Synthesis and Characterization of Some New Azo Dyes, Azomethine Dye From New Schiff Bases (2-amino fluorene/p- hydroxyacetophenone) And (2-amino fluorene/p- aminoacetophenone)

Dr. Thawra Mohamad Ahmad*

(Received 29 / 6 / 2024. Accepted 18 / 9 /2024)

□ ABSTRACT □

Aseries of Schiff base and their derivative (2-amino fluorene) have been synthesized by para hydroxy acetophenone was condensed with 2-amino fluorene in DMF (dimethyl form amide) in the presence of conc. HCl acid as catalyst to yield the Schiff bases (1). The Schiff's base (1) was treated with diazotised p-sulphanilic acid to give Azo Dye compound (2), and The Schiff's base (1) was treated with benzene diazonium salt solution to give Azo Dye compound (3), The Schiff base (4) was prepared by para amino acetophenone was condensed with 2-amino fluorene in DMF (dimethyl formamide) in the presence of conc. HCl acid as catalyst. Then the reaction of Schiff base (4) with 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzene dicarbox aldehyde to give Azomethine Dye compound (5).
The structures of synthesized compounds has been established on the basis of their spectral (FT-IR, Mass, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, elemental analysis) data. TLC confirmed the purity of the compounds.

Keywords: Synthesis, condensation reaction Schiff bases, 2-amino fluorene, p-hydroxy acetophenone, p-amino acetophenone, New fluorine Azo Dyes fluorene , New fluorene Azomethine Dye.

Copyright **:**Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* **Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria. Thawramohamadahmad@gmail.com**

اصطناع أصبغة آزو- آزو ميتين فلورينية جديدة انطلاقاً من أسس شيف جديدة محضرة من (2- أمينو الفلورين وبارا هيدروكسي أسيتو فينون) و(2- أمينو الفلورين وبارا أمينو أسيتو فينون)

د. ثورة محمد أحمد*

(تاريخ الإيداع 29 / 6 / 2024. قُبِل للنشر في 18 / 9 /2024)

□ ملخّص □

قمنا بتصنيع أساس شيف جديد المركب (1) بدءاً من (2-أمينو الفلورين/ بارا هيدروكسي أسيتو فينون) عبر تفاعل التكاثف، ثم قمنا بتصنيع أيضاً أصبغة آزو فلورينية جديدة المركبين (3,2) بدءاً من أساس شيف المحضر سابقاً حيث عولج المركب (1) مع حمض السلفانيليك المديأز ليعطي المركب (2). وعولج المركب (1) مع ملح بنزن الديازونيوم لينتج المركب (3) وفق المخطط (1).

قمنا بتصنيع أساس شيف جديد المركب (4) بدءاً من (2-أمينو الفلورين/ بارا أمينو أسيتو فينون) عبر تفاعل التكاثف، ثم قمنا بتصنيع أيضاً صباغ آزو ميتين فلوريني جديد المركب (5) بدءاً من أساس شيف الجديد المركب (4)، حيث عولج المركب (4) مع 2-هيدروكسي-5-ميتيل-3،1 -بنزن ثنائي كربالدهيد لينتج المركب (5) وفق المخطط (2).

إن المركبين المحضرين (3,2) تم تحضيرهما باستخدام الحمام الثلجي لأن أملاح الديازونيوم مركبات غير ثابتة في درجة حرارة الغرفة، أما المركبات المحضرة (5،4،1) تم تخضيرها بطريقة التقطير المرتد.

جميع المركبات المحضرة لاتنحل بالماء لكنها تنحل بالميتانول والكلوروفوم وثنائي ميتيل سلفوكسيد.

تم تحديد بنية المركبات والتعرف عليها باستخدام تحليل أطياف IR و ^{1}H-NMR و ^{13}C-NMR .

الكلمات المفتاحية: اصطناع، تفاعل تكاثف، 2 – أمينو الفلورين، بارا هيدروكسي أسيتو فينون، بارا أمينو أسيتو فينون، أصبغة آزو فلورينية جديدة، صباغ آزو ميتين فلوريني جديد.

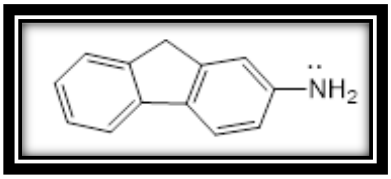
حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص CC BY-NC-SA 04

* **مدرس، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.Thawramohamadahmad@gmail.com**

مقدمة:

1– أمينو الفلورين مركب كيميائي يتكون من ثلاث حلقات هي حلقة بنزن مرتبطة بحلقة حلقي البنتان مرتبطة بحلقة بنزن أخرى على الترتيب ومجموعة أمين أولي ($-NH_2$) في الموقع رقم (2) هذه المجموعة الوظيفية قادرة على أن تكون مانحة للبروتونات الزلوقة الحمضية للدخول في التفاعلات الكيميائية كتفاعلات التكاثف والاستبدال، كما يمكن لحلقة البنزن أيضاً أن تكون قادرة على الدخول في تفاعلات كيميائية أخرى. يمكن تحضير 2– أمينو الفلورين بإرجاع 2– نترو الفلورين، إن 2– أمينو الفلورين هو مادة صلبة بيضاء اللون ذات درجة انصهار (132-135) درجة مئوية، يمتلك الصيغة الكيميائية المجملة ($C_{13}H_{11}N$) وكتلته (181 g/mol) أما انحلاليته في الماء عند الدرجة ($19.5C^0$) هي (1g/100ml) يرمز له اختصاراً بالرمز **(2-AF)** ويعتبر أمين عطري صناعي يحضر في المختبرات الخاضعة للرقابة نظراً لسميته. لقد تبين أنه يخضع لتفاعلات الأستلة مشكلاً المركب 2–أستيل أمينو الفلورين ويرمز له اختصاراً بالرمز **(2-AAF)** وقد أجريت تجارب على الفئران للمركب **(2-AAF)** فقد تبين أنه يسبب الورم في الكبد والكلى و غدة الثدي وقنوات الاذن والامعاء الدقيقة. كما بينت التجارب أيضاً أن **(2-AF)** يمكن أن يستقلب ضمن الخلايا الحية ويحدث طفرات في الحمض النووي مسبباً عامل مسرطن.

يمتلك **(2-AF)** البنية الكيميائية البنائية الموضحة بالصيغة التالية:



2– أمينو الفلورين

لقد بينت الدراسة المرجعية الأهمية الكبيرة للفلورين ومشتقاته في صناعة العقاقير والمستحضرات الصيدلانية [1]، كما أنها تعتبر مواد كيميائية مفيدة في صناعة البلاستيك ومواد التشحيم [3-5]. بعض مشتقات الفلورين تستخدم كوسطاء في تفاعلات البلمرة المائية للمونوميرات الفنيلية مثل الستيرين Styrene والأكريلات Acrylates [2]. كما تستخدم البوليميرات والكوبوليمرات التي أساسها الفلورين في صناعة الخلايا الشمسية Solar cells والديودات العضوية الباعثة للضوء [6-9]. أما مشتقات بنزو فلورين Benzofluorene مثل Kina fluorine وSteal thins وKinobscurinone وSeongomycin وCysflortin والناتجة عن الاستقلابات الثانوية في النواتج الطبيعية أظهرت فعالية بيولوجية [10-20]. وقد تبين أن البنزوفلورينات تمتلك فعالية بيولوجية كبيرة كمضادات حيوية antinbiotics [21]. إضافة إلى أنها تستخدم في صناعة الأجهزة الالكترونية الباعثة للضوء الأزرق blue organic electroluminescent devices [22]. قام ping shan Lai عام 2007 [23] بدراسة أعدت لنيل شهادة الماجستير في العلوم من جامعة Queen's كندا بتصنيع بلورات سائلة Liquid crystals تتضمن azafluorenol معتمداً في دراسته على أبحاث Gary et. al [24] الذي صنع أول بلورة سائلة تتضمن في تركيبها الفلورين والفلورينون والتي لها استخدامات واسعة في صناعة الآلات الحاسبة والهواتف المحمولة والعديد من الصناعات الالكترونية الحديثة. قام Kentaro et. al [25] بتصنيع صباغ بيرين pyrene أساسه سبيرو الفلورين ثلاثي الأبعاد ذو إضاءة عالية ويسعى الباحثون الذين صنعوا هذا الصباغ لاستعماله كصباغ ليزري يستخدمونه في البلورات السائلة الليزرية مستقبلاً. وفي عام 2016م قامت Thawra Ahmad باصطناع مشتقات جديدة للفلورين ودراسة الفاعلية المضادة للبكتيريا لبعضها.

حيث صنعت مركباتها الجديدة بدءاً من 2- استيل الفلورين و2- كربالدهيد الفلورين [33-26]. وفي عام 2024 نشرت Thawra Ahmad مقالة في جامعة تشرين بعنوان (اصطناع بعض المركبات الجديدة للحلقات غير المتجانسة [(4،3،1-أوكساديازول)، (4،3،1- أوكساديازول -2- تيول)، (4،3،1- تياديازول)، (4،2،1- تريازين-5-أون)، (4،2،1- تريازول -3- تيول)] مرتبطة مع الفلورين، بدءاً من حمض 2- كربوكسيليك الفلورين) في المجلد (46) العدد (3) [34].

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى تصنيع أصبغة أزو وأزو ميتين فلورينية جديدة كمشتقات للمركب 2 – أمينو الفلورين وذلك بالاعتماد على تفاعلات التكاثف وتشكيل أسس شيف التي تقوم بها مجموعة الأمينو في هذا المركب، وتكمن أهميته في أن لأسس شيف و لأصبغة أزو وأزو ميتين تطبيقات كثيرة كمضادات للأورام antitumor أو كمضادات حيوية antibiotics أو كمضادات فطرية antifungal .

طرائق البحث ومواده:

الأجهزة المستخدمة:

1-جهاز مطيافية ما تحت الحمراء Infrared spectroscopy نموذج 460 PLUS شركة JASCO أحادية الحزمة وباستعمال قرص من KBr (جامعة دمشق).

2-جهاز مطيافية الكتلة LC-MS نموذج SIM LC-MS 1100 Agilent technologies (هيئة الطاقة الذرية).

3-مطيافية الطنين (الرنين) النووي المغناطيسي NMR Nuclear Magnetic Resonance نموذج Bruker 400MHz AVANC SPETROMETER (هيئة الطاقة الذرية)، تم تسجيل الأطياف في $CDCl_3$ وباستخدام TMS كمعيار داخلي.

4-مقياس درجة الانصهار يعمل بواسطة الأنبوب الشعري بريطاني الصنع نوع Electro Thermeal Entineering LTD (جامعة تشرين).

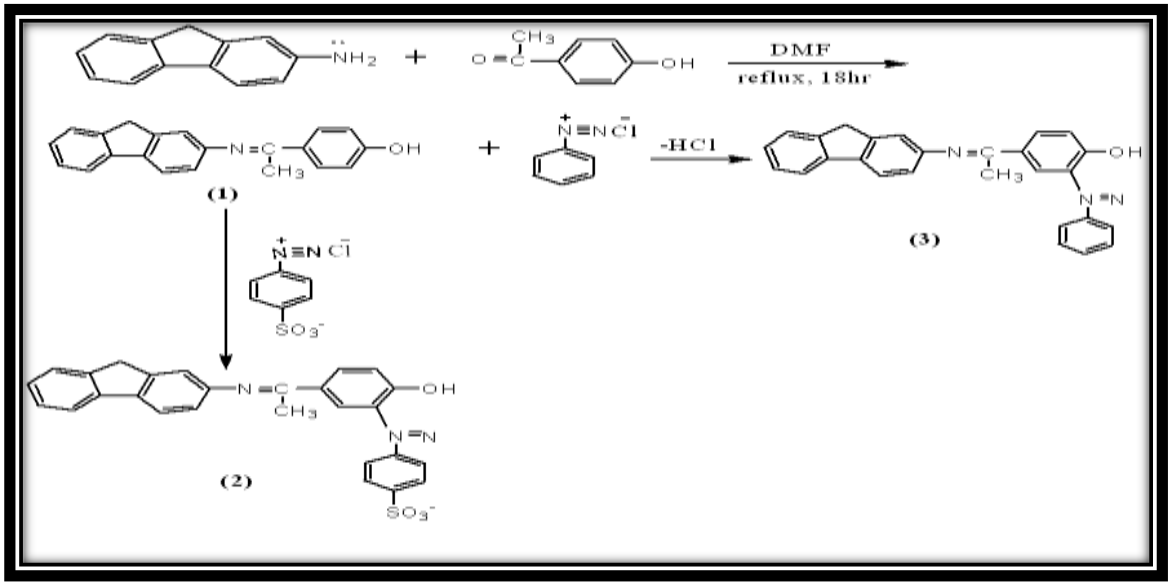
5-جهاز التحليل العنصري Euro Elemental Analyser (جامعة دمشق).

المواد المستخدمة:

المذيبات المستخدمة من شركات مختلفة Merck وAldrich وFlucka وBDH وSigma (ايتانول مطلق، ميتانول، ثنائي كلورو الميتان، دي ميتيل سلفوكسيد، دي ميتيل فورم أميد،....الخ)، بارا هيدروكسي أسيتو فينون ، بارا أمينو أسيتو فينون، 2- أمينو الفلورين، 2-هيدروكسي-5-ميتيل-3،1 -بنزن ثنائي كربالدهيد، حمض كلور الماء، ماءات الصوديوم، ماءات البوتاسيوم، حمض الخل الثلجي، نتريت الصوديوم، حمض السلفانيليك، ورق يود النشاء، كربونات الصوديوم، الثلج وملح الطعام.

القسم العملي:

1-تحضير أساس شيف جديد المركب (1) بدءاً من (2–أمينو الفلورين/ بارا هيدروكسي أسيتو فينون) عبر تفاعل التكاثف، حضرت أيضاً أصبغة آزو فلورينية المركبين (3,2) بدءاً من أساس شيف المحضر سابقاً المركب (1) وفق المخطط (1).



المخطط (1)

1– اصطناع أساس شيف بدءاً من 2–أمينو الفلورين وبارا هيدروكسي أستوفينون.المركب (1):

4– ((2– فلورينيل) ايمينو) ايتيل فينول

4-((2-fluorenyl) imino) ethyl phenol

يذاب 3,63 g (0,02 mol) من 2–أمينو الفلورين في أرلينة في 100 ml من ثنائي ميتيل فورم أميد ويضاف للمحلول السابق 2,723 g ((0,02 mol) من بارا هيدروكسي أسيتو فينون، ثم يضاف 10 مل محلول ماءات الصوديوم 10% حتى يصبح الوسط قلوياً، يقطر المزيج تقطيراً مرتداً لمدة 18 ساعة وبعد انتهاء التفاعل تصب محتويات وعاء التفاعل في بيشر كبير يحوي ماء وقطع ثلج ويترك حتى ظهور الراسب يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم يبلور بالايتانول المطلق يجفف الراسب ويوزن [36,35].

فنحصل على راسب **لونه قرميدي، المردود:** 81%.

2- اصطناع صباغ آزو بدءاً من أساس شيف المحضر سابقاً عبر ديأزة حمض السلفانيليك المركب (2)

4–((2– فلورينيل) ايمينو) ايتيل–1–هيدروكسي فينيل–2–ديازو بنزن سلفونات

4-((2-fluorenyl)imino ethyl)-1-hydroxyphenyl-2-diazo benzenesulfonate

1– يذاب 0,69 g (0,004 mol) من حمض السلفانيليك في أرلينة في كمية كافية من حمض كلور الماء الممدد مع التحريك المستمر والتبريد في حمام ثلجي(0°C) حتى الذوبان ويضاف للمحلول السابق محلول (0,004 mol) 0,28g من نتريت الصوديوم في 10 ml ماء مقطر. ثم يضاف محلول نتريت الصوديوم قطرة قطرة إلى محلول حمض السلفانيليك مع استمرار التبريد (حمام ثلجي).

2– يذاب 0,23 g (0,004 mol) من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في كمية كافية من الميتانول ويضاف إليه (0,004 mol) 1,19gمن أساس شيف المحضر سابقاً مع التحريك حتى الذوبان.

3- يضاف على دفعات محلول حمض السلفانيليك المديأز والمحضر في الخطوة الأولى إلى محلول أساس شيف القلوي المحضر في الخطوة الثانية مع الاستمرار في التبريد والتحريك لمدة 4 ساعات.

4- يستخلص صباغ آزو من محلول التفاعل بثنائي كلورو الميتان، تكرر عملية الاستخلاص ثلاث مرات ثم يغسل الناتج بالماء القطر عدة مرات ويترك ليجف ويوزن ويحصل على راسب لونه **بني فاتح** [28]، **المردود:** 87%.

3- اصطناع صباغ آزو بدءاً من أساس شيف المحضر سابقاً مع محلول ملح الديازونيوم. المركب (3)

4-((2- فلورينيل) ايمينو) ايتيل-2-(1- ديازو فينيل) فينول

4-((2-fluorenyl)imino)ethyl)-2-(1-diazophenyl)phenol

1- يذاب 0,93 g (0,01 mol) من الأنيلين في أرلينة في كمية كافية من حمض كلور الماء المركز تقريباً (22.5 ml) ثم يضاف (22.5 ml) من الماء مع التحريك المستمر والتبريد في حمام ثلجي (0°C) حتى الذوبان ويضاف إلى المحلول السابق قطرة قطرة من خلال قمع تنقيط مع التحريك الجيد (0,01 mol) 0,7 g من نتريت الصوديوم المذابة في 20 ml ماء مقطر (درجة الحرارة يجب ألا تزيد عن 2°C)، يستخدم ورق يود النشاء للتأكد من انتهاء التفاعل. بعد الانتهاء من تفاعل الديأزة يضاف (2g) من كربونات الصوديوم بانتباه بحيث يبقى الوسط حمضياً ضعيفاً وذلك للتخلص من الزيادة من حمض كلور الماء الزائد. يحتفظ بمحلول الديازونيوم بدرجة حرارة أقل من 2°C (حمام ثلجي) لاستخدامه في الخطوة الثانية.

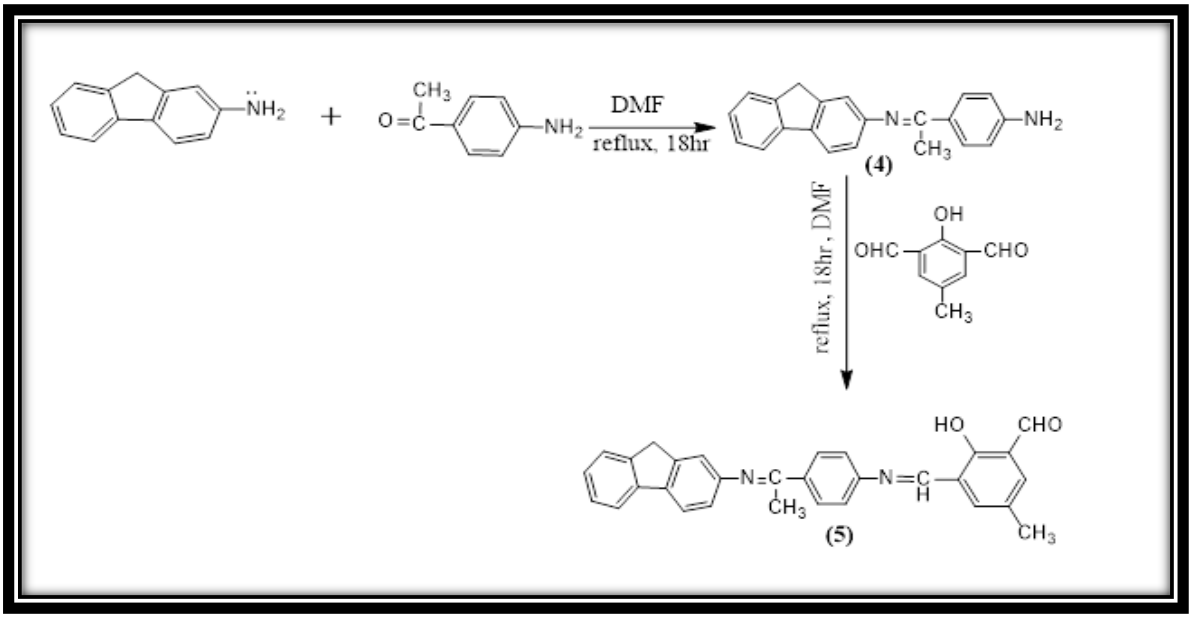
2- يذاب 2,98 g (0,01 mol) من أساس شيف المحضر سابقاً في أرلينة في كمية كافية من محلول (NaOH) 36% و35 ml ماء ويضاف إليه (1g) من كربونات الصوديوم ثم توضع الأرلينة في حمام تبريد من الثلج والملح.

3- يضاف ببطء على دفعات محلول ملح الديازونيوم المحضر في الخطوة الاولى إلى محلول أساس شيف القلوي المحضر في الخطوة الثانية مع الاستمرار في التبريد والتحريك لمدة 4 ساعات.

4-يرشح الراسب المتشكل على قمع ترشيح عادي ويغسل بالماء عدة مرات، ثم يجفف ويبلور بالايتانول المطلق ويترك ليجف ويوزن ويحصل على راسب لونه **بني غامق** [37]، **المردود:** 86%.

2- تحضير أصبغة آزو ميتين فلورينية جديدة بدءاً من أساس شيف (2-أستيل الفلورين وبارا أمينو أسيتوفينون) وفق المخطط (2):

صنع أساس شيف جديد المركب (4) بدءاً من (2-أمينو الفلورين/ بارا أمينو أسيتوفينون) عبر تفاعل التكاثف ثم صنع صباغ آزو ميتين المركب (5) بدءاً من أساس شيف المحضر سابقاً مع 2-هيدروكسي-5-ميتيل-3,1- بنزن ثنائي كربالدهيد وفق المخطط (2).



المخطط (2)

1- اصطناع أساس شيف بدءاً من (2-أمينو الفلورين/ بارا أمينو أسيتو فينون) المركب (4):

4-((2- فلورينيل) ايمينو) ايتيل انيلين

4-((2-fluorenyl) imino) ethyl aniline

يذاب 3,62 g (0,02 mol) من 2- أمينو الفلورين في أرلينة في 100 ml من ثنائي ميتيل فورم أميد ويضاف إلى المحلول السابق 2,70 g (0,02 mol) من بارا أمينو أسيتو فينون ، ثم يضاف 10 ml محلول ماءات الصوديوم 10% حتى يصبح الوسط قلوياً، ويقطر تقطيراً مرتداً لمدة 18 ساعة وبعد انتهاء التفاعل تصب محتويات وعاء التفاعل في بيشر كبير يحوي ماء وقطع ثلج ويترك حتى ظهور الراسب ثم يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات ويبلور بالايتانول المطلق يجفف الراسب لونه **أبيض**، ويوزن[36,35]، **المردود:** 84%

2- اصطناع صباغ آزو ميتين بدءاً من أساس شيف المحضر سابقاً مع 2-هيدروكسي-5- ميتيل-3,1- بنزن ثنائي كربالدهيد المركب (5).

3-(4-((2- فلورينيل) ايمينو) ايتيل) فينيل ايمينو ميتيل-2-هيدروكسي-5-ميتيل بنز ألدهيد

3-(4-((2-fluorenyl)imino)ethyl)phenyl imino methyl)-2-hydroxy-5-methylbenzaldehyde

يذاب5,97 g (0,02 mol) من أساس شيف المحضر سابقاً المركب (4) في أرلينة في 100 ml من الايتانول المطلق ويضاف للمحلول السابق 3,28 g ((0,02 mol) من 2-هيدروكسي-5-ميتيل-3,1-بنزن ثنائي كربالدهيد، ثم يضاف 10 ml من محلول ماءات الصوديوم 10 % حتى يصبح الوسط قلوياً، وبعد انتهاء التفاعل تصب محتويات وعاء التفاعل في بيشر كبير يحوي ماء وقطع ثلج ويترك حتى ظهور الراسب ثم يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات و يبلور بالايتانول المطلق يجفف الراسب لونه **سكري** ويوزن [36,35]، **المردود:** 82%

النتائج والمناقشة:

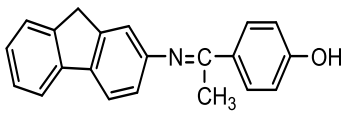
1- المخطط الأول- تحضير أصبغة آزو فلورينية جديدة انطلاقاً من أساس شيف (2- أمينو الفلورين وبارا هيدروكسي أسيتو فينون):

تم تحضير أساس شيف جديد المركب (1) بدءاً من (2-أمينو الفلورين/ بارا هيدروكسي أسيتو فينون) عبر تفاعل التكاثف، ثم حضرت أصبغة آزو فلورينية بدءاً من أساس شيف المحضر سابقاً عبر تفاعل الديأزة (Diazotisation). حيث يتم ازدواج حلقة بنزنية فعالة (حاوية على زمرة هيدروكسيل) مع حمض السلفانيليك المديأز لينتج لدينا المركب (2) ومع فينيل الديازونيوم لينتج لدينا المركب (3).

جميع المركبات المحضرة لا تنحل بالماء لكنها تنحل بالميتانول والكلوروفورم وثنائي ميتيل سلفوكسيد.

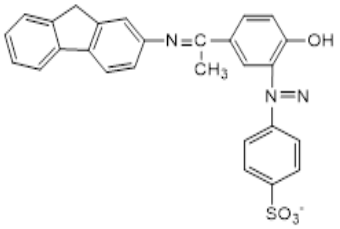
1- أطياف الأشعة ماتحت الاحمر (IR) للمركبات المحضرة (1-3)

أظهر التحليل الطيفي بمطيافية ما تحت الأحمر (IR) لأساس شيف الجديد المركب(1) اختفاء عُصابات الامتصاص المميزة للزمرة الأمينية ($-NH_2$) العائدة للأمين الأولي 2- أمينو الفلورين و عُصابات الامتصاص المميزة لزمرة الكربونيل (C=O) العائدة إلى مجموعة الأستيل($-COCH_3$) في بارا هيدروكسي أسيتو فينون وظهور عُصابات امتصاص جديدة هي عُصابات امتصاص زمرة الايمين (C=N-) التي تدل على حدوث التفاعل وتشكل أساس شيف جديد إضافة إلى عُصابات امتصاص أخرى متعددة موضحة كما يلي.

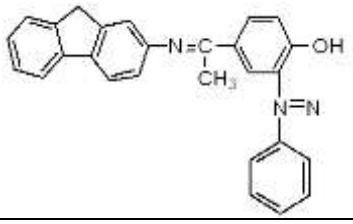
المركب(1):4-(2-فلورينيل) ايمينو) ايتيل فينول 	**IR** (KBr,cm^{-1}): 3475.36 [(OH)], 3037. 49 [υ (C-H)Ar], 2985 [υ $(CH_3)_{methyl}$Alipha], 2925.03[υ $(CH_2)_{methylene}$ Alipha fluorine ring], 1234.21 [υ (C-OH)], 1637.36 [(-C=N)] $_{imine}$, 1553.99 [υ (C=C)Ar],

لقد أظهر طيف (IR) للمركب (1) عُصابة امتصاص عند القيمة ($3475.36\ cm^{-1}$) تعود للزمرة الفينولية (OH) و عُصابة امتصاص عند القيمة ($3037.49\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C-H) العطرية، و عُصابة امتصاص أخرى عند ($2985cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيل الأليفاتية (CH_3)، و عُصابة امتصاص أخرى عند ($2925.03\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيلين الأليفاتية (CH_2) في حلقة الفلورين و عُصابة امتصاص عند القيمة ($1234.21\ cm^{-1}$) لتعود لكربون المجموعة (C-OH)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1637.36\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الإيمين (C=N-)، و عُصابة امتصاص عند القيمة ($1553.99\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C=C) العطرية.

أظهر التحليل الطيفي بمطيافية ما تحت الأحمر (IR) لمركبات آزو المحضرة (3,2) ظهور عُصابات امتصاص جديدة هي عُصابات امتصاص زمرة الأزو (-N=N-) مما يدل على حدوث التفاعل وتشكل المركبات المنتجة، وعُصابات امتصاص المميزة لزمرة الهيدروكسيل (OH-) وظهور عُصابات امتصاص هي عُصابات امتصاص الزمر الإيمينية (C=N-) إضافة إلى عُصابات امتصاص أخرى متعددة في مجالات مختلفة تشترك فيها جميع الأطياف إلى حد ما كما هو موضح.

المركب(2):4–((2– فلورينيل) ايمينو) ايتيل–1–هيدروكسي فينيل–2–ديازو بنزسلفونات 	**IR** (KBr, cm^{-1}): 3460.19 [(OH)], 3026.13 [υ $(C\text{-}H)_{Ar}$], 2996.8[υ (CH_3)Alipha], 2924.16[υ $(CH_2)_{methylene}$ Alipha fluorine ring] , 1638.67 [υ $(C{=}N)]_{imine}$, 1554.01 [υ $(C{=}C)_{Ar}$], 1236.31 [υ (C-OH)],1443.19 [υ $(N{=}N)]_{azo}$, 1266.17 [υ (SO_3)].

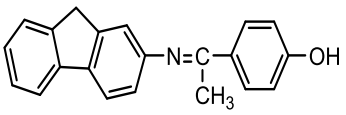
يظهر طيف (IR) للمركب (2) عُصابة امتصاص عند القيمة ($3460.19\ cm^{-1}$) تعود للزمرة الفينولية (OH) و عُصابة امتصاص عند القيمة ($3026.13\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C-H) العطرية، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2996.8cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيل الأليفاتية (CH_3)، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2924.16\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيلين الأليفاتية (CH_2) في حلقة الفلورين وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1236.31\ cm^{-1}$) لتعود لكربون المجموعة (C-OH)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1638.67\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الإيمين (C=N-)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1554.01\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C=C) العطرية وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1443.19\ cm^{-}$ [1] تعود لزمرة الإيمين (N=N-)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1266.17\ cm^{-1}$) تعود لزمرة السلفو (SO_3-).

المركب(3):4–((2–فلورينيل)ايمينو) ايتيل–2–(1–ديازو فينيل) فينول 	**IR** (KBr, cm^{-1}): 3454.77 [(OH)], 3032.97 [υ $(C\text{-}H)_{Ar}$], 2995.48[υ (CH_3)Alipha], 2963.13[υ $(CH_2)_{methylene}$ Alipha fluorine ring] , 1634.49 [υ $(C{=}N)]_{imine}$, 1563.43[υ $(C{=}C)_{Ar}$],1256.12 [υ (C-OH)],1459.14 [υ $(N{=}N)]_{azo}$.

يظهر طيف (IR) للمركب (3) عُصابة امتصاص عند القيمة ($3454.77\ cm^{-1}$) تعود للزمرة الفينولية (OH) وعُصابة امتصاص عند القيمة ($3032.97\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C-H) العطرية، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2995.48cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيل الأليفاتية (CH_3)، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2963.13\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيلين الأليفاتية (CH_2) في حلقة الفلورين وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1256.12\ cm^{-1}$) لتعود لكربون المجموعة (C-OH)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1638.67\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الإيمين (C=N-)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1563.43\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C=C) العطرية وعُصابة امتصاص عند القيمة 1459.14 (cm^{-1}) تعود لزمرة الإيمين (N=N-).

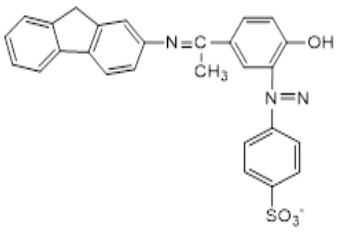
2- أطياف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني(NMR) للمركبات المحضرة (1–3)

أظهرت أطياف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني (^{1}H-NMR) إنزياحات كيميائية متعددة للبروتونات المختلفة لجميع المركبات المحضرة. أما أطياف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني (^{13}C-NMR) فقد أظهرت قمماً متعددة ومشتركة في جميع المركبات المحضرة والمبينة كمايلي.

المركب(1):4-(2-فلورينيل) ايمينو) ايتيل فينول 	**^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δH:,4.07 (S, 2H, CH_2 fluorine ring), 1.81 (S, 3H, CH_3) methyl Alipha, 9.68 (S, 1H, OH) phenol, 6.82 -7.90 (m, 7H, aromatic ring). **^{13}C-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δC: 160.8(C-OH)Ar, 165.3 (C=N)imime, 36.34 (CH_2 fluorene ring), 18.4(CH_3) methyl Alipha,119.6-152.8(m, C-H, aromatic ring).

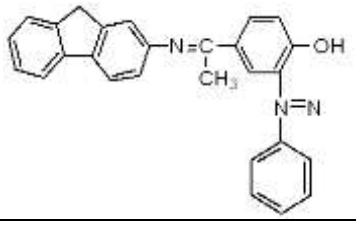
يضم طيف $^{1}H-NMR$ للمركب (1) مجموعة من القمم المميزة لبروتونات المركب حيث نلاحظ ظهور قمة أحادية عند القيمة ppm (4.07) تعود لبروتونات زمرة الميتيلين (CH_2) في الفلورين وقمة أحادية عند القيمة ppm (1.81) تعود لبروتونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية وقمة أحادية عند القيمة ppm (9.68) تعود لبروتون الزمرة (OH) الفينولية وقمة متعددة ضمن المجال ppm (7.90− 6.82) تعود لبروتونات الحلقة العطرية.

أما طيف $^{13}C-NMR$فيضم مجموعة من القمم تعطي تفسيراً عن بنية المركب، حيث ظهرت قمة عندppm (160.8) تعود إلى كربون الزمرة ($(C-OH)_{Ar}$) وقمة عند ppm (165.3) تعود إلى كربونات زمرة الإيمين (C=N) وقمة عند ppm (36.34) تعود إلى كربون زمرة الميتلين (CH_2) في حلقة الفلورين وقمة عند القيمة ppm (18.4) تعود لكربونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية و مجموعة من القمم ضمن المجال ppm (152.8−119.6) تعود إلى كربون المجموعة (C=C) في الحلقات العطرية.

المركب(2):4-((2- فلورينيل) ايمينو) ايتيل-1-هيدروكسي فينيل-2-ديازو بنزسلفونات 	**^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δH: 4.14(S, 2H, CH_2 fluorine ring), 1.83 (S, 3H, CH_3) methyl Alipha, 9.58 (S, 1H, OH) phenol, 6.92 -7.91 (m, 7H, aromatic ring). **^{13}C-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δC: 161.2(C-OH)Ar, 164.8 (C=N)imime, 36.27 (CH_2 fluorene ring), 24.4(CH_3) methyl Alipha,119.8-159.9(m, C-H, aromatic ring).

يضم طيف $^{1}H-NMR$ للمركب (2) مجموعة من القمم المميزة لبروتونات المركب حيث نلاحظ ظهور قمة أحادية عند القيمة ppm (4.14) تعود لبروتونات زمرة الميتيلين (CH_2) في الفلورين وقمة أحادية عند القيمة ppm (1.83) تعود لبروتونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية وقمة أحادية عند القيمة ppm (9.58) تعود لبروتون الزمرة (OH) الفينولية وقمة متعددة ضمن المجال ppm (7.91− 6.92) تعود لبروتونات الحلقة العطرية.

أما طيف $^{13}C-NMR$فيضم مجموعة من القمم تعطي تفسيراً عن بنية المركب، حيث ظهرت قمة عندppm (161.2) تعود إلى كربون الزمرة ($(C-OH)_{Ar}$) وقمة عند ppm (164.8) تعود إلى كربونات زمرة الإيمين (C=N) وقمة عند ppm (36.27) تعود إلى كربون زمرة الميتلين (CH_2) في حلقة الفلورين وقمة عند القيمة ppm (24.4) تعود لكربونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية و مجموعة من القمم ضمن المجال ppm (159.9−119.8) تعود إلى كربون المجموعة (C=C) في الحلقات العطرية.

المركب(3):4–((2–فلورينيل)ايمينو) ايتيل–2–(1–دیازو فینیل) فینول 	**^{1}H-NMR(400MHz, $CDCl_3$, ppm)** δH**:** 4.11 (S, 2H, CH_2 fluorine ring), 1.81 (S, 3H, CH_3) $_{\text{methyl Alipha}}$, 9.58 (S, 1H, OH) $_{\text{phenol}}$, 6.91 -7.93 (m, 7H, aromatic ring). **^{13}C-NMR (400MHz,$CDCl_3$,ppm)**δC**:** 162.2(C-OH)$_{Ar}$, 163.5 (C=N)$_{\text{imime}}$, 36.56 (CH_2 fluorene ring), 24.20(CH_3) $_{\text{methyl Alipha}}$,119.6-158.9(m, C-H, aromatic ring).

يضم طيف $^{1}H-NMR$ للمركب (3) مجموعة من القمم المميزة لبروتونات المركب حيث نلاحظ ظهور قمة أحادية عند القيمة ppm (4.11) تعود لبروتونات زمرة الميتيلين (CH_2) في الفلورين وقمة أحادية عند القيمة ppm (1.81) تعود لبروتونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية وقمة أحادية عند القيمة ppm (9.58) تعود لبروتون الزمرة (OH) الفينولية وقمة متعددة ضمن المجال ppm (7.93– 6.91) تعود لبروتونات الحلقة العطرية.

أما طيف $^{13}C-NMR$فيضم مجموعة من القمم تعطي تفسيراً عن بنية المركب، حيث ظهرت قمة عندppm (162.2) تعود إلى كربون الزمرة ($C–OH)_{Ar}$) وقمة عند ppm (163.5) تعود إلى كربونات زمرة الإيمين (C=N) وقمة عند ppm (36.56) تعود إلى كربون زمرة الميتلين (CH_2) في حلقة الفلورين وقمة عند القيمة ppm (24.20) تعود لكربونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية و مجموعة من القمم ضمن المجال ppm (119.6–158.9) تعود إلى كربون المجموعة (C=C) في الحلقات العطرية.

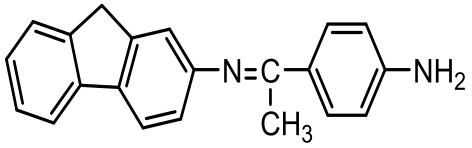
<u>2–المخطط الثاني – تحضير أصبغة آزو ميتين فلورينية جديدة بدءاً من أساس شيف (2-أمينو الفلورين وبارا أمينو أسيتو فينون):</u>

تم تحضير أساس شيف جديد المركب (4) بدءاً من (2–أستيل الفلورين/ بارا أمينو أسيتو فينون) عبر تفاعل التكاثف، ثم حضر صباغ آزو ميتين فلوريني المركب (5) من تفاعل التكاثف بين أساس شيف المحضر سابقاً المركب (4) مع المركب 2–هيدروكسي–5–ميتيل–3,1–بنزن ثنائي كربالدهيد.

جميع المركبات المحضرة لا تنحل بالماء لكنها تنحل بالميتانول والكلوروفوم وثنائي ميتيل سلفوكسيد.

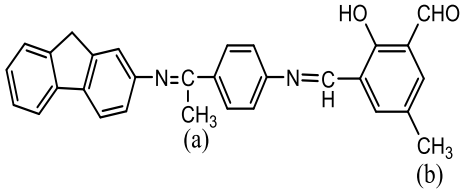
1–أطياف الأشعة ماتحت الاحمر (RI) للمركبات (5،4)

أظهر التحليل الطيفي بمطيافية ما تحت الأحمر(IR) لأسس شيف المحضرة (5,4) اختفاء عُصابات الامتصاص المميزة للزمرة الأمينية ($–NH_2$) العائدة للأمين الأولي 2–أمينو الفلورين وعُصابات الامتصاص المميزة لزمرة الكربونيل (C=O) العائدة إلى مجموعة الأستيل($–COCH_3$) في بارا أمينو أسيتو فينون وظهور عُصابات امتصاص جديدة هي عُصابات امتصاص زمرة الايمين (C=N-) التي تدل على حدوث التفاعل وتشكل أساس شيف جديد إضافة إلى عُصابات امتصاص أخرى متعددة وموضحة كما يلي.

المركب(4): 4–((2– فلورينيل) ايمينو) ايتيل انيلين 	**IR** (KBr, cm^{-1}):(3461, 3362)[υ (NH)], 3038.78[υ (C-H)Ar], 2998.75[υ (CH_3)Alipha], 2983.33[υ $(CH_2)_{\text{methylene}}$ Alipha fluorine ring] , 1634.74[(C=N)imine], 1552.77 [υ (C=C)Ar].

لقد أظهر طيف (IR) للمركب (4) عُصابتي امتصاص عند القيمتين ($3461, 3362\ cm^{-1}$) تعود للزمرة الأمينية (NH_2) وعُصابة امتصاص عند القيمة ($3038.78cm^{-1}$) تعود للزمرة (C–H) العطرية، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2998.75cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيل الأليفاتية (CH_3)، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2983.33\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيلين الأليفاتية (CH_2) في حلقة الفلورين ، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1634.74\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الإيمين(C=N–)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1552.77\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C=C) العطرية.

أظهر التحليل الطيفي بمطيافية ما تحت الأحمر(IR) لمركب آزو ميتين المحضر (5) ظهور عُصابات امتصاص جديدة هي عُصابات امتصاص زمرة آزو ميتين (-HC=N-) مما يدل على حدوث التفاعل وتشكل المركب المنتج، وعُصابات الامتصاص المميزة لزمرة الهيدروكسيل (OH) و الزمرة الألدهيدية (CHO–) وظهور عُصابات امتصاص هي عُصابات امتصاص الزمر الإيمينية (-C=N) إضافة إلى عُصابات امتصاص أخرى متعددة في مجالات مختلفة تشترك فيها جميع الأطياف إلى حد ما كما هو مبين:

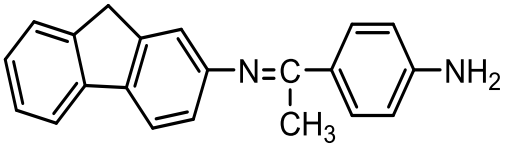
المركب(5): 3–(4–((2– فلورينيل) ايمينو) ايتيل) فينيل ايمينو ميتيل–2–هيدروكسي–5–ميتيل بنز ألدهيد  	**IR** (KBr, cm^{-1}): (3436.24)[υ (OH)], 3047.81[υ (C-H)Ar], 2967.75 [υ (CH_3) Aliph], 2977.73[υ (CH_2)$_{methylene}$ Alipha fluorine ring] 2792.56 [υ (C-H)Aldehydic], 1706 [υ (C=O) Aldehydic], 1636.38 [υ (HC=N)], 1552.41 [υ (C=C)Ar], 1265.62 [υ (C-O)].

لقد أظهر طيف (IR) للمركب (5) عُصابة امتصاص عند القيمة ($3436.24\ cm^{-1}$) تعود للزمرة الفينولية (OH) وعُصابة امتصاص عند القيمة ($3047.81\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C–H) العطرية، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2967.75cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيل الأليفاتية (CH_3)، وعُصابة امتصاص أخرى عند ($2977.73\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الميتيلين الأليفاتية (CH_2) في حلقة الفلورين وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1234.21\ cm^{-1}$) لتعود للزمرة (C–H) في مجموعة الالدهيد، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1706\ cm^{-1}$) تعود لزمرة الألدهيد (CHO–)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1636.38\ cm^{-1}$) تعود لزمرة أزو ميتين (H–C=N)، وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1552.41\ cm^{-1}$) تعود للزمرة (C=C) العطرية وعُصابة امتصاص عند القيمة ($1265.62\ cm^{-1}$) لتعود (C–O).

2 –أطياف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني(NMR) للمركبات (5،4)

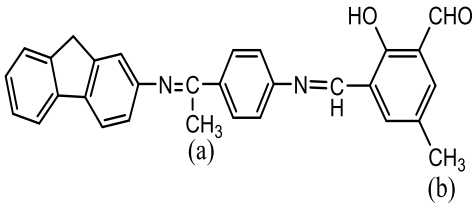
أظهرت أطياف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني (^{1}H-NMR) إنزياحات كيميائية متعددة للبروتونات المختلفة لجميع المركبات المحضرة وأكثرها تميزاً الإنزياحات الكيميائية للبروتونات زمرة المتيل المرتبطة بالزمرة الإيمينية للمركبين (5،4)، وبروتونات زمرة آزو ميتين (-HC=N) التي تدل على تشكل المركب (5). أما أطياف الطنين النووي المغناطيسي الكربوني (^{13}C-NMR) فقد أظهرت قمماً متعددة أكثرها تميزاً القمم العائدة لكربون الزمرة الإيمينية

(C=N) وكربون زمرة المتيل المرتبطة بالزمرة الإيمينية للمركبين (5،4)، وكربون زمرة آزو ميتين(-HC=N-) التي تدل على تشكل المركب (5) إضافة إلى قمم أخرى مشتركة في جميع المركبات المحضرة والمبينة كمايلي.

المركب(4): 4–((2– فلورينيل) ايمينو) ايتيل انيلين 	**^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δH: 5.48(S, 2H, NH_2), 4.31(S, 2H, CH_2 fluorine ring), 1.91 (S, 3H, CH_3)) methyl Alipha, 6.75 -7.87(m, 11H, aromatic ring). **^{13}C-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δC**:** 165.2 $(C=N)_{imin}$, 36.32 (CH_2 fluorene ring), 18.3 (S, 3H, (CH_3) methyl Alipha, 118.9-157.8(aromatic ring).

يضم طيف $^{1}H - NMR$ للمركب (4) مجموعة من القمم المميزة لبروتونات المركب حيث نلاحظ ظهور وقمة أحادية عند القيمة ppm (5.48) تعود لبروتون الزمرة (NH_2) الأمينية قمة أحادية عند القيمة ppm (4.31) تعود لبروتونات زمرة الميتيلين (CH_2) في الفلورين وقمة أحادية عند القيمة ppm (1.91) تعود لبروتونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية وقمة متعددة ضمن المجال ppm (7.87– 6.75) تعود لبروتونات الحلقة العطرية.

أما طيف $^{13}C - NMR$فيضم مجموعة من القمم تعطي تفسيراً عن بنية المركب، حيث ظهرت وقمة عند (165.2) ppm تعود إلى كربونات زمرة الإيمين (C=N) وقمة عند ppm (36.32) تعود إلى كربون زمرة الميتلين (CH_2) في حلقة الفلورين وقمة عند القيمة ppm (18.3) تعود لكربونات الزمرة (CH_3) الأليفاتية و مجموعة من القمم ضمن المجال ppm (157.8–118.9) تعود إلى كربون المجموعة (C=C) في الحلقات العطرية.

المركب(5): 3–(4–((2– فلورينيل) ايمينو) ايتيل) فينيل ايمينو ميتيل–2–هيدروكسي–5–ميتيل بنز ألدهيد 	**^{1}H-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δH: 8.94 (S,1H,HC=N), 10.19 (S,1H, CHO),9.15 (S, 1H, OH), 4.13(S, 2H, CH_2 fluorine ring), 1.81 (S, 3H, CH_3(a)), 2.36 (S,3H,CH_3(b)), 7.28 - 7.90 (m, 13H, aromatic ring). **^{13}C-NMR (400MHz, $CDCl_3$, ppm)**δC**:** 191.01(CHO), 165.3 $(C=N)_{imine}$, 136.6$(HC=N)_{azomethene}$, 36.25(CH_2, fluorene ring), 24.5(CH_3(a)), 21. 3 (CH_3(b)), 119.8 -158.8(aromatic ring)

يضم طيف $^{1}H - NMR$ للمركب (5) مجموعة من القمم المميزة لبروتونات المركب حيث نلاحظ ظهور قمة أحادية عند القيمة ppm (8.94) تعود لبروتون زمرة أزو ميتين (HC=N) وقمة أحادية عند القيمة ppm (10.19) تعود لبروتون زمرة الألدهيد (CHO)، وقمة أحادية عند القيمة ppm (9.15) تعود لبروتون المجموعة الفينولية (OH) وقمة أحادية عند القيمة ppm (4.13) تعود لبروتونات زمرة الميتيلين (CH_2) في الفلورين وقمة أحادية عند القيمة ppm (1.81) تعود لبروتونات الزمرة $(CH_3)_a$ الأليفاتية وقمة أحادية عند القيمة ppm (2.36) تعود لبروتونات الزمرة $(CH_3)_b$ الأليفاتية وقمة متعددة ضمن المجال ppm (7.90 – 7.28) تعود لبروتونات الحلقة العطرية.

أما طيف $^{13}C - NMR$فيضم مجموعة من القمم تعطي تفسيراً عن بنية المركب، حيث ظهرت قمة عند (191.01) ppm تعود إلى كربون الزمرة ((CHO)) وقمة عند ppm (165.3) تعود إلى كربون زمرة الإيمين (C=N) وقمة عند ppm (136.6) تعود إلى كربون زمرة أزو ميتين (HC=N) وقمة عند ppm (36.25) تعود إلى كربون زمرة الميتلين (CH_2) في حلقة الفلورين وقمة عند القيمة ppm (24.5) تعود لكربون الزمرة $(CH_3)_a$ الأليفاتية وقمة عند القيمة ppm (21. 3) تعود لكربون الزمرة $(CH_3)_b$ الأليفاتية و مجموعة من القمم ضمن المجال (119.8- ppm (158.8 تعود إلى كربون المجموعة (C=C) في الحلقات العطرية.

3-الخواص الفيزيائية والتحليل العنصري للمركبات الجديدة المحضرة (1-5)

يضم الجدول (1) الخواص الفيزيائية (درجة الانصهار، المردود، الصيغة المجملة، لون العينة، الكتلة الجزيئية، R_f) للمركبات الجديدة المحضرة **(1-5)**، يضم الجدول (2) نتائج التحليل العنصري والنسب المئوية للعناصر المكونة للمركبات الجديدة المحضرة **(1-5)**

الجدول (1) الخواص الفيزيائية للمركبات (1-5)

المركب	لون العينة	Rf (eter:hexan) (1:3)	M.P (^0C)	Yield (%)	M.F.	M.Wt.
1	قرميدي	0.61	113	81	$C_{21}H_{17}NO$	299.37
2	بني فاتح	0.74	156-157	87	$C_{27}H_{20}N_3O_4S$	482.5
3	بني غامق	0.84	122	86	$C_{27}H_{21}N_3O$	403.49
4	أبيض	0.54	146	84	$C_{21}H_{18}N_2$	298.39
5	سكري	0.63	137	82	$C_{30}H_{24}N_2O_2$	444. 53

الجدول (2) التحليل العنصري للمركبات (1-5)

المركب	Calculated				Found			
	S%	N%	H%	C%	S%	N%	H%	C%
1	0.00	4.71	5.69	84.30	0.00	4.68	5.72	84.25
2	6.63	8.74	4.14	67.11	6.64	8.71	4.18	67.21
3	0.00	10.21	5.30	80.40	0.00	10.41	5.25	80.37
4	0.00	9. 37	6.06	84.49	0.00	9.39	6.08	84.53
5	0.00	6.29	5.37	81.03	0.00	6.30	5.44	81.06

الاستنتاجات والتوصيات:

1-صنعت ستة مشتقات جديدة لمركب 2-أمينو الفلورين لبعض الحلقات غير المتجانسة المركبات (1-5).

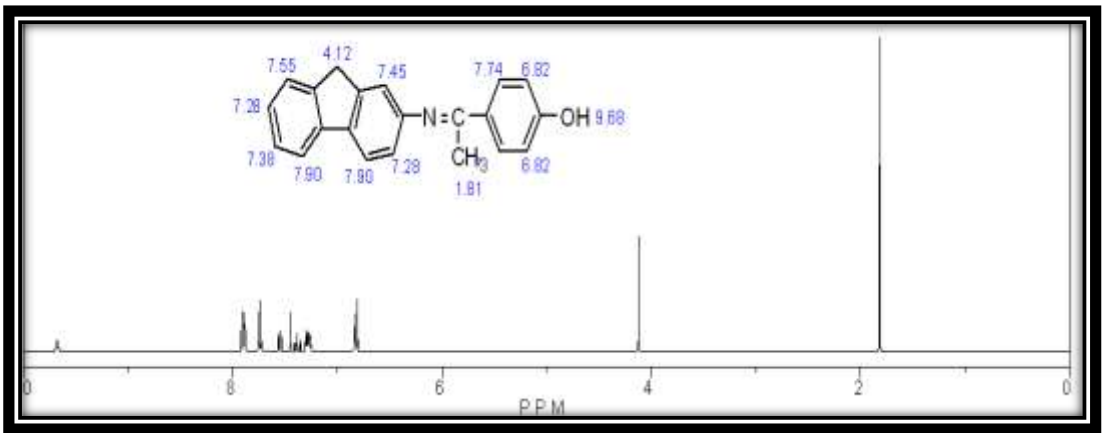
2-المركبات المصنعة تحتوي على مجموعة أزو(N=N) وأزو ميتين (HC=N).

3- ننصح بالتوسع بدراسة هذه المركبات من الناحية الصيدلانية والطبية.

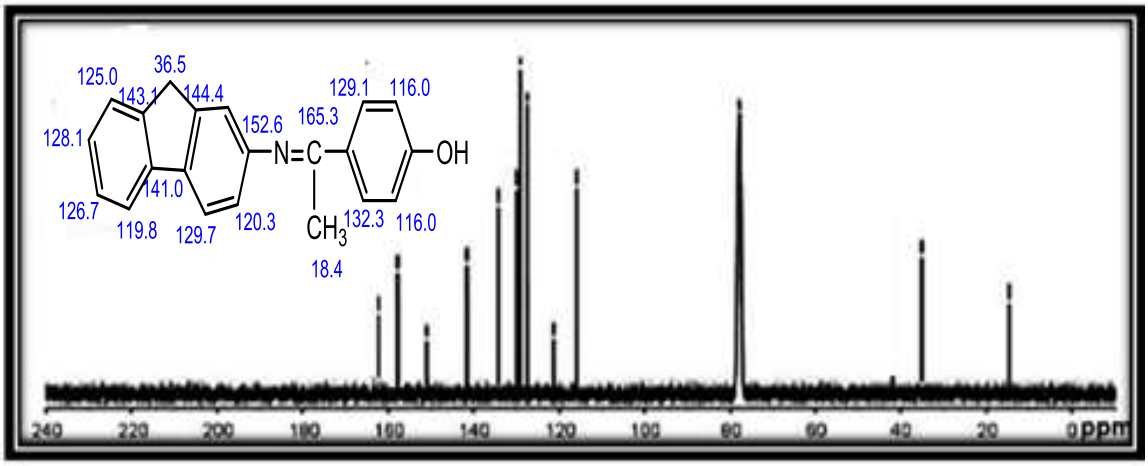
4-نوصي عموماً بمتابعة العمل في مجال الاصطناع العضوي لمشتقات 2-أمينو الفلورين.

5-ننصح المتابعة في استقصاء الفوائد المحتملة للمركبات الناتجة سواء في مجال الاصطناع العضوي لكونها تستخدم كمركبات وسطية أو في مجال التطبيقات المختلفة لمشتقات 2-أمينو الفلورين.

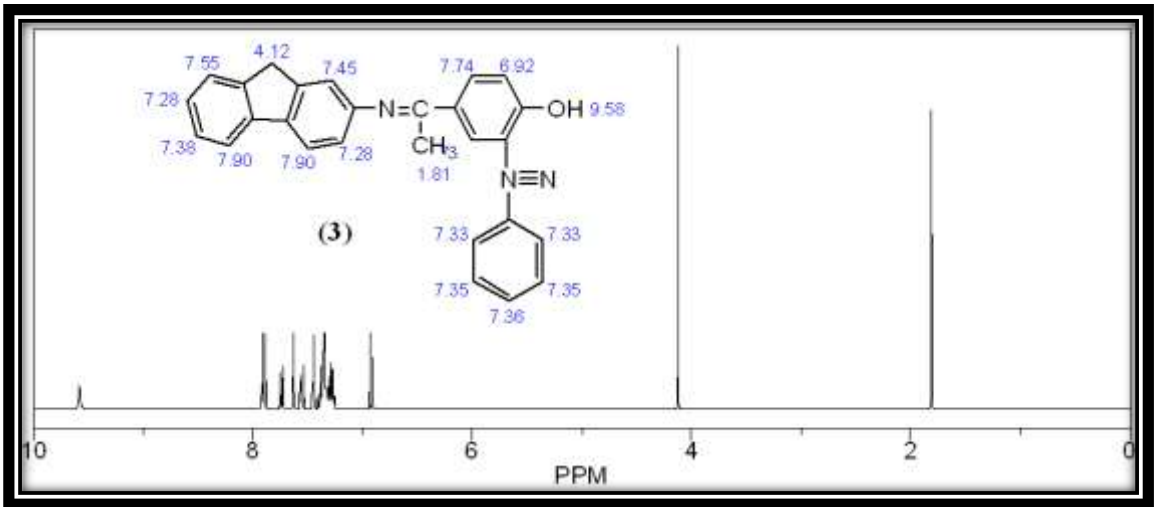
نورد فيما يلي طيوف بعض المركبات المصنعة



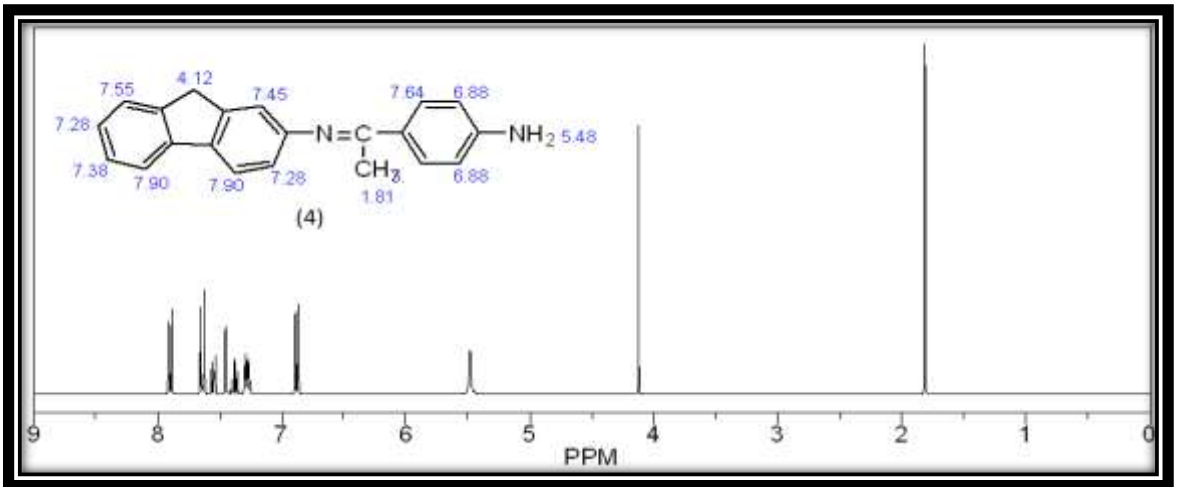
طيف الطنين النووي البروتوني ^{1}H NMR للمركب(1)



طيف الطنين النووي الكربوني ^{13}C NMR للمركب(1) ضمن $CDCl_3$

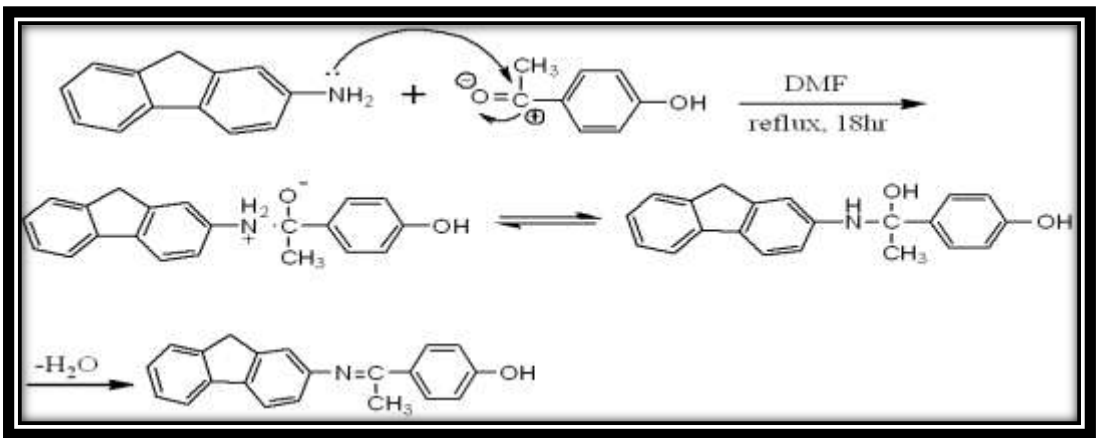


طيف الطنين النووي البروتوني ^{1}H NMR للمركب(3) ضمن $CDCl_3$



طيف الطنين النووي البروتوني ^1H NMR للمركب(4) ضمن $CDCl_3$

ألية تفاعل تحضير المركب (1)



REFERENCES:

[1] **Salam. J. J. Titnchi, Fadhil. S. Kamounah, Hanna. S. Abbo, and ole Hammerich,** "the synthesis of mano – and diacetyl -, H- fluorenes. Reactivity and selectivity in the lewis acid catalyzed Friedel –Grafts acetylation of, H-fluorine", arkivoc, 2008, Xiii, 91-105.

[2] **Helmut. G. Alt, Syriac. J. Palackal,** "fluorine – coumpounds", United States Patent, USOO, 5, 210, 352A, 1993.

[3] **Hodson. H. F, Batchelor. J. F, U. S. Pat**. 3939, 276, 1976.

[4**] Ralston. S. H, Greig. I. R, Mohamed. A. i. I, Vanthof,** R. J. Pct int. Appl, wo 2004, 098, 582, 2004.

[5] **Schultz. W. J, Portelli. G. B, Jordan. R. C, Thompson. W. L,** "Polymer preprints", Am. Chem. Soc, Division polym. Chem. chem, 1988, 29, 136.

[6] **Friend. R. H, Gymer. R. W, Holmes. A. B, Burrovghes. J. H. Marks. R. N, Loglund. M, Salaneck. W. R, "Robustness, in bacterial chemotaxis**", Nature, 1999, 397, 6715.

[7] **J. A. Davies, A. Elang0 vam, ph. A. Sullivan, B. C. OLLBRICHT, D. H. Bale, X. Li, and isbom, b. e. Eichinger, B. H, Robin son,** second – order non line arity: Bis (4-

methoxy phenyl) Design, synthesis, and Electro optoc Activity. J. Am. Chem. Soc, 2008, 130, 10565 – 10575.
[8] **WOO. E. P, Bernius. M. T, Inbasekaram. M, Ma. W, U. S. Pat**. 616, 163, 2001.
[9] **Jo J, chi. C, Hoeger. S, Wegner. G, Yoon. D. Y, "Synthesis and characterization of mono disperse oligofluorenes**", chem. Eur. J, 2004, 10, 2681.
[10] **S. A. Shahzad,** "the synthesis of noreldihydronaphthalenes and Benzofluorenones, Novel selenium – Mediated Rearrangements and Cyelisations", Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2013, 13-52.
[11] **Ito. S, Matsuya. T, Omura. S, Otoni. M, Nakagawa. A**, "Diels – Alder reactions using 4,7 – deoxygenated indanones as dienophiles for regioselecctiveconstruetion of oxygenated 2,3 – dihydrobenz [F] indenone skeleton", J. antibiot, 1970, 13, 315 – 317.
[12] **Cone. M. C, Seaton. P. J, Halley. K. A., Gould S. J,** "bioactive natural products from southeast north Carolina marine organism", J. antibiot, 1989, 42, 179-188.
[13] **Gould. S. J, Chen. J, Cone. M. C, Gore. M. P, Melville C. R, Tamayo. N,** "Apropsal for Mechanism – of – Actcon of diazoParaquinone", J. org. chemm 1996, 61, 5720-5721.
[14] **Cone. M. C, Melville. C. R, Gore, M. P, Gould. S. J,** "Revised strueture for Kinamycin Antibiotics: [5- dizobenzo [b] fluorenes rather than Benzo [b] carbazolecyanamides", J. org. chem, 1993, 58, 1058-1061.
[15] **Mahuteau –Betzer, Bechir. B. H, Damien. P,** "Aflexible strategy towards the ienyl-, oxazolyl –and pyridyl –fused fluorenones", Eur. J. org. chem, 2013,21,4515-4522.
[16] **Aggarwal. S, thareja. S, Verma. A, Bherdwaj. T, Kumar. M,** "An overview on 5 alpha – reductase in hibitors, steroids", Bioorg. Med. Chem. Lett, 2010, 75, 109-153.
[17] **Day. J. M, Tutill. H. J, Pwrohit. A,** "17B – hydroxyl – steroid dehydrogenase inhibitors", Minerva Endocrinol, 2010, 35, 87-108.
[18] **Ahmed. F, Abdel – Magid, KAENNETH. G. Carson, Bruce. D. Harris, Cynthia. A. Maryanoff, and Rekha. D. Shah,** "Reductive amination of Aldehydes and Ketones with sodium triacetoxyborohydride. Studies and Indirect Reductive Amination procedures", J. org. chem, 1996, 61C111", 3849-3862.
[19] **Mohammed. P, Issa. Y, Loghman. M, and seyed. A. Z,** "PEG – Mediated catalyst – free Expeditions synthesis of functionalized Benzene / Biaryl and fluoren -9- one derivatives from activated Acetylenes and 1,3- diones, Journal of Korean chemical society, 2012, 56 (3), 316-321.
[20] **James. K, Bashkin, Terri. G. E, Christopher. F, Kevin, J. K,** "Polyamides for treating human papilloma virus", patent, WO, 2007/ 30616 A2.
[21] **Marco – contelles. J, Molina. J, Molina. M. T,** "Naturally occurring diazocoumpounds, the kinamycins", curr. Ory. Chem, 2003, 7, 1433-1442.
[22] **B. Zhang, z. xie,** "poly thers containing pendent, aryl [3,3']bicarbazolyl fragments as hole – trans porting materials for OLEDs", Reactve& functional polymers, 2010,70, 878.
[23] **Ping – shan lai,** "Directed Ortho metalation – Boronation Suzuki – Miyaura cross coupling leading to syn thesis of Azafluorenol core liquid crystals", A thesis for the degree of science, Queen's university, Cansda, 2007.
[24] **Gary. G. W, Hartley. J. B, Ibbotson. A, Jones. B,** "Lequid Crystalline Derivatives of Bis (tricarbollide) Fe (II)", J. chem, Soc, 1955.
[25] **Kentaro sumi and Gen- Ichi Konishi**," Synthesis of a highly luminescent three-dimensional pyrenedye based on the spirobifluoreneskeleton", Molecules, 2010,15,7582-7592.
[26]**Thawra Ahmad, Farouk Kandil, Chahid Moustapha,"** synthesis of new Fluorene

derivatives via Manich reaction", Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies (37) (1) 2015.

[27]**Thawra Ahmad, Farouk Kandil, Chahid Moustapha,"** synthesis of Fluorene heterocyclic derivatives via (2-Acetyl fluorine\Thiophene carbaldehyde-2) Chalcone", Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies (36) (6) 2014.

[28]**Thawra Ahmad, Farouk Kandil, Chahid Moustapha," ,"** synthesis of Fluorene heterocyclic derivatives via (2-Acetyl fluorine\Furan carbaldehyde-2) Chalcone", Aleppo University Journal for Basic Sciences, vol (102), 15/3/2015.

[29]**Thawra Ahmad, Farouk Kandil, Chahid Moustapha,"** synthesis of Fluorene heterocyclic derivatives via (2-Acetyl fluorine\Benzaldehyde) Chalcone", Damascus University Journal for Basic Sciences

[30]**Thawra Ahmad, Farouk Kandil, Chahid Moustapha,"**synthesis, Characterization, Biological Evaluation and Antibacterial Activity of some Heterocyclic Compounds Fluorene Derivatived from Schiff Base", International Journal of ChemTech Research (USA) 8(2) : 447-458, 2015.

[31]**Thawra Ahmad, Farouk Kandil, Chahid Moustapha,"**Preparation and Characterization of some New Azo Dyes, Azomethine Dyes and Heterocyclic-Schiff Bases Derivatives", AASCIT Journal of Chemistry (USA) 2(2) : 24-31, 2015.

[32]**Thawra Ahmad, Farouk Kandil, Chahid Moustapha,"** synthesis of some New Schiff Bases and 2,3-disubstituted-1,3-thiazolidin-4-one derivatives containing fluorine moiety", AASCIT Journal of Chemistry (USA) 2(4) 2015.

[33]**Thawra Ahmad, "**Synthesis of New compounds for hetrocyclic (thiazole, thiadiazole, thiazolidine, azolidinone) containing fluorine moiety and studyof anti-bacterial of prepared compounds" Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies (39) (1) 2017.

[34]**Thawra Ahmad,"** Synthesis of Some New Heterocyclic Compounds [(-1,3,4-oxadiazole), (1,3,4-oxadiazole-2-thiol), (1,3,4-thiadiazole), (1,2,4-triazin-5-one), (1,2,4-triazole-3-thiol)] containing Fluorine moiety, Derived from 9H-fluorene-2-carboxylic acid ", Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies (46) (3) 2024.

[35**] Kirithivasan. V, S. Dhivya, Y. Rethavathi and S. Narasimhan,** "preparation of various schiff's bases of 9- fluorenone and its biological application", J. Chem. Pharm. Res, 4 (10), 4477-4483, (2012).

[36] **D. N. Dhar, C. L. Taploo**,"Schiff bases and their applications", J. Sci. Ind. Res, 41(8), 501,(2007).

[37] **S. Gopalakrishnan, N. T. Nevaditha and C. V. Mythili**,"Antibacterial activity of azo compounds synthesized from the natural renewable source, cardanol", J. Chem. Pharm. Res.,3(4):490-497, 2011).