

# الفصل الأول

## المقدمة

### 1-1 طيف التآلق

#### 1-1 Fluorescence Spectroscopy

عندما تسقط حزمة من الأشعة الكهرومغناطيسية على جزيئات المادة في المحلول فإن هذه الجزيئات تمتص جزء من الطاقة وتصبح مثارة، وغالباً ما تفقد الجزيئات هذه الطاقة الممتصة على هيئة أشعة مرئية، وتدعى هذه الظاهرة بالضياء Luminescence (الزامل وآخرون 1419 هـ). وينقسم الضياء إلى نوعين: التآلق (الفلورة) Fluorescence ، والوميض (الفسفرة) Phosphorescence اعتماداً على طبيعة الانتقال من الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة.

تبدأ عملية الانتقال بامتصاص الطاقة بواسطة جزيء Fluorophore فتنتقل الإلكترونات من مستوى الطاقة الإلكتروني الأدنى إلى مستوى الطاقة الإلكتروني الأعلى (المثار)، ويستغرق هذا الانتقال زمن قصير جداً  $10^{-15}$  من الثانية. يكون هذا الانتقال من المستوى الاهتزازي الأدنى للحالة الأرضية إلى أي مستوى اهتزازي للمستوى المثار الأول أو الثاني، بحيث يكون الانتقال لنفس التعددية ( $S_1, S_2$ )، وحالة الإثارة هذه لا تستمر طويلاً إذ يسارع الجزيء إلى فقد طاقته الزائدة ليصل إلى حالة الاستقرار. هناك عدة طرق يمكن أن يسلكها الجزيء لفقد طاقته (شكل 1.1) ، فإذا كان انتقال الإلكترون إلى مستوى مثار أعلى من المستوى الأول فإنه ينتقل نزولاً إلى المستوى الأول ( $S_1$ ) فاقداً جزء من طاقته ويعرف هذا

النوع من فقد الطاقة بالتحول الداخلي (Lakowicz, 1999; Christian, Internal conversion 2004).

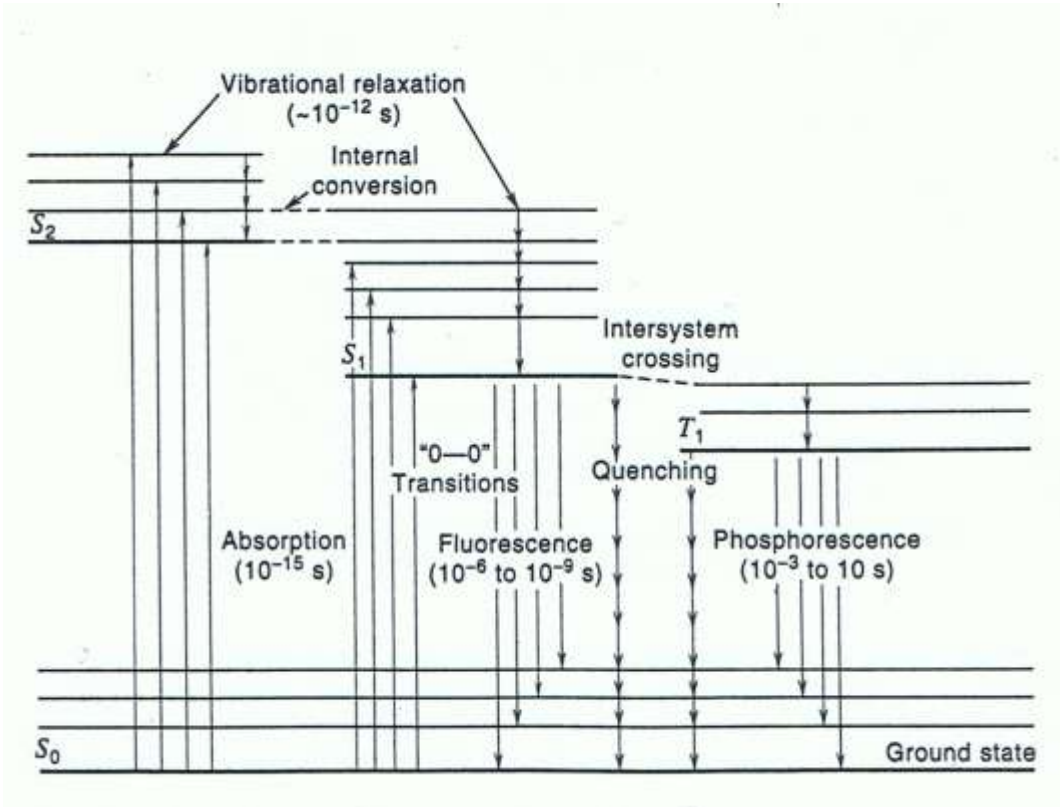
يمكن أن يفقد الجزيء طاقته الزائدة عن طريق التصادم مع جزيئات المذيب فينتقل الإلكترون من المستوى الاهتزازي الأعلى إلى أدنى مستوى اهتزازي في المستوى  $S_1$ ، ويسمى هذا النوع بالتراخي الاهتزازي Vibrational relaxation، وتحدث عمليتي التحول الداخلي والتراخي الاهتزازي في زمن قصير جداً  $10^{12}$  من الثانية.

قد يحدث بما يسمى بالتحول الخارجي External conversion وذلك عندما تنتقل الطاقة الزائدة للإلكترون إلى جسيمات أخرى كالمذيب أو أي جزيئات أخرى مذابة في المحلول؛ ويعتبر فقد الطاقة بإحدى الطرق السابقة انتقالاً غير مشع.

في الغالب يفقد الجزيء ما تبقى من طاقته على هيئة انبعاث تآلق Fluorescence ويحدث التآلق بصورة سريعة جداً  $10^{-9}$  -  $10^{-6}$  من الثانية بعد الإثارة. قد يحدث أن يغير الإلكترون اتجاه دورانه المغزلي فيتحول إلى حالة ثلاثية أقل طاقة عن طريق عملية غير مشعة تسمى العبور الداخلي Intersystem crossing، وينتقل الإلكترون إلى المستوى الاهتزازي الأقل عن طريق فقد الطاقة بالتحول الداخلي Internal conversion، والتراخي الاهتزازي Vibrational Relaxation، وعند وصوله إلى المستوى الاهتزازي الأقل للحالة الثلاثية ( $T_1$ ) ينتقل إلى الحالة المستقرة ( $S_0$ ) باعاً ما يسمى بالوميض Phosphorescence وتحدث هذه العملية بمعدل  $10^{-1}$  -  $10^{-3}$  من الثانية (Christian, 2004).

ويوضح مخطط Jablonski العمليات المختلفة المصاحبة لامتصاص وانبعاث الأشعة (شكل 1.1).

يحدث التآلق عند أطوال موجية أعلى من الامتصاص، وعندما يعود الجزيء إلى حالة الاستقرار فإنه يحافظ على الشكل الهندسي والتزاوب Geometry and Solvation للحالة المنفردة المثارة وهكذا، فإن طاقة الانبعاث أقل من الإثارة، هذه الظاهرة تعرف بإزاحة ستوكس Stokes' Shift، ويظهر طيف الانبعاث مشابهاً لطيف الامتصاص وهو ما يعرف بقاعدة صورة المرآة (Lakowicz, mirror image rule (1999).



**Figure 1.1: Jablonski energy diagram**

## 1-1-1 Quantum Yield

## 1-1-1 المرود الكمي

المرود الكمي للتألق أو كفاءة الكم  $\Phi_f$  للعملية المتألفة هو نسبة عدد الفوتونات photons التي تتألق

إلى العدد الكلي للفوتونات المثارة.

$$\Phi_f = \text{خطأ!}$$

أقصى قيمة لـ  $\Phi_f$  تكون 1، للجزيء عالي التألق، وتعتمد  $\Phi_f$  على العديد من العوامل

$$\Phi_f = \text{خطأ!}$$

حيث يدل  $k_R$  على التألق الإشعاعي (Radiative (fluorescence)،  $k_{NR}$  يدل على التراخي غير

الإشعاعي Non-radiative relaxation،  $k_{ISC}$  يدل على مقدار العبور الداخلي Intersystem

crossing،  $k_{PR}$  يدل على العملية الكيميائية الضوئية Photochemical process التي تتنافس مع عمليات

الاضمحلال.

ويصعب قياس المرود الكمي المطلق؛ لذا يقاس المرود الكمي النسبي بمعرفة العلاقة بين كفاءة

التألق المجهولة لمادة ما إلى مادة قياسية، والتي يمكن التعبير عنها كما يلي

$$\Phi_{f(x)} = (\text{خطأ!})^2 \Phi_{F(s)} (\text{خطأ!}) (\text{خطأ!})$$

حيث ترمز  $\Phi_f$  للمردود الكمي للتألق Fluorescence quantum yield، A تدل على الامتصاص Absorbance عند الطول الموجي للإثارة، F تدل على شدة التألق Fluorescence intensity، n تعود إلى معامل الانكسار Refractive index للمذيب المستخدم للمادة المقاسة والمادة المرجعية، والرموز السفلية x و s ترمز إلى المادة المجهولة والمادة القياسية على التوالي (Gore, 2000).

## 2-1-1 العوامل المؤثرة على التألق

### 1-1-2 Factors Affecting the Fluorescence Spectroscopy

يتأثر المدى الطيفي للتألق وشدته تأثراً ملحوظاً بعدة عوامل، من أهمها التركيب البنائي الجزيئي والبيئة الكيميائية؛ مثل الأكسجين، درجة الحرارة، المذيب، الرقم الهيدروجيني (pH) والتركيز.

#### 1-2-1-1 تأثير التركيب الجزيئي البنائي للمادة

##### 1-1-2-1 Effect of Molecular Structure

معظم الجزيئات التي تبعث أشعة تألقية هي مركبات عضوية كبيرة ذات تركيب حلقي يحتوي على روابط مضاعفة متبادلة  $\pi$ -conjugation مثل المركبات الهيدروكربونية العطرية كالأنثراسين والفينانثرين. ويؤدي وجود بعض المجموعات مثل  $-OH$ ،  $-OR$ ،  $-NH_2$  في الجزيء إلى زيادة شدة تألقه، بينما وجود بعض المجموع مثل  $-COOH$ ،  $-Br$ ،  $-NO_2$ ،  $-SO_3H$ ،  $-I$  يقلل أو قد يمنع انبعاث التألق.

وهكذا فإن زيادة نظام تبادل الروابط المضاعفة في الجزيء يمكن أن يزيح طيف الامتصاص والانبعث إلى طول موجي أعلى، ويمكن أن يزيد أيضا من قيمة مردوده الكمي التآلقي Quantum yield. إضافة إلى ذلك؛ فإن الجزيئات ذات الشكل البنائي الصلب (غير المرن) Rigid structures تظهر تآلقاً قوياً. بينما المركبات ذات الصلابة الأقل يكون تآلقها أقل وذلك ناتج عن الزيادة في معدل التحول الداخلي (Internal conversion) (Guilbault, 1990; Sharma and Schulman, 1999).

### 1-1-2-2 Effect of Oxygen

### 1-1-2-1 تأثير الأوكسجين

وجود جزيئات الأوكسجين مع جزيئات المادة المتألفة يؤدي إلى زيادة حدوث العبور الداخلي Intersystem crossing للجزيئات المثارة للتحول إلى الحالة الثلاثية المثارة، وبالتالي يمكن أن تعود الجزيئات المثارة من الحالة الثلاثية المثارة إلى حالة الاستقرار بواسطة عملية غير إشعاعية مما يؤثر على كفاءة التآلق (Gore, 2000; Robinson *et al.*, 2005).

### 1-1-2-1 تأثير درجة الحرارة والمذيب

### 1-1-2-3 Effect of Temperature and Solvent

تقل كفاءات التآلق الكمي للجزيئات مع زيادة درجة الحرارة؛ ويعود ذلك إلى زيادة حدوث التصادمات بين جزيئات المادة وجزيئات المذيب عند ارتفاع درجات الحرارة، وهذا يؤدي إلى فقد الطاقة بطرق غير مشعة، ويمكن تقليل هذا الفقد بخفض درجة الحرارة. كما أن زيادة لزوجة المذيب تؤدي إلى التقليل من الطاقة المفقودة (Robinson *et al.*, 2005).

إضافة إلى ذلك؛ تلعب قطبية المذيب دورا هاما في التأثير على أطياف الامتصاص و/أو الانبعاث حيث أن المذيب ذو القطبية الأعلى تنتج عنه إزاحة أكبر نحو الأطوال الموجية الأعلى لأطياف انبعاث التألق؛ ويُعزى ذلك إلى زيادة التزاوب Solvation بين الجزيئات للحالة المثارة والتي تقلل فقده للطاقة بطرق غير مشعة (Van Duuren, 1963; Becker, 1969).

#### 1-1-2-4 Effect of pH

#### 4-2-1-1 تأثير الرقم الهيدروجيني pH

يتأثر تألق الجزيئات العطرية (الأروماتية) المستبدلة بمجموعة حمضية أو قاعدية تأثرا واضحا بالرقم الهيدروجيني pH، حيث تختلف الصورة المتأينة وغير المتأينة للجزيء المتألق Fluorophore، ويُعزى هذا التغير في الانبعاث إلى عدد مختلف من أنواع الرنين التي ترتبط بالأشكال الحمضية والقاعدية (Christian, 2004).

#### 1-1-2-5 Effect of Concentration

#### 5-2-1-1 تأثير التركيز

التحليل التألقي عبارة عن قياس لشدة انبعاث التألق لحساب التركيز، ويمكن قياس التراكيز المنخفضة حتى  $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ .

$$F = 2.303 \Phi_f P_0 abc$$



حيث  $F$  تدل على شدة التألق،  $\Phi_f$  هي المردود الكمي،  $P_0$  هي قوة الشعاع الساقط،  $a$  عبارة عن ثابت،  $b$  هو طول المسار،  $c$  هو التركيز.  
ف عند التركيزات المنخفضة، تتناسب شدة التألق تناسباً طردياً مع التركيز، وعند التركيزات الأعلى تقل شدة التألق مع زيادة التركيز.

### 1-1-3 Fluorescence Quenching

### 3-1-1 اضمحلال أو انطفاء التألق

إحدى الصعوبات التي تواجه عملية التألق هي الانطفاء أو الاضمحلال، وهو ظاهرة كيميائية أو فيزيائية ينتج عنها تقليل شدة التألق، ويحدث ذلك بسبب وجود بعض المواد التي تتنافس مع المادة المتألقة على الطاقة الإلكترونية للإثارة مما يجعل الجزيئات المثارة تفقد طاقتها بطرق غير مشعة فيقل تبعاً لذلك المردود الكمي للتألق. فمثلاً قد يحدث الانطفاء نتيجة لامتصاص أشعة التألق بواسطة بعض مكونات المحلول أو نتيجة التصادم بين الجزيئات المثارة وجزيئات المذيب أو أي مكونات أخرى في المحلول. كما أن وجود بعض المواد مثل أيون اليوديد أو البروميدي يعد من العوامل المسببة لانطفاء التألق (Gore, 2000; Christian, 2004).

## 1-2 Introduction to Coumarin

تكون البنزوبيرونات benzopyrones طائفة هامة من المركبات التي تتواجد بكثرة في مستخلصات النباتات الطبية (كالوفيلام Calophylm) (Castoria *et al.*, 2001). ويعتبر الكومارين Coumarin (1-H2 - بنزوبيران-2-أون)، (2H-1-benzopyran-2-one) أقل البنزوبيرونات تعقيداً من الناحية البنائية (شكل 1.2). ويتواجد الكومارين بكثرة في الطبيعة، حيث يوجد في العديد من النباتات مثل الفاصوليا، الخزامى، عشب الحندقوق (إكليل الملك) وعرق السوس، كما يتواجد أيضاً في بعض الفواكه والأغذية النباتية مثل الفراولة، المشمش، الكرز والقرفة (Creaven *et al.*, 2006; Goel *et al.*, 2007). ويحتل الكومارين مكانة هامة في مملكة المنتجات الطبيعية وفي تحضير المركبات العضوية (Kotharkar *et al.*, 2006).

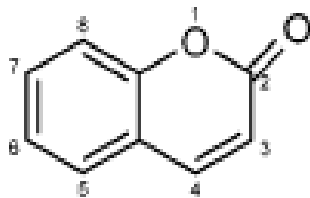
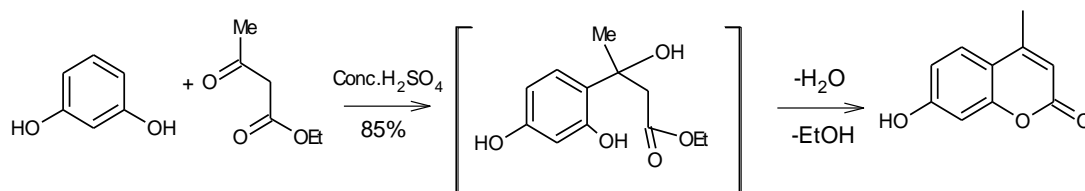


Figure 1.2: Structure and numbering scheme of coumarin.

تم تحضير مشتقات الكومارين بطرائق عديدة أهمها Perkin و Pechmann و  
 Knoevenagel و Reformakky و Wittig. ويعتبر تفاعل Pechmann الطريقة الأوسع انتشاراً في  
 تحضير مركبات الكومارين حيث يعتمد على تكاثف الفينولات مع إسترات بيتا- الكيتونية في وجود العديد من  
 عوامل التكثيف الحمضية (مخطط 1.1). وتعطي هذه الطريقة حصيله جيدة من مشتقات الكومارين المختلفة  
 (Potdar *et al.*, 2001; Valizadeh and Shockravi, 2005).

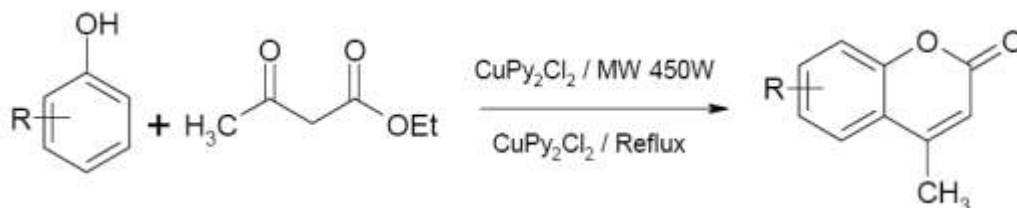


**Scheme 1.1: Synthesis of coumarin derivative by Pechmann method.**

على الرغم من أن تفاعل Pechmann يُعد أكثر الطرق شيوعاً في تحضير مشتقات الكومارين إلا  
 أن لهذه الطريقة بعض المساوئ؛ منها ظهور بعض النواتج الثانوية غير المرغوب بها، كما أن التفاعل يحتاج  
 إلى فترة زمنية طويلة، وتظهر به مشاكل التآكل. ولهذه الأسباب؛ بُذلت المحاولات لإيجاد طرق تحضير أكثر  
 أماناً على البيئة، وتم تعديل طريقة Pechmann بحيث يتم التفاعل في خطوة واحدة يقل فيها ظهور النواتج  
 الثانوية الملوثة للبيئة. إضافة إلى أنها تعطي حصيله ممتازة من مشتقات الكومارين. يستخدم في هذه الطريقة  
 كلوريد النحاس ثنائي البيريدين Dipyridine copper chloride كعامل حفز في تكاثف Pechmann  
 والذي يتم بين الفينولات و إيثيل أسيتو خلات في وسط خالٍ من المذيب مكوناً مشتقات الكومارين باستخدام

كل من التسخين العادي والتشعيع بالموجات الدقيقة (الميكروويف) بمردودات ممتازة وبنقاوة جيدة (مخطط

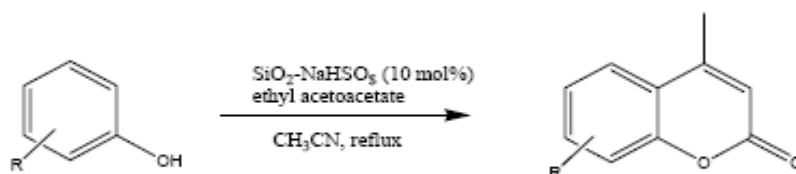
(1.2) (Rajitha *et al.*, 2006).



Scheme 1.2: Pechmann condensation using  $\text{CuPy}_2\text{Cl}_2$  catalyst.

حديثاً، أُجري تفاعل Pechmann بنجاح باستخدام هلام السيليكا مع  $\text{NaHSO}_4$  كعامل حفز فعّال

(مخطط 1.3) (Chavan *et al.*, 2008).



Scheme 1.3: Pechmann condensation using silica gel with a solution of  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  catalyst.

تتنوع استخدامات مركبات الكومارين بحسب اختلاف تراكيبها البنائية حيث تصل مشتقات الكومارين إلى ما يقارب الـ 800 مشتق، وتستخدم مركبات الكومارين بشكل كبير كمواد مضافة للأطعمة وفي مستحضرات التجميل (Trenor *et al.*, 2004; Crouch, 2006)، وتدخل أيضا في تركيب العطور وفي صناعة المبيدات الحشرية (Bahekar and Shinde, 2004; Rajitha *et al.*, 2006).

### 1-3 Literature Review

تم استخدام العديد من مشتقات الكومارين المختلفة ككواشف تحليلية، كما دُوّنت الدراسات الفيزيائية - الكيميائية للمتصلات العضوية Ligands ومتراباتها (Katyal and Singh, 1968)؛ حيث أظهرت الدراسة أن مشتقات الكومارين المحتوية على مجموعة الهيدروكسيل (Hydroxycoumarins) تكون فعالة عند استخدامها ككواشف تحليلية. وقد وجد أن تغير مواضع الاستبدال لمجاميع الهيدروكسيل والكربونيل يؤدي إلى تغير في الخصائص الطيفية للمركبات كما أنه يؤثر على قاعدية المتصلات العضوية. وتمتاز مشتقات الكومارين الهيدروكسيلية بحساسية تفاعلاتها، حيث يمكن بتغيير ظروف التفاعل كتغيير قيمة pH أو تركيز الكحول أو باستخدام عوامل حجب مناسبة أن تستخدم في الكشف عن الكثير من الفلزات وتقديرها بواسطة التقنيات الوزنية والطيفية.

استخدم 8،7 - ثنائي هيدروكسي -4- فينيل كومارين -7،8- dihydroxy-4-phenylcoumarin في التقدير الوزني للثيتانيوم الرباعي Ti(IV) والزرنيكون الرباعي Zr(IV) ، كما استخدم 8،7- ثنائي هيدروكسي كومارين 7،8-dihydroxylcoumarin في التقدير الطيفي للموليبديوم السداسي Mo(VI) (Karaliota et al., 2001).

تلعب مركبات الكومارين دوراً هاماً في مجال الكيمياء الحيوية والصيدلانية الدوائية، وقد تم تحضير ودراسة خصائص مركبات الكومارين المحتوية على مجموعة الميثيل في الوضع 4- (4- methylcoumarins) والتي تحمل مجموعات وظيفية مختلفة مثل الأмино -NH<sub>2</sub>، الهيدروكسي

OH- ، أسيتيل  $\text{COCH}_3$  - ، أسيتوكسي  $\text{OCOCH}_3$  - ، نيترو  $\text{NO}_2$  - (Tyagi *et al.* 2005)، وأظهرت الدراسة أن وجود مجموعتي الأمينو والهيدروكسيل يعزز الخاصية المضادة للأكسدة ويزيد من تثبيط فوق الأكسدة الليبيدية Lipid Peroxidation Inhibition . وفي دراسة أخرى وجد أن أورثو ثنائي هيدروكسي كومارين ortho-dihydroxycoumarin وأورثو هيدروكسي أمينو كومارين ortho-hydroxy-aminocoumarin يظهران فعالية أعلى لاستخدامهما كمضادات للأكسدة وفعالية التنظيف الجذري Radical scavenging (Kachkovski *et al.*, 2004). كما بينت الدراسات خارج نسيج الخلية الحي -in vitro- أن 7- هيدروكسي كومارين 7-hydroxycoumarin يثبط تكاثر الخلايا السرطانية للإنسان، ويظهر فعالية ضدّ العديد من الأورام المختلفة التي تصيب الحيوان (Kostova *et al.*, 2005 a).

أيضاً يمكن استخدام بعض مشتقات الكومارين المختلفة كمادة قاتلة للحشرات ومواد طاردة للديدان المعوية، وكعقار منوم، ومادة مانعة للتجلط (Kotharkar *et al.*, 2006; Sudha *et al.*, 2008). كما يمكن استخدامها كمواد مانعة للالتهاب، ومضادة للحساسية، وواقية للكبد ومضادة للفيروسات ومضادة للسرطان (Bagihalli *et al.*, 2008). وأوضحت التأثيرات البيولوجية لمركبات الكومارين أنها مضادة للبكتيريا ومضادة للأورام (Creaven *et al.*, 2006)، ويمكن استخدامها كمضادات حيوية ومبيدات للفطريات (Bagihalli *et al.*, 2008; Gudasi *et al.*, 2008).

إضافة إلى الاستخدامات المذكورة سابقاً؛ فإن لمشتقات الكومارين أهمية بالغة في البحث على تعديل نمو الخلية وفي ميكانيكيات الاتصال داخل الخلية (Novak and Kovac, 2000). كما تستخدم مشتقات الكومارين أيضاً لمعالجة الكثير من الأمراض المختلفة مثل الحروق، الحمى المالطية (Brucellosis)، الروماتيزم (Rheumatic) والأمراض المتعلقة بالقلب والأوعية الدموية

(Sashidhara *et al.*, 2007) (Cardiovascular diseases) وتستخدم كمضاد لفيروس نقص المناعة HIV ومثبط للتقلصات (Kostova *et al.*, 2005 b; Sathisha *et al.*, 2007; Gudasi *et al.*, 2008).

وقد زاد الاهتمام بدراسة مركبات الكومارين، حيث درست متراكبات الكومارين مع الفلزات رغبة في الحصول على كفاءة أفضل في المجالات الدوائية والبيولوجية (Gudasi *et al.*, 2008)، فقد حضر Kokotos وآخرون عددا من متراكبات أمينو- كومارين مع البلاتينيوم الثنائي وتمت دراسة تأثيرها على الخلايا السرطانية - خارج نسيج الخلية الحي *in vitro* - فأثبتت الدراسة فعالية استخدامها كمضادة لتكاثر خلايا الأورام السرطانية المتعلقة بالقولون (Kokotos *et al.*, 1997).

اختبرت الفعالية السامة لمتراكبات السيريوم الثلاثي Ce(III) واللانثانوم الثلاثي La(III) للمشتقات المحتوية على شقي كومارين Biscoumarins، فأظهرت المتراكبات الفلزية فعالية سامة للخلية بتراكيز ضعيفة جدا (Kostova *et al.*, 2005 a) Micromolar concentrations.

حضرت سلاسل من متصلات الكومارين Ligands المشتقة من الكربوكسيلات ومتراكباتها مع الفضة الأحادية Ag(I)، وتم اختبار خصائصها المضادة للميكروبات - خارج النسيج الحي *in vitro* - فبينت الدراسة أن هذه المتراكبات تبدي فعالية قوية ضد البكتيريا (Creaven *Staphylococcus aureus et al.*, 2006).

أظهرت الدراسات البيولوجية لبعض متراكبات الكوبلت الثنائي Co(II) والنيكل الثنائي Ni(II) والنحاس الثنائي Cu(II) مع Bis(3-acetylcoumarin)thiocarbohydrazone أن لها فعالية سامة للخلية (Sathisha *et al.*, 2007).



حضرت سلسلة من مترابطات الكوبلت الثنائي Co(II) والنيكل الثنائي Ni(II) والنحاس

الثنائي Cu(II) مع قواعد شيف 1,2,4-triazole الناتجة من تكاثف 3-substituted-4-

8-formyl-7-hydroxy-4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole مع

methylocoumarin ودرست خصائصها البيولوجية، فأثبتت الدراسة أن لها كفاءة عالية عند استخدامها

كمضادات بكتيرية و فطرية (Bagihalli *et al.*, 2008).

تعد المركبات المحتوية على النظام الحلقي للكومارين من المواد ذات الأهمية التجارية والتي تمتاز

بتطبيقاتها الواسعة لما تملكه من صفات تألقية (Melavanki *et al.*, 2008). فنتيجة لما تتمتع به هذه

المركبات من امتداد المدى الطيفي لها، والكفاءة العالية للانبعاث، إضافة إلى ثباتها الضوئي وذوبانيتها الجيدة

وسهولة تحضيرها، كما أن لها قيم إزاحات عالية في المدى الطيفي Stokes Shift ؛ كل هذه المميزات

جعلت من مشتقات الكومارين ذات أهمية عظيمة وزادت من مجالات استخدامها (Ammar *et al.*, 2003;

Tablet *et al.*, 2006).

من ناحية أخرى استخدمت مركبات الكومارين كعوامل لانتقال الشحنة -Charge

Nonlinear transfer agents (Siegrlst *et al.*, 1987) ومواد متألفة بصرية غير خطية

Optical chromophores (Novak and Kovac, 2000)، وملمّعات بصرية

brighteners ومجسات متألفة Fluorescent probes (Karapire *et al.*, 2002; Kitamura

Solar energy collectors Laser dyes ومجمّعات للطاقة الشمسية *et al.*, 2007) وأصبغ ليزرية

Fluorescent dyes for synthetic الاصطناعية (Xu *et al.*, 2004) وأصبغ متألفة للألياف

والأصبغ المتألقة والأصبغ المتألقة ل ضوء النهار daylight fluorescent pigments (Aazam *et al.*, 2006)

Fluorescent واستخدمت كمواد للتلوين Colorants، وأيونات مهاجرة Ionophores، ومعلّقات فلورية

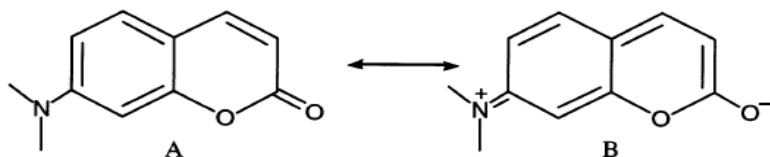
Probe molecules for the markers وجزيئات محسنة لفحص عمليات انتقال الإلكترون  
.examination of electron transfer processes (Tablet *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2008)  
كما أنها تلعب دورا حيويًا في أجهزة التصوير الكهربائي Electrophotographic والتوهج الكهربائي  
(Kostova *et al.*, 2004) Electroluminescent devices.

وترجع أهمية هذه المركبات إلى التركيب الإلكتروني لمشتقات الكومارين (Novak and  
Kovac, 2000). وقد أثبت التركيب الإلكتروني لعدد كبير من مشتقات الكومارين بالتوافق بين الطرق  
العملية والنظرية (Siegrlst *et al.*, 1987) بما فيها الأطياف الضوئية الإلكترونية للأشعة فوق البنفسجية  
UV photoelectron Spectra (UPS) وأطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية UV/Vis وحسابات  
Semi-empirical MO (Voedisch, 1973). وقد أكدت الاستنتاجات الرئيسية لتلك الدراسات أن  
الحالات الإلكترونية المثارة لمركبات الكومارين والمسئولة عن الخواص التوهجية (الضوئية)، لها كثافة  
عالية في المنطقة المجاورة لـ  $S_1$ ، إضافة إلى أن حدوث عمليات العبور الداخلي للتحويل إلى الحالات  $T_2$  أو  
 $T_3$  تعيق عملية التآلق، كما أن مواقع الامتصاص والانبعاث تتأثر بطبيعة وموقع مجاميع الاستبدال (Novak  
and Kovac, 2000).

أكدت نتائج بعض الدراسات أن إضافة مجموعات مانحة للإلكترونات في الموضع 4- أو 6- أو 7- ،  
أو إضافة مجموعات ساحبة للإلكترونات في الموضع 3- ؛ جميعها تزيح حزمة التآلق إلى أطوال موجية  
أعلى (Wheelock, 1958).

أثبتت الدراسة أيضا أن خصائص الامتصاص والتآلق للكومارينات تتأثر بشكل ملموس بالاستبدالات  
المناسبة عند الموقعين 3- أو 7-، ويعود السبب في ذلك إلى أن تأرجح الإلكترون  $\pi$  يزداد بالتبادل عند  
الموضع 3- في حلقة البيرون، وإضافة مجاميع لديها قابلية عالية لمنح الإلكترونات في الموضع 7- يعزز هذا

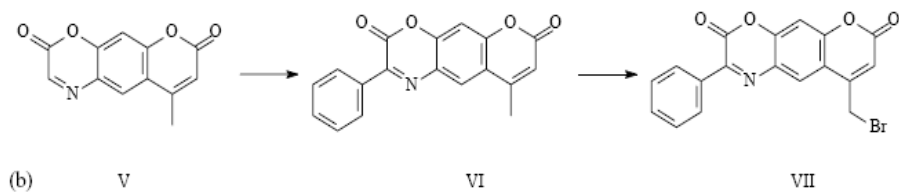
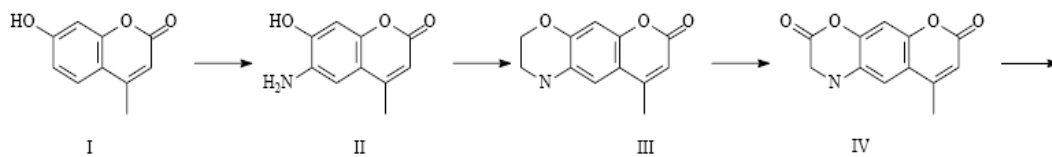
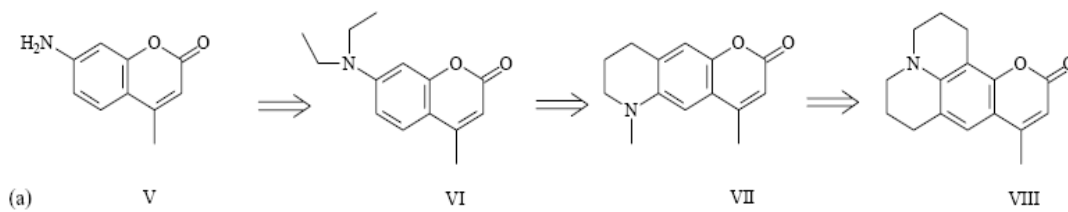
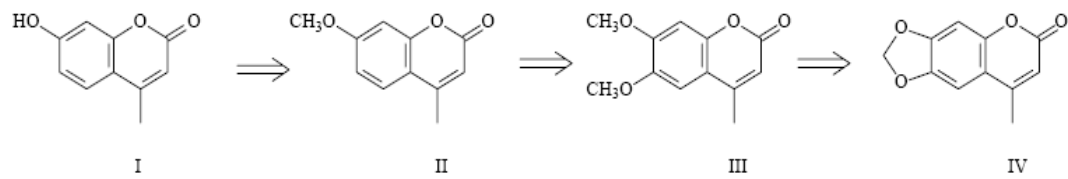
التأثير، فعند إثارة جزيئات أمينو كومارين Aminocoumarin تحدث إعادة توزيع للشحنات وتتمركز الشحنة في حلقة البيرون. العكس من ذلك يحدث عند إضافة مواد ساحبة للإلكترونات في الموقع 6- أو 8- (Raju and Eliasson, 1998; Freedman *et al.*, 2002; Novak and Kovac, 2000). ويُعتقد أن الانبعاث من 7- أمينو كومارينات يحدث من الحالة المثارة الأحادية الأقل والتي تم وصفها على أنها انتقال شحنة داخل الجزيئات (Intramolecular charge transfer (ICT) ويمكن التعبير عنه بالشكل البنائي الرنيني (الطنيني) B (شكل 1.3)، حيث تنتقل الشحنة من  $\text{NH}_2$  إلى حلقة اللاكتون Lactone Ring غير المشبعة. وتقتصر طبيعة انتقال الشحنة للحالة المثارة من 7- أمينو كومارين أن مترابطات الفلز مع الكومارين يمكنها أن تظهر خواص الحالة المثارة (Freedman *et al.*, 2002).



**Figure 1.3: Intramolecular charge transfer (ICT) in 7-aminocoumarins.**

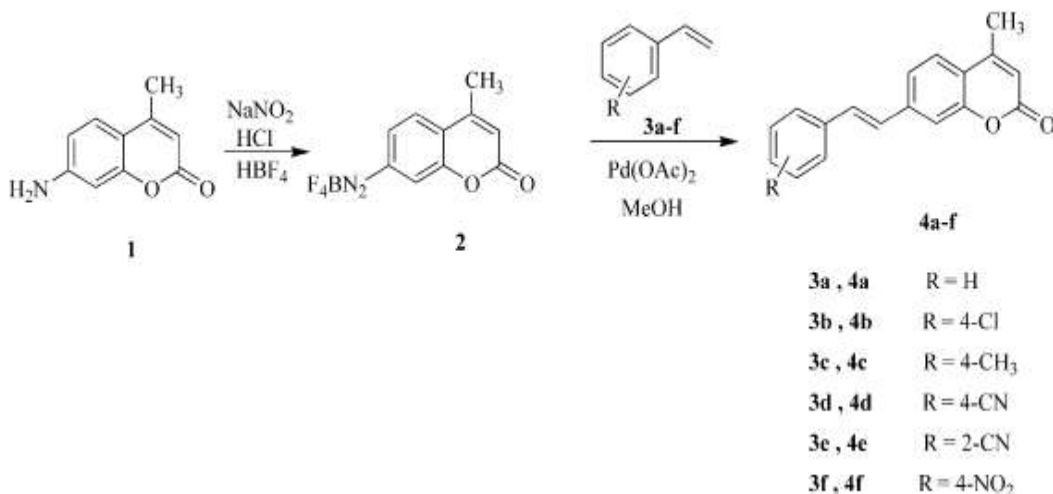
أمكن تحضير العديد من كواشف الكومارين والتي لها خواص تألقية باستخدام مشتقات الكومارين 7-أمينو أو 7-هيدروكسي كومارين كما في المخطط (a) 1.4، وأظهرت دراسة هذه المركبات أن ألكلة مجموعتي الأمينو أو الهيدروكسي إلى ثنائي ميثيل أمينو أو ميثوكسي كومارين، على التوالي، يزيد من المردود الكمي للتألق. ويعزى ذلك إلى أن مجاميع الألكيل تمنح الإلكترونات إلى الحلقة مما يزيد من انتقال الشحنة إلى حلقة البنزوبيرانون، ويظهر ذلك بشكل أكبر عند إدخال مستبدلين في الموضعين 6- و 7- (مخطط III (a) 1.4). أيضا يمكن زيادة مردود التألق بتقليل مرونة النظام الحلقي مما يقلل من فقدان الطاقة عن طريق Rotational Relaxation، وفي مركب 7-أمينو يمكن تحسين المردود التألقي بشكل كبير بتكوين نواتي بيريدين (مخطط VIII (a) 1.4).

كذلك عند إضافة مستبدلين مختلفين أمينو وهيدروكسي في الموضعين 6- و 7- لنواة الكومارين على التوالي (مخطط (b) 1.4)، وجد أن ألكلة هاتين المجموعتين تزيد من خواصها المانحة للإلكترونات (مخطط II (b) 1.4) فتزيد بذلك خواصها التألقية. أيضاً فإن ربط المجموعتين ودمجهما في حلقة الأوكسازين (مخطط III (b) 1.4) ومن ثم تحويله إلى اللاكتون؛ كل هذا يجعل حركة الإلكترونات داخل الحلقة تزيد بمشاركة أكسجين اللاكتون في الانتقال. وبالمثل فإن تحويل النيتروجين من الأمين إلى الإيمين (مخطط 1.4 (b) V) يزيد من تأرجح الإلكترونات داخل النواة؛ مما يعطي تألق أكبر. كما أن إمداد النظام الأروماتي الناتج بحلقة بنزين تتصل بنواة الأوكسازين يزيد من نظام الرابطة المضاعفة  $\pi$  conjugation فيجعل الجزيئات أكثر تألقاً (مخطط VII (b) 1.4). وزيادة على ذلك فإن إدخال مجموعة برومو على الميثيل يحسن كثيراً من الصفات التألقية للجزيء (Gikas et al., 2003).



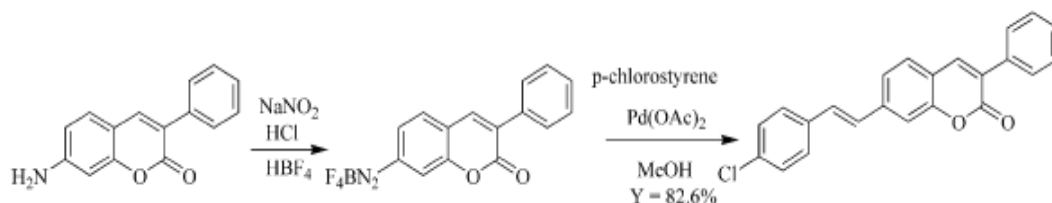
**Scheme 1.4: Design of fluorescent derivatisation coumarin type.**

دُرست العلاقة بين خواص التآلق لمجموعة من مركبات الكومارين المستبدلة بالستائيرين عند الموضع 7- (مخطط 1.5) (Xu *et al.*, 2004)، حيث حضرت سلسلة من مستبدلات 7- ستائيريل كومارين ودُرست أطياف الامتصاص والانبعاث لها، وتم تعيين مردودات التآلق لهذه المركبات. فاتضح من الدراسة أن وجود مجموعات مستبدلة في الموضع بارا على الستائيرين المرتبط بالكومارينات في الموضع 7- سببت إزاحة طيف التآلق نحو اللون الأزرق  $\lambda_{e,max}$  (blue shift). وزادت قيمة هذه الإزاحة مع زيادة قدرة المجموعات المستبدلة على سحب الإلكترون. وأبدت  $p\text{-CH}_3$  للستائيريل كومارين إزاحة نحو اللون الأحمر (red shift) بمقدار 20 nm، مع مردود كمي أعلى لانبعاث التآلق، في حين أن أورثو وبارا- سيانيد  $p\text{-CN}$  أعطت طيفاً تآلقياً جيداً وكان لـ  $p\text{-CN}$  أعلى مردود كمي للتآلق.



**Scheme 1.5: Synthesis of 4-methyl-7-styrylcoumarins with different substituents.**

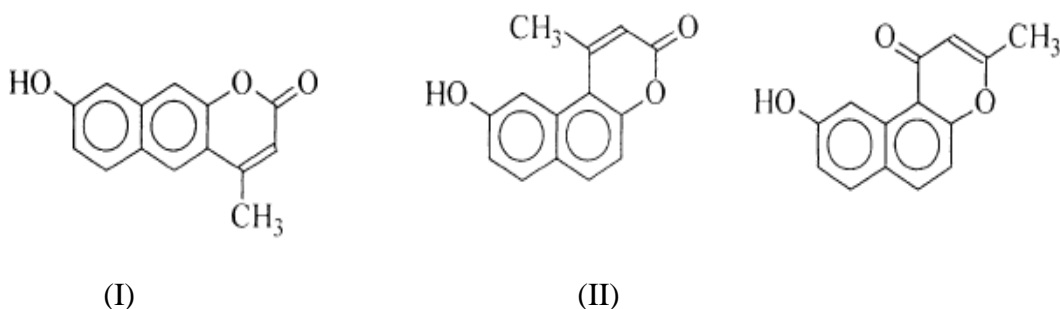
إضافة إلى ذلك، امتداد البنزين عند الموضع 3- لحلقة الكومارين مع بارا- كلورو ستايرين عند الموضع 7- للكومارين (مخطط 1.6) يحسن كثيراً من خواص التآلق مقارنة مع الكومارين الذي له نفس الامتداد عند الموضع 7- مع مجموعة ميثيل عند الموضع 4- للحلقة (Xu *et al.*, 2004).



**Scheme 1.6: Synthesis of 3-phenyl-7-styrylcoumarin.**

هذا وتعتمد كلا من شدة التآلق والمردود الكمي للتآلق على طبيعة وموضع المجموعة المستبدلة، وتعتمد أيضا على صلابة الجزيء (Rigidity) (Chatterjee *et al.*, 2002)، ففي دراسة أخرى (Karapire *et al.*, 2002) حُضرت المركبات 4- ميثيل- 8- هيدروكسي بنزو(6،7) كومارين (I)، 4- ميثيل-6- هيدروكسي بنزو(6،5) كومارين (II)، 2- ميثيل-6- هيدروكسي بنزو(6،5) كرومون (III)، ودرست أطياف التآلق لها (شكل 1.4) فوجد أن أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية منسجمة مع بعضها البعض للمركبات I-III في حين أن انبعاث التآلق يزداد من البنزو كومارين الخطي I إلى البنزو كومارين غير الخطي II، وكان استبدال مواقع مجموعتي الكربونيل والميثيل في البنزو كرومون غير الخطي III قد

خَفَضَ من انبعاث التآلق له مقارنةً بالبنزو كومارين غير الخطي **II**. وُجِدَ أيضاً أن المردودات الكمية لانبعاث التآلق في الأستونيتريل للمركبين **I** و **III** منخفضة جداً حيث سجلت القيمة  $\Phi_f = 0.02$  بخلاف 4-ميثيل-6-هيدروكسي بنزو(5,6) كومارين **II** والذي أعطى مردود كمي للتآلق يزيد بمقدار ثماني أضعاف ما حققه المركبين الآخرين  $\Phi_f = 0.16$ . كما أنه أعطى قيم إزاحة Stokes shift مقدارها 88-105 nm. وظهرت حزم انبعاث التآلق عريضة بالنسبة لحزم الامتصاص – الإثارة؛ مما يدل على التغير في الشكل البنائي الجزيئي في الحالات المثارة للمركبات **I** – **III**، وأثبتت تلك النتائج أن التغيرات البنائية الأساسية تلعب دوراً هاماً في الضياء للبنزو كومارينات والبنزو كرومونات (Karapire *et al.*, 2002).



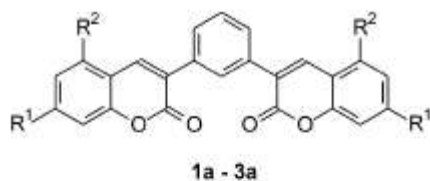
**Figure 1.4: (I) 4-methyl-8-hydroxy-benzo(6,7)coumarin (II) 4-methyl-6-hydroxyl-benzo(5,6)coumarin (III) 2-methyl-6-hydroxybenzo-(5,6)chromone.**

حضرت مشتقات الكومارين والتي تحتوي على شقي كومارين Biscoumarins، مع الاستبدال عند الموضع 3- للكومارين الابتدائي، بهدف الحصول على مركبات ذات امتداد تآلقي أعلى، مما يسهل استخدامها



كصبغات ليزيرية ويجعل لها تطبيقات متعددة. وعلى عكس المتوقع؛ فقد أظهرت دراسة الخواص الضوئية لها في العديد من المذيبات حدوث إزاحة لونية ضعيفة لطيفي الامتصاص والتألق مقارنة مع تلك الملحوظة في الكومارينات الأولية ويعود السبب في ذلك إلى عدم ثبات مستوى شقي الكومارين (Raju and Eliasson, 1998).

بُحنت الخواص الضوئية لسلسلتين متماثلتين من مركبات Biscoumarins في ثنائي كلوروالميثان  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  بواسطة أطيف الامتصاص والتألق للأشعة المرئية/ فوق البنفسجية (شكل 1.5) (Ammar *et al.*, 2003)، وتمثل السلسلة (1a-3a) مشتقات من ميتا- فينيلين ثنائي أسيتونيتريل *meta*-phenylenediacetonitrile. أما السلسلة b (المركبات 1b-3b) فمشتقة من بارا- فينيلين ثنائي أسيتونيتريل *para*-phenylenediacetonitrile. وتم تغيير الاستبدال بمجموعات ميثوكسي في الموضعين 5- و 7- لشطر الكومارين بطرق مختلفة. بُحنت أيضا خواص مشتقات 3- فينيل كومارين غير المتماثلة Monocoumarins (1c-3c) والتي تحمل مجموعة  $\text{CH}_2\text{CN}$  على الموضع أورثو من حلقة الفينيل، وحيث أن مجموعة السيانو لا تتصل مباشرة بالنظام الإلكتروني المتبادل، فإنه يُفترض أن لها تأثير ضعيف على السلوك الطيفي. لوحظ من الدراسة أن انبعاث الطيف يُزاح نحو اللون الأحمر مع زيادة عدد مجموعات الميثوكسي على شطر الكومارين. أيضا فإن مشتقات Biscoumarins وخاصة السلسلة b، تبعث طيفاً تألقياً عند أطوال موجية أعلى من الكومارينات الأحادية. وتُظهر مردودات عالية للتألق (0.7 - 0.8) وفي فترات عمر قصيرة جدا (في مدى نانو ثانية)؛ مما يجعلها لائقة لاستخدامها كأصباغ ومجسات متألقة (Ammar *et al.*, 2003).

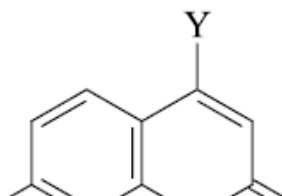


كما يؤثر أيضا تغير المذيب أو قيم الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول على أطياف التألق، فقد أوضحت الدراسات على 4-ميثيل-7-هيدروكسي كومارين، أن زيادة قيمة pH للمحلول تزيد من شدة التألق (Hoshiyama *et al.*, 2001). أما فيما يتعلق بالمذيب، فقد درس Jones وآخرون تأثير تغيير قطبية المذيب على 13 مشتق للكومارين؛ وتوصلوا إلى أن زيادة قطبية المذيب تزيد الامتصاص نحو اللون الأحمر، وتزيد كذلك طيف الانبعاث لمركبات الكومارين نحو اللون الأحمر وتزيد من عرض الطيف، ويُعزى ذلك إلى زيادة قوة الرابطة الهيدروجينية (Jones *et al.*, 1985). وفي دراسة مشابهة؛ درس Sharma وآخرون خواص الحالة المثارة لمشتقات الكومارين المستبدلة في الموضعين 4- و 7- فتبين أيضاً أن قطبية المذيب تزيد كلاً من حزم الانبعاث والامتصاص، مع إزاحة ملحوظة بشكل أكبر في أطياف

الانبعاث. ويؤكد ذلك أن العزم ثنائي القطب Dipole moment للحالة المثارة لجزيء المذاب أكبر من العزم ثنائي القطب للحالة الأرضية (Sharma *et al.*, 2003; Trenor *et al.*, 2004).

دُرس تأثير التركيز لبعض مشتقات الكومارين على شدة التألق ف لوحظ أن شدة تألق المحلول الكحولي للمركب 4-ميثيل-7-هيدروكسي كومارين تقل كلما قل التركيز. أما 3-كلورو-4-ميثيل-7-هيدروكسي كومارين فإنه يُظهر نهاية عظمى عند التراكيز العالية نسبياً؛ بخلاف 3-أسيتيل-7-هيدروكسي كومارين، والذي يعطي أقصى شدة تألق عند التراكيز المنخفضة في حين أن بعض مركبات الكومارين تحتفظ بنفس شدة التألق تقريباً على مدى واسع من التراكيز (Trenor *et al.*, 2004).

من ناحية أخرى دُرس تأثير استبدال كربونيل حلقة الكومارين بالثيونات Thiones باستخدام أطياف الامتصاص والانبعاث، ودُرس اتزان الحمض والقاعدة لكل من 4-هيدروكسي كومارين، 7-هيدروكسي-4-ميثيل كومارين ومشتقاتها من الثيون (شكل 1.6) وكانت الدراسة في أوساط مختلفة للحالات الأرضية والحالات المثارة الأحادية والثلاثية الأقل طاقة. كما بُحثت أيضاً المشتقات الإيثوكسيلية و/أو الميثوكسيلية لها. وتضمنت الدراسة أطياف التألق، المردودات الكمية وفترات العمر، ووجد أن 4- و 7-هيدروكسي كومارين هي أكثر حمضية في الحالات المثارة الأحادية عنها في  $S_0$ . ولوحظت تغيرات ملموسة بين الأطياف والفيزياء الضوئية للهيدروكسي كومارينات والثيونات المشابهة، مع إزاحة نحو اللون الأحمر في طيف الامتصاص وحجب (اضمحلال) التألق (De Melo and Fernandes, 2001).

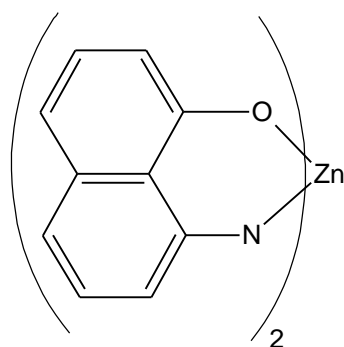


تمتاز المتراكبات الفلزية بكثير من الخصائص التي تعطيها أهمية خاصة مثل الدور المضاعف لانتقال الإلكترون Double role of electron transfer وانبعث الضوء Light emission، الثبات الحراري العالي Higher thermal stability، وسهولة التسامي Ease of sublimation. وعلاوة على ذلك؛ فإن المتراكبات الفلزية لها القدرة على توليد قدر أكبر من أطيف الانبعاث المتنوعة والتي يمكن تحسينها بحسب الفلز المركزي المتناسق أو بالتعديل في نوع المجاميع المستبدلة في المتصلات العضوية (Yu et al., 2008) Ligands.

ومن المحتمل أن يؤدي ارتباط الأيونات الفلزية مع المتصلات العضوية غير المتألفة إلى تكوين متراكبات متألفة. وبهذا فإن المتراكبات الفلزية تمتاز بكفاءة تآلق أعلى مما تبديه المتصلات العضوية نفسها. على سبيل المثال؛ مشتقات الكوينولين-8- أول Quinolin-8-ol غير متألفة بسبب وجود ذرات الأكسجين أو النيتروجين التي تحمل أزواج الكترونية مفردة في الجزيء مما يجعل الانتقالات في الحالات العلوية الأحادية من النوع  $\pi^*$ , n. أما في متراكبات المتصل العضوي مع أيون الفلز فإن الزوج المنفرد على

الأكسجين أو النيتروجين يمنح للفلز، وبهذا تكون الانتقالات الممكنة في الحالات الأحادية العليا ذات الطاقة الأقل من النوع  $\pi, \pi^*$  وهي الانتقالات المرغوبة لحدوث التألق.

ويمكن الاستشهاد أيضاً بتأثير صلابة الجزيء على زيادة التألق لبعض العوامل المتصلات العضوية عندما تكون مترابكات مع أيون الفلز (شكل 1.7). على سبيل المثال، شدة تألق 8-هيدروكسي كينولين أقل من تلك لمتراكب الخارصين



**Figure 1.7: Rigid complex formed between  $Zn^{2+}$  and 8-hydroxyquinoline.**

فمن المحتمل أن يسبب الافتقار إلى الصلابة في الجزيء (زيادة المرونة) إلى حدوث تحوّل داخلي Internal conversion، وبالتالي يزيد من فقد الطاقة بطريقة غير مشعة (Wehry *et al.*, 1995).

درس Ye *et al.* الشكل البنائي البلوري والخاصية المتألقة لمتراكب الكادميوم الثنائي مع (HDABC)  $\{[Cd(DABC)_2][Cd(DABC)_2(H_2O)_2]\}_n$  (Ye *et al.* 3،5-ثنائي أمينو حمض البنزويك)

(2005, *al.*) اتضح من الدراسة أن المترابك الفلزي يُظهر انبعاثاً تألقياً قوياً أزرق في الحالة الصلبة. وكانت شدة التألق للمترابك تزيد بثلاثة أضعاف عنها في المتصل العضوي الحر، ومن المحتمل أن يعود ذلك إلى تعزيز صلابة المتصل العضوي عند ارتباطه بالفلز مقارنةً به في الحالة الحرة (Ye *et al.*, 2005).

تم تحضير مركبات قاعدة مانيش Mannich base، [7- هيدروكسي-4-ميثيل-8-كومارين] جلايسين، بتكاتف 7- هيدروكسي-4-ميثيل كومارين مع الجلايسين والفورمالدهيد. دُرست التغيرات الظاهرة على المتصل عند تكوين مترابكات مع أيونات الفلزات الانتقالية [النحاس الثنائي Cu(II)، الكوبالت الثنائي Co(II)، النيكل الثنائي Ni(II)، الخارصين الثنائي Zn(II) والكادميوم الثنائي] (Gudasi *et al.*, 2008) (شكل 1.8). كذلك دُرست خاصية التألق للمتصل العضوي ومترابكاته الفلزية فوجد أن شدة التألق للمتصل تزيد أربع أضعاف عند الارتباط مع Zn(II) و Cd(II) في وجود مذيب ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO). ويمكن أن يستفاد من تلك الخواص في الكشف عن Zn(II) و Cd(II) وتقديرهما في المكونات الحقيقية مثل البيئية والبيولوجية والدوائية (Gudasi *et al.*, 2008)

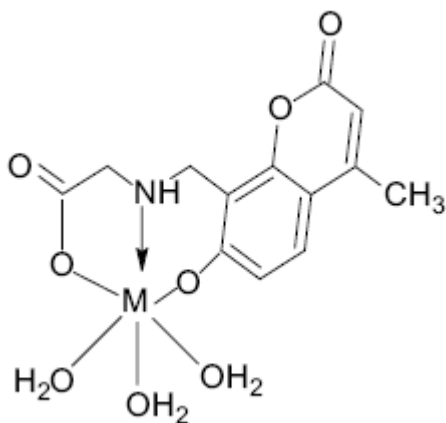
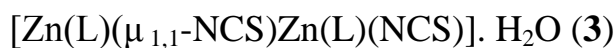
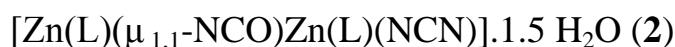
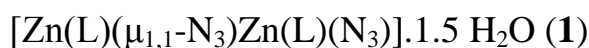


Figure 1.8: Metal complexes of Mannich base ligand.

وتعد متراكبات الفلزات الانتقالية وغير الانتقالية مع المتصلات العضوية المحتوية على قواعد شيف من المواد ذات التطبيقات الضوئية – الإلكترونية الهامة بسبب امتلاكها خواص تصوير رائعة وخواص كهربية متوهجة، بالإضافة إلى سهولة التحضير التي تسمح بالتطوير البنائي لتحسين خواص هذه المواد. هذا وأصبحت متراكبات الخارصين مع قواعد شيف تحظى باهتمام كبير بسبب الخواص التألقية العالية لها (Yu *et al.*, 2008).

حضرت قاعدة شيف رباعية الترابط  $N_2O_4$  (HL) (شكل 1.9) من تكاثف أورثو- فانيلين و

2- ثنائي ميثيل أمينو إيثيل أمين، وحضرت منه ثلاث متراكبات مع الخارصين الثنائي ثنائي النواة وهي



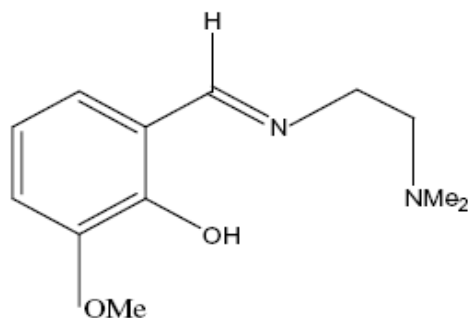
وتم التعرف على الأشكال البنائية لها بطريقة حيود (انحراف) الأشعة السينية أحادي البلورة X-ray

diffraction. أظهرت الدراسات البنائية أنه في المتراكبات (1) و (2) و (3) تتصل أنوية Zn(II) معاً

بواسطة ذرة أكسجين فينولية  $\mu_2$ ، وكذلك بواسطة نهاية ذرة نيتروجين شبه الهاليد Pseudo azide)

للمتراكب 1، cyanate للمتراكب 2 و thiocyanate للمتراكب 3).

أيضاً درست خواص التآلق لهذه المتراكبات، وأكدت النتائج أن كلا من متراكبات الخارصين الثنائي Zn(II) ثنائي النواة يُظهر تآلقاً كثيفاً مقارنةً مع المتصل العضوي. وبذلك اقترح أن تلك المركبات يمكن استخدامها كمواد فعّالة ضوئياً (Basak *et al.*, 2007).

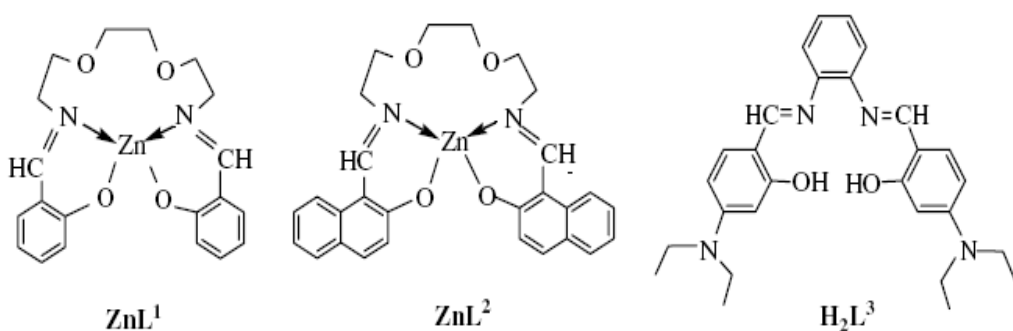


**Figure 1.9: Schiff base ligand HL.**

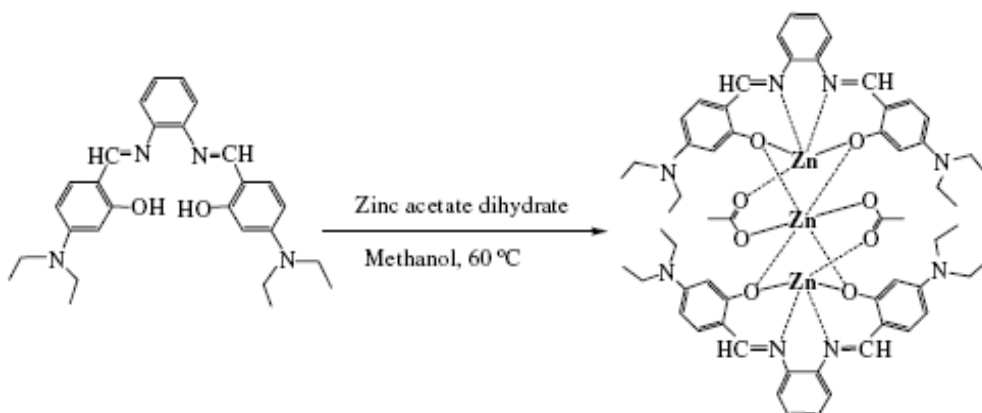
تم تحضير ودراسة متراكبات قاعدة شيف مع الخارصين الثنائي Zn(II) والمحتوية على ذرات غير متجانسة والتي يرتبط جزئياً بسلسلة ألكيلية  $[ML^1]$  و  $[ML^2]$  (شكل 1.10)، ودرست الخواص الضوئية - الفيزيائية لتلك المتراكبات؛ فأظهرت تلك المتراكبات تآلقاً قوياً أزرقاً في كل من المحلول والحالة الصلبة (Yu *et al.*, 2006; Yu *et al.*, 2007). كذلك تمت دراسة تأثيرات قواعد شيف المحتوية على جسر من سلسلة ألكيل المرنة والمتصلات ذات الجسر العطري (الأروماتي) ومدى تأثيرها على السلوك المتوهج للمتراكبات. حيث حضر Yu وآخرون قاعدة شيف ذات الجسر العطري (الأروماتي)،  $N,N'$ -ثنائي (4،4)-ثنائي إيثيل أمينو (ساليسيليدين)-1،2-فينيلين ثنائي الأمين  $[H_2L^3]$  ومترابه مع الخارصين الثنائي Zn(II) (مخطط 1.7). تمت دراسة الشكل البنائي للبلورة بواسطة الأشعة السينية وامتصاص الأشعة المرئية فوق



البنفسجية والخواص التألقية. أظهرت النتائج أن ثلاثة من أيونات الخارصين الثنائي  $Zn(II)$  متناسقة بواسطة جزيئين من المتصل العضوي مكونة ارتباط رباعي الترابط ومجموعتي خلات تعملان كمتصلات جسرية (مخطط 1.7). يُظهر اثنان من أيونات الخارصين عدد التناسق خمسة، بينما يُظهر الثالث العدد التناسقي ستة. وفي محلول الكلوروفورم، يُظهر المترابك انبعاثاً أزرق- مخضر. ويزيح الشكل الصلب الأكبر للمترابك طيف الانبعاث نحو الطول الموجي الأعلى، أكثر من مترابكات قاعدة شيف ذات جسر سلسلة الألكيل المرنة،  $ML^2$  و  $ML^1$  (Yu *et al.*, 2008).



**Figure 1.10: Chemical structures of  $ZnL^1$ ,  $ZnL^2$  and  $H_2L^3$ .**

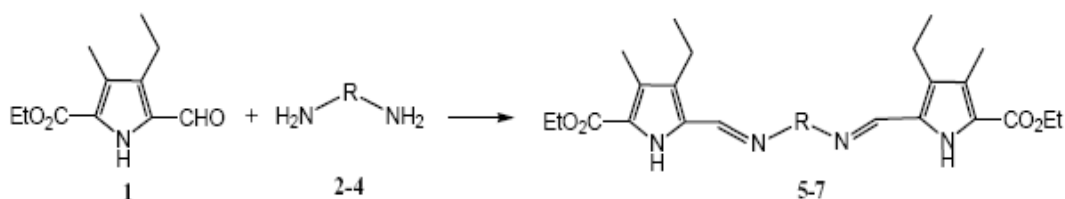


إن للحساسات الجزيئية المتألقة Fluorescent Molecular Sensors أهمية عظيمة بسبب الطلب المتزايد عليها في الكيمياء التحليلية، والطبية الحيوية والتقنية الحيوية وتقنية النانو وفي البيئة. ويعود ذلك إلى ما تملكه من مميزات تجعلها قادرة على الكشف عن التآلق من حيث الحساسية والانتقائية. ويمكن الكشف عن العديد من المواد الكيميائية والكيميائية الحيوية المراد تحليلها بواسطة طرق التآلق (الكاتيونات، الأنيونات، الجزيئات المتعادلة والغازات)؛ وإذا كانت المادة المراد تحليلها بروتوناً فإنه غالباً ما يستخدم مصطلح التحسس لقيمة الرقم الهيدروجيني (Saleh *et al.*, 2008) Fluorescent pH sensor).

حضرت ثلاث من المتصلات العضوية من ثنائي (بيرو-2-أيل-ميثيلين أمين) بمردودات عالية بتكاتف ثنائي الأمينات (مخطط (2-4) 1.8) مع مكافئين من 2- فورميل بيرو. تم التحقق من خواص الأشعة المرئية/ فوق البنفسجية وخواص التآلق عند الارتباط بالأيونات الفلزية (Wu *et al.*, 2004). فلو حظ أن المركبات التي تمتص الضوء فوق البنفسجي بين 352-354 nm في مذيبة رباعي هيدرو فيوران (THF) بدون تآلق، تُظهر تآلقاً واضحاً عند الإثارة بين 413 و400 nm وانبعاثاً بين 510 nm و 503 عندما تكون المترابك مع  $Zn^{2+}$ . وفي مترابكات الخارصين الثنائي Zn(II) (المترابكات 8-10)، يُظهر المترابك 8 أقوى تآلق مع مردود كمي مقداره 0.019. وبالمقابل، كان المردود الكمي للمترابكين 9 و10 يساوي 0.004 و0.009، على التوالي. كما يتضح من النتائج أن المركب 5 يمكن أن يكون عاملاً مناسباً للكشف عن أيون الخارصين. كذلك بُحثت الانتقائية النسبية للمركب 5 تجاه  $Zn^{2+}$  في وجود الأيونات الفلزية الأخرى مثل  $K^+$  و  $Ca^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  و  $Ba^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  و  $Co^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  و  $Mn^{2+}$ ، بمعاييرة المركب

5 مع كميات مساوية من الأيونات الفلزية المنتقاة. وأكدت النتائج أن الأيونات الفلزية المنتقاة لا تتداخل مع الكشف عن  $Zn^{2+}$ .

وبناءً على الخواص المتألفة والانتقائية تجاه الأيونات الفلزية المختلفة، فقد وُجد أن المركب 5 يعتبر من المواد المتألفة والتي تتحسس لوجود أيون الخارصين (Wu *et al.*, 2004).

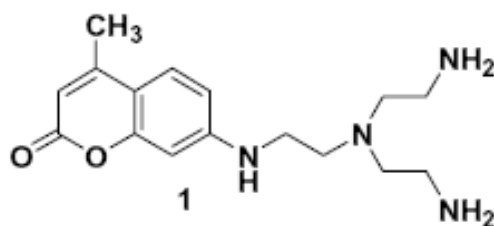


$Zn^{2+}$

حضر كاشف  $Zn^{2+}$  المتألق المثار بالأشعة فوق البنفسجية من 7-أمينو-4-ميثيل كومارين مع

تريس(2-أمينو إيثيل) أمين (شكل 1.11). دُرس القطاع الطيفي والخواص المتألفة للمتصل العضوي الحر

ومتراكب  $Zn^{2+}$  فأظهر طيف التآلق للمجس إزاحة واضحة في إثارة أقصى طول موجي عند ارتباط  $Zn^{2+}$ ، مؤكداً استخدامه الوضعي ككاشف  $Zn^{2+}$  (Dakanali *et al.*, 2005).



**Figure 1.11: Structure of fluorophore**

تم تحضير قاعدة شيف ( $H_2L$ ) من 1- فينيل-3- ميثيل-4- بنزويل-5- بيرازولون وثنائي إيثين ثلاثي الأمين، ودرست أطياف التآلق له ومتراكباته مع النيكل الثنائي ( $Ni(II)$ ) والخاصين الثنائي ( $Zn(II)$ ) في الحالة الصلبة (شكل 1.12) (Wang and Yang, 2008)، فكانت شدة تآلق المتراكب  $[NiL(C_2H_5OH)].H_2O$  ضعيفة، بينما أظهر المتراكب مع  $Zn(II)$  تآلقاً أزرقاً عند إثارته بالضوء فوق البنفسجي. وقد أبدى متراكب  $Zn(II)$  شدة انبعاث أعلى بكثير من المتصل العضوي وحده.

كذلك بُحث تأثير تركيز  $Zn^{2+}$  على خواص الانبعاث للمتصل العضوي بمعايرة محلوله في THF مع محلول  $Zn^{2+}$ ، فتم الحصول على تعزيز للانبعاث بزيادة تركيز  $Zn^{2+}$ . إضافة إلى ذلك؛ بُحثت الانتقائية النسبية للمتصل العضوي تجاه  $Zn^{2+}$  والأيونات الفلزية الأخرى مثل  $K^+$  و  $Na^+$  و  $Ag^+$  و  $Mn^{2+}$  و  $Co^{2+}$  و  $Al^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  بمعايرة المتصل العضوي مع كميات متساوية من الأيونات الفلزية المنتقاة. وُجد أن تلك الأيونات لا تؤثر على الخواص التآلقية للمتصل. ومع ذلك؛ فإن الأيونات الفلزية مثل  $Cu^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  و  $Hg^{2+}$

يمكنها أن تُضعف من شدة انبعاث المتصل، ويمكن أن يعود ذلك إلى طبيعة التناسق بين مثل هذه الأيونات والمتصل. كما تم قياس المردودات الكمية للتألق ( $\Phi_f$ ) لمتراكبات الأيونات الفلزية مع المتصل فكانت قيم  $\Phi_f$  تساوي 0.0253 للمتصل الحر  $H_2L$ ، 0.03664 لمتراكب الخارصين، 0.02673 لمتراكب الكوبالت، 0.02106 لمتراكب النحاس، 0.02173 لمتراكب النيكل، 0.02103 لمتراكب الزئبق. ويظهر من النتائج أن أيون الخارصين يعزز المردود الكمي للمتصل، وبذلك فإن المتصل يمكن أن يكون حساساً للكشف عن أيون الخارصين (Wang and Yang, 2008).

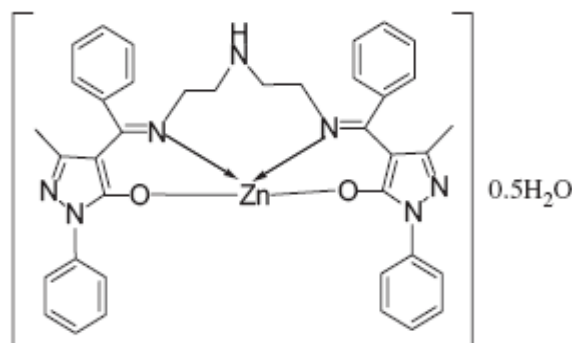
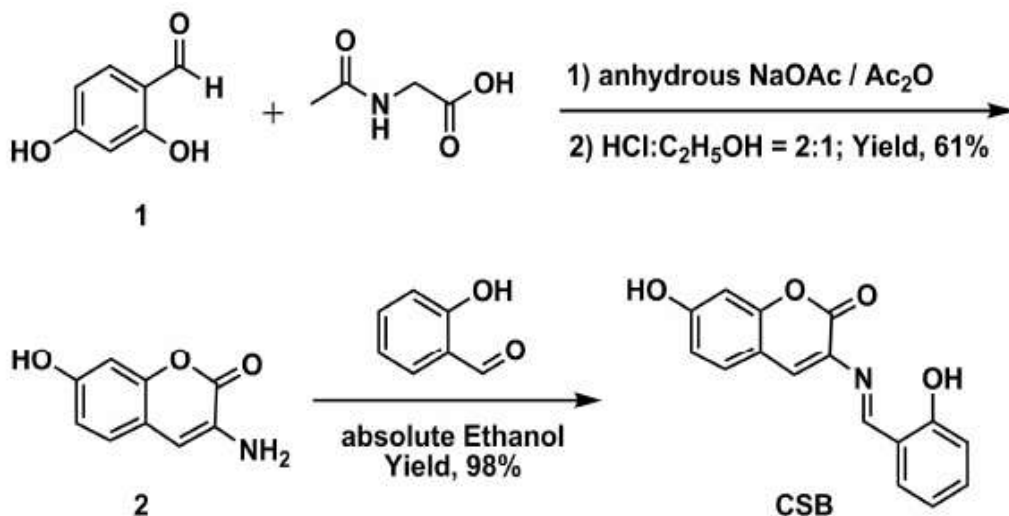


Figure1.12: The proposed structure of  $ZnL.0.5H_2O$ .

وفي دراسة حديثة (Li *et al.*, 2009) تم تحضير قاعدة شيف المشتقة من 7-هيدروكسي-3-(2-هيدروكسي بنزليدين أمينو)-2-أون 7-hydroxy-3-(2-hydroxybenzylideneamino)-2Hchromen-2-one (CSB) بواسطة تفاعل عضوي بسيط ثنائي الخطوة (مخطط 1.9). وعند دراسة طيف التألق للمركب CSB اتضح أنه لا يظهر أي تألق تقريباً في محلول  $CH_3CN$ ، بينما في وجود أيون  $Zn(II)$  يعطي تألقاً واضحاً "turn-on". أيضاً تُظهر الأيونات الفلزية الأخرى في محلول CSB انبعاثاً قليلاً جداً أو قد يكاد يكون منعماً. وبناءً على ذلك يمكن أن يستخدم

CSB كحساس كيميائي لوني لأيون Zn(II)، والذي يمكن ملاحظة تغيره بسهولة من عديم اللون إلى الأصفر بالعين المجردة. ويُظهر طيف الامتصاص لـ CSB إزاحة كبيرة نحو اللون الأحمر من 374 nm إلى 452 nm عند إضافة Zn(II) (Li *et al.*, 2009).



**Scheme 1.9: The synthesis route of CSB.**

ويعتبر اضمحلال التآلق للمتصل بواسطة أيونات الفلزات الانتقالية أثناء تكوين المترابكات ظاهرة

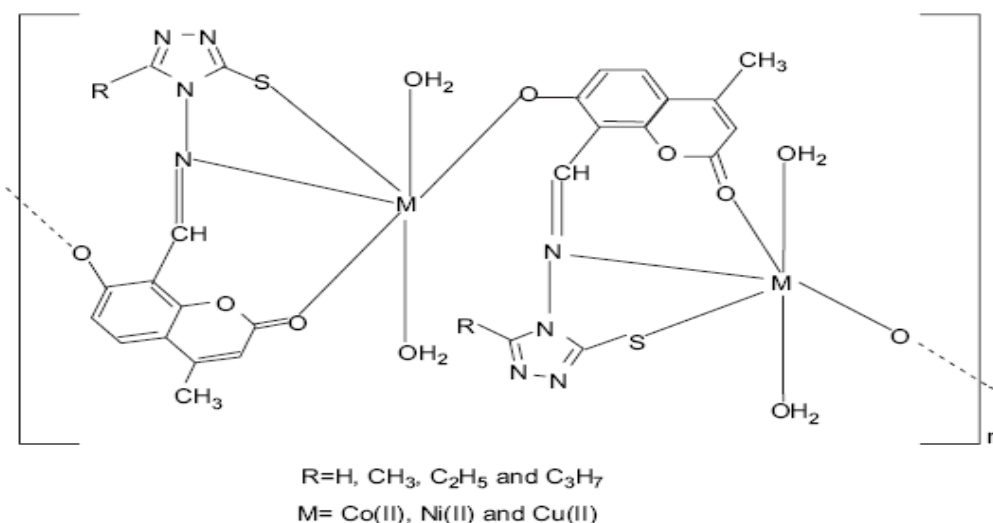
شائعة يمكن تفسيرها بواسطة عمليات مثل التشويش المغناطيسي ، Magnetic perturbation

فعالية الأكسدة والاختزال Redox activity، انتقال الطاقة الإلكترونية Electronic energy transfer

(Basak *et al.*, 2007).

أظهرت الدراسة أن شدة التألق لمتصل العضوي [7- هيدروكسي-4- ميثيل-8- كومارين] جلايسين تقل عند تكوينه مترابطات مع الأيونات الفلزية مثل Cu(II) و Co(II) و Ni(II) و Mn(II) (Gudasi *et al.*, 2008).

تمت دراسة طيف الانبعاث لقواعد شيف المشتقة من 3- مستبدل-4- أمينو-5- مركبتو-1،2،4- ريزازول و 8- فورمايل-7- هيدروكسي-4- ميثيل كومارين ومترابطاتها مع Co(II) و Ni(II) و Cu(II) (شكل 1.13) في العديد من المذيبات مثل DMF و DMSO و MeCN والدايوكسان (Bagihalli *et al.*, 2008) فأوضح البحث اضمحلال (انطفاء) شديد في شدة تألق مترابطات Co(II) و Ni(II) و Cu(II) في كل المحاليل المحضرة.

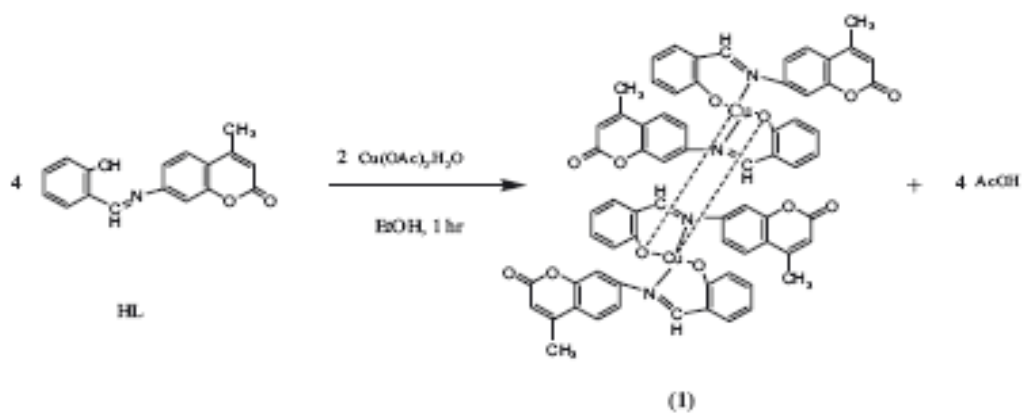


**Figure 1.13: proposed structure of Schiff base metal(II) complexes.**



عموماً، تعمل الكاتيونات الانتقالية ذات مدارات-d مفتوحة الغلاف على حجب تألق الفلوروفورات Fluorophores بسبب انتقال الإلكترون أو الطاقة بين الكاتيونات الفلزية والفلوروفورات، مؤديةً إلى حدوث تلاشي سريع جداً غير مشع للحالة المثارة. بينما الكاتيونات الانتقالية ذات مدارات-d ممتلئة الغلاف مثل  $Zn^{2+}$ ، لا تسمح بتشكيل فلز مركزي منخفض الطاقة أو حالات مثارة مفصولة الشحنة، ولهذا فإن الطاقة وعمليات انتقال الإلكترونات غير المشعة لاتحدث (Li et al., 2009).

وفي دراسة حديثة أوضحت أن مترالكب النحاس ثنائي النواة  $[Cu(L)_2]_2$  وفي  $C_{68}H_{48}Cu_2N_4O_{12}$  (حيث L هي 4-ميثيل-7- (ساليسيلين أمينو) كومارين) (مخطط 1.10)، قد تم تحضيره وتوصيفه باستخدام أجهزة تحليل العناصر وقياسات التوصيل المولي وأطياف الأشعة تحت الحمراء (IR) وفوق البنفسجية (UV) والرنين المغزلي الإلكتروني (ESR) Electron Spin Resonance. أظهر الشكل البنائي الجزيئي للمركب المسمى، والمعين بدراسات حيود الأشعة السينية أحادية البلورة وحدتي  $Cu(L)_2$  متماثلتين مرتبطتان على شكل جزيء ثنائي بروابط Cu...O طويلة. وترتبط أيونات Cu(II) جسرياً عبر الأكسجين الفينولي لواحد من الجزيئات (المونومرات) Monomers وقد اتخذ الشكل الهندسي ثلاثي التماثل ثنائي الهرم Distorted trigonal bipyramidal. وخلال كل أحادي فإن السلاسل الرئيسية للكومارين مستبدل الميثيل تكون ترانس بالنسبة لبعضها، ولكن تأخذ ترتيباً موازياً بالنسبة للأحادي الآخر. ويمكن إيجاد نصف جزيء المترالكب فقط في الوحدة غير المتماثلة،  $Z'=0.5$ ، والنصف الآخر يتولد بواسطة مركز التماثل (Aazam et al., 2008).



**Scheme 1.10: Synthesis of dimeric copper(II) coumarin complex.**