دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

موضوع:

بررسی سیستم نور تابی شیمیایی پراکسی اگزالات تعدادی از ملکول های فلوئورسر و مطالعه فلوئورسانس این ترکیبات در حضور آمین ها، آمینوفنول ها، آنیون ها، اوره وتیواوره

اساتید راهنما:

دکتر محمد جواد چایچی

دکتر سید ناصر عزیزی

اساتید داور:

دکتر عبدالرئوف صمدی

دکتر رضا اوجانی

نام دانشجو:

فاطمه اسدی

مرداد ۱۳۹۰

صفحه سپاسگزاری

چکیده

در این تحقیق اثر فرونشانی آمینواسیدهای متیونین، سیستئین، آرژینین، آسپارتیک اسید و لایزین بر نورتابی شیمیایی ترکیب 2، 3 بای فنیل کوئین اکسالین بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان داد اسیدآمینه متیونین که حاوی اتم سنگین گوگرد می باشد و لایزین به ترتیب بیشترین و کمترین ثابت فرونشانی (k_{sv}) را دارا می باشند. بااستفاده از برنامه ی KINFIT منحنی غیرخطی از روی منحنی شدت-زمان نورتابی شیمیایی بدست آمده و با استفاده از آن پارامترهای نورتابی این ترکیب محاسبه شد.

7-آمینو-4-متیل کومارین (کومارین120) و 7-آمینو-4-تری فلوئورو متیل کومارین (کومارین151) در حلال متانول در زیر نور لامپ UV به ترتیب نورهای آبی و سبز متمایل به آبی از خود ساطع می کنند. اثرات غلظت فلوئورسر، TCPO، سدیم سالیسیلات، هیدروژن پراکسید و سورفکتانت Brij35 بر شدت نورتابی بررسی شد. پس از بررسی عوامل، اثر فرونشانی برخی از مشتقات آمینوفنول مطالعه شد و ثابت های فرونشانی محاسبه گردید.

فلوئورسانس کومارین 151 و کومارین 120 تحت تاثیر برخی از مشتقات آمینوفنول، اوره و تیواوره و هالیدها قرار گرفت. بررسی های طیفی نشان داد که تاثیر این ترکیبات بر شدت فلوئورسانس کومارین ها به صورت کاهش شدت طیف ها در ناحیه طول موجی 300-600 nm بوده است. به منظور تعیین مقدار ترکیبات با اثر کاهشی بر شدت فلوئورسانس کومارین ها، نمودار اشترن-ولمر مربوط به ترکیبات در ناحیه فرونشانی گستره ی غلظتی بدست آمد.

واژه های کلیدی:

آمینواسید، 2، 3 بای فنیل کوئین اکسالین، نورتابی شیمیایی، کومارین، خاموشی، فلوئورسانس

فهرست مطالب

عنوان صفحه

1-مقدمه 1

1-1- نورتابی شیمیایی 1

1-1-1-تاریخچه ی نورتابی شیمیایی 1

1-1-2-پدیده نورتابی شیمیایی (CL) 4

1-1-3-شرایط وقوع یک واکنش CL 6

1-1-4-فاکتورهای موثر بر نشر CL 9

1-1-5-بررسی CL به عنوان یک تکنیک تجزیه ای 9

1-2-کومارین ها 11

1-2-1-مشتقات 7-آمینو کومارین 13

1-3-کوئین اکسالین 14

1-3-1- 2، 3 بای فنیل کوئین اکسالین6-آمین 14

2-تئوری 16

2-1-نورتابی شیمیایی پروکسی اگزالات ها (PO-CL) 16

2-2-برخی از مکانیسم و سینتیک های مهم واکنش (PO-CL) 19

2-2-1-مکانیسم رائوت 19

2-2-2-مکانیسم رائوت – مک کاپرا 20

2-2-3-مکانیسم آلوارز و بررسی سینتیکی نورتابی شیمیایی PO-CL بر اساس مدل حد واسط ادغام شده 22

2-3-اثر تغییر غلظت اجزا بر واکنش نورتابی شیمیایی 27

2-3-1-اثر تغییر غلظت فلوئورسر 27

2-3-2-اثر تغییر غلظت اگزالات استر 29

2-3-3-اثر تغییر غلظت هیدروژن پراکسید 30
2-3-4-اثر تغییر غلظت کاتالیزور بازی 31
2-4-فوتولومینسانس 32
2-5- فرایند برانگیختگی 33
2-6- سرعت جذب و نشر 36
2-6-1-سرعت نشر 38
2-6-2-آسایش ارتعاشی 38
2-6-3-تبدیل درونی 39
2-6-4-تبدیل برونی 39
2-6-5- عبور بین سیستمی 40
2-6-6-فسفرسانس 40
2-7- فرایند خاموشی فلوئورسانس 42
2-8-کاربرد فلوئورسانس 44
3- بخش تجربی 46
3-1- مواد مورد استفاده 46
3-2- دستگاههای مورد استفاده 47
3-2-1-دستگاهوری در نورتابی شیمیایی 47
3-2-2- دستگاهوری در طیف سنجی فلورسانس 48
3-2-2-1- منبع تابش 49
3-2-2-2- تکفامساز 50

3-2-2-3- محفظه نمونه 50

3-2-2-4- آشکار ساز 50

3-3- آماده سازی نمونه و نحوه انجام آزمایش 51

4-بحث و نتیجه گیری 53

۴-۱-بررسی اثر فرونشانی آمینواسید های لایزین، آرژینین، آسپارتیک اسید، سیستئین و متیونین بر نورتابی شیمیایی ۲، ۳ بای فنیل کوئین اکسالین ۶-آمین 53

۴-2-بررسی نورتابی شیمیایی 7-آمینو 4-متیل کومارین و 7-آمینو 4-تری فلوئورو متیل کومارین و اثر فرونشانی برخی از مشتقات آمینوفنول ها برآن ها 61

4-2-1- بررسی نورتابی شیمیایی 7-آمینو 4-تری فلوئورو متیل کومارین 62

4-2-1-1-بررسی اثر تغییر غلظت فلوئورسر 62

4-2-1-2-بررسی اثر تغییر غلظت TCPO 63

4-2-1-3-بررسی اثر تغییر غلظت سدیم سالیسیلات 64

4-2-1-4-بررسی اثر تغییر غلظت H_2O_2 64

4-2-1-5-بررسی اثر تغییر غلظت سورفکتانت Brij35 65

4-2-2- بررسی نورتابی شیمیایی 7-آمینو 4- متیل کومارین 69

4-2-2-1-بررسی اثر تغییر غلظت سورفکتانت Brij35 70

4-2-2-2-بررسی اثر تغییر غلظت H_2O_2 70

4-2-2-3-بررسی اثر تغییر غلظت TCPO 71

4-2-2-4-بررسی اثر تغییر غلظت فلوئورسر 72

۴-3-بررسی فلوئورسانس 7-آمینو 4-متیل کومارین و 7-آمینو 4-تری فلوئورو متیل کومارین در حضور ترکیبات مختلف 77

4-3-1-بررسی اثر غلظت آمینوفنول های مختلف بر طیف نشری مشتقات کومارین 78
4-3-2-بررسی اثر غلظت مشتقات آمینوفنول های مختلف بر طیف نشری مشتقات کومارین 85
4-3-۴-بررسی اثر غلظت اوره و تیواوره بر طیف نشری مشتقات کومارین 93
4-3-4-بررسی اثر غلظت یون های هالید بر طیف نشری مشتقات کومارین 97

فهرست اشکال

عنوان صفحه

شکل (1-1) نمودار انرژی جابلونسکی (نشان دهنده سطوح انرژی و انتقالات الکترونی در ترکیبات مولکولی) 5

شکل (1-2) فرایندهای مختلف از دست دادن انرژی از حالت برانگیخته: (1) CL مستقیم، (2) شکست مولکولی، (3) واکنش شیمیایی با سایر گونه ها، (4) انتقال انرژی درون مولکولی، (5) انتقال انرژی بین مولکولی CL (غیر مسقیم؛ F : فلوئوروفور)، (6) ایزومریزاسیون، (7) خاموشی فیزیکی 8

شکل (1-3): ساختار شیمیایی بنزو پیرن ها.1: بنزوآلفا پیرن (کومارین ها)، 2: بنزوگاما پیرن (فلاونوئیدها) 11

شکل (1-4) ساختار مولکولی 2، 3 بای فنیل کوئین اکسالین6-آمین 15

شکل (1-5) طیف نشری فلوئورسانس بای فنیل کوئین اکسالین در غلظت (M) 5×10^{-4} و λ_{ex} = 430 nm در حلال اتیل استات 15

شکل (2-1) مکانیسم پیشنهادی رائوت برای واکنش های (PO-CL)، B کاتالیزور بازی و ACC فلوئورسر است 19

شکل (2-2) مکانیسم پیشنهادی رائوت – مک کاپرا برای واکنش های (PO-CL)، B کاتالیزور بازی و ACC فلوئورسر است 21

شکل (2-3) حدواسط های پیشنهادی آلوارز بر ای واکنش های (PO-CL) با دو ماکزیمم نورتابی 22

شکل (2-4) مکانیسم و مسیرهای پیشنهادی آلوارز برای واکنش های (PO-CL) در حضور ImH، ایمیدازول، به عنوان کاتالیزور بازی. حروف نشان داده شده بر روی پیکان ها ثابت های سرعت آن مسیر را نشان می دهد 23

شکل (2-5) منحنی شدت-زمان نورتاب شیمیایی سیستم دی فنیل آنتراسن و TCPO در حضور ایمیدازول، به عنوان کاتالیزور بازی، r بالاآمدن (rise)، f نزول (fall) و J ماکزیمم علامت را نشان می دهند 26

شکل (2-6) نمودار وارون بازده کوانتمی نورتابی شیمیایی در مقابل وارون غلظت فلودورسر 9-10-دی فنیل آنتراسن از بالا به پایین غلظت اگزالات استر در حال افزایش است 28

شکل (2-7) نمودار مسیر کاتالیز بازی (سمت چپ) و کاتالیز نوکلئوفیلی (سمت راست) واکنش های PO-CL 32

شکل (2-8) آرایش اسپین های الکترونی برای حالت یکتایی (S_0)، حالات برانگیخته یکتایی (S_1، S_2) و حالات برانگیخته سه تایی (T_1، T_2) 35

شکل(2-9) نمودار سطوح انرژی جابلونسکی 37

شکل(2-10) موقعیت های نسبی طیف های جذبی، فلورسانس و فسفرسانس 41

شکل (2-11) نمودار خاموشی اشترن- ولمر 44

شکل(3-1) نمایش شماتیک از یک سیتم اندازه گیری نورتابی شیمیایی 48

شکل(3-2) یک دستگاه فلوریمتر مدل LS-3B 48

شکل (3-3) اجزای تشکیل دهنده یک فلورومتر 49

شکل (4-1) ساختار مولکولی آمینواسیدها 54

شکل(4-2) اثر غلظت اسیدآمینه ی لایزین بر شدت نورتابی ترکیب 2، 3 بای فنیل کوئین اکسالین 6-آمین 54

شکل(4-3) اثر غلظت اسیدآمینه ی آسپارتیک اسید بر شدت نورتابی ترکیب 3،2 بای فنیل کوئین اکسالین 6-آمین..... 55

شکل(4-4) اثر غلظت اسیدآمینه ی آرژینین بر شدت نورتابی ترکیب 3،2 بای فنیل کوئین اکسالین 6-آمین 55

شکل(4-5) اثر غلظت اسیدآمینه ی سیستئین بر شدت نورتابی ترکیب 3،2 بای فنیل کوئین اکسالین 6-آمین 56

شکل(4-6) اثر غلظت اسیدآمینه ی متیونین بر شدت نورتابی ترکیب 3،2 بای فنیل کوئین اکسالین 6-آمین 56

شکل (۴-۷) نمونه کامپیوتری منحنی شدت-زمان نورتابی شیمیایی سیستم H_2O_2-TCPO–۲،۳ بای فنیل کوئین اکسالین 6-آمین-سدیم سالیسیلات ([H_2O_2]= 0/068M، [سدیم سالیسیلات]=M$^{-۳}$۱×۱۰، [بای فنیل کوئین اکسالین]=M$^{-۵}$ ۱/6×۱۰، [TCPO]=M$^{-۳}$۳/۲×۱۰، [سیستئین]=M$^{-۴}$ ۱/۶۷×۱۰): (x) نقاط تجربی(o); نقاط تئوری(=); نقاط تجربی و تئوری که با توجه به نتایج حاصل از نمودار بر روی هم انطباق دارند 57

شکل (4-8) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از اسید آمینه های متیونین (■)، سیستئین (◆)،آسپارتیک اسید (✳)، آرژینین (✕)، لایزین (▲) 59

شکل (4-9) نمودار تغییرات ثابت فرونشانی اشترن ولمر (K_{sv}) برای آمینواسیدها 61

شکل(4-10) ساختار مولکولی کومارین ها 61

شکل (4-11) ساختار مولکولی مشتقات آمینوفنول 62

شکل(4-12) اثر تغییر غلظت فلوئورسر بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 151..... 63

شکل(4-13) اثر تغییر غلظت TCPO بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین151..... 63

شکل(4-14) اثر تغییر غلظت سدیم سالیسیلات بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین151..... 64

شکل(4-15) اثر تغییر غلظت H_2O_2 بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین151.....65

شکل(4-16) اثر تغییر غلظت سورفکتانت Brij بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین151.....66

شکل(۴-۱۷) اثر تغییر غلظت ۲-آمینو۴-نیتروفنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 151.....66

شکل(۴-۱۸) اثر تغییر غلظت ۲-آمینو۴-کلروفنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 151.....67

شکل(۴-۱۹) اثر تغییرغلظت ۴-آمینو۳-متیل فنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 151.....67

شکل(۴-۲۰) اثر تغییر غلظت ۵-آمینو۲-متیل فنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 151.....68

شکل (۴-۲۱) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از مشتقات آمینوفنول های2-آمینو۳-متیل فنول (▲)، ۵-آمینو۲-متیل فنول (×)، ۲-آمینو۴-کلروفنول (■)، ۲-آمینو۴-نیتروفنول (◆) 68

شکل (4-22) نمودار تغییرات ثابت فرونشانی اشترن ولمر (K_{SV}) مشتقات آمینوفنول برای کومارین 151 69

شکل(4-23) اثر تغییر غلظت سورفکتانت Brij35 بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین120.....70

شکل(4-24) اثر تغییر غلظت H_2O_2 بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین120.....71

شکل (4-25) اثر تغییر غلظتTCPO بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین120.....71

شکل(4-26) اثر تغییر غلظت فلوئورسر بر نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین120.....72

شکل (4-27) اثر تغییر غلظت 2-آمینو4-نیتروفنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 120.....73

شکل (4-28) اثر تغییر غلظت 2-آمینو4-کلروفنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 120.....73

شکل (4-29) اثر تغییر غلظت 4-آمینو3-متیل فنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 120.....74

شکل (4-30) اثر تغییر غلظت 5-آمینو2-متیل فنول بر شدت نورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 120.....74

شکل (۴-۳۱) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از مشتقات آمینوفنول های ۴-آمینو۳-متیل فنول (▲)،۵-آمینو۲-متیل فنول (×)،۲-آمینو۴-نیتروفنول (◆)،۲-آمینو۴-کلروفنول (■) 76

شکل (4-32) نمودار تغییرات ثابت فرونشانی اشترن ولمر (K_{SV}) مشتقات آمینوفنول برای کومارین 120.....77

شکل (۴-۳۳) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l)۲-آمینوفنول (غلظت کومارین ۱۵۱= $10^{-3}M$، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 370nm) 79

شکل (۴-۳۴) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۳-آمینوفنول (غلظت کومارین ۱۵۱= $10^{-3}M$، سرعت اسکن= 240nm/min، λ_{ex}= ۳۷0nm) 79

شکل (۴-۳۵) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۴-آمینوفنول (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 370nm) 80

شکل (۴-۳۶) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از آمینوفنول های ۴-آمینوفنول (▲)، ۲-آمینوفنول (◆)، ۳-آمینوفنول (■). (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 370nm) 80

شکل (۴-۳۷) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۲-آمینوفنول (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 348nm) 82

شکل (۴-۳۸) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۳-آمینوفنول (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm) 82

شکل (۴-۳۹) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۴-آمینوفنول (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm) 83

شکل (۴-۴۰) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از آمینوفنول های ۲-آمینوفنول (◆)، ۴-آمینوفنول (▲)، ۳-آمینوفنول (■) (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min،λ_{ex}=348nm) 83

شکل (4-41) نمودار تغییرات ثابت فرونشانی اشترن ولمر (K_{sv}) آمینوفنول ها برای کومارین 120 و 151..... 84

شکل (۴-۴۲) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۲-آمینو۴-نیترو فنول (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 370nm) 86

شکل (۴-۴۳) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۲-آمینو۴-کلرو فنول (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}= 370nm) 86

شکل (۴-۴۴) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۴-آمینو۳-متیل فنول (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 370nm) 87

شکل (۴-۴۵) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۵-آمینو۲-متیل فنول (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 370nm) 87

شکل (۴-۴۶) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۲-آمینو۴-نیترو فنول (غلظت کومارین120= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm) 88

شکل (۴-۴۷) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۲-آمینو۴-کلرو فنول (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm) 88

شکل (۴-۴۸) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۴-آمینو۳-متیل فنول (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm) 89

شکل (۴-۴۹) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) ۵-آمینو۲-متیل فنول (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}= 348nm)..... 89

شکل (4-50) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از ۲-آمینو۴-نیتروفنول ها (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-5}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=370nm)..... 90

شکل (۴-۵۱) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از مشتقات آمینوفنول های ۵-آمینو۲-متیل فنول (▲)،۴-آمینو۳- متیل فنول (■)، ۲-آمینو۴-کلروفنول (◆) (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن = 240nm/min، λ_{ex}=370nm)..... 90

شکل(۴-۵۲) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از ۲-آمینو۴-نیتروفنول ها (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-5}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm)..... ۹۱

شکل (۴-۵۳) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از مشتقات آمینوفنول های ۵-آمینو۲-متیل فنول (▲)،۴-آمینو۳-متیل فنول(■)، ۲-آمینو۴-کلروفنول(◆)(غلظت کومارین ۱۲۰=10^{-3}M، سرعت اسکن = 240nm/min،λ_{ex}= 348nm)..... ۹۱

شکل (4-54) نمودار تغییرات ثابت فرونشانی اشترن ولمر (K_{sv}) مشتقات آمینوفنول برای کومارین120 و 151..... 92

شکل (۴-۵۵) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) اوره(غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=370nm)..... 93

شکل (۴-۵۶) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) تیواوره(غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=370nm)..... 94

شکل (۴-۵۷) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) اوره(غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm)..... 94

شکل (۴-۵۸) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) تیواوره(غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}=348nm)..... 95

شکل (۴-۵۹) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از تیواوره (■)، اوره (◆)(غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=370nm)..... 95

شکل (۴-۶۰) نمودار تغییرات I/I_0 در غلظتهای مختلف (mol/lit) از تیواوره (■)، اوره (◆)(غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm)..... 96

شکل (4-61) نمودار تغییرات ثابت فرونشانی اشترن ولمر (K_{sv}) اوره و تیواوره برای کومارین120 و 151..... 97

شکل (۴-۶۲) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) پتاسیم کلرید (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}=370nm) 98

شکل (۴-۶۳) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) پتاسیم برمید (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}=370nm) 98

شکل (۴-۶۴) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) پتاسیم یدید (غلظت کومارین ۱۵۱= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}=370nm) 99

شکل (۴-۶۵) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) پتاسیم کلرید (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}=348nm) 99

شکل (۴-۶۶) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) پتاسیم برمید (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}=348nm) 100

شکل (۴-۶۷) طیفهای فلوئورسانس در غیاب و حضور غلظتهای مختلف (mol/l) پتاسیم یدید (غلظت کومارین ۱۲۰= 10^{-3}M، سرعت اسکن =240nm/min، λ_{ex}=348nm) 100

شکل (۴-۶۸) نمودار تغییرات I_0 / I در غلظتهای مختلف (mol/lit) از هالید های پتاسیم یدید(▲)،پتاسیم برمید(■)، پتاسیم کلرید (◆) (غلظت کومارین ۱۵۱=10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=370nm) 101

شکل (۴-۶۹) نمودار تغییرات I_0 / I در غلظتهای مختلف (mol/lit) از هالید های پتاسیم یدید(▲)،پتاسیم برمید(■)، پتاسیم کلرید (◆) (غلظت کومارین ۱۲۰=10^{-3}M، سرعت اسکن=240nm/min، λ_{ex}=348nm) 101

شکل (4-70) نمودار تغییرات ثابت فرونشانی اشترن ولمر (K_{sv}) یون های هالید برای کومارین120 و 151..... 102

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول (1-1) دسته بندی پدیده های نورتابی توسط وایدمن.....1

جدول (1-2) دسته بندی پدیده های نورتابی توسط E.N. Harvey 2

جدول (1-3) انواع اصلی کومارین ها 12

جدول (1-4) خصوصیات کلی C120 و C151 13

جدول (2-1) خلاصه‌ای از فرآیندهای تحریک و غیرفعال‌سازی 42

جدول (۴-۱) پارامترهای نورتابی مربوط به2 ، 3 بای فنیل کوئین اکسالین 6-آمین حاصل از برازش کامپیوتری منحنی های شدت-زمان نورتابی 58

جدول (۴-۲) معادلات رگرسیون مربوط به آمینواسیدها 59

جدول (4-3) معادلات رگرسیون مربوط به اثر مشتقات آمینوفنول برنورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 151.....69

جدول (4-4) معادلات رگرسیون مربوط به اثر مشتقات آمینوفنول ها برنورتابی شیمیایی ترکیب کومارین 151.....76

جدول (4-5) معادلات رگرسیون مربوط به اثر آمینوفنول ها بر ترکیب کومارین 151.....81

جدول (۴-۶) معادلات رگرسیون مربوط به اثر آمینوفنول ها بر ترکیب کومارین ۱۲۰.....84

جدول (۴-۷) معادلات رگرسیون مربوط به اثر مشتقات آمینوفنول ها بر ترکیب کومارین ۱۵۱.....92

جدول (۴-۸) معادلات رگرسیون مربوط به اثر مشتقات آمینوفنول ها بر ترکیب کومارین ۱۲۰ 92

جدول (۴-۹) معادلات رگرسیون مربوط به اثر اوره و تیواوره بر ترکیب کومارین ۱۵۱.....96

جدول (۴-۱۰) معادلات رگرسیون مربوط به اثر اوره و تیواوره بر ترکیب کومارین ۱۲۰.....96

جدول (۴-۱۱) معادلات رگرسیون مربوط به اثر هالیدها بر ترکیب کومارین ۱۵۱.....101

جدول (۴-۱۲) معادلات رگرسیون مربوط به اثر هالیدها بر ترکیب کومارین ۱۲۰.....102

لیست علایم و اختصارات

نورتابی شیمیایی	CL
نورتابی شیمیایی پراکسی اگزالات	PO-CL
شدت نشر نورتابی شیمیایی	I_{CL}
بازده کوانتمی	ϕ_{CL}
نورتابی زیستی	BL
فمتومول	fmol
سازمان دارو و غذا	FDA
نورتابی تبادل الکترون با آغاز شیمیایی	CIEEL
بیس (2 و 4 و 6-تری کلرو فنیل) اگزالات	TCPO
1 و 1-اگزالیل دی ایمیدازول	ODI
طول موج برانگیختگی	λ_{ex}
فلوئورسانس	F
فسفرسانس	P
عبور بین سیستمی	ISC
تبدیل درونی	IC
حالت سه تایی	T
حالت یکتایی	S
خاموش کننده	Q
ثابت خاموشی اشترن-ولمر	K_{SV}
میکرولیتر	µl

ضریب همبستگی	R^2
تغییرات آنتروپی	ΔS
تغییرات انرژی آزاد گیبس	ΔG
تغییرات آنتالپی	ΔH
تغییرات انرژی فعالسازی	ΔH_A
تغییرات انرژی در دسترس برای ایجاد حالت برانگیخته	ΔH_{EX}

1-مقدمه:

1-1-نورتابی شیمیایی[1]

1-1-1-تاریخچه ی نورتابی شیمیایی

نورتابی شیمیایی را به صورت های مختلف تعریف کرده اند؛ نورتابی شیمیایی پدیده ای است که در آن مولکول هایی که توسط یک واکنش شیمیایی برانگیخته شده اند، انرژی خود را به صورت نور از دست می دهند و به حالت پایه برمی گردند [1]. نورتابی شیمیایی تولید نور به وسیله ی یک فرایند و واکنش شیمیایی در دمای معمولی است [2 و3].

اصطلاح نورتابی شیمیایی را اولین بار در سال 1888 ایلهارد وایدمن[2]، هنگام مطالعه ی گستره ای از فرایندهایی که نور تولید می کنند، جهت توصیف واکنش های شیمیایی مولد نور به کار برد. او پی برد که هنگام نورتابی شیمیایی توسط جامدات، مایعات و گازها ممکن است دما افزایش یابد یا تغییر نکند [4]. او هم چنین تمام فرایندهای نورتابی[3] شناخته شده تا آن زمان را براساس مکانیسم آنها بوسیله ی پیشوندهای معینی به شش دسته تقسیم کرد جدول (1-1).

جدول (1-1) دسته بندی پدیده های نورتابی توسط وایدمن

نام فرایند نورتابی	اساس تولید نور
فوتولومینسانس[4]	نورتابی که بر اساس جذب نور اولیه توسط سیستم استوار است.
الکترولومینسانس[5]	نورتابی که بوسیله ی تخلیه الکتریکی در گازها ایجاد می شود.
ترمولومینسانس[6]	نورتابی که توسط گرما دادن ملایم سیستم ایجاد می شود
تریبولومینسانس[7]	نورتابی که در اثر ضربه، مالش و .... ایجاد می شود
کریستالولومینسانس[8]	نورتابی که در اثر کریستاله شدن شرایط ویژه ایجاد می شود
کمی لومینسانس (نورتابی شیمیایی)	نورتابی که در ضمن یک واکنش شیمیایی ایجاد می شود

1 .Chemiluminescence (CL)
2 . Eilhard Wiedemann
3 . Luminescence
4 . Photoluminescence
5 . Electroluminescence
6 . Thermoluminescence
7 . Triboluminescence
8 . Crystalloluminescence

ای . ان . هاروی[1] کار تقسیم بندی او را تکمیل کرد که به صورت جدول (1-2) ارائه شده است [5، 6].

جدول (1-2) دسته بندی پدیده های نورتابی توسط E.N. Harvey

Type	Basis of light emission	Example
A. Associated with heatin g(distinct from incandescence)		
1. Candoluminescence	luminescence of incandescent solids emiting shorter λ than expected	heat ZnO
2. Pyroluminescence	luminescence of metal atoms in flames	yellow Na flame
3. Thermoluminescence	luminescence of solids and crystals on mild heating (well below than necessary to produce incandescence)	heat diamond
B. Associated with prior irradiation (florescence ad phosphorescence)		
1. Photoluminescence	irradiation by UV or visible light	Bologna Stone ($BasO_4$)
2. Cathodoluminescence	irradiation by β particles (electrons)	Television screen
3. Anodoluminescence	irradiation by α particles (the nuclei)	Zinc sulfide phosphor
4. Radioluminescenc	irradiation by γ or X rays	luminous paint
C. Associated with electrical phenomena		
1. Electroluminescence and piezoluminescene	luminescence associated with electric discharges and fields	fluorescent strip light
2. Galvanoluminescence	luminescence during electrolysis	electrolysis of NaBr
3. Sonoluminescence	luminescence from intense sound wave in solution	ultrasonic probe in pure glycerol
D. Associated with structural rearrangements in solids		
1. Triboluminescence	luminescence on shaking , rubbing, or crushing crystals	Gentle agitation of uranyl nitrate ($UO_2(NO_3)_2.6H_2O$)
2. Crystalloluminescence	luminescence on crystallization	HCl or ethanol to saturation alkyl halide solutions (NaCl, KCl)
3. Lyoluminescence	luminescence on dissolving crystals	LiCl or KCl coloured by irradiation by cathode rays
E. Associated with chemical reactions		
1. Chemiluminescence (oxyluminescence)	chemical reactions	Luminal + H_2O_2 and peroxidase
2. Bioluminescence (organoluminescence)	luminous organisms	O_2+ luciferin-luciferase from sea firefly (Vagula)

می توان گفت آزمایش رابرت بویل[2] مبتنی بر کاهش شدت نورتابی یک توده باکتری نورتاب به دلیل تخلیه ی هوای اطراف آنها از اولین کارهای تجربی است که اثبات کرد اکسیژن یا مشتقات آن در انجام واکنش های نورتابی بیولوژیک[3] دخالت دارد. البته در آن زمان آن توده را به نام چوب درخشنده[4] یا بافت درخشنده[5] می شناختند [1].

1. E. N. Harvey
2. Robert Boyle
3. Bioluminescent reactins
4. Shining wood
5. Shining flesh