

الباب الأول

المقدمة

١-١- الرابطة الهيدروجينية:

1-1-Hydrogen bond

١-١-١- تعريف الرابطة الهيدروجينية والانتقال البروتوني:

1-1- Defination of hydrogen-bond and proton transfer:

الرابطة الهيدروجينية (A-H...B) عبارة عن ارتباط الهيدروجين المرتبط تساهمياً مع ذرة ذات سالبية كهربائية مرتفعة (A-H) . الذي يمكن إزاحته إلى منطقة ذات كثافة إلكترونية عالية مع ذرة أخرى لها سالبية كهربائية عالية (B) أو مجموعة من الذرات والتي يمكن أن تستقبل البروتون. ويقال أن الرابطة الهيدروجينية داخلية أو خارجية على حسب انتماء الذرتين A, B إلى نفس الجزيء أو إلى جزيئين مختلفين (Habeb and Awad 1995; Habeb 1997).

على الرغم من أن العلماء وضعوا الكثير من النظريات والنماذج التي تفسر الرابطة الهيدروجينية، إلا أنه مازالت الطبيعة الحقيقية للرابطة الهيدروجينية التي تحتوي على انتقال بروتوني محل الكثير من التساؤلات وأن مستويات الطاقة المختلفة لعملية الانتقال البروتوني تعتبر مشكلة جديرة بالبحث.

وتتضمن أهم هذه التساؤلات الطبيعة الديناميكية للبروتون في الرابطة الهيدروجينية ويعطي إمكانية انتقال البروتون في الرابطة الهيدروجينية الجسرية العديد من الخواص غير

العادية المميزة لمتراكبات الرابطة الهيدروجينية. إن الجهد المتحكم في الانتقال البروتوني للرابطة الهيدروجينية الجسرية يعتبر ذا أهمية في تصنيف الرابطة الهيدروجينية (Nogaj 1987; Dziembowska 1994; Awad and Habeeb 1996).

يوضح الشكل (1-1) الأنواع الأساسية لجهد البروتون في الرابطة الهيدروجينية ويمثل كالتالي:

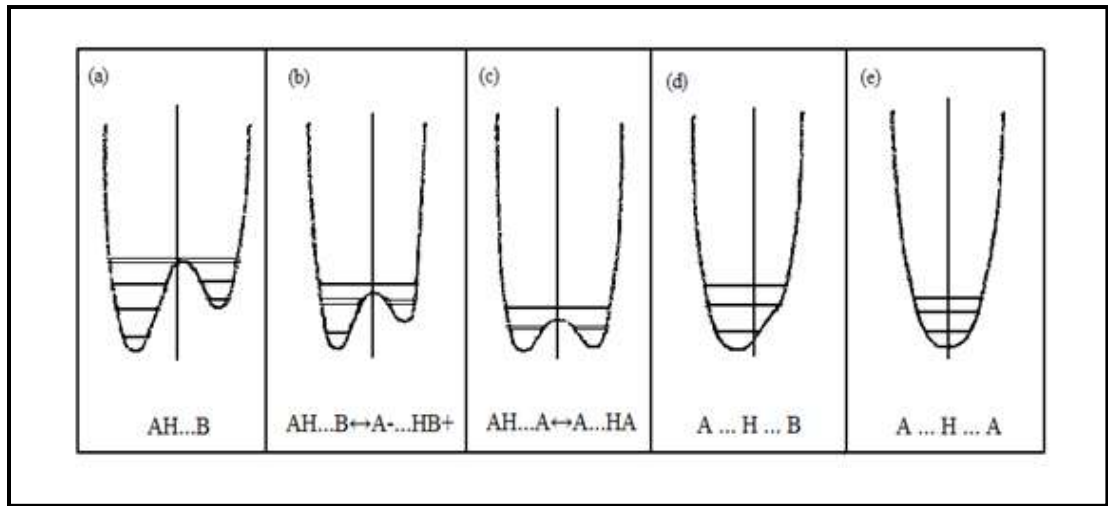


Fig. (1-1): Types of proton potential in hydrogen bond.

- (a) - روابط هيدروجينية ضعيفة غير متماثلة (AH...B)
- (b) - روابط هيدروجينية غير متماثلة ثنائية القاع (AH...B ↔ A⁻...HB⁺)
- (c) - روابط هيدروجينية حركية متماثلة (AH...A ↔ A...HA)
- (d) - روابط هيدروجينية غير متماثلة قوية (A...H...B)
- (e) - روابط هيدروجينية متماثلة قوية (A...H...A)

١-١-٢- أهمية الرابطة الهيدروجينية ومترابكات الانتقال البروتوني:

1-1-2-Importance of H-bond and proton transfer complexes:

من المعروف أنه لا حياة على الأرض بدون الماء وترجع الخواص غير العادية للماء إلى وجود الروابط الهيدروجينية بين جزيئاته كما تلعب الرابطة الهيدروجينية دوراً مهماً في حياة الكائنات الحية.

- تمتلك العديد من البوليمرات الحيوية خواص ميكانيكية غير عادية تعود لوجود الرابطة الهيدروجينية (Perutz 1970).
- لاحظ كثير من العلماء وجود روابط هيدروجينية بين مجموعة الكربوكسيل وبقايا الهستيدين في البروتينات (Ruterjans and Pongs 1971) كما تم ملاحظتها في الهيموجلوبين (Fritsche 1971).
- تفسر الرابطة الهيدروجينية السلوك غير العادي لتركيب البروتين وتعطي معلومات عن ميكانيكية عمل الجينات في جسم الإنسان. (Birkoft and Blow 1972).
- تلعب الرابطة الهيدروجينية دوراً مهماً في تركيب عديد النيوكلوديد مثل RNA و DNA والتي تحتوي على روابط هيدروجينية من نوع NH...O و NH...N (Zundel, Lubos and Kolkenbeck 1972).
- يلعب اتزان الانتقال البروتوني دوراً مهماً في التفاعلات الإنزيمية وتزداد فعالية المجموعات المركزية في الإنزيم بإزاحة الشحنة داخل هذا الإنزيم من خلال الانتقال البروتوني ومن أمثلة هذه الميكانيكية تخمر السيرين (Zundel 1988).

- الرابطة الهيدروجينية مسؤولة عن الحالة السائلة للماء والكحولات عند درجة حرارة الغرفة (Huyskens, Luck and Huyskens 1991).
- أيضاً تؤثر عملية الانتقال البروتوني على العديد من الخواص الفيزيائية لبعض المركبات فمثلاً ترتبط درجة السكرية في بعض الكربوهيدرات مع تركيبها والذي يرتبط ارتباطاً وثيقاً بتفاعل الانتقال البروتوني (Woods, Szarek and Smith 1990).
- من التطبيقات المهمة لاتزان الانتقال البروتوني تقدير مخلوط من البروتين والأحماض الأمينية الكلية، اعتماداً على نواتج التفاعل بين بارا بنزوكينون والبروتين حيث يعطي هذا التفاعل حزمة امتصاص في مدى من الطول الموجي 350-440 نانومتر (Barreto, Aquino and Zaia 1990).
- تتحكم الرابطة الهيدروجينية في العديد من العمليات الحيوية التي تعتمد على الحفز الإنزيمي (Cleland and Kreevoy 1994) حيث تتكون الرابطة الهيدروجينية بين المادة والإنزيم (Cleland and Kreevoy 1995).
- تساعد عملية الانتقال البروتوني في معرفة التركيب الجزيئي لبعض المركبات القاعدية وذلك عن طريق تفاعلها مع بيتا-فلوروفينول باستخدام طيف فوريير للأشعة تحت الحمراء FTIR (Laurence et al. 1995).

- ينظم تفاعل الرابطة الهيدروجينية العديد من العمليات بين الجزيئات في الأنظمة الحيوية كتنظيم أيض (التمثيل الغذائي) الكولسترول في جسم الإنسان (Fourmy et al. 1996).
- توصل Roberts et al. إلى وجود علاقة عكسية بين عدد مجموعات الرابطة الهيدروجينية ومعامل الانتشار [diffusion coefficient (D)] (Roberts, Pugh and Hadgraft 1996).
- تظهر تفاعلات الروابط الهيدروجينية في البروتين حيث يرتبط جزيئين من بقايا أحماض أمينية أساسية مضاف إليها بروتون مع حمض أميني آخر منزوع البروتون من مجموعة الكربوكسيل الحمضية مما يؤثر على تكوين البروتين (Gurlie, Duong and Kakrzeuska 1999).
- تلعب الرابطة الهيدروجينية دوراً مهماً في التحكم بالتركيبات الجزيئية الداخلية والخارجية في الأنظمة الحية كما تتحكم في العمليات الحيوية كالمواقع النشطة في إنزيمات الكينون quinoenzymes (Niemz and Rottelo 1999).
- تُعد الإنزيمات الحفازة محل اهتمام ودراسة في العديد من الأبحاث ويعتمد عمل الإنزيم الثلاثي Serine-Histidine-Aspartate (Ser-His-Asp) على الخطوة الأولى وهي تكوين رابطة هيدروجينية بين السيرين والهستيدين (Bunsi et al. 2000).
- تلعب الرابطة الهيدروجينية دوراً مهماً في انتشار الأدوية من خلال الجلد (Plessis et al. 2000). وفي جسم الإنسان اكتشف أن ذوبانية وانتشار الدواء له ارتباط وثيق بتكوين الروابط الهيدروجينية (Abraham et al. 2002).

- تنظم الروابط الهيدروجينية تفاعل الدواء في جسم الإنسان مثل الخشخاش Papaverine وخماسي زوسين Pentazocine (Cango and Lahiri 2001).
- تلعب الرابطة الهيدروجينية دوراً مهماً في تمييز سلاسل الأحماض الأمينية الأساسية وجزيئات تخزين الطاقة في البروتين مثل بكتيروهودوبسين Bacteriorhodopsin's (Bell, Khasanov and Drew 2002).
- تساعد الروابط الهيدروجينية على استقرار المثبطات غير الأروماتية التي تتضمن مجموعة السلف—تانوميد في جسم الإنسان (Francesco, Glaudiu and Gerhard 2002).
- تلعب الرابطة الهيدروجينية دور الوسيط لتنشيط تخمر السيرين serine، ولقد وجد أن هذا التنشيط يعتمد على قيمة الأس الهيدروجيني والازدحام الفراغي (Katz et al. 2003).
- من التطبيقات الحديثة للرابطة الهيدروجينية زيادة فعالية البلورات السائلة وذلك نتيجة تكوين رابطة هيدروجينية بين هذه البلورات مع الصبغات الثنائية المذابة فيها (Kijak et al. 2007).

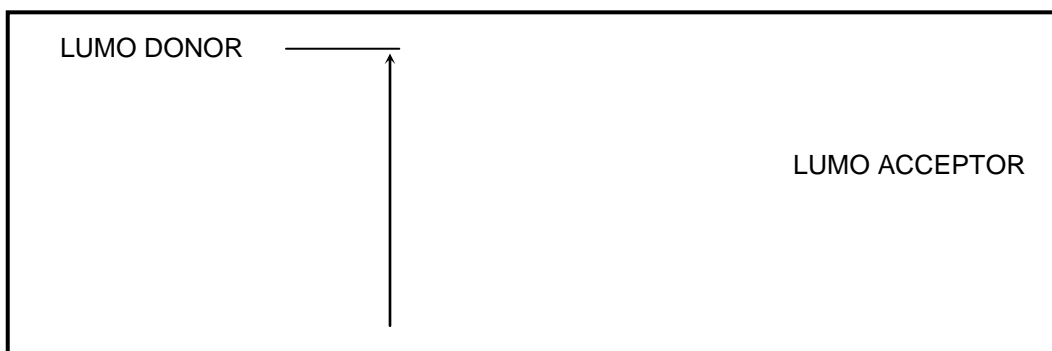
١-٢-٢-١ - مترابطات انتقال الشحنة:

1-2- Charge transfer complexes:

١-٢-٢-١ - تعريف مترابطات انتقال الشحنة:

1-2-1- Defination of charge transfer complexes:

تُعرف مترابطات انتقال الشحنة على أنها تفاعل بين مانحات ومستقبلات إلكترونية والتي تتميز بانتقال إلكتروني للحالة المثارة وفي هذه الحالة يحدث انتقال للشحنة الإلكترونية من المانح إلى المستقبل، وغالباً ما تكون لمترابطات انتقال الشحنة حزم امتصاص في منطقة الطيف المرئي، وتنتج الألوان المرافقة للمترابك المتكون في المحلول من التداخل الإلكتروني بين المكونات حيث يكون للمانحات الإلكترونية جهد تأين منخفض وللمستقبلات الإلكترونية ألفة إلكترونية عالية، وإن جزءاً من تفاعلات انتقال الشحنة بين المانح والمستقبل عبارة عن قوة إلكتروستاتيكية جيدة وعادة ما تكون أضعف من الروابط الهيدروجينية أو الروابط التساهمية ولكنها مفيدة في إحداث الشكل البلوري في الحالة الصلبة، ويوضح شكل (2-1) ميكانيكية انتقال الشحنة (Mulliken and Person 1969; Haderski et al. 2000; Basavaiah and Charan 2002).



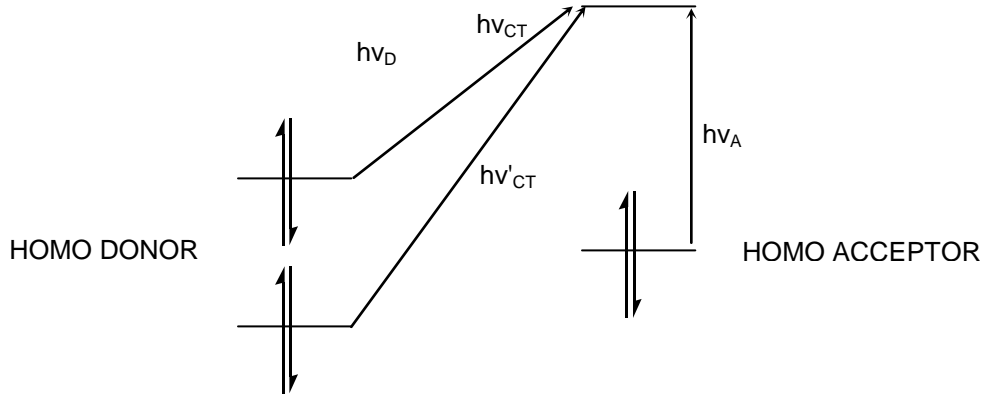


Fig. (1-2): Charge transfer transition of HOMOs of the donor compounds and LUMOs of the acceptor compounds.

ويبين الشكل أن لكل من المانح والمستقبل مدارات إلكترونية ممتلئة Higher Occupied Molecular Orbitals [HOMO] ومدارات إلكترونية فارغة Lower Unoccupied Molecular Orbitals [LUMO]. (Haderski et al. 2000)

وبالطبع فإن هناك طاقة امتصاص لكل من المانح والمستقبل وعند تفاعل المانح مع المستقبل تحدث انتقالات تحتوي على إثارة إلكترونية من المدارات الإلكترونية الممتلئة في المانح إلى المدارات الإلكترونية الفارغة في المستقبل وينشأ من ذلك حزم امتصاص مختلفة لمتراكب انتقال الشحنة المتكون وغالباً ما تكون طاقة الامتصاص للمتراكب المتكون منخفضة ومعتمدة على الحالة الابتدائية والنهائية للطاقة الإلكترونية لكل من المانح والمستقبل وبالتالي فهي تقع في منطقة الطيف المرئي.

إن معظم المانحات الإلكترونية الأكثر أهمية هي من الحلقات الخماسية غير المتجانسة أما المستقبلات المهمة فهي من البنزوكينونات مثل حمض الكلورانيليك chloranilic acid (CHA) والكلورانيل chloranil و 2,3-ثنائي كلورو-5,6-ثنائي سيانوبنزوكينون 2,3-dichloro-5,6-dicyano-benzoquinone (DDQ) كما يعتبر رباعي سيانو الإيثيلين

tertacyanoetheylene (TCNE) من المستقبلات المهمة، ويمكن الحصول على نشاط انتقال الشحنة عن طريق دمج المانح والمستقبل معاً مما يشجع التداخل المداري اللازم لإحداث عملية الانتقال الإلكتروني بين المانح والمستقبل (Muralikrishna and Krishnamurthy 1982; Adikwu, Ofakarsi and Atlama 1999).

١-٢-٢- أهمية متراكبات انتقال الشحنة:

1-2-2-Importance of charge transfer complexes:

لاقت متراكبات انتقال الشحنة اهتماماً كبيراً في المجالات المختلفة وذلك لأهميتها حيث أنها:

▪ تتوسط التفاعلات التي تحتوي على أنواع مختلفة من الإلكترونات الغنية أو المانحات النيوكلوфильية والقواعد وكذلك المستقبلات الفقيرة في الكثافة الإلكترونية (Bribeleb 1961; Andrews and Keefer 1969).

▪ تستخدم بوليمرات الموصلات الضوئية مثل البولي فينيل انتراسين و بولي فينيل كربازول تجارياً في التصوير الفوتوغرافي الإلكتروني، وتستخدم كوسط لتخزين البطاريات ذات الأوزان الخفيفة وكذلك في الخلايا الضوئية اللازمة لتحويل الطاقة الشمسية (Pearson 1977; Stolka, Pearson and Yanus 1977).

■ لاقت متراكبات انتقال الشحنة لمشتقات الكربازول اهتماماً كبيراً حيث يستخدم البوليمر المتكون من المانحات مثل بولي فينيل كربازول مع أنواع مختلفة من المستقبلات الإلكترونية كشبه موصل في التصوير الجاف (Piellichowski and Starzk 1986).

■ استخدمت متراكبات انتقال الشحنة في تفسير ارتباط المركبات الدوائية (Koroekovas 1998) وفي كيمياء السطوح (Andrade, Costa and Pansu 2000) وفي بعض مجالات الكيمياء الحيوية (Pullman 1968; Slifkin 1971; Kier 1971; Rich 1984).

■ لاقت تفاعلات انتقال الشحنة لبعض المستقبلات الإلكترونية من نوع π نجاحاً في مجال تحليل العقاقير الصيدلانية (Abdine et al. 1998; Zhao et al. 1999).

■ تعتبر تفاعلات انتقال الشحنة ذات أهمية في مجال ميكانيكات تغليف الأدوية المستقبلية (Mandal and Lahiri 1999).

■ تمتص أنواع البوليمرات المختلفة الأشعة في المنطقة فوق البنفسجية، حيث يتم وضع المقويات مثل المستقبلات الإلكترونية بنسب ضئيلة لتوليد فجوات تؤدي إلى حدوث امتصاص في المنطقة المرئية، ويمكن تصور عملية انتقال الشحنة في هذه البوليمرات كأنها عملية انتقال الشحنة بين المانح والمستقبل، ويؤدي إضافة هذا المقوي إلى عملية انتقال الشحنة لتكوين الجزيئات بتمثيلها ككاتيون ريديكالي في البوليمر (Mandal and Lahiri 1999).

■ وجد تكوين متراكبات انتقال الشحنة بين الأوليفينات والأزواج الإلكترونية وجزيئات الهالوجينات والهالوجينات الداخلية اهتماماً كبيراً في وقتنا الحاضر حيث أن هذه المتراكبات أثبتت جاذبيتها لكثير من علماء الكيمياء التجريبية والكيمياء النظرية.

▪ لقد أصبحت متراكبات انتقال الشحنة ركيزة لأبحاث الطيف الدوراني Rotational spectroscopy والذي يمكن أن يعطينا معلومات قيمة عن التركيب الجزيئي ومعلومات عن ثابت القوة، ويمكن أن تعتبر هذه المعلومات دلالة على قوة الارتباط بين المانح والمستقبل، كما تمدنا بمعلومات عن إعادة توزيع الشحنة في الهالوجينات والهالوجينات الداخلية التي تُكوّن متراكبات انتقال الشحنة، وقد أطلق العالمان ميكان وبرسون على هذه المتراكبات $b-pi-a-sigma$ نتيجة انتقال الشحنة من مدارات π الممتلئة للمانح (القاعدة) إلى المدارات غير الممتلئة للمستقبل (الحمض) في المتراكب.

▪ في إنتاج مواد بصرية ذات كفاءة عالية (Bella et al. 1993).

▪ معظم متراكبات انتقال الشحنة لها توصيلية إلكترونية حيث أنها أظهرت خواصًا توصيلية في العديد من التفاعلات الكيميائية (Chakraborty, Mukherjee and Seal 2001; Yakuphanoglu and Arslan 2004a, 2004b; Yakuphanoglu et al. 2005).

▪ ظهرت أهمية متراكبات انتقال الشحنة وتأثير الاستقطابية في عمل نماذج لمتراكبات كاتيونات اليورانيل حيث تم دراسة التركيب الجزيئي والطاقة لكاتيون اليورانيل مع جزيئات الماء وأيونات النترات والكربونات وذلك باستخدام طرق نظرية وأعطت نتائج موافقة للنتائج العملية. أما بالنسبة للإنسان فهناك أنظمة للمانحات الإلكترونية تكون مرتبطة ببعض الأمراض مثل الاختلال العقلي واضطرابات الحركة والصمم حيث تُكوّن المانحات الإلكترونية متراكبات انتقال شحنة مع جزيئات الميلانين وهي عبارة عن بوليمرات مثل بولي استيلين وبولي بيروول وبولي أنيلين في الجزء الأوسط من الجلد أو المخ (Goldberg, Valiunas and Brink 2004).

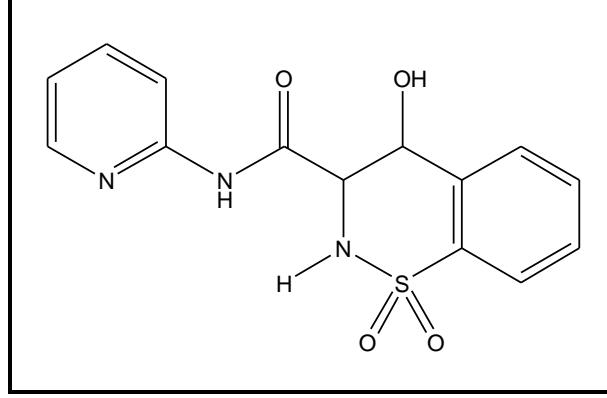
- تلعب الرابطة الهيدروجينية والانتقال البروتوني دورًا هامًا في متراكبات انتقال الشحنة وذلك من خلال زيادة أبعاد الشبكة البلورية المتكونة لإنتاج مركبات فوق جزيئية ذات توصيلية مرتفعة (Morita et al. 2008).

١-٣- أهمية أمينوالبيريدينات:

1-3-Importance of aminopyridines:

لأمينو البيريدينات أهمية كبرى في المجالات المختلفة ومن أهم تطبيقاتها:

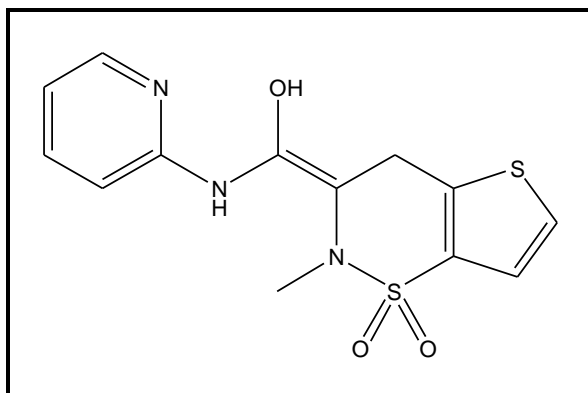
- تلعب الأمينات الأروماتية الحلقية غير المتجانسة دورًا هامًا في الطبيعة الحركية للعقاقير الطبية، كما أنها تشارك بشكل كبير في إنتاج الصبغات الطبيعية والصناعية والمواد البلاستيكية والأدوية (Ivanskiy 1978, Bishevskiy and Tersenov 1994).
- تدخل في العديد من التطبيقات الطبية (Pradas, Garcia and Sanchez 1990).
- تدخل في تحضير محاليل منظمة لقياس الرقم الهيدروجيني لماء البحر (Millero et al. 1993).
- يدخل 2-أمينوبيريدين في صناعة الكثير من الأدوية الهامة مثل Piroxicam والذي تنتجه شركة Pfizer للأدوية تحت اسم Feldene ويستخدم هذا العقار كمسكن ومضاد للالتهابات المفاصل (Mammen and Schmidt 1995).



- تستخدم لتعيين المواقع النشطة في الفلافونازيم [flavoenzyme] (Deans and Rotell 1996).
- تدخل في تحضير البوليمرات المعروفة إمبرينتيڨ بوليمر [imprinted polymer] (Jie and Xiwen 1999).
- تم تقدير مجموعة من أيونات الفلزات القلوية و القلوية الأرضية و الانتقالية باستخدام كواشف من أمينوالبيريدينات (Shakulashvili, Faller and Engelhardt 2000).
- تدخل في صناعة مواد حديثة تسمى النانوكومبسايت nanocomposite materials والتي تستخدم في التكنولوجيا كمتبئات ضوئية وأيضاً في عملية الفصل الجزيئية (Hitzky 2001).
- تلعب دوراً مهماً في الخواص الحيوية للسكريات العديدة (Roger et al. 2002).
- تستخدم كمتبئات متخصصة وفعالة في بعض الأنظمة البيولوجية (Cote et

.al. 2003)

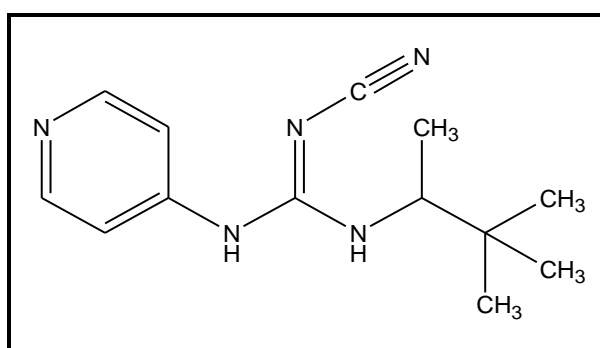
- يدخل 2-أمينوبيريدين في إنتاج عقار التينوكسيكام Tenoxicam والذي ينتج في شركة Roche تحت اسم تجاري موبيفلкс Mobiflex ويستخدم في علاج الالتهابات وأمراض خشونة المفاصل (Barary et al. 2004).



- تمت دراسة خواص لويس الحمضية لمجموعة من الأكاسيد الفلزية عن طريق تتبع التغير في حزم الشد ν_{C-D} ، ν_{C-H} ، ν_{C-D} ، ν_{C-H} لأمينو البيريدين الممتز على أسطح هذه الأكاسيد الفلزية (Travert et al. 2006).
- تدخل في تكوين مجموعة من مترابطات الريثيوم التي أظهرت فعالية لمقاومة بعض أنواع البكتيريا (Kannan and Ramesh 2006).
- تستخدم في تقدير السيلينيوم الموجود في الخضراوات بالطرق الطيفية عن طريق أكسدة 4-أمينوبيريدين بواسطة السيلينيوم (IV) وبعد ذلك يتم التفاعل مع أحد مشتقات النفثالين ليعطي ناتجاً له حزمة امتصاص عند 560 نانومتر (Suvardhan et al. 2007).
- تم تقدير مجموعة من أيونات العناصر الانتقالية باستخدام قواعد شيف الناتجة من تفاعل

السلسالدهيد مع أمينو البيريدين (Abdel-Latif, Hassib and Issa 2007).

- يدخل 4-أمينوبيريدين في صناعة الكثير من العقاقير الهامة مثل Pinacidil والذي يؤثر بدرجة كبيرة على تنظيم عمل مضخات الصوديوم والبوتاسيوم الأيونية لإيجاد فرق جهد كهربى داخل وخارج الخلية العصبية لتنظيم مرور الإشارات العصبية (Korenke, Rivey and Allington 2008).



- تدخل أملاح 2-أمينو البيريدين في صناعة بلورات البصريات العضوية المبتكرة غير الخطية [noval organic nonlinear optical crystal] (Anandh and Ramasamy 2009).

١-٤-٤- الدراسات السابقة:

1-4- Literature Review:

١-٤-٤-١- مترابكات الرابطة الهيدروجينية والانتقال البروتوني:

1-4-1- Hydrogen bond and proton transfer complexes:

تعتبر الأطياف الإلكترونية أداة مناسبة وملائمة لدراسة عمليات الانتقال البروتوني في العديد من أنظمة الروابط الهيدروجينية، وفي كثير من الحالات تظهر تغيرات في الأطوال

الموجية البعيدة نتيجة لتكوين مترابك الانتقال البروتوني، وبناءً عليه يمكن تقدير ثوابت تكوين الانتقال البروتوني كميًا.

ولقد تمت مناقشة تأثير الرابطة الهيدروجينية على الطيف الإلكتروني بواسطة الكثير من العلماء حيث بينت إحدى الدراسات أنه في حالة تكوين روابط هيدروجينية عادية يكون الطيف الإلكتروني للجزئيات الحرة مزاحاً إلى قيم متوسطة (Pimental and McClellan 1960; Davis 1968; Mataga and Kubota 1970).

ومن أفضل الأنظمة التي تم دراستها وتحتوي على الانتقال البروتوني الأنظمة التي تتكون بين مشتقات الفينول والقواعد الأليفاتية، حيث لا يحدث تداخل بين انتقالات $\pi-\pi^*$ للحمض وانتقالات $n-\sigma^*$ للقاعدة والتي تظهر عند منطقة الأطوال الموجية القصيرة (Romanowski and Sobczyk 1975; Hamed et al.1995).

ولقد نُرست بشكل واسع الأطياف الإلكترونية لمشتقات أحادي وثنائي وثلاثي نيتروفينول مع أمينات أليفاتية أو حلقيّة، حيث تم إثبات تكون مترابك الانتقال البروتوني، وذلك بسبب ظهور حزمة امتصاص تقع تقريباً عند نفس الطول الموجي المطابق لأيون الفينوكسيد phenoxide. فمثلاً الطيف الإلكتروني لخليط من الأمينات الأليفاتية أو الحلقيّة مع 2,4-dinitrophenol في المذيبات الأروماتية يشير إلى تكون مترابك رابطة هيدروجينية عند طول موجي يكافئ الطول الموجي للفينول في الماء (Bayles and Evans 1965)، وهذا يُعزى إلى تكوين رابطة هيدروجينية عادية، ولكن مترابكات 2,5- 2,6-dinitrophenol تُظهر إزاحة مماثلة تماماً لإزاحة الفينول في الوسط المائي القلوي، مما يدل على تكون مترابك الانتقال البروتوني (Bell and Crooks 1962) وبطريقة مشابهة فإن الطيف الإلكتروني لـ

pentachlorophenol و Triethylamine هو طيف أيون pentachlorophenoxide، وبذلك نستدل على تكون مترابك الانتقال البروتوني (Malarski et al. 1982).

وقد تم دراسة تكون مترابك الانتقال البروتوني بين 2,4-dinitrophenol وأمينات أليفاتية في البنزين والذي يحتوي على كميات قليلة من مذيبات مانحة للإلكترونات وكانت النتيجة مدعمة لمفهوم المدى القصير للمذيب [تكون رابطة هيدروجينية بين الأمين والمذيب] (Berman et al. 1987).

درس كل من Broda and Hawranek تأثير قوة الرابطة الهيدروجينية على عملية الانتقال البروتوني وقد أعطت الدراسة معلومات كثيرة عن التغيرات الحادثة في تردد حزمة $V_{(NH)}$ مع زيادة قوة الرابطة الهيدروجينية (Broda and Hawranek 1987).

وتعطي دراسات أطيف الأشعة فوق البنفسجية معلومات مفيدة حول تركيب مترابكات الانتقال البروتوني في مذيبات مختلفة التركيب، حيث تم دراسة تكوين مترابكات انتقال بروتوني بين الأنيلينات المختلفة وأحماض كربوكسيلية في الهكسان الحلقي ونظام الهكسان الحلقي/ حمض الخليك، ولقد وجد أنه عند التراكيز العالية لحمض الخليك يتكون مترابك الانتقال البروتوني والذي يشتمل على مشاركة بروتونات الأمينات الأولية والثانوية مع حمض الخليك (Khan and Scott 1988).

درس Szafran et al. عملية الانتقال البروتوني بين البيريدينات وحمض الخليك حيث أثبت أن التغير في اهتزاز الشد لحلقة البيريدين وتردد مجموعة الكربونيل دلالة على تكوين المترابكات الهيدروجينية كما تمكن من تقدير هذه البيريدينات عن طريق تتبع التغير في اهتزاز الحلقة (Szafran, Dulewich and Szafran)

.1988).

درس Ye et al. عملية الانتقال البروتوني بين 2،4-ثنائي نيتروفينول مع الأمينات الأليفاتية حيث أثبتت الدراسة زيادة قيمة ثابت التكوين بين الفينول والأمين بسبب عملية المدى القصير للتدوير والتي تزيد من الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين أكثر من التأثير التحريضي لمجموعة الألكيل (Ye et al. 1988).

قام Kalenik et al. بدراسة عملية الانتقال البروتوني بين حمض البنزويك والأمينات بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء حيث لاحظ ارتفاع في قيمة اهتزاز مركز الجاذبية للمترابطات المدروسة (Kalenik et al. 1990).

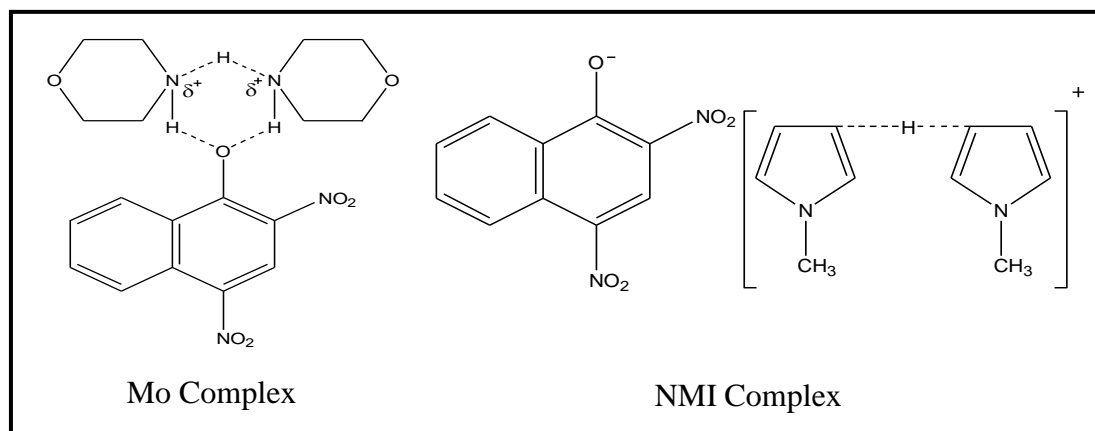
قام Habeeb et al. بدراسة عملية الانتقال البروتوني بين الفا-بيكولين ومجموعة الهيدروكسيل الفينولية في قواعد مانس حيث تكونت مترابطات ثلاثية الارتباط الهيدروجيني في حالة القواعد الضعيفة أما في حالة القواعد القوية فقد تكونت مترابطات ثنائية الارتباط الهيدروجيني (Habeeb et al. 1993).

قام Gohar et al. بدراسة تأثير مجموعات الاستبدال على تكوين مترابطات الانتقال البروتوني وانتقال الشحنة باستخدام طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، كما وجد علاقة جيدة بين ثابت هامت Hammett's Constant وثابت التكوين لمترابطات الانتقال البروتوني، وقد استخدمت هذه الدراسة لتقدير عدد كبير من مركبات [(substituted benzilidene)dithio] diacetat (Gohar et al. 1995).

درس Hamed et al. ثابت تكوين مترابطات الانتقال البروتوني بين 2,4-dinitro-1-naphthol مع أمينات أليفاتية في البنزين المحتوي على مذيبات مانحة للإلكترونات مثل

ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO وثنائي ميثيل فورماميد DMF أو الدايبوكسان، حيث وجد أنه بزيادة النسبة المئوية للمذيب المانح للإلكترونات والمرتبط بهيدروجين الأمين الأولي أو الثانوي تزداد الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين مما يؤدي إلى تكوين مترابك الانتقال البروتوني والذي يمكن تقديره كميًا (Hamed et al. 1995).

وتزودنا الأطياف الإلكترونية بمعلومات جيدة عن طبيعة مترابك الانتقال البروتوني للنظام 2,4-dinitro-1-naphthol مع أمينات متنوعة حيث يمكن تكون مترابك انتقال بروتوني بنسبة 1:2 كما يشاهد في البنيات التركيبية للمورفولين (Mo) أحادي-ميثيل إيميدازول (N-MI) التالية والتي يظهر فيها انتقال للشحنة (Habeeb et al. 1995).

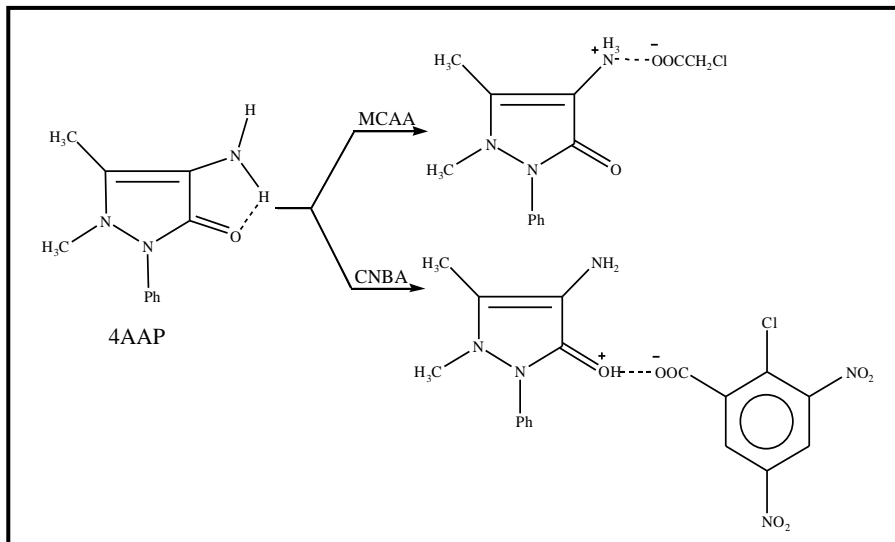


قام Houben et al. بدراسة عملية الانتقال البروتوني بين حمض الهيدروكلوريك ومجموعة من الأمينات باستخدام طيف فورير للأشعة تحت الحمراء حيث تم إثبات تكوين روابط هيدروجينية بين الحمض ومجموعة الأمين (Houben, Schoone and Meas 1996).

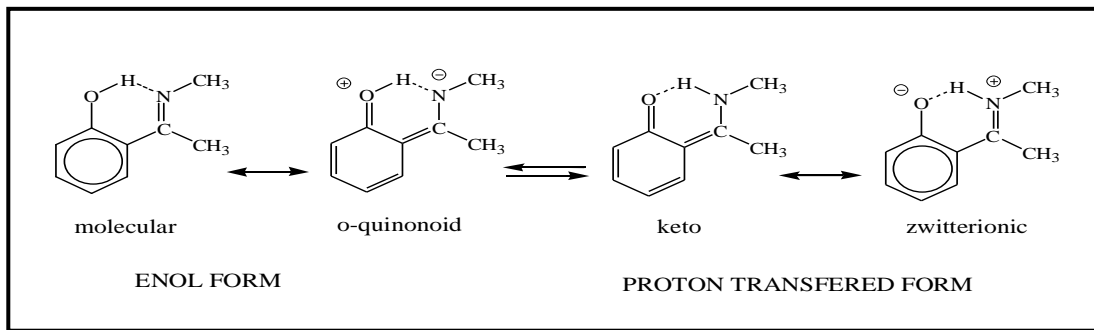
درس Lautia and Belabbes طيف الأشعة تحت الحمراء لمتراكبات حمض الأكساليك مع مشتقات البيريدين وقد وجد أن عملية الانتقال البروتوني تعتمد على درجة القاعدية للأمينات المدروسة (Lautia and Belabbes 1996).

قام Habeeb بدراسة الطيف الإلكتروني لمتراكبات الروابط الهيدروجينية بين حمض الكلورانيليك والعديد من الأمينات الأليفاتية والأروماتية، حيث تم تحديد حزمة امتصاص متراكب الانتقال البروتوني والتي استخدمت في حساب ثابت التكوين، وأيضاً تم دراسة الظروف التحليلية التي تؤثر في هذه الدراسة (Habeeb 1997).

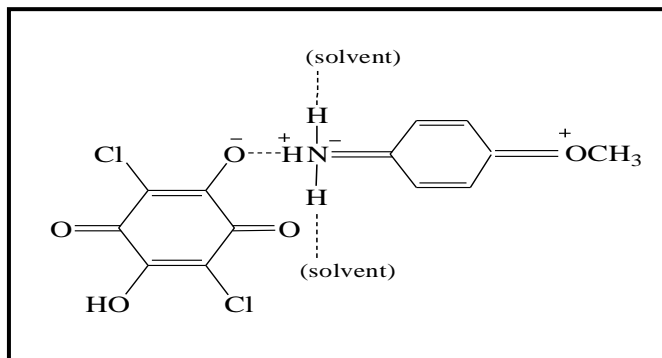
درس Habeeb and El-Kholy استقرار متراكبات الروابط الهيدروجينية بين مشتقات مختلفة من 4-امينو انتي بايرين 4-aminoantipyrine والفينولات، واستخدمت حزمة الانتقال البروتوني لتقدير هذا المركب ووجد أن طبيعة متراكب الانتقال البروتوني يعتمد على نوع الحمض، حيث أن الأحماض الأروماتية مثل 2-كلورو-3,5-ثنائي نيترو حمض البنزويك (CNBA) 2-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid يتفاعل مع مجموعة الكربونيل بينما الأحماض الأليفاتية مثل أحادي كلورو حمض الخليك (MCAA) monochloro acetic acid تتفاعل مع مجموعة الأمين كما يوضح المخطط التالي (Habeeb and El-Kholy 1997).



قام Filarowski et al. بدراسة تأثير كل من المذيب ودرجة الحرارة على الانتقال البروتوني الموجود في نفس الجزيء باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية في قواعد شيف Schiff bases لمشتقات 2-*ميثيل-ألفا-امينو إيثيل* فينول المرئية في قواعد شيف Schiff bases لمشتقات 2-(N-methyl- α -aminoethyl)-phenol استبدال ذرة الهيدروجين بميثيل أو إيثيل أو فينيل في $C-C(H)=N$ يزيد من قوة الرابطة الهيدروجينية الداخلية مصحوبة بالرنين المساعد (Filarowski, Glowiak and Coll 1999).



درس Gohar and Habeeb تكوين متراكبات الانتقال البروتوني المتكونة بين حمض الكلورانيليك وسلسلة كبيرة من مستبدلات الأنيلين في الدايبوكسان باستخدام أطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث أكدت الدراسة أن المتراكب يتكون بنسبة 1:1، وكذلك تم دراسة تأثير الحرارة على ثباتية المتراكبات المدروسة (Gohar and Habeeb 2000).



قام Borisenko et al. بدراسة تأثير موقع مجموعة الأمين NH_2 في حلقة البيريدين على قابلية المنح البروتوني للنيتروجين الحلقي وقد وجد أن قابلية المنح البروتوني تزداد حسب الترتيب التالي: ميتا، أرثو، بارا أمينوبيريدين كما تم تعيين قيم ثابت التكوين والمحتوى الحراري لهذه المتراكبات في مذيبات مختلفة (Borisenko et al. 2001).

درس Habeeb et al. الانتقال البروتوني كميًا بين مجموعة من الأمينات الأليفاتية والأروماتية الثلاثية مع 5,2-ثنائي هيدروكسي بنزو كينون 2,5-dihydroxybenzoquinone عند 520 نانومتر، ولقد بينت الدراسة أن متراكبات الانتقال البروتوني مع الأمينات الأليفاتية أكثر ثباتاً من الأمينات الأروماتية الثلاثية، وذلك يتفق بشدة مع قاعدتها العالية (Habeeb et al. 2001a).

قام El-Kemary et al. بدراسة وتقدير 2-أمينو-4,6-ثنائي ميثيل بيريميدين 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine باستخدام تقنية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وذلك عن طريق تكوين متراكبات ارتباط هيدروجيني مع بيتا-سيكلوديسترين β -cyclodextrin وكانت نسبة تكوين المتراكبات 1:1 و 1:2 (El-Kemary et al. 2002).

درس Habeeb and Gohar الطيف الإلكتروني لبعض مركبات امينو انثرا كينون Aminoanthraquinones مع ثلاثي كلورو حمض الخليك Trichloroacetic acid في مذيبات متنوعة، حيث تم تتبع تكون الرابطة الهيدروجينية المصحوبة بانتقال الشحنة من خلال إضافة الهيدروجين أو البروتون إلى الزوج الحر من الإلكترونات على ذرة نيتروجين مجموعة

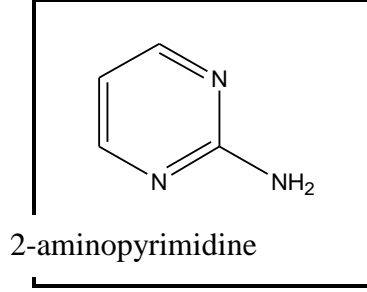
الأمين. ولقد تم ملاحظة تناقص شدة كثافة الانتقال من نوع $n-\pi^*$ ، وقد وجد أن ثابت التكوين يتأثر بقوة بالمذيب، كما تم عرض العلاقة بين كل من الامتصاصية والتركيز والنسبة الجزيئية للمتراكبات المتكونة (Habeb and Gohar 2003).

قام Habeb and Kharaba بدراسة ثوابت التكوين والنسبة الجزيئية للعديد من أنظمة الفينولات مع أمينات أليفاتية مختلفة في الميثانول والأسيتونيتريل، وسجلت النتائج زيادة كبيرة في ثوابت التكوين تعود لتكوين روابط هيدروجينية تنافسية (Habeb and Kharaba 2003).

قام Lynch and McClenaghan بدراسة مجموعة من متراكبات البيريبيدين التي تحتوي على مجموعات استبدالية مختلفة حيث تم وضع تصور للروابط الهيدروجينية الداخلية لهذه المتراكبات (Lynch and McClenaghan 2004).

درس Kitamura et al. الارتباط الهيدروجيني بين مجموعة من مشتقات ميثوكسي أمينوالبيريديينات مع حمض الخليك حيث وضحت الدراسة تكون روابط هيدروجينية مزدوجة بين حمض الخليك ومجموعة الأمين وهيدروجين الحلقة في المركبات المدروسة (Kitamura et al. 2007).

قام Borisenko et al. بدراسة تأثير المستبدلات على قابلية المنح البروتوني والارتباط الهيدروجيني في 2-أمينوبيريبيدين 2-aminopyrimidine ولقد تم تعيين ثوابت التكوين والمعاملات الحرارية (Borisenko et al. 2008).



درس Chitra et al. الارتباط الهيدروجيني بين 2-أمينوبيريدين وحمض الماليك حيث بينت الدراسة أن المترابكات تتكون بنسب جزيئية مختلفة (Chitra et al. 2009).

درس Habeeb et al. مترابكات الارتباط الهيدروجيني والانتقال البروتوني بين 2,6-ثنائي كلورو-4-نيتروفينول مع مجموعة من البريميدينات مختلفة القاعدية حيث تم اثبات التركيب الجزيئي وتقدير هذه البريميدينات في مدى واسع من التراكيز (Habeeb et al. 2009).

١-٤-٢- مترابكات انتقال الشحنة:

1-4-2- Charge transfer complexes:

درس Kobinata and Nagakura عزم ثنائي القطب لمترابكات انتقال الشحنة المتكونة بين اليود I_2 كمستقبل إلكتروني مع كثير من الأمينات الأليفاتية في البنزين والدايوكسان، واعتمدت قيمة عزم ثنائي القطب على تركيز الأمينات حيث تزداد قيمته بزيادة تركيز الأمين (Kobinata and Nagakura 1966).

قدر Bhat and Rao عزم ثنائي القطب لمترابكات انتقال الشحنة بين بعض مركبات الكبريت والأكسجين كمانحات للإلكترون مع اليود كمستقبل للإلكترون، وذلك من

خلال حساب طاقة انتقال الشحنة وحرارة التكوين، ولقد وجد أن انتقال الشحنة في حالة مركبات الكبريت أكبر من مركبات الأكسجين (Bhat and Rao 1968).

قام Slifkin and Walmsley بدراسة طبيعة المتراكبات المتكونة بين حمض الكلورانيك والأحماض الأمينية ووجد أن المتراكبات تتكون بنسبة 1:1 في المحلول وبنسبة 1:2 في الحالة الصلبة (Slifkin and Walmsley 1969).

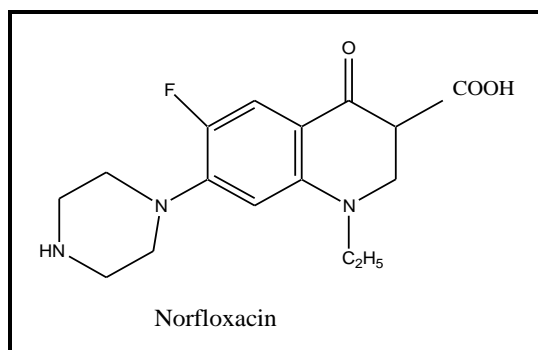
درس Srivastava and Prasad متراكبات انتقال الشحنة المتكونة بين DDQ وبعض مشتقات البنزين، وقد تمت دراسة الشكل الطيفي وثابت الاتزان لهذه المتراكبات، كما سُجّلت القابلية الإلكترونية لـ DDQ وكانت 1,974 إلكترون فولت، وقد بينت الدراسة اعتماد طاقة انتقال الشحنة على طاقة جهد التأين للمانح (Srivastava and Prasad 1970).

درس Chrisyian and Grundnes متراكبات انتقال الشحنة بين اليود ورباعي سيانو إيثلين وسيانيد الكربونيل مع مانحات إلكترونية في الحالة الغازية وأعطت الدراسة ثوابت تكوين مرتفعة ومعاملات امتصاصية مولارية منخفضة وبينت النتائج أن المتراكبات تكونت بنسبة 1:1 (Chrisyian and Grundnes 1976).

وصف Agarwal and El-Sayed طريقة المعايرة الطيفية لتقدير بعض القلويدات وبعض الجرعات الدوائية باستخدام محلول $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار من حمض الكلورانيك في مذيب الداويكسان كما اقترحا طريقة مربعات النهايات الصغرى لتقدير نقطة التكافؤ من البيانات الطيفية ومقارنتها مع نقطة التكافؤ المقدرتها عملياً (Agarwal and El-Sayed 1981).

درس Abdel-Hamid et al. طريقة بسيطة وحساسة لتقدير البنزازوسين pentazocine اعتمدت الطريقة على تكوين متراكب انتقال شحنة ملون ومستقر بين البنزازوسين كمانح إلكتروني من نوع n و TCNQ كمستقبل من نوع π وقد تم دراسة الظروف التحليلية والمؤثرة على تكوين المتراكب والتي بينت دقة الطريقة المستخدمة (Abdel-Hamid et al. 1984).

وصف Amin et al. طريقة طيفية بسيطة وحساسة لتقدير النورفلوكساسين norfloxacin اعتماداً على تفاعل انتقال الشحنة بين الدواء كمانح من نوع π مع CHA و DDQ و TCNQ والكلورانيل كمستقبلات من نوع π لتكوين متراكبات ملونة ومستقرة، وتم تحديد الظروف المثالية للتفاعل حيث كان مدى قانون بيريتراوح ما بين 10-400 ميكروجرام/مل (Amin, El-Sayed and Issa 1995).

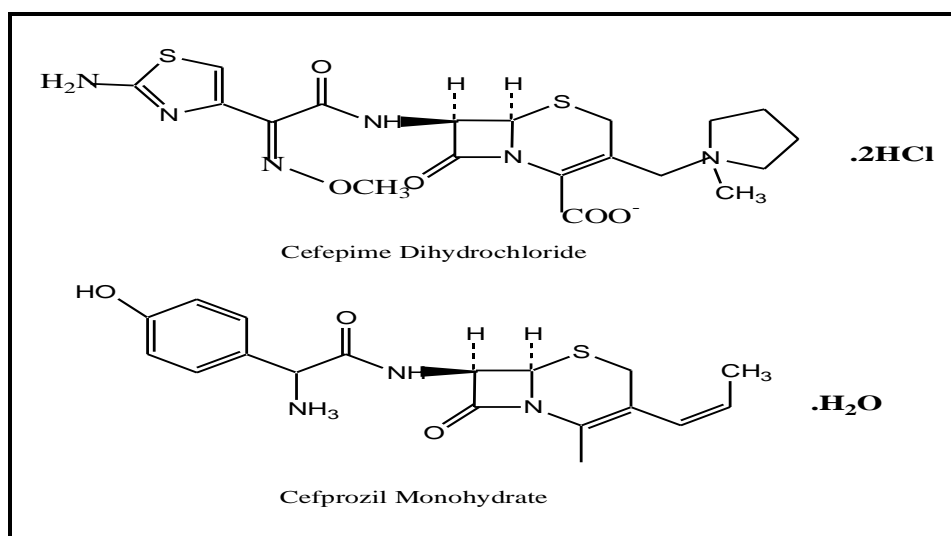


اقترح Revanasiddappa and Ramappa طريقة طيفية سريعة وحساسة للتقدير الكمي لبعض مشتقات الفينوثيازين phenothiazine في الصورة النقية والصيدلانية واعتمدت الطريقة على تكوين متراكبات انتقال شحنة ذات اللون الأحمر مع حمض الأيوديك، وقد تم دراسة الظروف التحليلية للتفاعل، كذلك بينت الدراسة توافق الطريقة المقترحة مع الطريقة الدستورية من حيث الدقة والمصادقية (Revanasiddappa and Ramappa 1996).

درس Iwamoto and Okumura تأثير وجود مجموعات استبدالية مستقبلية للشحنة في الوضع بارا لمركب ثنائي فينيل الإيثر حيث بينت الدراسة أنها تؤدي إلى صلابة الجزيء

وعدم تطابق حلقتي الفينيل، ومن جهة أخرى بينت الدراسة تطابق حلقتي الفينيل في غياب المجموعات الاستبدالية المستقبلية للإلكترونات وقد اعتمدت الدراسة على استخدام نظرية المدارات الجزيئية [CNDO/S-CC] (Iwamoto and Okumura 1998).

قدم Abdel-Sattar et al. طريقة قياس طيفية لتقدير السيفيم والسيفبروزيل cefepime and cefprozil في الصورة النقية والصيدلية وذلك عن طريق تكوين مترابكات انتقال الشحنة بين تلك المركبات كمانحات إلكترونية مع مستقبلات من نوع π مثل رباعي سيانو بنزوكينون (Abdel-Sattar et al. 2001).

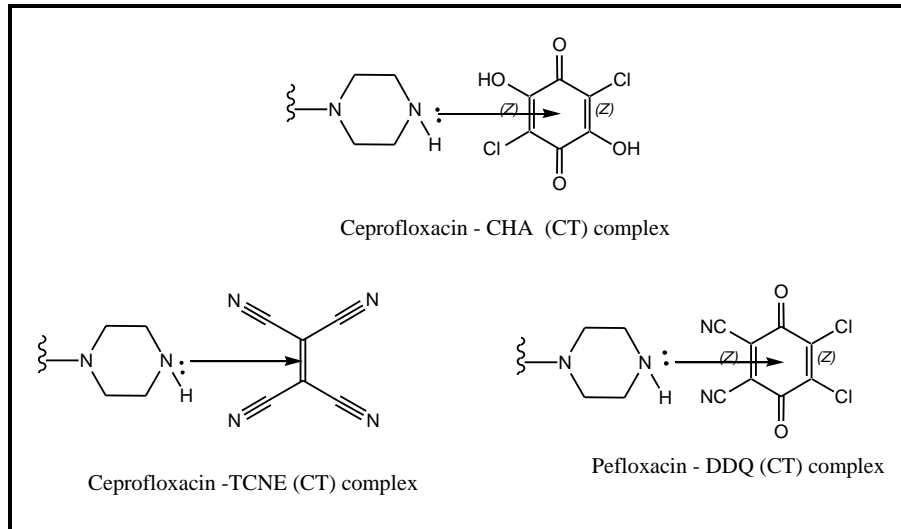


قام Saleh et al. بتقدير بعض مضادات السيفالوسبورين cephalosporin عن طريق التحليل الطيفي، واعتمد هذا التحليل على تكوين مترابكات انتقال الشحنة بين هذه الأدوية في صورتها النقية ومستحضراتها الصيدلانية حيث تكون مانحة للإلكترون من نوع n مع مستقبلات من نوع σ مثل اليود وأيضاً مع مستقبلات من نوع π مثل DDQ و TCNQ في مذيبات قطبية مختلفة، وكان القياس عند 364 نانومتر في حالة اليود في مذيب ٢٠١-ثنائي كلوروايثان وعند 460 نانومتر في حالة (DDQ) في مذيب الميثانول وعند 843 نانومتر في حالة (TCNQ) في مذيب الأسيتونيتريل، ووجد أنها تتبع قانون بير في مدى جيد

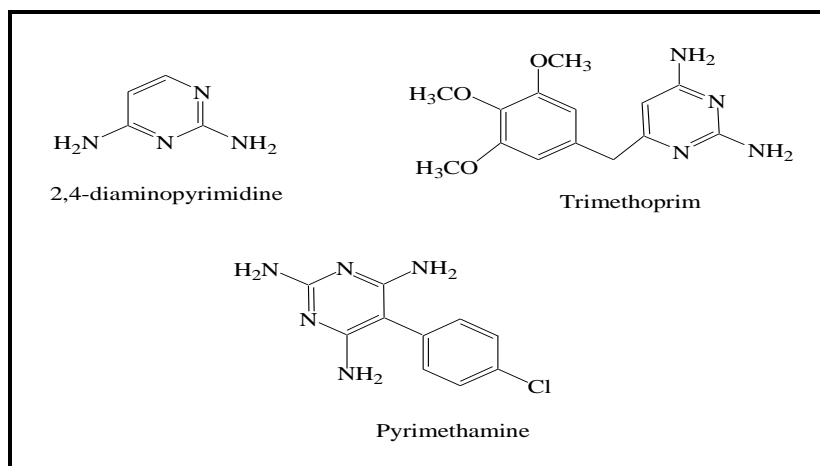
من التراكيز مما يدل على حساسية الطريقة، كما تم حساب ثابت التكوين باستخدام معادلة Benesi-Hildebrand وكذلك دراسة تركيب هذه المتراكبات ومراكز الارتباط فيها باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي (Saleh et al. 2001).

درس Boraei متراكبات انتقال الشحنة بين بعض مشتقات البيرازول كمانحات للإلكترون مع بعض المستقبلات من نوع π في مذيب ثنائي كلوروميثان عند درجة حرارة 25°م، كما قام بحساب ثابت التكوين وبعض المعاملات الحرارية، وعيّن النسبة الجزيئية لها وكانت بنسبة 1:1 (D:A) من نوع $n-\pi^*$ (Boraei 2002).

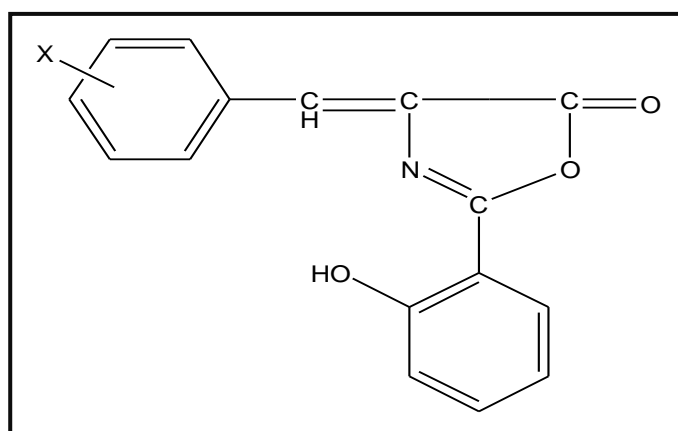
وصف Mostafa et al. طريقة طيفية لتقدير مضادات البكتيريا من مشتقات الكينولون من خلال تكوين متراكبات انتقال الشحنة بينها وبين المستقبليات المختلفة TCNE و CHA و DDQ وقد بينت نتائج التحاليل الإحصائية أنه لا يوجد فرق بين الطريقة المدروسة والطريقة الدستورية (Mostafa, El-Sadek and Alla 2002).



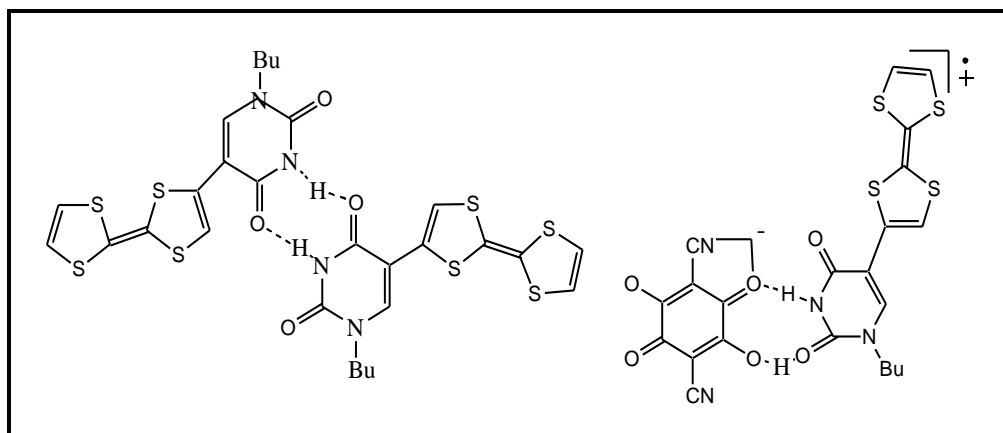
درس . Numan et al طريقة تحليل طيفية لمشتقات 2،4-ثنائي أمينو بيريميدين وقد اعتمد في تقديره على تكوين مترابطات انتقال شحنة ملونة مع البنزوكينونات والتي تمتص عند 500 نانومتر وقد تم وصف الظروف المثالية لهذا التقدير مثل تأثير pH ودرجة الحرارة والزمن والمذيبات، بالإضافة إلى حساب الامتصاصية الجزيئية للمترابطات، كما تم تقدير هذه المركبات في بعض المستحضرات الصيدلانية (Numan, Musial and Danielson 2002).



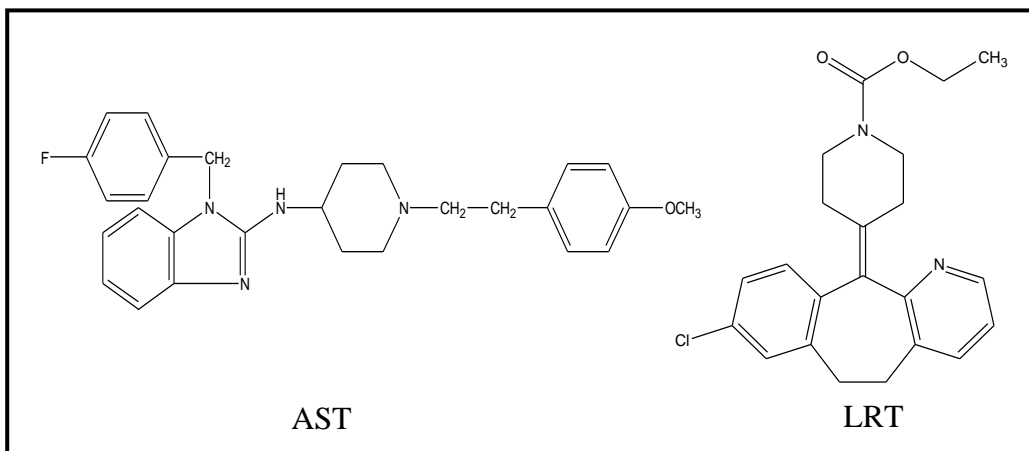
درس El-Mossalamy et al مترابطات انتقال الشحنة بين مشتقات الأوكسازولون مع اليود كمستقبل من نوع σ في ثنائي كلوروميثيلين CH_2Cl_2 عند 20°C ، وقام بحساب ثوابت الاستقرار للمترابطات بدلالة قطبية المذيب والتركيب الجزيئي للمانحات الإلكترونية، وتم تحضير المترابطات الصلبة ووجد أن انتقال الشحنة من نوع $n-\sigma^*$ ، وتم حساب بعض المعاملات الحرارية لهذه المترابطات (El-Mossalamy, Amin and Khalil 2002).



حضر Morita et al. مانح إلكتروني جديد عبارة عن رباعي كبريت الفولفالين متصل بحلقة اليوراسيل وبينت دراسة الطيف الإلكتروني وطيف الأشعة تحت الحمراء تواجد هذا المركب في صورة متعدد ثنائي من خلال ارتباط هيدروجيني ثنائي بين مجموعتي اليوراسيل كما يوضح الشكل التالي. وقد تم دراسة مترابك انتقال الشحنة لهذا المركب مع ثنائي سيانو بنزوكينون والذي أعطى توصيلية كهربائية مرتفعة (Morita et al. 2002).



وصف Basavaiah and Charan طريقة طيفية بسيطة وحساسة لتقدير بعض مضادات الحساسية مثل الاستيميزول (AST) واللوراتادين (LRT)، وقد اعتمد التقدير على تكوين مترابكات انتقال الشحنة بينها وبين حمض الكلورانيليك كمستقبل من نوع π في مذيب الأسيتونيتريل وقد تم حساب ثابت التكوين لكلا المضادين وحساب بعض المعاملات الكمية، كما بينت الدراسة أنه يمكن تطبيق هذه الطريقة لتقدير الكثير من هذه المضادات في المستحضرات الصيدلانية (Basavaiah and Charan 2002).



تمكن Al-Attas من تقدير بعض مركبات السلفا وبعض مشتقات حمض النيكوتينيك كمانحات للإلكترونات من نوع n أو π في الصورة النقية والمستحضرات الدوائية بنسبة جزيئية 1:1 باستخدام القياسات الطيفية والتوصيلية الكهربائية في الوسط المائي ومخلوط من الوسط المائي والمذيب العضوي عند درجات حرارة في المدى من 25°C - 35°C باستخدام صبغة سفرانين ت وصبغة فينوسفرانين كمستقبلات من نوع π وذلك بتكوين مترابطات انتقال الشحنة وطُبق قانون بيير لتحديد مدى التراكيز وقد بينت النتائج أن الطريقة المقترحة دقيقة وحساسة وسريعة وذات مصداقية عالية وغير مكلفة ومطابقة للطريقة الدستورية (Al-Attas 2002a, 2002b, 2003a, 2003b).

درس Habeeb السلوك الطيفي وتقدير بعض المركبات البيولوجية التي تحتوي على مراكز نيتروجينية اعتماداً على تكوين روابط هيدروجينية مصحوبة بطيف انتقال

الشحنة وقد اعتمدت الدراسة على استخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وطيف الأشعة تحت الحمراء (Habeeb 2003).

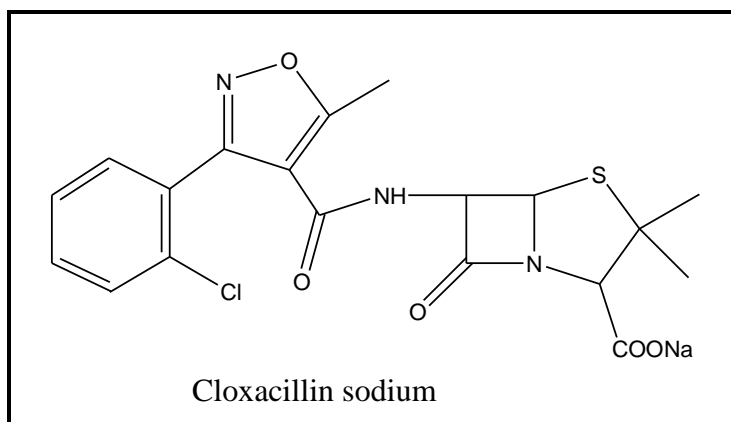
درس Aloisi and Pgenataro متراكبات انتقال الشحنة المتكونة بين مشتقات الثيوفينول thiophenols كمانحات من نوع π مع بعض المستقبلات من نوع π أو σ مثل DDQ والكلورانييل واليود، ومن طاقة انتقال الشحنة تم حساب جهد التأين للمانحات الإلكترونية (Aloisi and Pgenataro 2003).

درس Oza et al. طيف الأشعة تحت الحمراء لمتراكبات انتقال الشحنة المتكونة بين الفوثالوسيانين phthalocyanine مع مستقبلات مختلفة مثل اليود و 2,4,5,7-tetranitro-9-fluorenone و DDQ و TCNE (Oza et al. 2004).

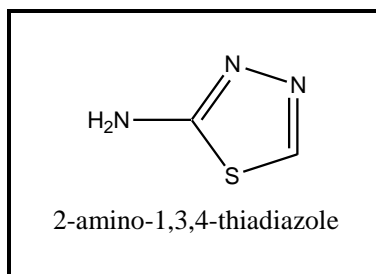
استخدم Basavaiah طريقة طيفية لتقدير الكثير من الأدوية الشائعة وهي البسيكوتروبيك Psychotropic والفينوثيازين Phenothiazine حيث تعتمد هذه الطريقة على تكوين متراكبات انتقال الشحنة الملونة بين هذه الأدوية كمانحات للإلكترونات من نوع n مع حمض الكلورانيليك كمستقبل للإلكترونات من نوع π وأظهرت هذه الأدوية امتصاصية عند طول موجي 535 نانومتر، وتم حساب بعض المعاملات الكمية، كما طبق قانون بيير لتحديد مدى التراكيز وقد بينت النتائج أن الطريقة دقيقة وحساسة كما تم تطبيق هذه الطريقة لتقدير بعض المضادات الحيوية في المستحضرات الصيدلانية وكانت الطريقة المقترحة مطابقة للطريقة الدستورية (Basavaiah 2004).

درس Roy et al. متراكبات انتقال الشحنة بين كلوكساسيلين الصوديوم Cloxacillin sodium وعدد من المستقبلات الإلكترونية مثل DDQ والكلورانييل في محلول

مائي 50% من الإيثانول، وقد تم تعيين جهد التأين للمركب المدروس وكانت قيمته 7,89 إلكترون فولت، كما تم تعيين المعاملات الحرارية وأيضاً تم حساب ثابت التكوين عند خمس درجات مختلفة، وحسبت القوة المتذبذبة وعزم ثنائي القطب الانتقالي لهذه المتراكبات، كما تم تعيين النسبة الجزيئية فوجدت أنها تتكون بنسبة 1:1 (Roy, Saha and Mukherjee 2005).



قام Gaber and Shihry بدراسة متراكبات انتقال الشحنة المتكونة بين 2-امينو-4,3,1-ثياديازول 2-amino-1,3,4-thiadiazole كمانح للإلكترون مع العديد من المستقبلات الإلكترونية بطريقة التحليل الطيفي، حيث تم تطبيق معادلة Benesi-Hildebrand وطريقة جوب لتقدير ثابت النسبة الجزيئية للمترابك، كما تم حساب الامتصاصية الجزيئية وعزم ثنائي القطب (Gaber and Al-Shihry 2005).



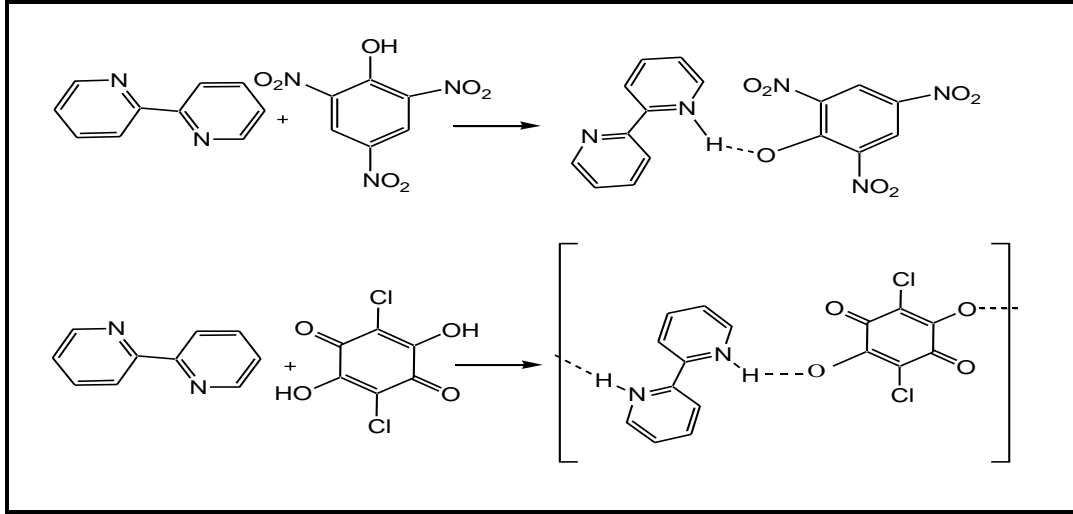
درس Bangal تأثير تكوين روابط هيدروجينية على ثابت تكوين متراكبات انتقال الشحنة بين مستقبلات مختلفة من الكينونات مع مانحات أروماتية مختلفة في مذيب كلوريد

الميثيلين، واشتملت مركبات الروابط الهيدروجينية على مانحات هيدروجينية مثل مركبات الهيدروكسيل ومستقبلات هيدروجينية مثل البيريدين حيث أثبتت الدراسة زيادة ثابت تكوين مترابطات انتقال الشحنة بتكوين روابط هيدروجينية (Bangal 2005).

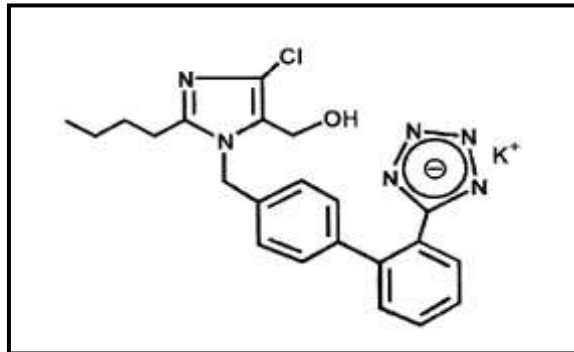
درس El-Mossalamy مترابطات انتقال الشحنة بين مشتقات الثيوريا (thiourea) مع العديد من المستقبلات، حيث تم حساب ثابت التكوين طيفياً وبعض المعاملات الحرارية، وحُضرت المترابطات الصلبة وتم دراستها بتقنيات طيفية مختلفة (El-Mossalamy 2005).

درس Sakai et al. مترابطات انتقال الشحنة بين الأمينات الأليفاتية الأولية والثانوية والثلاثية مثل ن-هكسيل امين n-hexylamine وثنائي-ن-هكسيل امين di-n-hexylamine وثنائي-ن-هكسيل امين tri-n-hexylamine مع جزيئات رباعي برومو فينول فيثالين ايثيل استر tetrabromophenolphthaleinethylester في مذيب 1،2-ثنائي كلوروايثان، ووجد أن قيمة الطول الموجي للامتصاصية العظمى تزداد بزيادة رتبة الأمين (Sakai, Kato and Teshima 2005).

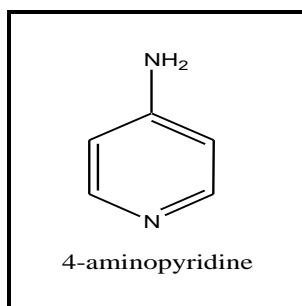
قام Teleb and Gaballe بتحضير ودراسة مترابطات انتقال الشحنة المتكونة بين 2,2-باي بيريدين 2,2-bipyridine مع بعض المستقبلات مثل حمض البكريك وحمض الكلورانيليك في الميثانول والكلوروفورم عند درجة حرارة الغرفة، وقد تم التوصل بواسطة تحاليل IR والتحليل العنصري والرنين النووي المغناطيسي والدراسة الطيفية أن مترابطات انتقال الشحنة تتكون بنسبة 1:1، وأيضاً أوضحت النتائج حدوث انتقال بروتوني من المستقبلات إلى المانحات (Teleb and Gaballa 2005).



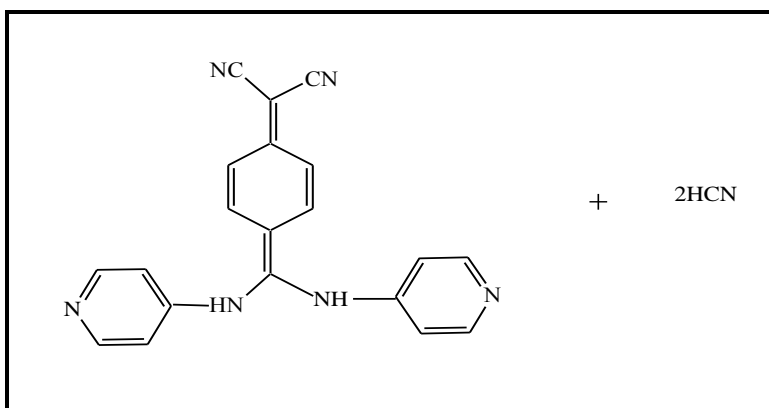
درس Darwish الظروف التحليلية لتكوين مترابك انتقال الشحنة بين لوسارتان البوتاسيوم losartan potassium كمانح إلكترون من نوع n مع مستقبلات إلكترونية مختلفة من نوع π ومستقبل اليود من نوع σ وقد أثبتت الدراسة تكون مترابك انتقال الشحنة باستخدام تقنيات طيفية مختلفة مثل تقنية الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي، كما أعطت الطريقة علاقة خطية جيدة بين التركيز والامتصاصية ومعامل امتصاص جيد وكان مدى بير يتراوح ما بين 2-200 ميكروجرام/مل، كما سجلت الاسترجاعية قيم تتراوح من 98-100% وذلك دلالة على دقة الطريقة وحساسيتها (Darwish 2005).



درس Al-Hashimi et al. متراكب انتقال الشحنة المتكون بين 4-أمينو بيريدين مع اليود كمستقبل من نوع σ في مذيب الكلوروفورم عند درجة حرارة الغرفة، وقد بينت الدراسات الطيفية تكوين متراكب انتقال الشحنة من نوع خماسي الأيوديد $(Al- [(4APY)_2]I_5^-)$ (Al-Hashimi, Hassan and Nour 2005).

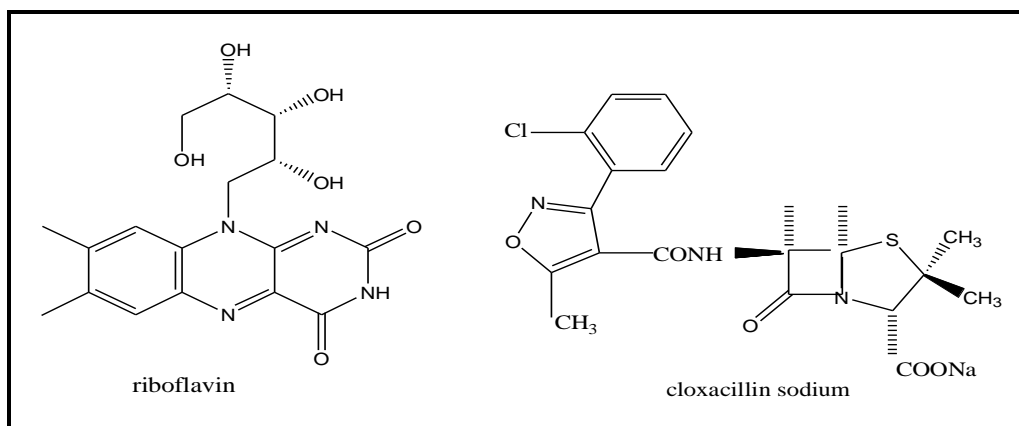


درس Al-Qaradawi and Nour تكوين متراكبات انتقال الشحنة بين المانحات الإلكترونية 3-أمينو بيريدين 3-aminopyridine و 4-أمينو بيريدين 4-aminopyridine مع المستقبل (TCNQ) حيث تم دراسة الطيف الإلكتروني والاهتزازي والكتلي، وقد بينت الدراسة تكوين متراكب انتقال الشحنة وانطلاق سيانيد الهيدروجين (Al-Qaradawi and Nour 2006).

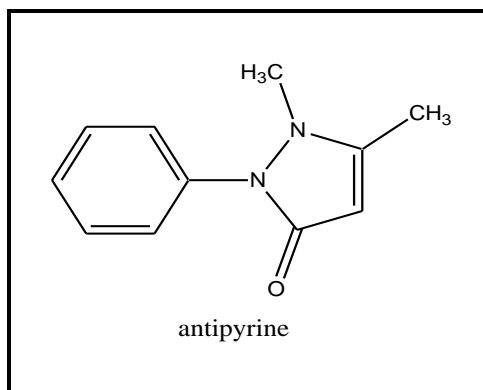


درس Roy et al. متراكبات انتقال الشحنة المتكونة بين كلوكساسيلين الصوديوم Cloxacillin sodium وبين الريبوفلافين (فيتامين ب) Riboflavin (vitamin B₂)، ووجد أن

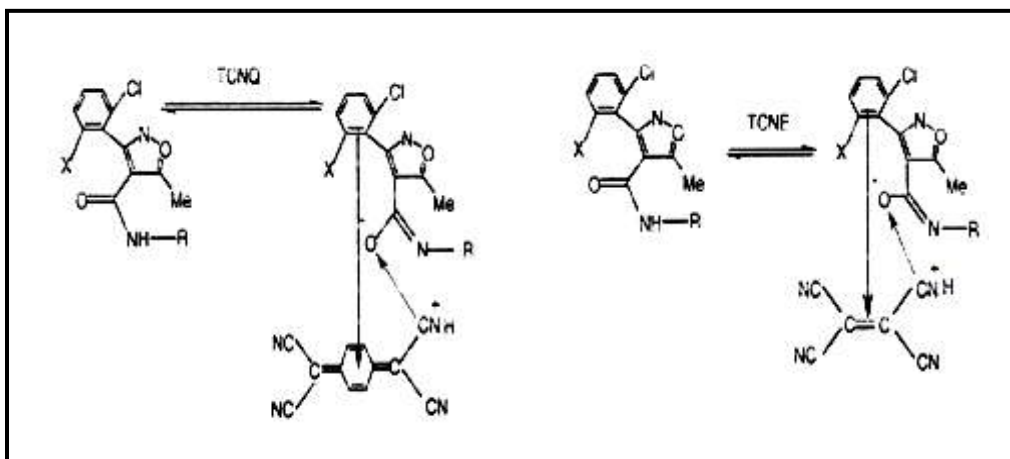
المتراكبات تتكون بنسبة 1:2 في مخلوط غير متجانس من الإيثانول والماء، كما تم حساب المعاملات الحرارية اعتماداً على تقدير ثابت التكوين عند خمس درجات حرارة مختلفة، كما تم دراسة تأثير ثوابت ثنائي الكهربية على ثابت التكوين عن طريق إجراء التفاعل في مخاليط مختلفة من الماء والإيثانول (Roy, Saha and Mukherjee 2006).



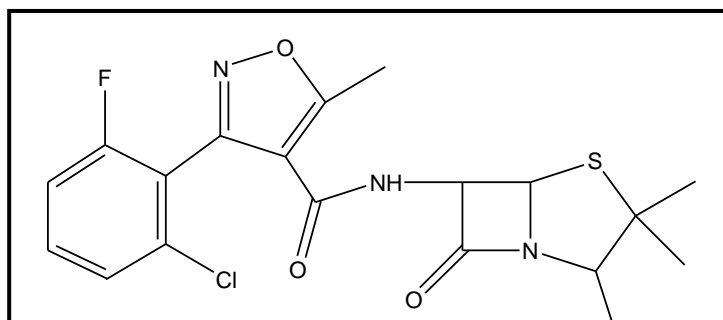
درس Hasani and Rezaei متراكبات انتقال الشحنة المتكونة بين اليود والأنتيبيرين بطريقة تحليلية طيفية في مذيبات مختلفة وهي الكلوروفورم وثنائي كلوروميثان و1،2-ثنائي كلوروايثان عند درجة حرارة 25°م وتم حساب ثوابت التكوين للمتراكبات المتكونة كما أشارت النتائج إلى أن المتراكبات تكونت بنسبة 1:1 (Hasani and Rezaei 2006).



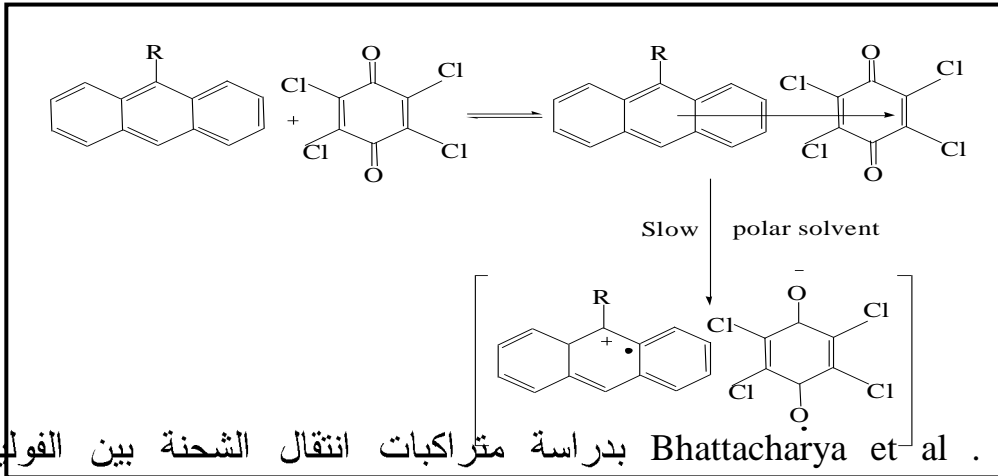
قام Nour El-Dien et al. بدراسة متراكبات انتقال الشحنة لتقدير بعض المضادات الحيوية مثل الفلوسلوكساسيلين Flucloxacillin والدايلوكساسيلين Diecloxacillin في حالتها النقية أو الصيدلانية، حيث تم وصف طريقة سريعة ودقيقة وبسيطة لتقدير هذه المضادات وتم وضع الظروف المثالية لتكوين هذه المتراكبات. وقد وجد أنها تتبع قانون بيبير في مدى واسع من التراكيز للمضادات الحيوية تحت الدراسة، كما تم حساب بعض المعاملات الإحصائية مثل الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي، حيث أكدت النتائج دقة ومصداقية الطريقة، وقد كانت النتائج مقاربة للطريقة الدستورية المستخدمة في تقدير هذه المضادات الحيوية (Nour El-Dien, Mohamed and Farag 2006).



درس Refat and El-Didamony متراكبات انتقال الشحنة بطريقة تحليلية طيفية بين المانح الإلكتروني فلوكلوكساسيلين الصوديوم sodium flucloxacillin ومستقبلات من نوع π مثل CHA و TCNQ و DDQ وثنائي كلورو كينون -4-كلورواميد -4-dichloroquinone-4- chloroimide حيث تم إجراء التحليل العنصري وطيف IR وطيف UV-Vis وطيف ^1H NMR وقد أشارت النتائج إلى أن المتراكبات تكونت بنسبة جزيئية 1:1 (Refat and El-Didamony 2006).



قام Arslan and Masnovi بتحضير بعض البوليمرات التي تحتوي على الانتراسين لاستخدامها في دراسة تأثير المسافة بين مجموعات الانتراسين على ثباتية بعض متراكبات انتقال الشحنة في مذيب ثنائي كلوروميثان، حيث تم حساب ثابت التكوين والمعاملات الحرارية باستخدام معادلة فان ت هوف، وتم تعيين النسبة الجزيئية للمتراكبات بطريقة جوب وكانت بنسبة 1:1 (Arslan and Masnovi 2006).



Fullerene وجزيئات عديدة الأروماتية لها جهد تأين مختلف حيث وجد أن حزمة امتصاص انتقال الشحنة لهذه المتراكبات تقع في المنطقة المرئية، وقد تم حساب طاقة انتقال الشحنة والقوة التذبذبية الاهتزازية وعزم ثنائي القطب بتحليل طاقة انتقال الشحنة كدالة في جهد التأين للمانحات تحت الدراسة (Bhattacharya et al. 2006).

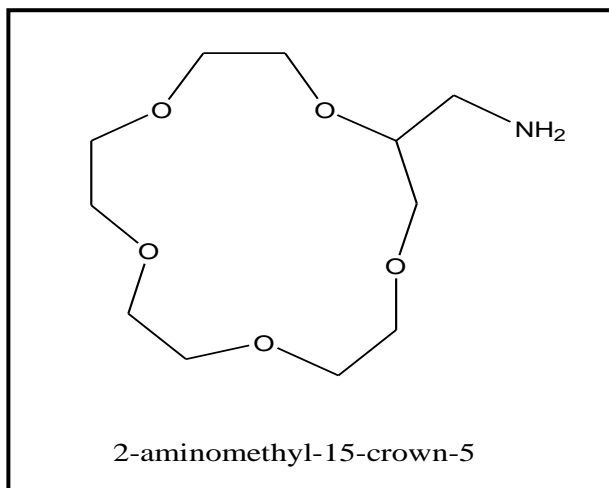
اقترح Darwish and Rafaat طريقة طيفية بسيطة ودقيقة وحساسة لتحليل المثبطات حيث اعتمد في التحليل على تكوين مترابطات انتقال الشحنة بين الدواء كمانح من نوع n ومستقبلات إلكترونية من نوع π مثل CHA و TCNQ وتم الحصول على علاقات خطية ومعاملات ارتباط جيدة وأعطت النتائج حساسية مرتفعة في التحليل لجميع الأدوية المدروسة مع TCNQ عن تلك مع CHA (Darwish and Rafaat 2006).

تمكن Al-Attas من تقدير بعض المضادات الحيوية مثل السيفالوسبورين باستخدام تقنية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وذلك عن طريق تكوين مترابطات انتقال الشحنة بين هذه الأدوية في صورتها النقية ومستحضراتها الصيدلانية حيث تكون مانحة للإلكترون من نوع n و π مع حمض الكلورانيليك كمستقبل من نوع π في مذيب الداويكسان، ووجد أنها تتبع قانون بيير في مدى جيد من التراكيز مما يدل على حساسية الطريقة. كما اقترحت طريقة مربعات النهايات الصغرى لتقدير نقطة التكافؤ من البيانات الطيفية ومقارنتها مع نقطة التكافؤ المقدره عملياً (Al-Attas 2007).

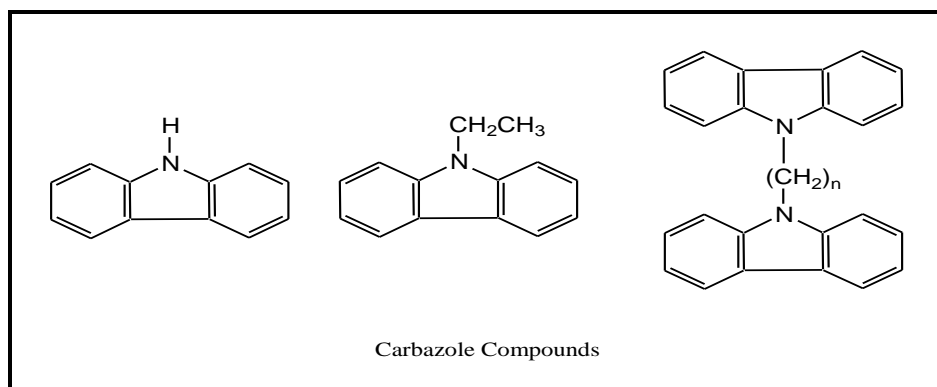
درس Mizyed et al. مترابطات انتقال الشحنة المتكونة بين أنواع مختلفة من مشتقات كاليكس (4) كراون calix[4]crowns ومشتقات فوليرين (60) fullerene [60] وذلك باستخدام الطيف المرئي وفوق البنفسجي، وتم حساب ثوابت التكوين والمعاملات الحرارية فوجد أن ثوابت التكوين تنخفض بزيادة حجم الجزيئات (Mizyed et al. 2007).

قام Hasani and Akbari بدراسات تحليلية طيفية وحرارية لمترابطات انتقال الشحنة المتكونة بين اليود و 2-امينو ميثيل-15-كراون aminomethyl-15-crown-5 في مذيب 2،1-ثنائي كلوروايثان والكلوروفوم حيث تم حساب ثابت التكوين والنسبة الجزيئية لمترابطات انتقال الشحنة المتكونة وتم أيضاً حساب المعاملات الحرارية اعتماداً على ثوابت التكوين عند درجات الحرارة المختلفة بواسطة معادلة فانن

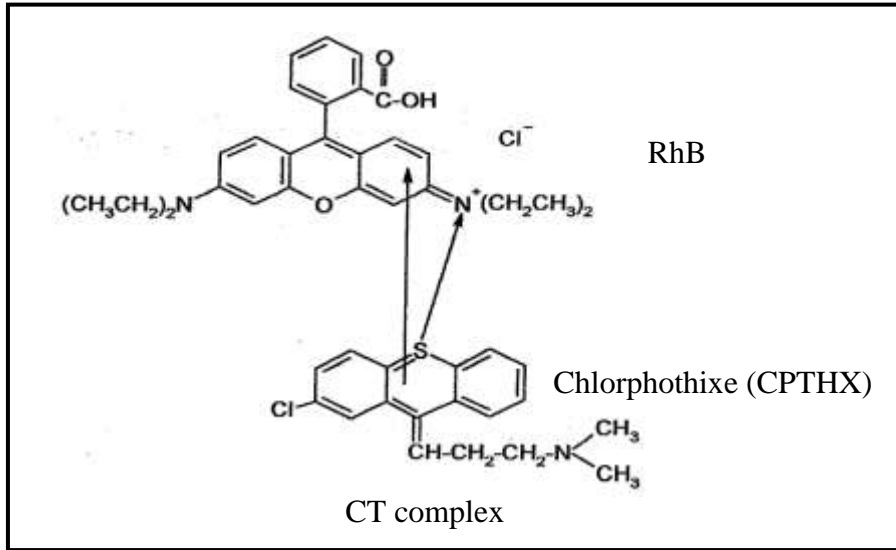
هوف وأوضحت النتائج أن متراكبات اليود المتكونة تكون لها ثباتية مرتفعة في كلا المذيبين
(Hasani and Akbari 2007).



درس Arslan et al. متراكبات انتقال الشحنة المتكونة بين مشتقات الكربازول والبارا
كلورانيل في مذيب كلوريد الميثيلين وقد تم إجراء التحليل الطيفي للمتراكبات المتكونة عند
أطوال موجية مختلفة حيث وجد أن الامتصاص يعتمد على الانتقالات بين المانح والمستقبل
وتم حساب المعاملات الحرارية باستخدام معادلة فان ت هوف وكذلك تم حساب ثوابت التكوين
للمتراكبات المتكونة كما أوضحت طريقة جوب أن المتراكبات تكونت بنسبة 1:1 (Arslan,
.Masnovi and Krafcik 2007)



قام Al-Attas and Al-Harbi بتقدير بعض مركبات السلفا وبعض مشتقات مركبات الثيوزانثين المانحة للإلكترون من نوع n و π بتكوين مترابطات انتقال الشحنة بنسبة جزيئية 1:1 باستخدام صبغة رودامين ب كمستقبل للإلكترون من نوع π في الصورة النقية والمستحضرات الدوائية وذلك بطريقة القياسات الطيفية وطريقة التوصيلية الكهربائية في الأوساط المائية ومخاليط الأوساط اللامائية عند درجات حرارة في المدى من 25°C - 35°C وتميزت الطريقة المقترحة بالدقة والمصدقية والحساسية كما كانت غير مكلفة وسريعة ومطابقة للطريقة الدستورية (Al-Attas and Al-Harbi 2007a, 2007b).



تمكن Al-Attas et al. من دراسة المترابطات المتكونة بانتقال الشحنة بين البنزويل أدنين و 2-أمينو-4-ميثوكسي-6-ميثيل بيريميدين و 2-أمينو-4-كلورو-6-ميثيل بيريميدين و 2-أمينو-4,6-ثنائي ميثيل بيريميدين كمانحات للإلكترونات وحمض الكلورانيليك كمستقبل للإلكترون بالطريقة الطيفية وبالطريقة التوصيلية الكهربائية، كما تم استخدام طريقة الامتصاصية الصغرى والعظمى لحساب ثوابت التكوين، وتم أيضاً استخدام طريقة جوب

والدراسات الطيفية والتوصيلية للتعرف على النسبة الجزئية للمترابكات المتكونة، بالإضافة إلى حساب معامل الامتصاص المولاري (ϵ) والقوة التذبذبية الاهتزازية (f) وعزم ثنائي القطب (μ) وطاقة انتقال الشحنة (E_{CT})، كما تم أيضاً تحضير المترابكات الصلبة ودراستها باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي والتي أوضحت أن المترابكات الناتجة تحتوي على روابط هيدروجينية (Al-Attas, Habeeb and Basha 2007, Al-Attas, Habeeb and Al-Raimi 2009).

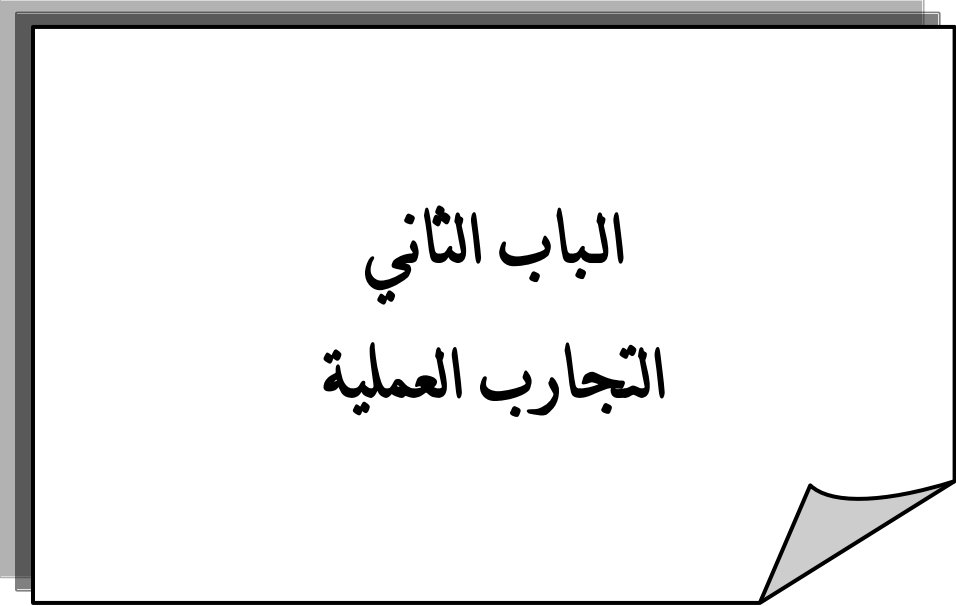
درس Al-Ahmary et al. مترابكات انتقال الشحنة بين 2-أمينوبيريدين مع بعض المستقبلات الالكترونية مثل 5,2-ثنائي هيدروكسي بنزوكينون و حمض الكلورانيليك في مذيبات مختلفة حيث تم حساب ثوابت التكوين و اثبات التركيب الجزيئي بتقنيات مختلفة مثل طيف فوريير للأشعة تحت الحمراء و طيف الرنين النووي المغناطيسي . (Al-Ahmary et al . 2010a, 2011b).

١-٥- الهدف من البحث:

مما سبق تتضح أهمية الرابطة الهيدروجينية ومترابكات الانتقال البروتوني ومترابكات انتقال الشحنة وكذلك أهمية أمينوالبيريدينات، حيث يعتبر الانتقال البروتوني تفاعلاً بسيطاً وهاماً وخصوصاً في المركبات البيولوجية كما أن الارتباط الهيدروجيني يعتبر ارتباطاً لاتساهمي يلعب دوراً هاماً في كثير من الظواهر ابتداءً من توصيلية المركبات العضوية إلى التحكم في الشكل ثنائي الحلزون للحمض النووي DNA، وبناءً على ذلك تتضح أهمية الدراسات الطيفية لهذا النوع من التفاعلات للاعتماد عليها في تقدير بعض المركبات البيولوجية (أمينوالبيريدينات).

وبالتالي يهدف البحث إلى:

- ❖ تعيين ثوابت التكوين لمتراكبات الانتقال البروتوني K_{PT} و متراكبات انتقال الشحنة K_{CT} للمركبات المدروسة مع المانح البروتوني 6،2-ثنائي كلورو-4-نيتروفينول والمستقبل الإلكتروني حمض الكلورانيليك باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في مذيبات مختلفة وأيضاً دراسة تأثير درجة الحرارة عليها.
- ❖ تعيين النسبة الجزيئية لمتراكبات الانتقال البروتوني وانتقال الشحنة المتكونة بتطبيق طريقة التغيرات المستمرة (Job's method) وطريقة المعايير الطيفية.
- ❖ دراسة بعض الظروف التحليلية المؤثرة على تكوين هذه المتراكبات مثل درجة الحرارة والزمن وتداخل بعض الأيونات الفلزية.
- ❖ تحديد المعاملات الكمية والتحليل الإحصائية لتقدير المركبات قيد الدراسة كإيجاد مدى بيير Beer's Law range وحد الاكتشاف والحد الكمي ومعامل الامتصاصية الجزيئية وميل الخط المستقيم والجزء المقطوع من المحور الصادي وحد الثقة لكل منهما.
- ❖ تحديد الدقة والمصدقية لطرق التقدير من خلال حساب الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي والفرق بين الكمية الحقيقية والمقدرة والخطأ المستقل.
- ❖ تحضير بعض متراكبات الانتقال البروتوني وانتقال الشحنة في الحالة الصلبة وإثبات التركيب الجزيئي لها عن طريق التحليل العنصري وطيف الأشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي.



الباب الثاني
التجارب العملية

الباب الثاني

التجارب العملية

٢-١ - الأجهزة:

1- جهاز قياس الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية مزود بخلايا من الكوارتز طولها البصري 10 ملم، ومتصل بجهاز كمبيوتر.

2- جهاز قياس الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية مزود بخلايا من الكوارتز طولها البصري 10 ملم، متصل بجهاز كمبيوتر، ومتصل بوحدة تنظيم درجة الحرارة .

3- ميزان إلكتروني لرابع رقم عشري .

4- جهاز التحليل العنصري في جامعة القاهرة بمصر- مركز التحاليل الدقيقة .

5- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء في جامعة القاهرة بمصر- مركز التحاليل الدقيقة.

6- جهاز قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي في جامعة القاهرة بمصر- مركز التحاليل الدقيقة .

٢-٢ - الكيماويات:

جميع الكيماويات المستخدمة في هذا البحث كانت على درجة عالية من النقاوة وهي:

١-٢-٢ - المستقبلات البروتونية (المانحات الإلكترونية):

* 2-أمينو-4-ميثيل بيريدين .

(2AMP) (2-amin-4-methylpyridine) (Fluka) $\geq 99\%$

* 2، 6-ثنائي أمينوبيريدين .

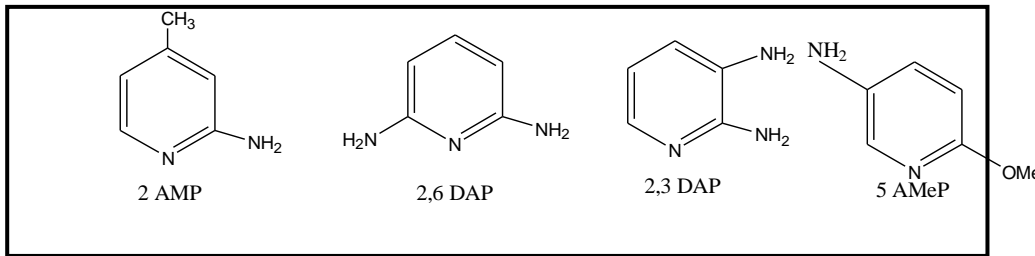
(2,6DAP) (2,6-Diaminopyridine) (Aldrich) 98%

* 2، 3-ثنائي أمينوبيريدين .

(2,3DAP) (2,3-Diaminopyridine) (Acros organics) 98%

* 5-أمينو-2-ميثوكسي بيريدين .

(5AMeP) (5-Amino-2-methoxypyridine) (Aldrich) 95%

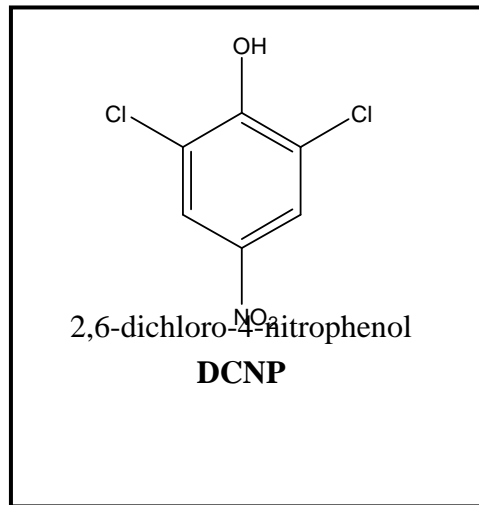


وقد تم تحضير الأخير في الحالة الصلبة فقط .

٢-٢-٢ - المانحات البروتونية:

* 6،2-ثنائي كلورو-4-نيتروفينول.

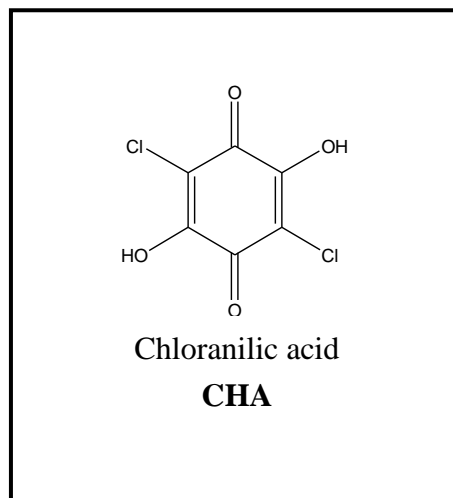
(DCNP) (2,6-dichloro-4-nitrophenol) (Fluka) ≥ 98 %



٢-٢-٣ - المستقبلات الإلكترونية:

* حمض الكلورانيليك.

(CHA) (chloranilic acid) (BDH) 98 %



٢-٢-٤ - المذيبات:

* أسيتونيتريل (CH₃CN) Acetonitrile
(UV-IR-HPLC-isocratic) PAI-ACS 99.9 %

* ميثانول (CH₃OH) Methanol
(UV-IR-HPLC-isocratic) PAI-ACS 99.5 %

٢-٢-٥ - الأملاح:

* نترات البوتاسيوم (KNO₃ Potassium nitrate)
Winlab 99 %

* كلوريد الصوديوم (NaCl Sodium chloride)
BDH 99 %

* كلوريد الومنيوم سداسي الماء (Aluminium chloride hexahydrate)
.AlCl₃.6H₂O

BDH 97 %

* كبريتات المغنيسيوم سباعية الماء (MgSO₄.7H₂O Magnesium sulphate)
BDH 99 %

٢-٣- المحاليل:

٢-٣-١- تحضير محاليل المستقبلات البروتونية:

تم تحضير محاليل المستقبلات البروتونية (stock solution) بتركيز 10×10^{-3} مولار وذلك بإذابة الوزن المناسب من (2AMP, 2,6DAP, 2,3DAP) في الحجم المطلوب من الأسيتونيتريل والميثانول ومخلوط من كليهما بنسبة (1:1) .

٢-٣-٢- تحضير محاليل المانحات البروتونية:

تم تحضير محلول (DCNP) المانح البروتوني (stock solution) بتركيز 10×10^{-3} مولار وذلك بإذابة الوزن المناسب منه في الحجم المطلوب من الأسيتونيتريل والميثانول ومخلوط من كليهما بنسبة (1:1) .

٢-٣-٣- تحضير محاليل المانحات الإلكترونية:

تم تحضير محاليل المانحات الإلكترونية (stock solution) بتركيز 10×10^{-2} مولار وذلك بإذابة الوزن المناسب من (2AMP, 2,6DAP, 2,3DAP) في الحجم المطلوب من الأسيتونيتريل والميثانول ومخلوط من كليهما بنسبة (1:1) .

٢-٣-٤- تحضير محاليل المستقبلات الإلكترونية:

تم تحضير محلول (CHA) المستقبل الإلكتروني (stock solution) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار وذلك بإذابة الوزن المناسب منه في الحجم المطلوب من الأسيتونيتريل والميثانول ومخلوط من كليهما بنسبة (1:1) مع ضرورة حفظه في أماكن مظلمة.

٢-٤- الطرق الطيفية لدراسة تكوين المتراكبات:

٢-٤-١- متراكبات الانتقال البروتوني بين المستقبلات والمانحات البروتونية:

يتم أولاً تحديد طول موجة متراكبات الانتقال البروتوني والتي تختلف عن الأطوال الموجية للمستقبلات والمانح البروتوني.

٢-٤-١-١- تعيين ثابت التكوين:

1- ينقل 1 مل من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز $10 \times 1 \times 10^{-3}$ مولار إلى 10 دوارق قياسية سعة 10 مل.

2- يضاف إلى المحاليل السابقة حجوم مختلفة من المستقبلات البروتونية (الأمينات المختلفة) بتركيز $10 \times 1 \times 10^{-3}$ مولار كما هو موضح في جزء النتائج، ويكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

3- تقاس الامتصاصية للمخلوط عند الطول الموجي لمتراكبات الانتقال البروتوني من 200 إلى 800 نانومتر، مقابل محلول يحتوي على نفس التركيز من المانح البروتوني (المحلول المرجعي) لمنع التداخل بين حزم المانح والمترابك مع ملاحظة أنه يتم تحديد أعلى تركيز من ثباتية الامتصاصية.

4- من قيم الامتصاصية يتم حساب ثابت تكوين مترابك الانتقال البروتوني لكل نظام.

5- يتم حساب ثابت التكوين للمتراكبات بطريقة النهاية الصغرى والعظمى للإمتصاصية وفقاً للمعادلة التالية:

(Habeb, M. M. and Al-ghanmi, R. M. 2010).

$$K_{CT} = \frac{(A_{comp.} - A_{min.})}{C_{amine}(A_{max.} - A_{comp.})}$$

حيث أن:

K_{CT} = ثابت التكوين ($L \cdot mol^{-1}$).

$A_{max.}$ = قيمة الامتصاصية العظمى للمتراكب.

$A_{min.}$ = قيمة الامتصاصية الصغرى للمتراكب.

$A_{comp.}$ = قيمة الامتصاصية للمتراكب.

C_{amine} = تركيز الأمين بالمولار.

٢-٤-١-٢- دراسة الظروف المثالية لمتراكبات الانتقال البروتوني:

٢-٤-١-٢-١- دراسة تأثير زمن التفاعل:

1- يوضع 1 مل من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×10^{-3} مولار في ورق قياسي 10 مل، ويضاف إليه 1 مل من الأمينات المختلفة بتركيز 10×10^{-3} مولار ثم يكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

2- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} لمدة ساعتين حيث يؤخذ القياس كل 10 دقائق عند درجة حرارة الغرفة ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 1 مل من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×10^{-3} مولار .

3- ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية والزمن.

٢-٤-١-٢-٢- دراسة تأثير درجة الحرارة:

1- يوضع 1 مل من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×10^{-3} مولار في دورق قياسي 10 مل، ويضاف إليه 1 مل من الأمينات المختلفة بتركيز 10×10^{-3} مولار ثم يكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

2- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} وذلك عند درجات حرارة (20°، 25°، 30°، 35°،

40°، 45°، 50°م) على التوالي ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 1

مل من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×10^{-3} مولار .

3- ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية ودرجة الحرارة.

٢-٤-١-٣- دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتصاصية وثابت التكوين لمتراكبات الانتقال البروتوني:

تقاس الامتصاصية للمحاليل السابقة التحضير عند الطول الموجي المختار λ_{max} لمتراكب الانتقال البروتوني المتكون لكل نظام، وذلك عند درجات حرارة (20°، 25°، 30°، 35°، 40°م) على التوالي ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 1 مل من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×10^{-3} مولار.

٢-٤-١-٤- تعيين النسبة الجزيئية لمتراكبات الانتقال البروتوني:

٢-٤-١-٤-١- طريقة التغيرات المستمرة (Job's method): (Job 1928)

1- يحضر محلولان رئيسيان لكل من المستقبل والمانح البروتوني بتركيز ثابت لكل منهما وقد تم تثبيت التركيز 10×10^{-3} مولار لكل من المانح البروتوني (DCNP) والأمينات المختلفة.

- 2- يتم تحضير سلسلة من المحاليل بخلط المانح والمستقبل بنسب حجمية مختلفة على أن يكون الحجم الكلي للمخلوط ثابت (4 مل) كما هو موضح في جدول (2-1) ثم يكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.
- 3- تقاس الامتصاصية للمتراكب عند λ_{max} .
- 4- ترسم العلاقة بين الامتصاصية والكسر الجزيئي، ومنه يتم تحديد النسبة الجزيئية للمتراكب المتكون من النهاية العظمى للمنحنى.

Table (2-1): Volumes of proton acceptor and proton donor in Job's method.

Solution numbers	Volume of proton acceptor (ml)	Volume of proton donor (ml)	Mole fraction of proton donor
1	4.0	0.0	0.000
2	3.5	0.5	0.125
3	3.0	1.0	0.250
4	2.5	1.5	0.375
5	2.0	2.0	0.500
6	1.5	2.5	0.625
7	1.0	3.0	0.750
8	0.5	3.5	0.875
9	0.0	4.0	1.000

٢-٤-١-٤-٢ - المعايير الطيفية:

1- تتقل حجوم مختلفة من المستقبل البروتوني (الأمينات المختلفة) بتركيز مختلفة إما أن تكون $10 \times 2,5^{-5}$ أو 10×5^{-5} أو $10 \times 7,5^{-5}$ مولار إلى 14 دورق قياسي سعة 10 مل .

2- يضاف لكل منها حجوم مختلفة من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×1^{-3} مولار ثم يكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

3- يضاف المانح إلى المستقبل البروتوني حتى نحصل على نسبة جزيئية بين المانح إلى المستقبل البروتوني من 2-3 .

4- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على المذيب فقط .

5- ترسم العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولارية بين المانح إلى المستقبل البروتوني، ومنه يتم تحديد نقطة التكافؤ والتي تعبر عن النسبة الجزيئية للمتراب المتكون وذلك من ثباتية الامتصاصية أو التقاء خطين مستقيمين.

٢-٤-١-٥- دراسة تأثير الكاتيونات على امتصاصية متراب الانتقال البروتوني:

1- يتم تحضير 11 دورق قياسي سعة 10مل يوضع في كل منها 2 مل من كل من المستقبل والمانح البروتوني بتركيز 10×1^{-3} مولار.

2- يضاف لكل منها حجوم مختلفة من محلول الملح المحضر بتركيز 10×1^{-2} مولار كما هو موضح في جزء النتائج، ويكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

3- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 2مل من المانح البروتوني بتركيز 10×1^{-3} مولار.

4- ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية وحجم محلول الملح المضاف.

٢-٤-١-٦- مدى تحقيق قانون بيير: (Miller and Miller 1988)

- 1- يتم تحضير 14 ورق قياسي سعة 10 مل يوضع في كل منها الحجم المثالي من محلول المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×10^{-3} مولار.
- 2- يتم تحديد الحجم المثالي من رسم العلاقة بين حجم المانح البروتوني المضاف إلى تركيز ثابت من المستقبل البروتوني مع امتصاصية المتراكب.
- 3- يضاف لكل منها حجوم مختلفة من محلول المستقبل البروتوني (الامينات المختلفة) بتركيز 10×10^{-3} مولار للحصول على سلسلة مختلفة من التراكيز، ويكمل المحلول الى العلامة بالمذيب المناسب.
- 4- تقاس امتصاصية المحاليل عند λ_{max} مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على الحجم المثالي من المانح البروتوني (DCNP) بتركيز 10×10^{-3} مولار ، ثم ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية وتركيز الأمين بالمولار و بالميكروجرام/مل.
- 5- يتم تحديد مدى علاقة بيير ومعادلة الخط المستقيم من الرسم ومنها يتم حساب المعاملات الإحصائية المختلفة.

٢-٤-١-٧- حساب الاسترداد المئوي:

- 1- يتم تحضير سلسلة من المحاليل بإضافة تراكيز مختلفة من المستقبل البروتوني يقع تركيزها ضمن حدود علاقة بيير إلى الحجم المثالي من المانح البروتوني ثم تقاس امتصاصيتها عند λ_{max} ، مقابل المحلول المرجعي المستخدم في بيير، ويحسب التركيز من معادلة الخط المستقيم لحساب الاسترداد المئوي .

2- يتم حساب مدى الثقة والمصدقية في طريقة التقدير المقترحة من النتائج التي تم الحصول عليها.

٢-٤-١-٨- تحضير متراكبات الانتقال البروتوني في الحالة الصلبة:

- تم تحضير متراكبات الانتقال البروتوني بنسبة 1:1 في الأسيتونيتريل كما يلي:
- 1- يؤخذ عدد متساوٍ من المولات من كل من DCNP والأمينات المختلفة.
 - 2- يذاب كل منهما على حدة في الأسيتونيتريل .
 - 3- يضاف المانح البروتوني إلى الأمين.
 - 4- يترك المحلول حتى يتبخّر معظم المذيب .
 - 5- يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بالأسيتونيتريل.
 - 6- يترك الراسب في المجفف إلى حين إجراء التحاليل العنصرية والطيفية.

٢-٤-٢- متراكبات انتقال الشحنة بين المانحات والمستقبلات الإلكترونية:

يتم أولاً تحديد طول موجة متراكبات انتقال الشحنة والتي تختلف عن الأطوال الموجية للمانحات والمستقبلات الإلكترونية.

٢-٤-٢-١- تعيين ثابت التكوين:

1- ينقل 1 مل من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز 5×10^{-3} مولار إلى 10 دوارق قياسية سعة 10 مل.

2- يضاف إلى المحاليل السابقة حجوم مختلفة من المانحات الإلكترونية (الأمينات المختلفة) كما هو موضح في جزء النتائج، ويكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

3- تقاس الامتصاصية للمخلوط عند الطول الموجي لمتراكبات انتقال الشحنة من 200 إلى 800 نانومتر، مقابل محلول يحتوي على نفس التركيز من المستقبل الإلكتروني (محلول مرجعي) لمنع التداخل بين حزم المستقبل والمتراكب مع ملاحظة أنه يتم تحديد أعلى تركيز من ثباتية الامتصاصية.

4- من قيم الامتصاصية يتم حساب ثابت تكوين متراكب انتقال الشحنة لكل نظام.

5- تم حساب ثابت التكوين للمتراكبات بطريقة النهاية الصغرى والعظمى للإمتصاصية وفقاً للمعادلة التالية:

$$K_{CT} = \frac{(A_{comp.} - A_{min.})}{C_{amine}(A_{max.} - A_{comp.})}$$

حيث أن:

K_{CT} = ثابت التكوين ($L \cdot mol^{-1}$).

$A_{max.}$ = قيمة الامتصاصية العظمى للمتراكب.

$A_{min.}$ = قيمة الامتصاصية الصغرى للمتراكب.

$A_{comp.}$ = قيمة الامتصاصية للمتراكب.

C_{amine} = تركيز الأمين بالمولار.

٢-٢-٤-٢- دراسة الظروف المثالية لمتراكبات انتقال الشحنة:

٢-٤-٢-١- دراسة تأثير زمن التفاعل:

- 1- يوضع 1 مل من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار في ورق قياسي 10 مل ويضاف إليه (1 مل) من المانح الإلكتروني (الأمينات المختلفة) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار، ويكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.
- 2- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} لمدة ساعتين حيث يؤخذ القياس كل 10 دقائق عند درجة حرارة الغرفة ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 1 مل من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار .
- 3- ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية والزمن.

٢-٤-٢-٢- دراسة تأثير درجة الحرارة:

- 1- يوضع 1 مل من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار في ورق قياسي 10 مل ويضاف إليه (1 مل) من المانح الإلكتروني (الأمينات المختلفة) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار، ويكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.
- 2- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} وذلك عند درجات حرارة (20°، 25°، 30°، 35°، 40°، 45°، 50°م) على التوالي ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 1 مل من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار.
- 3- ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية ودرجة الحرارة.

٢-٤-٢-٣- دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتصاصية وثابت التكوين لمترابكات انتقال الشحنة:

- تقاس الامتصاصية للمحاليل السابقة التحضير عند الطول الموجي المختار λ_{max} لمترابك انتقال الشحنة المتكون لكل نظام، وذلك عند درجات حرارة (20°، 25°، 30°،

35°، 40° م) على التوالي ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 1مل من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز 10×5^{-3} مولار.

٢-٤-٢-٤-٢- تعيين النسبة الجزيئية لمتراكبات انتقال الشحنة:

٢-٤-٢-٤-١- طريقة التغيرات المستمرة (Job's method):

1- يحضر محلولان رئيسيان لكل من المانح والمستقبل الإلكتروني بتركيز ثابت لكل منهما وقد تم تثبيت التركيز 10×5^{-3} مولار لكل من المستقبل الإلكتروني (CHA) والأمينات المختلفة.

2- يتم تحضير سلسلة من المحاليل بخلط المانح والمستقبل الإلكتروني بنسب حجمية مختلفة على أن يكون الحجم الكلي للمخلوط ثابت (4مل) كما هو موضح في جدول (2-2) ثم يكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

3- تقاس الامتصاصية للمتراكب عند λ_{max} .

4- ترسم العلاقة بين الامتصاصية والكسر الجزيئي، ومنه يتم تحديد النسبة الجزيئية للمتراكب المتكون من النهاية العظمى للمنحنى.

Table (2-2): Volumes of electron donor and electron acceptor in Job's method.

Solution numbers	Volume of electron donor(ml)	Volume of electron acceptor (ml)	Mole fraction of acceptor electron
1	4.0	0.0	0.000
2	3.5	0.5	0.125
3	3.0	1.0	0.250
4	2.5	1.5	0.375

5	2.0	2.0	0.500
6	1.5	2.5	0.625
7	1.0	3.0	0.750
8	0.5	3.5	0.875
9	0.0	4.0	1.000

٢-٤-٢-٤-٢- المعايير الطيفية:

1- تتقل حجوم ثابتة من المانح الإلكتروني (الأمينات المختلفة) بتركيز مختلفة إما أن تكون $10 \times 2,5 \times 10^{-4}$ أو $10 \times 5 \times 10^{-4}$ أو $10 \times 7,5 \times 10^{-4}$ مولار إلى 14 دورق قياسي سعة 10 مل.

2- يضاف لكل منها حجوم مختلفة من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز $10 \times 5 \times 10^{-3}$ مولار ثم يكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.

3- يضاف المستقبل إلى المانح الإلكتروني حتى نحصل على نسبة جزئية بين المانح إلى المستقبل الإلكتروني من 2-3 .

4- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على المذيب فقط .

5- ترسم العلاقة بين الامتصاصية والنسبة المولارية بين المانح إلى المستقبل البروتوني ، ومنه يتم تحديد نقطة التكافؤ والتي تعبر عن النسبة الجزئية للمتراب المتكون وذلك من ثباتية الامتصاصية أو التقاء خطين مستقيمين.

٢-٤-٢-٥- دراسة تأثير الكاتيونات على امتصاصية متراب انتقال الشحنة:

- 1- يتم تحضير 11 ورق قياسي سعة 10 مل يوضع في كل منها 2 مل من كل من المانح والمستقبل الإلكتروني بتركيز 10×5^{-3} مولار.
- 2- يضاف لكل منها حجوم مختلفة من محلول الملح المحضر بتركيز 10×10^{-2} مولار كما هو موضح في جزء النتائج، ويكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.
- 3- تقاس الامتصاصية عند λ_{max} ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على 2 مل من المستقبل الإلكتروني بتركيز 10×5^{-3} مولار.
- 4- ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية وحجم محلول الملح المضاف.

٢-٤-٢-٦- مدى تحقيق قانون بيير:

- 1- يتم تحضير 14 ورق قياسي سعة 10 مل يوضع في كل منها الحجم المثالي من محلول المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز 10×5^{-3} مولار.
- 2- يتم تحديد الحجم المثالي من رسم العلاقة بين حجم المانح الإلكتروني المضاف إلى تركيز ثابت من المستقبل الإلكتروني مع امتصاصية المترابك .
- 3- يضاف لكل منها حجوم مختلفة من محلول المانح الإلكتروني (الأمينات المختلفة) بتركيز 10×5^{-3} مولار، ويكمل المحلول إلى العلامة بالمذيب المناسب.
- 4- تقاس امتصاصية المحاليل عند λ_{max} ، مقابل المحلول المرجعي الذي يحتوي على الحجم المثالي من المستقبل الإلكتروني (CHA) بتركيز 10×5^{-3} مولار، ثم ترسم العلاقة بين قيم الامتصاصية وتركيز الأمين بالمولار وبالميكروجرام/مل.
- 5- يتم تحديد مدى علاقة بيير ومعادلة الخط المستقيم من الرسم، ومنها يتم حساب المعاملات الإحصائية المختلفة.

٢-٤-٢-٧- حساب الاسترداد المئوي:

- 1- يتم تحضير سلسلة من المحاليل بإضافة تراكيز مختلفة من المانح الإلكتروني يقع تركيزها ضمن حدود علاقة بيير إلى الحجم المثالي من المستقبل الإلكتروني ثم تقاس امتصاصيتها عند λ_{max} ، مقابل المحلول المرجعي المستخدم في بيير، ويحسب التركيز من معادلة الخط المستقيم لحساب الاسترداد المئوي .
- 2- يتم حساب مدى الثقة والمصادقية في طريق التقدير المقترحة من النتائج التي تم الحصول عليها.

٢-٤-٢-٨- تحضير متراكبات انتقال الشحنة في الحالة الصلبة:

- تم تحضير متراكبات انتقال الشحنة بنسبة 1:1 في الأسيتونيتريل كما يلي:
- 1- يؤخذ عدد متساوٍ من المولات من كل من (CHA) والأمينات المختلفة.
 - 2- يذاب كل منهما على حدة في الأسيتونيتريل .
 - 3- يضاف المستقبل الإلكتروني إلى الأمين.
 - 4- يترك المحلول حتى يتبخّر معظم المذيب .
 - 5- يرشح الراسب ويغسل عدة مرات بالأسيتونيتريل.
 - 6- يترك الراسب في المجفف إلى حين إجراء التحاليل العنصرية والطيفية.