



## المقدمة Introduction

### دراسة مسحية حول تاريخ عملية التلون الضوئي Photochromism

ذكرت عملية التلون الضوئي Photochromism لأول مرة في العام 1867 بواسطة العالم Fritzche الذي لاحظ اختفاء لون محلول برتقالي اللون من tetracene في ضوء الشمس ومن ثم تحوله للبرتقالي مرة أخرى في الظلام. وبعد فترة قصيرة، في العام 1876، [2] ter Meer لاحظ نفس الظاهرة مع ملح البوتاسيوم لـ dinitroethane (يكون اصفر في الظلام واحمر في ضوء النهار). ومثال آخر تم نشره لاحقاً من قبل [3] Phipson، الذي لاحظ بوابة بريد بدت سوداء طوال اليوم وبيضاء في الليل (نتيجة لصبغة الزنك، ومن المحتمل ان تكون lithopone). في العام 1899، درس Markwald التغير العكسي للون في -tetrachloronaphthalen 2,3,4,4 one المعروف باسم  $\beta$ -TCDHN في الحالة الصلبة [4].

لقد اعتقد ان هذه الظاهرة فيزيائية فقط، وقد اطلق عليها اسم phototropy. وبالرغم من ان هذا الاسم استخدم في تلك الفترة، الا ان هذا المصطلح غير مناسب ويجب ان لا يستخدم لأنه يشبه phototropism، والتي تشير إلى ظاهرة بيولوجية (كما سيتم توضيحه لاحقاً). على كل حال في يومنا هذا فان مصطلح phototropy مفهوم على انه عملية استحثاث الضوئي لتفاعلات في الانظمة البيولوجية، تشمل تأثير الضوء على انظمة التغذية في النباتات او الكائنات الدقيقة، في حين ان مصطلح phototropism هي ميل النباتات الى الاتجاه نحو مصدر الضوء [5]. الاهتمام بالتلون الضوئي استمر ولكن بشكل محدود حتى الفترة ما بين 1940-1960، كما لوحظ ذلك في الزيادة في أبحاث الدراسات الميكانيكية وطرق التصنيع. في العام 1950، اقترح [6] Hirshberg مصطلح التلون الضوئي Photochromism من الكلمات اليونانية حيث ان photo تعني الضوء chromism هي اللون لوصف الظاهرة. وهذا هو المصطلح المستخدم اليوم. ولكنه ليس مقتصرًا

على المركبات الملونة، فإنه ينطبق أيضا على الانظمة التي تمتص الضوء في منطقة الطيف فوق البنفسجي البعيد وحتى الأشعة تحت الحمراء، وكذلك على التفاعلات البطيئة والسريعة جدا.

### التطور في هذا المجال Development of the Field

توسعت الدراسات في التلون الضوئي خلال الستينات من القرن الماضي بالموازاة مع تطور الطرق الفيزيائية (الأشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي، وأشعة أكس والأشعة فوق البنفسجية ومطياف التحليل الزمني والفلاشي) والتوليف العضوي. الزجاجيات ذات خاصية التلون الضوئي والتي يطلق عليها فوتوكروميك (photochromic) أصبحت متوفرة في تلك الفترة واستحدثت المزيد من الأبحاث. التطبيقات مثل عملية التصوير الميكروفوتوكروميك photochromic micro image والتي تعرف بالاختصار PCMI، والتي بينت إمكانية تقليل 1245 صفة من الانجيل إلى  $6\text{cm}^2$ ، جذبت الكثير من الاهتمام لهذا المجال. نشر كتاب بالغ الأهمية في العام 1971 بواسطة [7] Brown. إعادة النشاط لهذا المجال بدأ في الثمانينات من القرن الماضي وذلك بسبب تطوير الـ spirooxazine ومشتقات مركب chromene. كما استخدمت في تصنيع العدسات الطبية (التي يتغير لونها مع الضوء) [8]. ومنذ ذلك الحين، طورت أنظمة بصرية أخرى واكتشفت وانتشرت أنظمة تلون ضوئي عديدة. بالموازاة عديد من الكتب طبعت (كما هو موضح لاحقاً)، وتدفقت الكثير من المقالات العلمية في المجالات البحثية وانتشرت في المؤتمرات العلمية الدولية المتخصصة كلها في مجال التلون الضوئي وكما تحت اسم International Symposium on Photochromism وتختصر ISOP والتي عقدت خمسة مرات.

### تعريف ظاهرة التلون Definition of chromism

ظاهرة التلون Chromism هي تغير عكسي في لون المادة ينتج عن عملية يستحثها محفز خارجي. الكثير من المواد لها هذا الخاصية، بما فيها المركبات العضوية والغير عضوية والبوليميرات الموصلة، والتي يمكن ان تكون نتيجة للكثير من العمليات المختلفة.

## انواع ظاهرة التلون Types of chromism

هناك العديد من انواع ظاهرة التلون chromism

### ظاهرة التلون الحراري Thermochromism

ظاهرة التلون الحراري Thermochromism هي تغير عكسي للون المادة ينتج بسبب التغير في درجة الحرارة. هناك انواع كثيرة من المواد التي تمتلك هذه الخاصية. من الامثلة (مركبات bianthrones و hexacyano والفيراييت ومركبات اخرى). المركب العضوي -9,9' bixanthenylideneic عديم اللون عند درجة حرارة 90K، ويصبح اخضر مصفر عند درجة حرارة 298K وازرق داكن عندما يذوب عند درجة حرارة 592K، وهذه تم التوصل له بواسطة التغير المتماثل في البوليمر الداعم. لقد افادت البحوث العلمية ان المنطقة المنتظمة لـ poly(3 hexylthiophene) والذي يعرف باختصار P3HT يغير لونه عكسيا عند تسخينه إلى درجة حرارة 220°C. نتيجة للاعتماد على درجة الحرارة يكون التغير متماثل. اشكال اخرى من التلون الحراري Thermochromism والتي لها اهمية تطبيقية على سبيل المثال فان هذه المواد تستخدم كمؤشر على وجود تغير في درجات الحرارة. المركب 9,9'-Bixanthenylidene عبارة عن مركب يتلون بالحرارة جزئيا، عديم اللون عند درجة حرارة النيتروجين السائل، ويصبح اصفر مخضر عند درجة حرارة الغرفة وازرق داكن عندما يذوب او يسخن في الـ mesitylene المغلي [9].

### التشروكرومزمو الفوتوكرومزم الانتقائي المزدوج

#### Chirochromism and diastereo selective photochromism:

بصفة عامة، التشروكرومزم هو تغير عكوس لدوران النبات لاستقطاب الضوء بين اثنين من diastereomers المتلونة ضوئيا (سيفصل لاحقا). يجب ان نذكر هنا ان التحول الداخلي لاثنين من enantiomers المتلون ضوئيا الذي بالتعريف لهما طيف امتصاص متماثل في الوسط الغير متماثل (non-chiral)، لا يناسب عملية التلون الضوئي، ولكن هذه الـ enantiomers تعرض

طيف امتصاص مختلف في الوسط المتماثل (chiral)، بالأخص في المصفوفات الصلبة. التلون الضوئي الانتقائي المزدوج (diastereophotochromism) هو صورة تنتج من التغير العكوس في طيف الامتصاص بين اثنين من diastereomers وليكن A و B. الزيادة في (Edia) diastereomeric عند حالة الاستقرار الضوئي (pss)، من تسليط ضوء غير مستقطب على خليط من كلا من A و B عند طول موجي  $\lambda$ ، يعتمد على معامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon$ ) وناتج التحول الداخلي الكوانتي،  $\Phi_{AB}(A \rightarrow B)$  و  $\Phi_{BA}(B \rightarrow A)$  طبقا للمعادلة (الشكل 3.1) [10].

الخليط (A,B) سوف ينتج في تعزيز B عند طول موجي  $\lambda_1$  و A عند طول موجي  $\lambda_2$ .

إذا كانت A و B تحتوي على وحدات فرعية من الجزئيات التي تفتقد مستويات داخلية متماثلة والتي تعرف باسم chiral (الشكل 3.1)، فإن تحولهما الداخلي سوف ينتج عنه تأثيرات مختلفة مع ضوء مستقطب (والذي يمكن قياسه بواسطة الاستقطاب الدائري)، هذه التحولات الداخلية العكوسة يشار لها بالمصطلح chirochromism. المركبات الـ Enantiomerically النقية، الترتيبات المكتظة للذرات في الجزئيات التي يطلق عليها sterically مثل المركبات الحلقية الغير متجانسة heterocycles، a(cis) و b(trans)، تعرض تفاعل كيميائي ضوئي ينتج تفاعلات isomerization يتحول فيها a إلى b و b إلى a (diastereophotochromism)، المركبين الـ diastereoisomers وجدا ان لهما استقرار حراري، ولم يتم رصد أي تفاعلات isomerization عند درجة حرارة الغرفة في الظلام. كما يمكن التحكم في التفاعل بواسطة الحرارة (diastereothermochromism)، عملية isomerization يصاحبها بشكل متزامن helicity عكوس يتبعه استقطاب دوراني circular dichroism. مثل هذه الانظمة يمكن ان تكون مفتاح جزئي ضوئي [11].

### مواد الهالوكرومزم Halochromism

مواد Halochromism هي مواد يتغير اللون بشكل عكوس عند تغير قيمة pH للمحلول. هذه المركبات عادة ما تكون احماض ضعيفة وتصبح مشتركة في تفاعلات حمضية قاعدية. التغير في قيمة pH يسبب تغير في نسبة الحالات المتأينة بالنسبة للغير متأينة، ولان هاتين الحالتين لهما لونين

مختلفين، فان لون المحلول يتغير. التغيير في اللون ممكن ان يستخدم في معايرة الحمض والقاعدة حيث ان التغيير في اللون لمركبات الهالوكروم halochrome يتطابق مع النقطة النهائية للتفاعل.

### **Piezochromism البيزوكرومزم**

البيزوكرومزم Piezochromism هي ظاهرة تحدث عندما تتعرض البلورات إلى تغييرات كبيرة في اللون نتيجة لاستخدام الضغط الميكانيكي. اللون الناتج يعود إلى اللون الاصلي عندما تحفظ البلورات المهشمة في الظلام او عندما تتحلل في محلول عضوي. مثال على المركبات البيزوكروميك العضوية هو [12]diphenylflavylene.

### **Triochromism التريوكرومزم**

التريوكرومزم Triochromism هو ظاهرة تعرض البلورات الى تغييرات كبيرة في اللون نتيجة لحدوث عملية الضغط الميكانيكية (مثلما في حالة البيزوكروميك) ولكن اللون الناتج لا يعود الى اللون الاصلي. البلورات، قبل ان تنهشم تكون في حالة شبه مستقرة.

### **6.1.3.1 سولفاتوكرومزم Solvatochromism**

السولفاتوكرومزم Solvatochromism هي عملية تغير لوني عكوس يحدث بسبب المحاليل. وهذا بسبب التغير في قطبية العديد من المحاليل. ويتم انتقال الشحنة الكهربائية في المركبات السولفاتوكروميك، مما يتسبب في تغييرات في اللون. التأثير على لون البوليمر يزيد الذي يتعرض لزيادة في قطبية المحلول يناظر النقصان في درجة حرارة البوليمر.

## الهالوسولفاتوكرومزم Halosolvatochromism

الهالوسولفاتوكرومزم Halosolvatochromism هو عملية تغير في اللون عكوسة تحدث بسبب تغير في شدة الايونات بدون تغير في تركيب المادة الملونة الـ chromophore. على سبيل المثال صبغة 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridino)phenoxide. عند اضافة الاملاح مثل KI، و  $Ca(SCN)_2$  إلى المحاليل التي تحتوي على الصبغة يحدث ازاحة في طيف الامتصاص الالكتروني والذي يزداد بزيادة التغير في كثافة الكاتيون وتوصف هذه الحالة بالمصطلح الهالوسولفاتوكرومزم [14] Halosolvatochromism.

## ايونوكرومزم واسيديكرومزم Ionochromism and acidichromism

ايونوكرومزم واسيديكرومزم هو تغير في اللون عكوس بسبب اضافة الايونات. يمكن ان تحدث بالإضافة الى عملية الفوتوكرومزم ويمكن ان تحفز تغيرات في الموصلية. عندما تحدث الايونوكرومزم فان كل من المستويات المثارة والغير مثارة تتعرض لايونوكرومزم، أي ان تفاعل الفوتوكرومزم  $A \rightarrow B$ ، فان A يتحول إلى الشكل  $AM^+$  و B يتحول إلى الشكل  $BM^+$ .

## الالكتروكرومزم Electrochromism

الالكتروكرومزم Electrochromism هو الاكثر انتشارا تجاريا من ناحية استخداماته كمادة ملونة. المواد الالكتروكرومزم معروفة منذ عام 1968. وهناك ثلاثة فئات من المواد الالكتروكرومزم. وهي افلام الاكاسيد المعدنية، الاصبغ الجزيئية والبوليمرات الموصلة. ولها استخدامات مفيدة مثل شاشات العرض والمرايا والنوافذ الذكية والفلاتر الضوئية ووسائط تخزين الكمبيوتر. ومن اهم الخصائص التي تميز هذه المواد هو تبديل حالتها switching بسرعة، ونسبة التباين، و كفاءة التلوين. كفاءة التلوين coloration efficiency (CE) هي التغير في الكثافة الضوئية لكل وحدة مساحة من الالكترود عند طول موجي محدد.

## الفوتوكرومزم المبوب Gated photochromism

الفوتوكرومزم المبوب هو نوع خاص من الفوتوكرومزم حيث ان شكل واحد او شكلين من انظمة الفوتوكروميك تتحول (بطريقة كيميائية او الكتروكيميائية) بشكل عكوس الى شكل غير فوتوكروماتيك. يتم التحكم في عملية الفوتوكروميك مثل الانسياب من خلال بوابة. فتح او اغلاق البوابة يعتمد على محفز خارجي مثل عملية اضافة البروتون protonation والاختزال والاكسدة، والانحلال، ودرجة الحرارة. الفوتوكرومزم المبوبية موضحة مع مثال [15]. العملية الكيميائية (photocyclization) ذات الدوران المتحد (conrotatory) لمركب 3 diarylethene تنتج فقط من الشكل المضاد للتوازي antiparallel (3a) في الايثانول. تفاعل الـ cyclization يمنع تماما في cyclohexane أو decalin، حيث ان الشكل المتوازي (3b) يبقى بواسطة تكون الرابطة H. وبالتسخين عند 100°C (أو باضافة EtOH) يحدث تشويش في الروابط الجزيئية الداخلية H ويسمح بتفاعل الفوتوكروماتيك لان يحدث بين 3a و 3c (الشكل 7.1).

## تعريف التلون الضوئي Photochromism

التلون الضوئي **Photochromism** هي عملية تحول عكوسة لمركبات كيميائية في اتجاه واحد او اتجاهين بواسطة امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي بين شكلين A و B لهما طيف امتصاص مختلف.

الشكل A المستقر حراريا يتحول بواسطة الاشعاع إلى الشكل B. التفاعل العكسي يمكن ان يحدث حراريا.

## تصنيف أنظمة التلوين الضوئي

الآلية التي تعمل بها أنظمة التلون الضوئي تنطوي على تغييرات عديدة في التركيب والروابط حيث يمكن تقسيمها الى ستة أنواع معروفة بناء على التفاعلات البسيطة أو العمليات الأتية [18،19].

### 1.5.1 التلون الضوئي المعتمد على تغير النظائر الكيميائية من موحدة اتجاه اصطفااف العناصر الى متقابلة اصطفااف العناصر

#### Photochromism based on *cis* –*trans* – isomerization

الإثارة الضوئية الكيميائية لنظام الرابطة المزدوجة في مركبات الأوليفينات olefins ، azomethines أو مركبات الأزو azo غالبا ما يؤدي الى تغيير مسترد في الاتجاه الذي تصطف به المجموعات المكونة للعنصر ما بين مجموعات لها نفس الاتجاه (*cis*) الى مجموعات متعاكسة الاتجاه (*trans*) وهو ما يعرف بـ *cis* –*trans* isomerization . يمكن التمييز بين هاتين الحالتين للمركب عن طريق اختلاف شدة الامتصاص واختلاف الطول الموجي. يكون التغير في الطول الموجي كبيرا خصوصا في الأنظمة المترافقة conjugated systems . على سبيل المثال يمكن تحويل كلا من (5) indigo و (3) thioindigo من خلال تفاعل كيميائي ضوئي من اللون الاحمر الأرجواني ذو المجموعات المتعاكسة التراص الى نظائريهما (6) و (4) ذات اللون الأصفر والذي تصطف مجموعاتها في نفس الاتجاه. والتي تخضع لتغيرات ايزوميرية حرارية بطيئة معاكسة [19-21].

### 1.5.2 التلون الضوئي المعتمد على النظائر الكيميائية المترابطة

#### Photochromism based on tautomerism.

تكوين نظائر كيميائية مترابطة هو عملية تكون فيها النظائر الكيميائية في حالة اتزان مع بعضها في الظروف المخبرية العادية. التلون الضوئي المعتمد على النظائر الكيميائية المترابطة يتضمن انتقال لذرة الهيدروجين (العمليات الموجهة ضوئيا) او العمليات التي تشمل مدارات التكافؤ. على سبيل المثال (شكل 10) عند تعرض بلورات salicylaldehyde للضوء يحدث ازاحة لطيف الامتصاص من المنطقة فوق بنفسجية الى منطقة الضوء المرئي. يمكن استرجاع هذا التغير باذابة المركب في مذيب عضوي [22]. تجارب التحلل الضوئي باستخدام الفلاش اظهرت ان هذا التغير ينتج من الانتقال الداخلي للبروتون ما بين الجزيئات والذي يحدث ايضا في الحالة المذابة [23-25].

هذا التغير في اللون ينتج من التحول من نظام مركب بنزيني benzenoid (End-form) الى نظام كويني O-quinod (*Cis-form*) و (*Trans-form*) على التوالي.



1.5.3 التلوين الضوئي المعتمد على تفاعلات الأكسدة والاختزال المستحثة ضوئياً" (التفاعلات التي يتم فيها انتقال الإلكترونات)

### Photochromism based on photo-redox reactions (electron transfer reactions):

الآلية التلون الضوئي المبنية على الأكسدة والاختزال غالباً ما تكون صعبة التحديد لأنها تتضمن أنظمة متعددة المكونات. النظام المكون من الميثيلين الأزرق وكبريتات الحديد هو أحد الأمثلة المعروفة نسبياً. [26].

جزئ الميثيلين الأزرق المثار ضوئياً  $M^{+*}$  يمكن أن يتفاعل مع أيون الحديد  $Fe^{2+}$  من خلال انتقال إلكترون منفرد حيث تتم أكسدة الحديد إلى  $Fe^{3+}$ . جزئ الميثيلين الناتج ينقسم ليعطي الليكوبيس عديم اللون  $leucobaseM^-$  والجزئ الصبغي  $M^+$ . يمكن إعادة أكسدة جزئ الليكوبيس  $leucobase$  حرارياً بواسطة  $Fe^{3+}$  لتكوين الجزئ الصبغي الملون  $M^+$  من خلال عدة خطوات وسيطة غير معروفة حتى الآن (الشكل 1.11). [27] Nanasaw نشر دراسات عن  $viologens$  يتلون ضوئياً من خلال انتقال إلكترون. يتكون  $viologens$  عديم اللون من أملاح ثنائية الترابع من  $4, 4'$   $bipyridine$ ,  $2,2'$ - $bipyridine$ ,  $1,10$  phenanthroline التي تتحول إلى كاتيون طرفي ذو لون أزرق البنفسجي (8) عند اختزالها بنقل إلكترون واحد ويمكن اختزالها بدرجة أكبر بواسطة مجموعة طرفية ثنائية (9) biradical (تحتوي على عدد زوجي من الإلكترونات) لتعطي الكينون (10) quinonoid ذو اللون المصفر.

#### 1.5.4 التلون الضوئي المعتمد على الانحلال

### Photochromism based on dissociation

عمليات الانحلال المتجانسة والغير متجانسة تلعب دورا مهما في مجال التفاعلات المسؤولة عن خواص التلون الضوئي للعناصر الكيميائية [35-42].

#### عمليات الانحلال المتجانسة

إيميدازول Imidazole (11) في ظروف مؤكسدة يكون dimers (13) وهو مركب يتلون ضوئيا سواء كان في حالة متبلورة او في محلول. هنا افترض أن وسيط طويل العمر (12) هو المسؤول عن ظهور اللون الأرجواني [43،36،45] كما اثبتت الطبيعة الطرفية عن طريق قياس الرنين المغناطيسي الالكتروني ESR.

#### عمليات الانحلال الغير متجانس Heterolytic dissociation processes

عند تعرض Triarylmethanes لضوء بطول موجي مناسب فانها تتحلل ضوئيا بسهولة. تتميز هذه الأنظمة بحصيلة كم تتراوح ما بين الجيدة والممتازة، اضافة الى فروقات واضحة بين خطوط طيف امتصاص المركبات الملونة والمركبات عديمة اللون. تبعا لظروف التفاعل يمكن حدوث اما الانحلال المتجانس أو الغير متجانس مما ينتج عنه مركبات ملونة حيث يبهت اللون في الظلام من خلال عمليات اعادة الاتحاد المستحثة حراريا [37-46]. وجد ان محلول كحولي من ليكوسيانيد المرمر الأخضر malachite green leucocyanide يكتسب لونا واضحا عند تعرضه للاشعة فوق بنفسجية ويتخلص من اللون في الظلام [47-50]. اقترح Lifschitz وزملاؤه المعادلة التالية للتحلل الضوئي والتفاعل في الظلام لمحلول ليكوسيانيد المرمر الأخضر الكحولي .

التلوين الضوئي من خلال الامتصاص الثلاثي - الثلاثي.

### Photochromism based on triplet–triplet Absorption.

تعتبر المركبات التي تتلون ضوئياً معتمدة على الامتصاص الثلاثي-الثلاثي أسهل أنظمة التلون الضوئي والتي تتكون من جزيئات تكون مستقرة في الحالة الأقل للطاقة (ground state) وشبه مستقرة في حالة الاثارة [54-51]. يمكن حدوث العديد من العمليات عندما يمتص مركب عضوي مذاب في مذيب جامد الضوء. مثلاً ظاهرة التفسفر قد اشبعت دراسة في الفسفور المعدني، مع صبغات ممتصة في مواد مختلفة. الفلوريسين (14) في حمض البوريك boric acid و picens في البوليمر أمثلة جيدة للغاية لهذا النوع من التلوين الضوئي.

التلون الضوئي المعتمد على التفاعلات الشبه دورية (النظائر التكافؤية والتفاعلات الكهربائية الحلقية)

### Photochromism based on pericyclic reactions ( valance isomerization and electrocyclic reactions):

التفاعلات الشبه دورية تقع ضمن أهم العمليات التي تسمح بتصميم وانشاء أنظمة التلون الضوئي حيث ان معظم هذه الأنظمة تنتمي الى مجموعة نظائر التكافؤ والتفاعلات الكهربائية الحلقية.

(ممكن نقول الدمج الضوئي للجزيئات لانها عملية تفاعل عكس التحلل)

الإضافة الضوئية الحلقية Photocycloaddition

الإضافات الضوئية الحلقية للجزيئات (2+2) (2+2) Intramolecular photocycloaddition

وفقاً لقواعد Woodward–Hoffmann، يسمح بالإضافات الضوئية الحلقية (2+2) في الحالة المثارة [58-55]. وينطبق الشيء نفسه على التحلل الضوئي. دراسات مشابهة أجراها Dewar [59]، Zimmerman [60] تشير إلى أنه يجب التفاعلات التي تشارك بها الكترونات المدار

(n4) في الحالة المثارة دون أي شروط تماثل. هذه التفاعلات تشمل الحالة المنفردة ( $S_1$ ). Phenanthrene ومشتقاته (15) تمتص الضوء في منطقة الأشعة فوق البنفسجية القريبة (الشكل 1.15) (أقصى طول موجي  $\lambda_{max} = 360\text{nm}$ ) ؛ مع الأوليفينات المنشطة، من الإضافات الحلقية ( $16_a$ ) و ( $16_b$ ) والتي تمتص عند طاقات اعلى من المضافات ( biphenyl ) [61] ( chromophores ، 62].

### الإضافات الضوئية الحلقية للجزيئات (2+2) (4+4) Intramolecular photocycloaddition

تعتبر عمليات دمج الجزيئات من خلال التفاعلات ( $4\pi_s + 4\pi_s$ ) و ( $2\pi_s + 2\pi_s$ ) من اهم التفاعلات الكيميائية الضوئية. يمكن تمثيل هذه التفاعلات بالمعادلة التالية

الربط بين اثنين من حاملات الألوان (A) و (B) بسلسلة مرنة لا تمتص الضوء يمكن أن تكون ذات قيمة كبيرة لإنتاج نظم تتلون ضوئيا لا تعتمد على التركيز. وفقا لطبيعتها، فان هذه السلسلة يمكنها زيادة قابلية هذه المواد للذوبان في أوساط مختلفة. في الواقع فان معدل طي السلسلة ينبغي أن يكون في حدود معدل انحلال حامل اللون المثار ويفضل ان تكون التشكلات متوافقة مع الهندسة التي تمليها المسافات الداخلية بين جزيئات المركب وبالتالي على الحالة الانتقالية الوسطية [64].

لوحظ ان تسليط ضوء على مشتقات bisanthracene ذات اللون الأصفر ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) يكون مصحوب عادة بإزاحة ناحية اللون الأزرق ( $\lambda < 300\text{nm}$ ) في طيف الامتصاص. مقارنة مع طيف امتصاص المادة الاصلية والذي يعزى لتشبع حلقة anthracene المركزية في المركب الناتج بعد التشعيع، تم التركيز بوجه خاص على استخدام سلاسل قصيرة (تحمل 1 - 4 ذرات) حيث يوجد بالضرورة حد أدنى للتحويلات الانتقالية للوصول الى المركب [64-67].

### 1.5.8. التفاعلات الحلقية الكهربية Electrocyclization reaction

التفاعلات الحلقية الكهربية **electrocyclization** هي الأساس للعديد من أنظمة التلون الضوئي. أنه ينطوي على تشكيل رابطة من النوع  $\sigma$  bond- بين اطراف متعادلة مترافقة تماما أو بين أنظمة الرابطة باي  $\pi$ -الايونية أو العملية المعاكسة لذلك. التخطيط المعروض أدناه (شكل 1.18) يوضح مثال على العمليات الحلقية الكهربية في نظام  $4n$  أو  $4n+1$  ( $n=0, 1$ ).

تصنف الأنواع المختلفة من عمليات **electrocyclization** على النحو التالي :

#### 1.5.9.1. أنظمة $4n$ القائمة على 1,3-electrocyclization

توجد حلقات غير متجانسة heterocycles تتلون ضوئيا تكون مبنية على 1,3- electrocyclization (4 الكترونات) وتركيبات ذات الحلقة المفتوحة مع أنيون ال cyclopropyl وال- allyl، على التوالي. لم تظهر cyclobutene-butadiene أي تلون ضوئي (الشكل 1.19) [68].

على سبيل المثال، Oxiranes قد أوضح أن التحلل الضوئي لـ aryloxiranes (المحتوي على (17)) في درجة حرارة الغرفة تسبب في ازالة الحلقة معطيا arylcarbenes (19) و مركبات carbonyl (18) [69-72]. التحلل الضوئي لـ (20) في زجاج جاسئ يعطي وسيط ملون بوضوح [73] يعود ذلك الى كسر الرابطة بين ذرتي الكربون C-C مع تكون نواتج كربونية (21) (الشكل 1.21).

ذكر Ullman ومعاونيه ،انه تم أيضا التوصل الى محصلة ثابتة باستخدام ركائز substrates (22) تحتوي على cyclopentadienone مستبدل الذرات ب aryl أو أكاسيد indenone كما هو موضح في

في وقت سابق، تم اكتشاف خاصية التلون الضوئي في arylaziridines من قبل Cromwell وزملائه [74]. درس Padwa و Hamilton [75] خصائص التلون الضوئي في محاليل الزجاج عند درجة حرارة 77°C في أنظمة arylaziridine (26-28). عند ارتفاع درجات الحرارة ببطء الألوان تتلاشى ويتم إعادة تكوين aziridin.

فشلت جميع المحاولات للحصول على أنواع الملونة من خلال تشجيع المركبات في صورة محاليل. نوع اخر من aziridines المتلون ضوئيا المبنية على 1,3-electrocyclization تمت دراسته من قبل Lown و Matsumoto [76] Padwa و Vega وكذلك Padwa و Vega [77]

#### 1.5.9.2. نظم $4n + 2$ القائمة على electrocyclization – 1.5

خواص التلون الضوئي لـ dihydroindolizines (DHIs) و tetrahydroindolizines (THIs) وهما نوعين جديدين من الجزيئات المتلونة ضوئيا والمبنية على 1,5-electrocyclization تم اكتشافها في عام 1979 من قبل Dürr [79,84]. السمة المميزة للجزيئات المبنية على dihydroindolizines هو الحلقة الخماسية مثل أنيونات الـ cyclopentene. استبدال ذرة كربون في هذا الجزئ بذرة غير هجينة ينتج حلقات خماسية غير متجانسة [95-101] ، وهذه يمكن أن تخضع لعملية انفتاح للحلقة لتعطي مركبات zwitterionic أو heteropentadienes المتعادل. يمكن استحداث هذه العملية بطرق كيميائية ضوئية. يشكل هذا النظام من حيث المبدأ وحدة بناء أساسية للعديد من الأنظمة المتلونة ضوئيا ، مثل تلك المبنية في [95-100].

الانظمة من النوع 1-(ذرة هجينة في الموقع 1) يكون لها صيغة رنينية خالية من الشحنة مثل (30<sub>a</sub>). التركيب الدوري يمكن تمثيله فقط من خلال معادلات الشحنة (29<sub>a, b</sub>). هذا هو السبب في أن الأنواع الأكثر استقرارا في هذه الحالة هي ذات الحلقات المفتوحة (30). في نظم النوع- 2 تكون الذرة الهجينة في الموقع 2 مما يسمح بمعادلات رنين غير مشحونة (31<sub>a</sub>) لرسم

الجزئ الدوري. وبالتالي يكون النوع الاخير هو المفضل. في نظم النوع -3 يمكن فقط كتابة الحلقات المفتوحة (33b) بصيغة غير قطبية ، والذي يجعله التركيب الهيكلي الأكثر احتمالا في التوازن المبين. إلى حد علمنا ، أمثلة لأنظمة المتلونة ضوئيا من النوع 1 لم يتم وصفها حتى الان. كما ان انعكاسية انظمة النوع 3 غير واضحة تماما. وجد أن النظم من النوع 2 والنظم الممزوجة ما بين 1 و 2 او النوع 2 و 3 او الانظمة التي تمزج بين النوع 1 و 2 و 3 تمتلك خواص تلون ضوئي عندما يتم استبدال ذراتها بطريقة مناسبة. فئات انظمة التلون الضوئي موضحة في الجدول ادناه (الشكل 1.26).

### تصنيع جزيئات متلونة ضوئيا مبنية على تفاعل 1, 5 electro cyclization

عند دراسة النظم المتلونة ضوئيا المبنية على 1, 5 electro cyclization والتفاعل العكسي له ، يجب أن تنتقى الجزيئات بحيث يكون للحلقة المفتوحة والتركيب الدوري نفس محتوى الطاقة. وهذا هو التحدي في تصنيع جزيئات مصممة خصيصا بحيث يكون لها خواص تلون ضوئي، هذا جنبا الى جنب مع السهولة في الوصول إلى هذه الجزيئات.

### النظم من النوع 2 Type -2 systems

تعتبر هي الأساس لنوع جديد من المركبات التي تتلون ضوئيا بدرجة قوية جدا. مؤخرا، قد تم تطوير طرق عديدة لتحضير هذا النوع من النظم. وقد أدى دمج حلقة  $\Delta^2$  Pyrroline في جزيئات أكثر تعقيدا الى الحصول على فئة جديدة فعالة جدا من المركبات المتلونة ضوئيا [94-78] بما في ذلك tetrahydroindolizines، dihydroindolizines و hexahydroindolizines.

### Dihydroindolizines

يمكن الحصول على Dihydroindolizines من خلال الطرق التالية :

### طريقة البروبين الحلقي Cyclopropene route

تفاعل spirocyclopropenes (37) الذي يمكن الحصول عليه بسهولة (37) [104] مع حلقات ال-aza الغير متجانسة، أو azines مثل pyridines ، pyridazines ، quinolines ، isoquinolines ، azaphenanthrenes ، والطرق الاخرى تعطي spiro (1,8a) dihydroindolizines(35) بحصيلة جيدة (50-84 %). الوسيط في هذه التوليفة هو betaine

(a36) الملون. قد تم الحصول على DHIs نموذجي باستخدام طرق التحضير في (الشكل 1.27).  
[105-94، 102-78].

### طريقة البيرازول Pyrazole route

في بعض الحالات أي، مع المجموعات التي تجذب الإلكترون بقوة مثل CN أو  $CF_3$  ، لا يمكن أن تستخدم طريقة البروبين الحلقي cyclopropene. قد طورت طريقة تصنيع بديلة يتم فيها تحليل spiropyrazoles ضوئياً مباشرة في خليط من المذيبات الـ azine. الوسيط في هذه العملية هو vinyl diazoalkanes (40) و carbens (41) [112-106]. الحصيلة الاجمالية تكون ما بين 40 و 70 % (الشكل 1.28).

### 1.5.10.2 طريقة 1,5-electrocyclization الرجعية

الطريقة 1 و 2 تمكنا من الوصول فقط إلى DHI (35) يحمل مستبدلات متماثلة  $R_1$  أو خليط من النظائر الكيميائية isomers. ومع ذلك فقد تبين أن خصائص DHI (35) تعتمد بقوة على نمط استبدال الرابطة الثنائية 2، 3. لذا، فقد تم وضع طريقتين إضافيتين (3،4). الطريقة رقم 3 تبدأ بـ diazoalkane (41) والذي تكون (42) من خلال (39). يتحول vinyl diazoalkane (41) إلى (35) بنفس الطريقة كما في طريقة الـ pyrrole (الشكل 1.29) [115-107].

### طريقة الديازو Diazo-Route

هذه الطريقة تستخدم المدخلات التقليدية من خلال fulvene (43) لداخل سلاسل (41). تحولات متماثلة عبر (37) تؤدي إلى (35) DHI بحصيلة 30-50 % (الشكل 1.30). مؤخراً، تم تحضير مركبات جديدة من نوع (35) تنتمي إلى جزيئات لها خواص جزيئية فوقية supramolecular [103-94].



### 1.5.11 Tetrahydro و hexahydroindolizines :

تم تصنيع Tetra-or hexahydroindolizines (HHI,THI) (أنظمة من النوع 2) أيضا باستخدام أي من طرق التصنيع. ان تفاعل (37) مع (44) dihydroisoquinoline في محلول ether-methylene chloride أعطى (45) tetrahydroindolizines بحصيلة جيدة (الشكل 1.31) [116] التوليد الهيدروني المحفز ل (45) ينتج (46) hexahydroindolizine [139]. الاشعة فوق بنفسجية أو الضوء المرئي يحول (35) spirotetrahydroindolizine الى (47) betaines ذو اللون الاخضر المزرق الغامق [128-123].

الأنواع الملونة التي تم الحصول عليها من (45) THIs يمكن ان تتواجد في اثنين من المتشكلات ، (47a ، 47b) نحن نحبذ منها (b47) (الشكل 1.32). الشكل الذي تصطف مجموعاته بطريقة متعكسة trans هو الأكثر استقرارا. أظهر (46) HHIs أيضا انه يتلون ضوئيا. العملية المسؤولة عن التلون الضوئي لم تعد 1,5-electrocyclization وتفاعله المنعكس ولكن بدلا من ذلك ، الكسر البسيط لروابط هيكل zwitterionic [127128].

### نظم التلون الضوئي الثنائية Biphotochromic systems

ان استخدام واحدة من الطرق الصناعية الأربعة المذكورة أعلاه في نفس الوقت مع نفس النهج او نهج ثاني يمكن أن يؤدي الى أنظمة تلون ضوئي ثنائية biphotochromic [129-132]. من حيث المبدأ ، هذه الأنظمة قد تكون متماثلة مثل DHI-DHI أو غير متماثلة مثل : DHI<sub>a</sub>- DHI<sub>b</sub> HDI. بإضافة (37) spirene إلى 1,3-or 1, 4 -diazines يعطي منتجات ثنائية التلون الضوئي. تفاعل (37) مع bisazine قد يعطي نواتج تتلون ضوئيا 1:1 (35) ونواتج ثنائية التلون 2:1 الضوئي (48) (الشكل 1.33)، تبعا للتفاعل. من خلال التحكم في النسبة المولية ل (37) بالنسبة ل biazine ، أو بتفاعل (35) مع (37) ، يمكن الحصول اختاريا اما على DHI ثنائي التلون الضوئي متماثل أو غير متماثل (الحصيلة الكلية 40-70 %). [132-129].

الجزء (50) هو مثال نموذجي للأنظمة المتلونة ضوئيا الغير متماثلة. يحضر من خلال تفاعل (37) مع pyridosalicylidenanil [133]. مؤخرا تم تحضير جزيئات ثنائية التلون الضوئي غير متماثلة [129] تجمع بين spiroxazine و spirodihydro - indolizine [133].

### نظم التلون الضوئي المعتمدة على أنيون pentadienyl بذرتين مختلفتين

استبدال اثنين من الكربونات في الموقعين 2,3 لانيون pentadienyl ينتج نظام من نوع 2,3 . تماما مثل dihydropyrazolopyridines (DHPP) [134-136]. تفاعل الاضافات الحلقي ثنائي القطب ، يمكن أن يستخدم أيضا لإعداد مركبات ال spirohetrocyclic من النوع 2,3. إذا ما تفاعل نوع مناسب من dibenzopentafulvene المستبدل مع البيريدين pyridine يتكون لدينا (58) pyrazolo-pyridine بوفرة.

بعد تشجيع (58) تنتج النوعيات الملونة (57) والتي تقوم ب 1,5-electrocyclization حراريا لإعطاء (58) مرة أخرى (الشكل 1.36). في الجزيئات الغير متماثلة، قد يتم إغلاق الحلقة في مناطق انتقائية.

### نظم التلون الضوئي المعتمدة على أنيون pentadienyl بثلاث ذرات هجينة:

الحلقة الغير متجانسة الناتجة هي حلقة triazoline . قد تم تصنيع جزيئات تتلون ضوئيا (59) محتوية على هذه العناصر [135136].

أطياف الأشعة فوق البنفسجية / المرئية ل (59 ، 60) تظهر امتصاص بقيمة عليا عند 400 و 586 نانومتر (في  $CH_2Cl_2$ )، على التوالي، وزمن نصف العمر  $t_{1/2}$ ، للجزيئات الملونة (60) هو 60 ثانية. لوحظ وميض فلورسنس fluorescence عند 614 نانومتر ، مع حصيلة من الكم صغيرة نسبيا،  $\Phi_f = 7.6 \times 10^{-3}$  هذه القيم مماثلة للقيم التي لوحظت في (35) DHI و DHPP (58). الكيمياء الضوئية لهذا النظام الجديد المتلون ضوئيا لم تتم دراسته بالتفصيل.

### نظم Supramolecular المتلونة الضوئي، المؤثرات البيئية والتطبيقات.

خصائص الجزيئات التي تتلون ضوئيا مثل (35) DHI والمركبات ذات الصلة لا تعتمد فقط على التركيب الهيكلي ولكن تعتمد إلى حد كبير أيضا على بيئتهم. يجب توقع وجود فروقات واضحة اذا ما قورنت الجزيئات المتلونة ضوئيا في حالة صلبة أو في حالة محلول، أي (i) التي تحتوي على مجموعات فوق جزيئية supramolecular، (ii) في طور البلورية السائلة ، أو (iii) البوليمرات المحتوية على النظم اللونية. من الضروري استخدام الأساليب الطيفية المناسبة للكشف عن

الخصائص المختلفة. بالإضافة إلى الطرق العادية ، يمكن استخدام التحليل الطيفي الضوئي السمعي الاستقطاب الطيفي الضوئي (PAS), photoacoustic spectroscopy (PAS), الضوء المستقطب ، أو اي وسيلة أخرى.

### نظم الجزيئات الفوقية Supramolecular systems

ربط سلسلة مناسبة أو حلقة مع dihydroindolizine (DHI) ينتج نظام تلون ضوئي من النوع A، B، و C (الشكل 1.38).

يتم استخدام هذه الجزيئات لتفاعلات supramolecular مع أطراف غير عضوية (أملاح) أو عضوية . وقد طبق هذا المفهوم على dihydroindolizines (48) أحادي أو ثنائي التلون الضوئي [136-139]. نموذج للحسابات على نوع من الجزيئات باستخدام طريقة القوة –المجال force–field method (Chemistry in Harvard Molecular Modlling) أظهر ترتيب خطي مشابه لسلسلة poly(ethylene glycol) في مركبات (61) (الشكل 1.39).

يظهر في النوع B تأثير مثير جدا للاهتمام حيث نرى أن 19-N-oxa-6-crown في dihydroindolizine (DHI) تكون مرتبطة ببروتون في محاليل الميثانول. في وجود MeOH / triethanolamine ، القاعدة تربط البروتون بينما نجد تاج الـ DHI(62a) حرا في المحلول. عند اضافة ايونات الليثيوم، الصوديوم أو البوتاسيوم  $Li^+$ ,  $Na^+$ , or  $K^+$  تصبح ظاهرة التلون الضوئي مفرطة القوة مع ازاحة طفيفة في طيف الأشعة فوق بنفسجية. تغييرات جذرية قد شوهدت في زمن نصف العمر . حيث أظهر أيون الليثيوم  $Li^+$  أكبر نقص في زمن نصف العمر حيث وصل الى عامل يساوي  $10^6$  ويمكن اعتبار هذه التجمعات فوق جزيئية كمفاتيح جزيئية حيث أن زمن نصف العمر لهذ التجمعات يتأثر بشدة عند تلونها. هنا، قوة وضعف الرابط في الملح ينعكس بوضوح في مدى نشاطه، أي، في التغييرات  $Kr = 1/t_{1/2}$  في العملية الحلقية الكهربائية الـ the electrocyclic process. تم الحصول على نتائج مماثلة بالنسبة لمركبات النوع (C) ، كما جاء في [135] من انخفاض زمن نصف العمر في وجود أيونات البوتاسيوم  $K^+$  والباريوم  $Ba^{+2}$  وهذا يدل على أنه يمكن تخفيض معدل التفاعل من خلال تكوين تركيبات فوق جزيئية

supramolecular من أيونات البوتاسيوم  $K^+$  أو الباريوم  $Ba^{+2}$  و (62b). فصائل المركبات العضوية المتلونة ضوئياً: Families of Organic Photochromic Compounds:

## Spiropyrans

"Spiropyrans" تشير بصفة عامة إلى  $2H$ -pyran المستبدلة التي بها انظمة مساعدة والتي تكون عادة (ولكن ليس بالضرورة) حلقات غير متجانسة، ترتبط مع ذرة الكربون 2 من pyran بطريقة spiro كما هو مبين في المخطط 1 ، أي أن ذرة الكربون تصبح مشتركة بين الحلقتين. المركبات التي في نظام الحلقة الثانية مجرد حلقة كربونية مشبعة مثل cyclohexyl أو adamantyl يمكن اعتبارها ببساطة 2,2-dialkylpyrans (الشكل 1.41).

جزء ال pyran في "spiropyran" عادة ما يشير إلى  $2H$ -1-benzopyran ، إضافة لمعناه الإضافي كحلقة منفردة. المنشورات الروسية تستخدم غالباً spirochromene وهو أقل غموضاً (وبالتالي ذو أفضلية) مستخدمين الاسم الشائع ل  $[2H]$ -1-benzopyran. مجموعة واسعة جداً من نظم حلقات ال spiropyran تنطوي تحت التعريف المذكور أعلاه ، وعدد كبير من هذه النظم قد أعد واختبر بهدف استخدامه في التطبيقات العملية المختلفة. ال spiropyrans وتلونها الضوئي وتطبيقاتها قد درست على نطاق واسع [140141]. القليل فقط قد قيل عن ال spiropyrans وعن العديد من الأنظمة الحلقية المعروفة. لقد درس Guglielmett وزملاؤه ال benzothiazoline, Azaheterocyclicspiropyran التي تحتوي أنصاف ال benzoxazoline, thiazolidine, thiazine oxazoline, oxazine, pyrrolidine, piperidine. يمكن تصنيع ال spiropyran بعدة طرق كما هو موضح أدناه.

## Spirooxazines.

ألية التلون الضوئي ل spirooxazines ينطوي على انحلال متجانس أو غير متجانس وإعادة تكوين رابطة احادية بين الكربون والأكسجين في حلقة الاوكزاين oxazine ring كما نرى في المعادلة. اول مركب يتلون ضوئياً من السبيرواوكزاين spirooxazine تم تحضيره في (1970) كان من مجموعة spiroindolinonaphthoxazine . لقد كشف كلا من Ono و Osada [142] و Arnold و Vollmer [143] عن indolinospironaphthoxazines مشتق من 1- nitroso-2-naphthol تحضير 1,3,3-trimethylspiro[indoline-2,3'-

[3H]naphth[2,1b][1,4]oxazine]. في كلا من المحاليل الصلبة والسائلة يتحول ال indolinospiro- naphthoxazine (NISO) الى اللون الأزرق عند تعرضه للأشعة فوق بنفسجية ثم يبهت بسرعة ليصبح عديم اللون عند ازالة الضوء المحفز فقط الأشعة فوق بنفسجية (315-380 نانومتر) تلزم للتحفيز. لقد وجد ان اللون الازرق ينتج عن تكون merocyanine بالتركيب ذو الحلقة المفتوحة والذي يمتص الضوء في مدى 600 نانومتر. لم يكن هناك اي علاقة بين اكتشافات Ono و Osada [142] و Arnold و Vollmer [143] وبراءة الاختراع الامريكية المسجلة باسم Hovey وزملائه [144]. في الثمانينات كان هناك تسارع للابحاث والمنشورات المتعلقة ب spirooxazines.

### Benzo and Naphthopyrans(Chromenes)

البنزو benzo والنفثوبيرانز naphthopyrans لها التركيب الهيكلي العام (63-66) المبين في الشكل التالي (الشكل 1.45). حيث يكون  $R^3$  و  $R^4$  غير مترابطين لتكوين مجموعة السبيرو الحلقية الغير متجانسة spiro heterocyclic . جزء البنزو benzo أو النافثو naphtho من (63-66) غالبا ما تحتوي على بدائل إضافية ، بينما على الجانب الآخر  $R^1$ ، و  $R^2$  غالبا ما تكون الهيدروجين.

حتى العقد الماضي، خصائص التلون الضوئي لكل من benzo و naphthopyrans لم تتل حظ كبير من الدراسة، رغم ان الكيمياء المتعلقة بهم بما في ذلك طرق تحضيرها وخصائصها وتفاعلاتها قد درست بعناية [145,146].

Bertelson [147] و Laarhoven [148] استعرضوا باختصار خصائص التلون الضوئي لها كجزء من تقريرهم المفصل عن spiroopyrans و المركبات المتعلقة به و عن أنظمة  $2+4n$ : الجزيئات المشتقة من Z-hexa-1,3,5-triene/cyclohexa-1,3-diene. يعود نقص الاهتمام في دراسة خصائص التلون الضوئي ل benzo و naphthopyran الى نقص المعلومات المتوفرة عنهم في المنشورات القديمة من جهة والى كونها مضللة من جهة اخرى.

حالة يشار اليها تتضمن المنشورات القديمة حول 3,3-diphenyl-3 H-naphtho[2,1- b]pyran (67). في العام 1940 Wizinger و Wenning [149] نشروا أول تقرير عن

تحضير هذا المركب، والذي كان غير معروفا لهم، أدى الى نواتج اثنين -الى-واحد (68) من diphenylethylene و 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. تم تدارك هذا الخطأ من قبل Livingston وزملائه [150] في عام 1960 عندما تم التعرف بشكل صحيح على النواتج ، ولكن ليس قبل أن يعلن Fischer و Hirshberg [151] أن منتج Wizinger ، الذي كان يعتقد انه 67 ، ليس له خصائص تلون الضوئي.

### Fulgides and Fulgimides

كان Stobbe اول من استكشف ال fulgides وطلق عليها هذا الاسم (المشتق من اللاتينية لمعنى التلألؤ) لانها استخلصت في صورة بلورات دقيقة متألئة. خواص التلون الضوئي لهذه المواد درست بتوسع من قبل Heller [152]. عائلة ال fulgide تعتبر واحدة من أهم المركبات التي تتلون ضوئيا حيث يوجد العديد من الدراسات الشاملة المنشورة حولها [155،153] Stobbe. [156] كان أول من اكتشف ظاهرة التلون الضوئي في الحالة الصلبة لبعض -phenyl-substituted bismethylene succinic anhydrides وأطلق عليها اسم المتألئات fulgides. الصيغة العامة ل fulgides موضحة في المركب (69) (الشكل 1.48).

تحضر ال fulgides عادة ب تكثيف aryl aldehyde أو ketone مع substituted methylene succinate متبوعا بعمليات hydrolysis و dehydration كما هو موضح في (الشكل 1.49)

Heller وزملاؤه [155] طور أول مركب من عائلة ال fulgide وهو succinimide وسمي ب fulgimide. الصيغة العامة موضحة في المركب (70). كما اوجد Heller ومساعديه [157] ايضا Isofulgimides وهو أحد مشتقات ال fulgide حيث أن أحد ذرات الاكسجين في مجموعة الكربونيل في الحلقة الغير مهدرجة من fulgide تستبدل ب imino كما هو موضح في المركب (71) و (72). في نفس العام أعلن Heller وزملاؤه [155] عن نوع جديد من المركبات التي تتلون ضوئيا وهو dicyanomethylene المشتق من fulgide.

تبعاً للأنظمة العامة للاتحاد العالمي للكيمياء التطبيقية (IUPAC) لابد من تسميتهم بمشتقات ال-5 dicyanomethylene tetrahydrofuran-2-one. قد تحدث Heller و Szewczyk و Yokoyama و [157]Fulgenolide وزملاؤه [158،159] عن fulgenate لها نفس الصيغة العامة التي في الترايب (74-76) في (الشكل 1.50).

### Diarylethenes والمركبات ذات الصلة

من المعروف جيداً أن ال-Stilbene يخضع لتغيرات بين النظائر من النوع المتماثل إلى النوع الغير متماثل *trans-cis* photoisomerization عند تعرضه للأشعة فوق بنفسجية. بالإضافة إلى تكوين هذه النظائر فإن ال-stilbene يتفاعل دورياً تحت تأثير الضوء *photocyclization* مكوناً *dihydrophenanthrene*.

على الرغم من أن ال-*dihydrophenanthrene* يتفاعل عكسياً في وجود الهواء ويتحول إلى *tophenanthrene* بالتخلص من الهيدروجين بواسطة الأكسجين إلا أنه يتحول في غياب الأكسجين حرارياً إلى ال-stilbene الذي بدانياً به التفاعل. عند استبدال مجموعة من الميثيل methyl عند الموقعين 2 و 6 في حلقة الفينيل phenyl فإن المركب يقوم بتفاعل ضوئي دوري *photocyclization* عكسي حتى في وجود الأكسجين [161،160]. كلا النظيرين، بالتركيب ذو الحلقة المفتوحة و الحلقة المغلقة ثنائية التهدرج، مستقران حرارياً ويمكن تكرار تفاعل فتح الحلقة وإغلاقها عدة مرات محافظين على مستوى كافي لتغير اللون الضوئي *photochromic*.

### Spirodihydroindolizines

خواص التلون الضوئي لـ *dihydroindolizines* (DHIs) (نوع جديد من الجزيئات المتلونة الضوئي) تم اكتشافها فقط في عام 1979 من قبل Dürr [162،163]. هذه الجزيئات واحدة من مجموعة المواد المتلونة الضوئي التي تم اكتشافها في الأربعين سنة الأخيرة [3]. لقد شرحت طرق تحضير هذه الجزيئات بالتفصيل كما درست متغيراتهم الضوئية الفيزيائية والكيميائية بتوسع [162،163]. التطبيقات المتوقعة لهذه الجزيئات كثيرة ولا تقل عن تطبيقات المواد المتلونة الضوئي المعروفة [169]. كيميائياً ال-وكيمائهم الضوئية قد وصفت بالتفصيل في العديد من

الدراسات المسحية [165-168]. هذه الدراسة الاتعراضية ستمثل مقدمة في المجال. ستضمن هذه المقدمة أيضا نماذج لطرق تحضير مجموعة الـ dihydroindolizines و azahomologs ذات التركيب الحلقي الغير متجانس خماسي الاعضاء. سيعرض ايضا نوع جديد من المركبات المتلونة الضوئي المشتقة من هذه الحلقات الغير متجانسة (DHIs) والتي تسمح بتفاعلات جزيئية فوقية supramolecular. ستناقش بعض التطبيقات النموذجية القريبة جدا من الانظمة التجارية المفيدة. السمة المميزة للجزيئات المبنية على dihydroindolizines هو الحلقة الخماسية مثل cyclopentene anion. استبدال الكربون في هذا الجزئ بذرة هجينة ينتج حلقات خماسية غير متجانسة [170-172] ، وهذه يمكن أن يخضع لعملية انفتاح للحلقة لتعطي مركبات zwitterionic أو heteropentadienes المتعادل. يمكن استحداث هذه العملية بطرق كيميائية ضوئية وعكسها اما حراريا او بطرق كيميائية. بالتالي نكون قد حصلنا على نظام جديد يتلون الضوئي يعتمد على نظام من خمس ذرات وستة الكترونات  $(4n + 2)\pi$  . عموما يمكن اعتبار هذا النظام وحدة بناء اساسية للعديد من انظمة التلون الضوئي كما هو موضح في .....

الانظمة من النوع 1 (ذرة غير متجانسة في الموقع 1) يكون لها صيغة رنينية خالية من الشحنة مثل (30<sub>a</sub>) . التركيب الدوري يمكن تمثيله فقط من خلال معادلات الشحنة (29a, b) . هذا هو السبب في أن الأنواع الأكثر استقرارا في هذه الحالة هي ذات الحلقات المفتوحة (30). في نظم النوع 2 تكون الذرة الغير المتجانسة في الموقع 2 مما يسمح بمعادلات رنين غير مشحونة (31a) لرسم الجزئ الدوري. وبالتالي يكون النوع الاخير هو المفضل.. في نظم النوع 3- يمكن فقط كتابة الحلقات المفتوحة (33b) بصيغة غير قطبية ، والذي يجعله التركيب الهيكلي الأكثر احتمالا في التوازن المبين. إلى حد علمنا ، أمثلة لأنظمة المتلونة الضوئي من النوع 1 لم يتم وصفها حتى الان. كما ان انعكاسية انظمة النوع 3 غير واضحة تماما. وجد أن النظم من النوع 2 والنظم الممزوجة ما بين 1 و 2 او النوع 2 و 3 او الانظمة التي تمزج بين النوع 1 و 2 و 3 كلها ذات خواص تلون الضوئي عندما يتم استبدال ذراتها بطريقة مناسبة.

### كينونات متعددة الحلقات (periaryloxyquinones)

كينونات quinones المتلونة ضوئيا هي فئة من المركبات العضوية المتلونة ضوئيا و التي عرفت مؤخرا جدا كمركبات تتلون ضوئيا بالمقارنة مع المركبات الأخرى [177] ، لقد اكتشفت خلال



عملية تحضير ودراسة خصائص مشتقات أنثراكوينون anthraquinone [178-180]. لقد تبين أن تلك المشتقات والتي بها مجموعة aryloxy في موقف شبه نسبي بالنسبة لمجموعة الكربونيل carbonyl ، تغير لونها بطريقة مستردة في وجود الأشعة فوق البنفسجية. في السنوات اللاحقة، تم تصنيع العديد من الكينونات quinones التي تتلون ضوئياً. وقد تم تحليل خصائص هذه المركبات في الكتب [177,181] والعديد من الأبحاث [182-186]. في الوقت الحاضر، فسرت آلية تلون الكينونات quinones ضوئياً على أساس التحولات المنعكسة المستحثة ضوئياً بين para-Ana-quinoid نتيجة الانتقال الكيميائي الضوئي لمجموعات الهيدروجين hydrogen والاريل aryl والاكيل acyl المختلفة [184].

### Perimidinespirocyclohexadienones .8.1،7

تعتبر تفاعلات التكافؤ Valence و prototropicautomeric من بين أهم الآليات التي تحكم التحولات لمجموعة واسعة من الأنظمة العضوية المتلونة ضوئياً [187,188]. حتى وقت قريب ، لم يكشف عن أي أمثلة من المركبات المتلونة ضوئياً تعتمد آلية تلوونها على الجمع بين هذين التفاعلين معاً. الجمع بين التفاعلين والذي يعتبر من السمات المميزة لارتباط النظائر tautomerism ذات سلاسل الحلقات 189، [190] تم تنفيذه في أنواع جديدة من العناصر الغير متجانسة الحلقات التي تتلون ضوئياً والتي تتلون حرارياً مثل مشتقات-4'-2,3-dihydro-2-spiro-4' (2',6'-di-tert-butylcyclohexadien-2',5'-one) 77 a perimidine ومثيلاتها. [190]. آلية تفاعل التلون الضوئي تتضمن كسر للرابطة بين الكربون والنيتروجين C-N في الحالة المثارة المنفردة ل (a77) يتبعها إعادة ترتيب للتشكيل الجزيئي لل zwitterionic الوسيطة الناتجة (78) التي تسبق الخطوة الأخيرة لانتقال البروتون بين الجزيئات (شكل 1.59).

### التلون الضوئي بواسطة انتقال الإلكترون : ال Viologens المتلون ضوئياً

المركبات التي تتلون ضوئياً من خلال تفاعلات الأكسدة والاختزال (انتقال الكترون)، خصوصاً التي تعمل بالاختزال الضوئي، تعتبر مركبات مشهورة بين المواد الغير عضوية مثل هاليدات الفضة silver halides والتي تستخدم في العدسات. على الرغم من أن عدد المركبات العضوية

التي تتلون ضوئيا التي تعمل من خلال انتقال الالكترن اقل بكثير من عدد المركبات التي تعتمد على تكوين النظائر الكيميائية isomerization الانحلال الغير المتجانس heterolytic (أو المتجانس homolytic) و التفاعلات شبه الدورية pericyclic الا انه تم الاعلان عن العديد من انواع المركبات التي تعمل بالطريقة الاولى مثل thiazines [191] و viologens [192] وال quinines الشبه حلقي. [193].

### 1.8.1 انظمة التلون الضوئي في البوليمرات

#### 1.8.1. Photochromic systems in polymers:

الجزئيات المتلونة ضوئيا يمكن ان تتحلل في او يتكثف على او يرتبط ببلمر مناسب. بالاعتماد على هذه البيئات الثلاثة المختلفة فان خواصها تتغير بعدة طرق.

#### تطبيقات المواد المتلونة ضوئيا

#### Application of photochromic materials:

#### تطبيقات المواد المتلونة ضوئيا بالاعتماد على 1,3-electrocyclization

✚ الزجاج الأمامي او الألواح الزجاجية التي تظلم عندما تتعرض لوهج الضوء.

✚ النظارات الشمسية.

✚ مفتاح التحول بين حالتين، احد هذه الحالتين توصف بالامتصاص لإشعاع محدد على نطاق

من الأطوال الموجية والحالة الأخرى توصف بالشفافية العالية.

#### تطبيقات المواد المتلونة بالاعتماد على 1,5-electrocyclization

تطبيق مباشر يعتمد على تغير اللون بسبب التركيب الجزيئي والالكتروني للمواد (A, B) وطيف

الامتصاص المقابل لكل منهما او طيف الانبعاث على سبيل المثال:

(a) مواد ضوئية لها نفاذية متغيرة مثل العدسات الطبية الفوتوكروماتيك او فلاتر

الكاميرا.

(b) رؤية انسياب الموانع.

- (c) وسائط التخزين الضوئية.
- (d) مواد التزيين المستخدمة في ألعاب الأطفال والقمصان وغيرها.
- (e) أنظمة التعرف (حبر الطباعة السري).
- (f) أدوات التجميل.

التطبيقات التي تعتمد على التغيير في الخواص الكيميائية والفيزيائية، وكذلك مع تغيير اللون خلال التفاعل الفوتوكروماتيك، ومن أمثلة هذه الخواص الموصلية ومعامل الانكسار والعزم الكهربائي وثابت العازلية وتشكيل روابط الكلابية (chelate) والتحلل الأيوني وتغيير الحالة والاذابة والزوجة.

بعض التغييرات الفيزيائية التي تحدث عندما يكون المادة المتلونة ضوئياً مرتبطة كيميائياً بالداعم الماكروجزيئي للبوليمرات تحظى باهتمام خاص. بعض الأمثلة للتطبيقات التي تستخدم التغييرات الفيزيائية والكيميائية التي تصاحب الأزاحة الملحوظة في أعلى امتصاص هي:

- (a) أنظمة الإلكترونيات الضوئية (أشباه الموصلات التي تعدل بواسطة صبغات الفوتوكروميك).
- (b) أنظمة الهولوجرافيا العكوسة.
- (c) المفاتيح الضوئية.
- (d) وسائط التخزين الضوئية.
- (e) أنظمة الانزيمات القابلة للتحويل بالكيمياء الضوئية.
- (f) أجهزة أنظمة البصريات الغير خطية.

ومن بين كل هذه التطبيقات الهامة، هناك بضع منها نجح تجارياً (النظارات الشمسية الفوتوكروماتيك المعتمدة على البوليمر، ومواد التزيين والأحبار السرية) وهناك ما يظهر أهميته (رؤية انسياب المائع). والتطبيقات الأخرى العديدة. كما تعد بتطبيقات مهمة ويمكن ان تستخدم أيضاً في إنتاج مواد تجارية في المستقبل.

من الواضح، ان التلون الضوئي **Photochromism** يفتح لنا عصراً جديداً من الدراسات المكثفة ويعد بتطبيقات كثيرة.

## شكر وتقدير

في البداية اشكر الله سبحانه وتعالى على تيسيره وتوفيقه وفضله ونعمه. وكذلك اود ان اشكر هؤلاء الذين ساعدوني خلال دراستي على مدار الاربعة سنوات.

في البداية انا مدين لمشرفي الدكتور شيا القحطاني عميد كلية العلوم استاذ الكيمياء العضوية المشارك والبروفسور الدكتور صالح احمد استاذ الكيمياء العضوية على اشرافهم المميز، والدعم الغير محدود والتشجيع ومهارتهما في الاشراف والتوجيه واتساع معارفهما العلمية الذي جعل هذا البحث العلمي ممتعا وناجحاً. كما انني مدين للدكتور فهد الوداني (رئيس قسم الكيمياء) والدكتور عوض السهمي لدعمهم المتواصل ومساعدتهم. الشكر موصول ايضاً للدكتور صالح العمري (رئيس قسم الفيزياء)، والبروفسيور الدكتور سعد خليل، والدكتور زايد موسى والدكتور مسلم مسلي لاقتراحاتهم القيمة والمساعدة في القياسات وعلاقة الصداقة التي ربطتنا.

كما انني ممتن لكل كل الزملاء التقنيين في قسم الكيمياء لمساعدتهم وتشجيعهم الذي جعل سير العمل ممتع ومشوق.

في النهاية، شكري وتقديري لوالدي ذات العطاء الذي لا ينضب والمشاعر الفياضة واخواتي واخوتي وكل اصدقائي لدعمهم وتشجيعهم خلال فترة الدراسة. ولا انسى ان اعبر عن عميق شكري لزوجتي لتركي لها وحيدة ومساعدتها لي وتشجيعها خلال هذا العمل.

## الخلاصة

البحث الحالي يتعامل مع ظاهرة مهمة في الكيمياء الضوئية وهي ظاهرة التلون الضوئي الفوتوكرومزم photochromism . وقد وجد للمواد المتلونة ضوئيا الكثير من التطبيقات المهمة. ولتتبع مثل هذه التطبيقات فقد اجريت هذه الدراسة. في هذه الدراسة تم تكوين مجموعتين من المواد المتلونة ضوئيا المجموعة الاولى هي العكوس حراريا والمجموعة الثانية هي الغير عكوسه ولقد تم دراسة خصائصهما باستخدام الطرق الطيفية والطرق التحليلية. في الجزء المتعلق بالمواد المتلونة ضوئيا العكوس حراريا (الجزء A) ستة مواد متلونة ضوئيا تعتمد على DHI حضرت بواسطة كلا من التفاعلات الكيميائية والكيميائية الضوئية. وسلوكها الفوتوكروماتيك في كلا من المحلول والافلام الرقيقة تم دراسته. ومن اهم الخواص التي ظهرت هي علاقة الخواص التلون الضوئي مع التركيب والتي سوف تؤدي لتعديل التركيب الهيكلي ل DHI في اتجاه استخدامها للعديد من التطبيقات. اعتماد مركب 1,5-electrocyclization العكوس حراريا على مركب betaines الذي جرت الدراسة عليه مع التغير في درجات الحرارة يعطي اكثر الظواهر المفيدة في هذا الموضوع. في الحقيقة، الاستقرار الكيميائي والحراري لمركب betaines في البوليمر (PMMA) سوف يفتح افاق جديدة من التطبيقات لهذه المجموعة من المركبات.

في الجزء الثاني (الجزء B) المواد المتلونة ضوئيا الغير عكوسه حراريا المعتمدة على indolyfulgimide تم توليفها من خلال تفاعلات الخطوات المتعددة. بعض هذه التفاعلات كانت تشكل عنق زجاجة لتوليف ال- fulgimide. التحكم في ظروف التفاعل للحصول على الناتج المرغوب به تم الوصول له مع ايجاد افضل الظروف للتحضير. مركب 1,5-sigmatopic النقي تم فصله بشكل نقي وتم تشخيصه جيدا باستخدام كلا من الطرق التحليلية والطرق الكيميائية. تسليط ضوء فوق بنفسجي على خليط من E و Z يؤدي إلى تكوين شكل C ملون والذي بعد ان يتعرض للضوء المرئي يعطي شكل E ملون. السلوك الحركي لكل من التفاعلات الامامية والعكسية تم قياسها. مركب fulgimide يبدو مرشح قوي لإيجاد تطبيقات في مجال النانوتكنولوجي كذلك في الاجهزة الإلكترونية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

1-1-2011