الخلاصه

تركز أطروحة الدكتوراه هذه على جزأين رئيسيين. يتناول الجزء الأول تخليق مركبات بيتا-دايكيتون المرتبطة بروابط حلقية غير متجانسة. وقد تم تخليق خمسة مشتقات جديدة من مركبات بيتا-دايكيتون المرتبطة بروابط أوكساديازول، وتريازول، وتترازول بنجاح. تم تحضير مشتقات التريازول A_7 و A_8من خلال تفاعل مركبي التريازول A_5 و A_6مع إيثيل-٤-كلوروأسيتوأسيتات بوجود أسيتات الصوديوم كمحفز في الإيثانول المطلق. تم تخليق مشتق بيتا-دايكيتون التترازول A_{10} من تفاعل التترازول A_9 مع إيثيل-٤-كلوروأسيتوأسيتات، بينما تم الحصول على مشتقات بيتا-دايكيتون الأوكساديازول A_{13} و A_{14}من تفاعل مركبي الأوكساديازول A11 و A12مع إيثيل-٤-كلوروأسيتوأسيتات.

تم توصيف جميع المركبات المصنعة بدقة باستخدام مطيافية FT-IR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR ودُرست حالة التوتمرية الكيتو-إينولي لهذه المركبات من نوع بيتا-ديكيتون عن طريق إجراء مطيافية الرنين النووي المغناطيسي في مذيبات مختلفة (DMSO-d_6 و$CDCl_3$)، مما كشف أن التوازن التوتوميري يعتمد بشدة على قطبية المذيب.

تتواجد هذه المركبات في صورة الكيتو في DMSO-d_6ويُظهر المركب A_{13} صورة الكيتو فقط في كلٍ من DMSO-d_6 و$CDCl_3$. بينما يُظهر المركبان A_{14} وA_8 صورة الإينول فقط في $CDCl_3$. ويُظهر المركب A_7 صورتي الكيتو والإينول في $CDCl_3$. أُجريت دراسة طيفية لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في مذيبات مختلفة (benzene, DCM, DCE, chloroform, ethanol, methanol, DMF and DMSO) وأظهرت انتقالًا π-π^* مُدمجًا مع انتقال n-π^* . نُوقشت هذه الامتصاصات من حيث قطبية المذيب والروابط الهيدروجينية التي تُظهرها هذه المركبات. دُرست الخصائص الكهروكيميائية باستخدام الفولتامترية الدورية cyclic voltammetry في DMF، مما يُبين أن نقص الإلكترونات وسهولة الاختزال يتبعان الترتيب التالي: A_{13}>A_{14}> A_{10} >A_7 > A_8 .

تناول الجزء الثاني تطوير مفاتيح جزيئية قائمة على الفايولوجين تتضمن معقدات نحاس الثنائية مرتبطة بيتا دي كيتون. في البداية، تم تحضير مشتقين من الفايولوجين: أحادي ميثيل الفايولوجين $C_1V^+.PF_6$-وثنائي الفايولوجين $V_2^{2+}.2PF_6$-، وذلك عبر تفاعلات استبدال نيوكليوفيلي متبوعة بتبادل أنيوني. كما تم تحضير قواعد شيف، EN وECIN، بتكثيف الأنيلين مع إيثيل أسيتو أسيتات وإيثيل-٤-كلورو أسيتو أسيتات، على التوالي. وتم تحضير معقدات النحاس الثنائية، CuEN وCuECIN، بتفاعل قواعد شيف مع أسيتات النحاس الثنائية.

تمت معالجة هذه المركبات الأصلية لاحقًا بالبيريدين (py) و ٤،٤'-ثنائي البيريدين(bpy) ومونو ميثيل الفايولوجين $C_1V^+.PF_6$-وثنائي الفايولوجين $V_2^{2+}.2PF_6$-عند درجة حرارة المختبر، مما أسفر عن ثمانية مركبات إضافية: CuEN-py وCuEN-bpy و CuEN- $C_1V^+.PF_6$-و CuEN- $V_2^{2+}.2PF_6$-وCuECIN-py وCuECIN-bpy

الخلاصه

و CuECIN- $C_1V^+.PF_6$-وCuECIN- $V_2^{2+}.2PF_6$-على التوالي. تم توصيف جميع المركبات باستخدام تقنيات متعددة، بما في ذلك مطيافية (FT-IR)، والتي أكدت التناسق من خلال تغيرات في اهتزازات التمدد C=N و C=O. كما قدمت مطيافية الكتلة (LC-MS) أدلة على البنى الجزيئية وأنماط التجزئة. كشف تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) عن طبيعة بلورية مع أحجام البلورات المحسوبة باستخدام نماذج شيرر وويليامسون-هول، مما يدل على أن إجهاد الشبكة يختلف باختلاف بنية الربيطة وهندسة التنسيق.

أظهر التحليل الحراري الوزني (TGA) استقرارًا حراريًا (وفقًا لطاقة التنشيط) وأنماط تحلل، مع حساب المعاملات الحركية والديناميكية الحرارية لكل مرحلة تحلل. وأكدت مطيافية تشتت طاقة الأشعة السينية (EDS) التركيبات العنصرية. وأظهرت مطيافية امتصاص الأشعة فوق البنفسجية والمرئية للمركبات في (DMF) و (DMSO) نطاقات انتقال d-d مميزة للهندسة المربعة المستوية لـ CuEN وCuEClN، والهندسة الهرمية المربعة لمركبات الإضافة، مع انزياحات عند تكوين الإضافة تؤكد التنسيق المحوري. يتمثل الإنجاز الرئيسي لأطروحة الدكتوراه هذه في تطوير مفاتيح جزيئية جديدة يتم تنشيطها عن طريق الاختزال الكيميائي أو الكهربائي لوحدات الفايولوجين داخل مركبات الإضافة. عند الاختزال بمسحوق الزنك المنشط أو بواسطة الفولتامترية الدورية في DMF تحت جو من الأرجون، تتحد جذور الفايولوجين لاحقًا من خلال عملية ازدواج π غير تساهمية. أكدت كل من مطيافية الامتصاص فوق البنفسجي المرئي والفولتامترية الدورية تكوين ثنائيات π بين جذور الفايولوجين بين الجزيئات أو داخلها داخل المركبات.

تُبرهن أطروحة الدكتوراه هذه بنجاح على إمكانية استغلال عملية التماثل π لجذور الفايولوجين كقوة دافعة للتبديل الجزيئي، حيث تتم مراقبة الحركات القابلة للتبديل من خلال مطيافية الامتصاص والقياس الفولتمي الدوري. وتمثل الأنظمة المطورة مرشحين واعدين للتطبيقات في الإلكترونيات الجزيئية، والمواد الذكية، والأجهزة المستجيبة للأكسدة والاختزال

الخلاصه