مع النتائج العملية. 1- 6- دراسة تأثير المذيبات على الحالة المستقرة و كذلك الحالة المثارة للمركبات تحت الدراسة و من ثم إيجاد مقارنة و التحليل الكمي للانتقالات الإلكترونية و معرفة نوع الانتقال. الجزء الأول تناول التركيب الإلكتروني للمركبات تحت الدراسة و نظراً لصعوبة التركيب البنائي للمركبات و وجود أكثر من مجموعة متصلة بالحلقة الرئيسية 1، 3، 4- ثياديازول مثل مجموعة الأستيل في C5 في حلقة الثياديازول و كذلك مجموعة الفينيل المتصلة ب N3 في حلقة الثياديازول و مجموعة الإمينو فينيل المتصلة ب C2 في حلقة الثياديازول فقد قمنا بتقسيم المركب إلى مركبات منفصلة عددها سبعة ابتداء بالحلقة 1، 3، 4- ثياديازول ثم وضع مجموعة منفصلة في الحلقة مثل أستيل ثياديازول، فينيل ثياديازول، إمينو ثياديازول و بعد ذلك وضع مجموعتين في الحلقة مثل أستيل فينيل ثياديازول، أستيل إمينو فينيل ثياديازول، فينيل إمينو فينيل ثياديازول و ذلك لمعرفة القوى المؤثرة لكل مجموعة على الحلقة و من ثم على المركب و ذلك بدراسة أفضل شكل هندسي لكل مركب و إيجاد الخواص له عند الحالة المستقرة. و هذا التقسيم لا يوجد في الحقيقة و إن وجد بعضه إلا أنه يعطي إلى حد ما صورة تقريبية للتركيب الإلكتروني للمركب الأساسي. و قد أثبتت نتائج حسابات المدارات الجزيئية ما يلي: 1- 2- بالنسبة لحلقة الثياديازول 1 تم عمل الحسابات المدارية لها و مقارنتها بالقيم العملية و قد دلت النتائج على أن طريقة AM1 من الطرق التي تعطي قيم نظرية قريبة من النتائج العملية إذ أنها تأخذ في الاعتبار الروابط القطبية و قد ظهر هذا واضحاً في كل من طول الرابطة و كذلك الزوايا بين الذرات. 2- عند إدخال مجموعة أستيل في حلقة الثياديازول في C5 لتعطي أستيل ثياديازول 2 لم تتغير أطوال الروابط في الحلقة و كذلك الزوايا. و قد ازدادت قيمة العزم القطبي و أصبحت ضعف قيمة حلقة الثياديازول مما يؤكد أن هذه المجموعة هي المسؤولة عن القطبية في المركب و كذلك انخفضت قيمة فجوة الطاقة ليصبح المركب 2 أكثر نشاطاً من مركب الثياديازول (1). 3- عند إدخال مجموعة فينيل في الوضع رقم N3 في حلقة الثياديازول لتعطي فينيل ثياديازول 3 فإن قيمة العزم القطبي للمركب أصبحت أقل من الثياديازول مما يدل على أن المتجهة لمجموعة الفينيل تكون في الاتجاه المعاكس لحلقة الثياديازول. و بحساب قيمة رتبة الرابطة بين مجموعة الفينيل و الحلقة كانت 0,98 مما يؤكد أنها رابطة أحادية و لا يوجد أي اقتران بين مجموعة الفينيل و حلقة الثياديازول. 4- وعند إدخال مجموعة إمينو فينيل في حلقة الثياديازول في C2 لتعطي إمينو فينيل ثياديازول 4 حدث تغير في أطوال الروابط في الحلقة و لم يحدث تغير في الزوايا. و 3- بحساب فجوة الطاقة للمركب 4 وجد أنها أصغر من أي مركب تحت الدراسة أي أن المركب 4 يكون أكثر نشاطاً من الأستيل، الفينيل. و قد وجد أن العزم القطبي للمركب 4 يقل عن 1، 3 و ذلك لأن متجهة العزم القطبي تكون في الاتجاه العكسي لحلقة الثياديازول. 5- و عند إدخال مجموعتين في حلقة الثياديازول مثل الأستيل، الفينيل مركب 5. و بحساب العزم القطبي للمركب 5 وجد أن قيمة العزم قد ازدادت مرة أخرى و ذلك لوجود مجموعة الأستيل مما يؤكد أنها المسؤولة عن قطبية الثياديازول و كذلك جميع مشتقاتها. و قد أكدت الحسابات المدارية أن فجوة الطاقة بين أعلى مستوى ممتلئ و أقل مستوى فارغ في المركب 5 تكون أقل ما يمكن أي أن المركب 5 يكون أكثر نشاطاً من أي من المركبات السابقة. 6- أما إذا أدخلت مجموعتي الفينيل، الإمينو فينيل لتعطي المركب 6. و قد وجد أن قيمة العزم القطبي للمركب 6 قد انخفضت بقيمة كبيرة عن كل المركبات السابقة مما يدل على أن المتجهة لكل من مجموعتي الفينيل، الإمينو فينيل تكون في الاتجاه المعاكس لمتجهة العزم لحلقة الثياديازول. و بحساب فجوة الطاقة للمركب 6 وجد أنها أقل ما تكون عن المركبات السابقة أي إن مجموعتي الفينيل، الإمينو فينيل هما 4- المجموعتان المسؤولتان عن نشاط مركبات الثياديازول. 7- و بدخول مجموعتي الأستيل، الإمينو فينيل على حلقة الثياديازول تعطي المركب 7 الذي اظهر ازدياد في العزم القطبي و ذلك لوجود مجموعة الأستيل. و يبين الجدول التالي التغير في الخواص للمركبات (1-7) 1 2 3 4 5 6 7
Ground state properties -2537.438 -13475.859 10938.421 8.472 0.831 7.640 1.880
- 144,112 1,003 7,907 0,421 8,378 14334,010 170,89,670- 2700,664- 67,846
- 1933,488 0,490 3,033 7,840 0,633 8,479 10272,607 12617,004- 2344,347
8634,360- 1740,400- 102,027 1,420 7,988 0,482 8,471 7042,000 9470,493
4036,029 6008,111- 1022,081- 88,306 1,444 8,000 0,100 8,440 6893,910
0,287 8,697 2097,863 3016,04- 918,177- 10,374 3,402 8,212 0,009 8,722
ET, eV Eelec; eV Ecore, eV I.P, eV E.A, eV ??, eV μ , D ?Hf, 49,006 1,761 8,984

Kcal/mol ؟- وبوضع المجموعات الثلاثة الأستيل، الفينيل، الإمينو فينيل في حلقة الثياديازول نحصل على المركب الأساسي للمجموعة تحت الدراسة ٨ و قد أثبتت الحسابات باستخدام طريقة AM1 أن المركب يكون في مستوى واحد و استدل على ذلك من dihydral angles . و قد قلت فجوة الطاقة للمركب ٨ عن أي مركب فرعي درس من قبل ليكون بذلك المركب ٨ ذو نشاط بيولوجي كبير و هو متفق مع القياسات -٥- العملية لهذه المركبات. و بحساب العزم القطبي للمركب ٨ وجد أن قيمة العزم تتوسط جميع المركبات التي درست و ذلك لوجود مجموعات يكون فيها المتجهة للعزم في اتجاه متجهة الحلقة أو عكسها. ؟- و تم دراسة استبدال ذرة الهيدروجين في الوضع بارا بالنسبة لمجموعة الإمينو فينيل ببدائل مثل الميثيل ٩ و الميثوكسي ١٠ و كذلك البروم ١١. و نظراً لبعده هذه البدائل من المركب خاصة الحلقة أو الفينيل أو الأستيل فان تأثيرها يظهر بوضوح في مجموعة الإمينو فينيل فقط. ١٠- بحساب فجوة الطاقة للمركبات ٩، ١٠، ١١ و بمقارنتها بالمركب ٨ وجد أن فجوة الطاقة لهذه المركبات تتبع النظام التالي: $Br < OCH_3 < CH_3 < H$ وهو نفس مقياس نشاط هذه المركبات أي أن البروم أكثر نشاطاً من الميثوكسي و الميثوكسي أكثر نشاطاً من الميثيل و الميثيل أكثر نشاطاً من المركب الأساسي. ١١- أما حساب العزم القطبي للمركبات ٩، ١٠، ١١ و بمقارنتها بالمركب ٨ وجد أنها تتبع النظام التالي: $Br > H > CH_3 > OCH_3$ أي أن أكثر المركبات قطبية هو مشتق البروم ١١ و أقلها قطبية هو المركب ١٠. ٦- و يوضح الجدول التالي مقارنة بين هذه المركبات ١١

Ground state properties -3699.209 -23767.084 20067.874 8.526 0.945 7.311 ٨ ٩ ١٠

١,٣٥٢ ٧,٤٨٩ ٠,٧٣١ ٨,٢٢١ ٢١٩٦٧,٦٩٠ ٢٥٨٠٣,١٦٠- ٣٨٣٥,٤٦٩- ١١٤,٥٧٣ ٣,٥٧٤

- ١٠٢,٠١٤ ٢,٤٣٠ ٧,٥٤٥ ٠,٧٤٧ ٨,٢٩٣ ٢٠٢٤٢,٩٤٨ ٢٣٧٥٨,٤٢٢- ٣٥١٥,٤٧٣- ٧١,٧١٤

ET, eV ١٠٩,٦٤٩ ٢,٤٦٦ ٧,٦٣٨ ٠,٧٦٤ ٩ ٨,٤٠٣ ١٨٦٧٥,٢٤٩ ٢٢٠٣٤,٨٥٥- ٣٣٥٩,٦٠٥

Eelec; eV Ecore, eV I.P, eV E.A, eV ??, eV μ , D ?Hf, Kcal/mol

دراسة طيف الامتصاص للمركبات ٨، ٩، ١٠، ١١ في منطقة الأشعة فوق البنفسجية و هو جزء متمم للتركيب الإلكتروني لمعرفة التفاعل بين الأجزاء المختلفة للمركب الواحد. و كذلك دراسة تأثير المذيبات القطبية و الغير قطبية على المركبات في الحالة المستقرة و الحالة المثارة. و قد تم استخدام أحسن شكل هندسي من طريقة AM1 و تم عمل حسابات المدارات الجزيئية -٧- باستخدام طريقة INDO/S الحساب الانتقالات النظرية لهذه المركبات و كذلك معرفة نوع الانتقالات هل هي $n \rightarrow \pi^*$ أو $\pi \rightarrow \pi^*$ ؟. و تم مقارنة الانتقالات النظرية والعملية بطريقة كمية لمعرفة عدد configurations التي دخلت في كل state و كذلك المعامل لكل configuration و معرفة ما إذا كانت الانتقالات localized أو delocalized أو charge transfer و قد وجد أن هناك توافق كبير بين الحسابات النظرية و القياسات العملية للمركبات تحت الدراسة.

: أ. د. حسين محمد أحمد مصطفى ، د. محمد قاضي

: ٢٠٠٦

المشرف
سنة النشر