الفصل الأول

المقدمة

تعرف ظاهرة photchromism بأنها هي القدرة على تغير اللون تحت تأثير الضوء.

و من أمثلة العمليات الشائعة ذات العلاقة بظاهرة photochromism ما يلي :

1. Pericyclic reaction .
2. Cis-trans isomerizations .
3. Intramolecular hydrogen transfer .
4. Intramolecular group transfer .
5. Dissociation processes and electron transfer (oxidation-reduction) .

وهذه الظاهرة تتضمن عملية تشكل ضوئي متعاكسة reversible photoisomerization مع إعادة ترتيب الروابط الكيميائية بين الايزومر المفتوح open isomer و الايزومر الحلقي المغلق closed ring isomer . تستخدم بعض مركبات photochromic كمادة أساسية في الأقراص الضوئية optical disks وفي تطبيقات الذاكرة الضوئية المتنقلة nonvolatile optical memory[1]. التطبيقات التجارية لعملية photochromism تشمل صناعة النظارات glasses المضيئة في الظلام حيث أن هذه النظارات glasses تحتوي على مركبات ترسل الضوء في الظلام . وفي حالة ضوء الشمس هذه المركبات تخضع إلى عملية التشكل isomerization reaction لتعطي مركب آخر مختلف (النموذج المنشط) activated form لا يرسل الضوء . وفي حالة العودة إلى الظلام يتحول النموذج المنشط activated form إلى النموذج الأصلي original unactivated form فترسل النظارات glasses الضوء مرة أخرى .

ويمكن أن نلخص ظاهرة photochromism كما يظهر في المخطط التالي :

$$\mathbf{A} \xrightarrow{\text{light}} \mathbf{B}$$

isomerization to activated form B

$$\mathbf{B} \xrightarrow{\text{heat}} \mathbf{A}$$

isomerization back to unactivated form A

ولا تتطلب عملية العودة إلى المركب الأصلي استخدام الضوء .

عملية photochromism هي عملية غير هدامة non-destructive process و مبدؤها أن يحدث الضوء إعادة ترتيب للروابط الكيميائية ويكون هذا مصحوبا بتغير في اللون والخواص . ومن الملاحظ أن التحول المعكوس reversible transformation في اغلب الأحيان يكون من الايزومر المفتوح open isomer إلى الايزومر الحلقي المغلق closed ring isomer وكلا الايزومرين مختلفين في طيف الامتصاص وأيضا في الخواص الفيزيائية والكيميائية فعلى سبيل المثال ، الشكل الهندسي geometrical structure ، معامل الانكسار refractive index ، ثابت العزل الكهربائي dielectric constant و جهد الاكسدة والاختزال oxidation-reduction potential[1] .

تحتوي مركبات الفورمازان على مجموعة ازوهيدرازون azohydrozone system وقد عرفت لأول مرة منذ قرن [3,2] كمشتقات مركبي 1-2-ثنائي فينيل فورمازان و 1-3-5-ثلاثي فينيل فورمازان . وتضمنت التطبيقات الأولية لمركبات الفورمازان صناعة الأصباغ dye industry و histochemistry وذلك لسهولة أكسدتها إلى أملاح tetrazolium المماثلة وهذا مصحوب بتغير في اللون [4] . ولقد لاقت الفورمازانات اهتماما كبيرا نظرا لأهميتها في مجال الكيمياء التحليلية analytical chemistry و علم الأحياء biology و الزراعة agriculture والصناعة industry [5] .

Fig. (1) : Isomers of the formazan .

تتواجد مركبات الفورمازان في عدة أشكال فراغية هي الشكل المغلق chelate form (syn,s-cis) أو نصف المغلق semi-open form (syn,s-trans) أو الشكلين المفتوحتين (anti,s-trans) و (anti,s-cis) كما هو موضح في الشكل (1) .

عمليا لوحظ أن المستبدلات في الموضع **3** (meso) لها تأثير فعال في ثبات الشكل التركيبي فكلما زاد حجم المستبدلات في الموضع **3** أدى ذلك إلى أفضلية الشكل التركيبي chelating form فعلى سبيل المثال المركب 3-ايثايل-5,1-ثنائي فينيل فورمازان يتواجد في الشكلين anti,s-trans و syn,s-trans بينما المركب 3-بيوتايل-5,1-ثنائي فينيل فورمازان يتواجد في الشكل المغلق [5] . مركبات الفورمازان ملونة نظرا للانتقال الالكتروني π-π^* . تم عمليا دراسة الشكل التركيبي و tautomeric و photochromic لمركبات الفورمازان [6-9] .

نظرا للتطبيقيات المتنوعة لمركبات الفورمازان التاجية crown formazans فإنهـــا لاقت انتباه العديد من الباحثين فكانت من ابرز المواضيع لكتابة reviews [10] . تم تحضير العديد من مركبات الفورمازان الحلقية الكبيرة التي لها مجال تطبيقي واسع فـــي اســـتخلاص المعادن selective metal extractions [12,11] . مثل هذه التطبيقات غالبا ما تعتمد علـــى حجم التجويف لمركبات الفورمازان الحلقية والمستبدلات على macrocycle .

اقترحت هذه الأطروحة للأهداف التالية وذلك باستخدام نظريـــة المـــدارات الجزيئيـــة عنـــد مستوياتها المختلفة :

1. دراسة ظاهرة photochromism وعمليـــة التشـــكل isomerization لمركبـــات الفورمازان .
2. دراسة الخواص الديناميكية الحرارية والطاقة النسبية للايزومرات المختلفة .
3. دراسة العوامل المختلفة المؤثرة على photochromic properties للفورمازانات مثل حجم ، نوع ، مكان المستبدلات وكذلك تأثير قطبية المذيبات المختلفة .
4. إيجاد خواص الحالة الأرضية لمركبات الفورمازان .
5. دراسة الشكل التركيبي للفورمازانات التاجية .
6. دراسة تأثير حجم التجويف و المستبدلات علـــى تركيـــب الفورمازانـــات التاجيـــة conformation of crown formazans .
7. إيجاد خواص الحالة الأرضية للفورمازانات التاجية .
8. دراسة قابلية و مقدرة و انتقائية مركبات الفورمازان الحلقية لتكوين متراكبات مختلفة ومتنوعة مع بعض الكاتيونات .

1. Irie, M., Photochromism. , Chemical Reviews , **100** , 1683-1683 , (2000) .
2. E. Bamberger , E.W. Wheelwright , Chem. Ber. , **25** , 3201 , (1892) .
3. H. Von Pechmann , Chem. Ber. , **25** , 3175 , (1892) .
4. C.J. Van Noordem, J. Hist. Cytochem. , **37**, 1315 , (1989) .
5. G. Burns, C. Cunningham , V. McKee , J. Chem. Soc. Perkin Trans. , **II** , 1275 , (1988) .
6. I. Hunter , C. Roberts , J. Chem. Soc. , **9** , 820 , (1941) .
7. J. Lewis , C. Sandorfy , Can. J. Chem. , **61** , 809 , (1983) .
8. G. McConnachie, F. Neuqebauer, Tetrahedron , **31** , 555 , (1975) .
9. A. Katrizky , S. Belyakov , D. Cheng and H. Durst , Synthesis , **5** , 577 , (1995) .
10. Y. Ibrahim , A. Abbas and A. Elewahy , J. Heterocyclic Chem. , **41** , 135-49 , (2004) .
11. G. Christain , Lithium , **3** , 181 , (1990) .
12. A. Attiyat , Y. Ibrahim and G. Christain , Microchem. J. , **37**, 122 , (1988) .