مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية — شعبان ١٤٠٠ هـ
المجلد الثالث - العدد الثاني من ١٠٧ الى ١١٢ — تموز ١٩٨٠ م

التفليق الكيميا ضوئي

أ ١- اورتو ثنائي فينيل ١- فينيل الاتيلين كشف المركب الوسيطي بواسطة الاشعاع الوميضي

دراسة موجزة عن آلية التفليق حسب طبيعة الحالة الفعالة

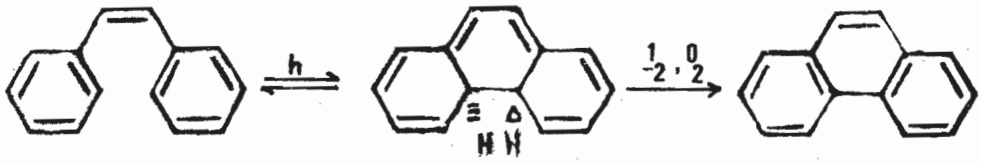
الدكتور رفيق القوصيني
كلية العلوم

يشكل التفاعل بين الضوء والمادة العنصر الاساسي للبقاء على الحياة على الارض ،فالتمثيل الضوئي في النبات الاخضر بواسطة ضوء الشمس خير مثال على أهمية تلك التفاعلات . لاتقتصر التفاعلات الضوئية على الحوادث الطبيعية كالتمثيل اليخضوري في النبات ،فالمادة يمكنها أن تتحول أو تتفاعل مع مادة أخرى بواسطة الضوء .

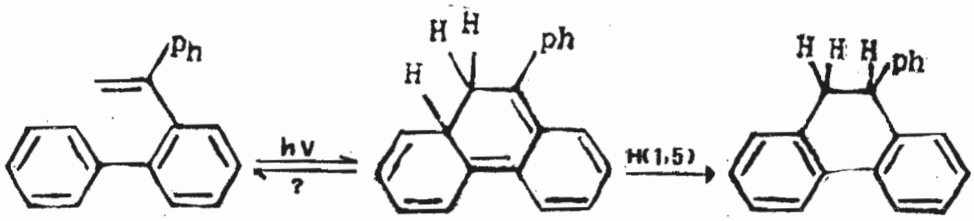
تغطي دراسة تلك التفاعلات مايدعى اليوم بالكيمياء الضوئية

تتميز الكيمياء الضوئية في الصناعة عن الكيمياء الحرارية (التقليدية)بعدة عوامل من أهمها قلة كلفتها (الطاقة الشمسية) وامكانية اجراء التفاعل الضوئي على وظيفة أو أكثر في الجزئية (عامل انتقاء) . خلال الخمس وعشرين سنة الماضية تطورت الصناعة الكيميائية المعتمدة على الضوء بصورة ملحوظة ،ولا بد للاستفادة من تصنيع احدى المواد بواسطة الضوء من دراسة وافية لآلية وحركية هذا التفاعل. سنتحدث في هذه المقالة عن الدراسة المجملة لاحد التفاعلات الضوئية ، التي اكتشفناها في عام ١٩٧٧ ،سنبين آلية هذا التفاعل كما أننا سنحدد ثوابت السرعة لاهم مراحله .

لقد درس التفاعل الكيميا ضوئي في وسط مؤكسد لمشتقات ١ ، ٢ ـ ثنائي اريل الايتيلين بصورة معمقة في العشر سنوات الماضية ، وقد لوحظ ان وجود مؤكسد كاليود هو ضرورة ملحة في الحصول على المركبات النهائية (مشتقات الفينانترين) ، وذلك لعدم ثبات المركب الوسطي والذي يعود مباشرة الى المركب الاولي بعدم وجود مؤكسد *:



لقد اعتقدنا ان مركبات ١ ، ١٠ ـ ثنائي اريل الايتيلين يمكن ان تقود الى تشكل مركب وسطي ثابت يؤدي ، بانتقال الهيدروجين H حراريا الى تشكل مركبات ثنائي هيدرو الفينانترين [1.5] ، اذا لاضرورة لوجود مؤكسد للحصول على المركبات النهائية . يدعى التفاعل الاول بالتغليق الكيميا ضوئي المؤكسد والثاني بالتغليق الكيميا ضوئي غير المؤكسد .



(x)

يجب علينا الكشف عن المركب الوسطي (X) للتأكد من ضحة آلية التفاعل الثاني . والسؤال الاول الذي يخطر على اذهاننا هو : هل تشكل المركب الوسطي (X) متوازن مع المركب الاولي ؟ هذا ماسنعرفه بالدراسة الموجزة لهذا التفاعل وذلك بالكشف عن المركب الوسطي (X) بواسطة الاشعاع الوميضي الليزري Laser flash photolysis لـ ١ ـ اورتوثنائي فينيل ١ ـ فينيل الايتيلين (D P E) ، وبتحديد قيم ثوابت السرعة لأهم مراحل هذا التغليق .

---

* في بعض الحالات النادرة امكن الحصول على مركبات ثابتة ، وتتلخص هذه الحالات بوجود زمر جاذبة للالكترونات على الرابطة الثنائية الوسطى (- COR, - CN, - COOR)

الاشعـــاع الوميضـــي للمركـــب (D P E) :

يمكننا ،بواسطة الاشعاع الوميضي لمحلول خال من الهواء في حلقي الهكسان ، ملاحظة تشكل نوعين من المركبات الانتقالية،وذلك بفضل امتصاصها الاشعاع الضوئي مابين ٢٩٠٠ الى ٦٠٠٠ انغستروم .

آ ـ المركب الانتقالي الاول ذو فترة حياة قصيرة (بعض الميكرو ثانية) ،يمتص مابين ٣٤٠٠ الى ٤٤٠٠ انغستروم ،مع قمة امتصاص عند طول الموجة ٣٧٠٠ انغستروم . يختفي هذا المركب الانتقالي تدريجيا حسب علاقة اسيّة من المرتبة الاولى ،مع ثابت سرعة قدره ٧٥ر٥ × ١٠^{٥} ثا$^{-١}$. يتثبط هذا المركب ،بوجود الاوكسجين في المحلول ،بثابت سرعة قدره ١٠^{٩} مول$^{-١}$. ثا$^{-١}$.

يتشكل المركب الانتقالي خلال الاشعاع الوميضي (٣ × ١٠$^{-٩}$ ثا). تتطلب كل هذه الملاحظات ان يكون المركب الانتقالي المذكور آنفا هو الحالة الثلاثية المهيجة ($^{T}1$) للمركب DPE .

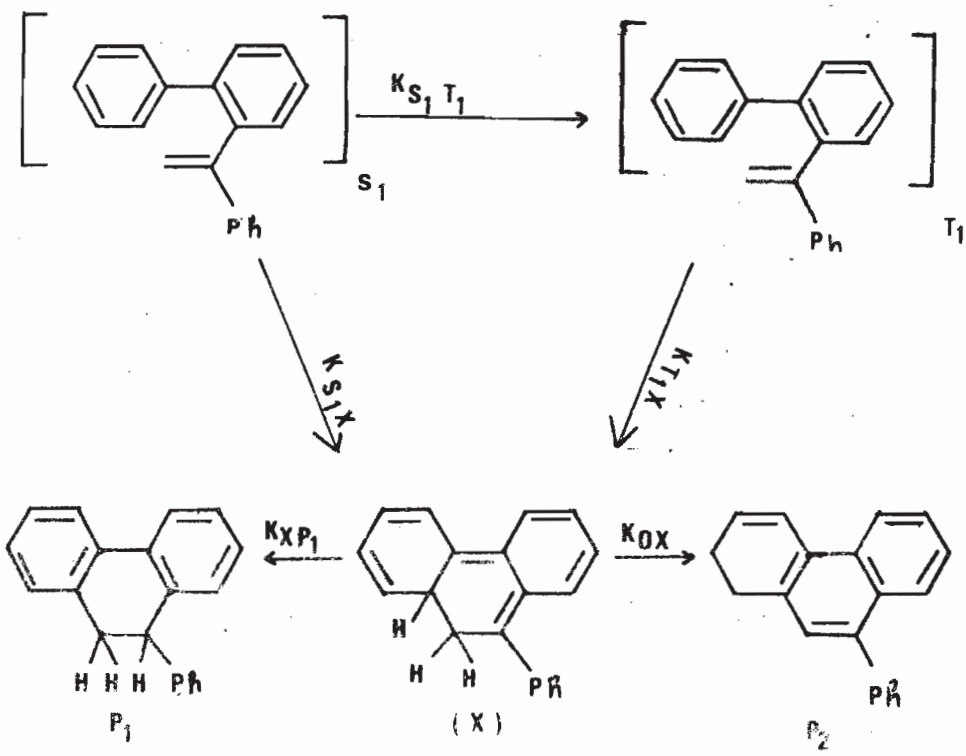
ب ـ المركب الانتقالي الآخر له فترة حياة طويلة نسبيا (بضعة ميلي ثانية) ، ويمتص في المنطقة المرئية من الضوء وفي منطقة الفوق بنفسجية مع قمتي امتصاص عند اطوال الموجة ٣٠٠٠ و ٥١٠٠ انغستروم. يختفي هذا المركب ايضا حسب علاقة آسية من المرتبة الاولى مع ثابت سرعة قدره ١ر٦٤ × ١٠^{٢} ثا$^{-١}$. ان فترة حياة هذا المركب الانتقالي تتأثر بوجود الاوكسجين في المحلول (ثابت التثبيط من مرتبة ١٠ مول$^{-١}$. ثا$^{-١}$) . لقد لاحظنا انه في محلول خال من الهواء ،فإن ٨٠ ٠/٠ من المركب الانتقالي الثاني يتشكل اثناء الاشعاع الوميضي، (من الحالة الاحادية المهيجة) DPE ($^{S}1$) و ٢٠ ٠/٠ بعد الاشعاع الوميضي مع ثابت سرعة تشكل يقارب ذلك المدل على اختفاء المركب الانتقالي الاول (الحالة الثلاثية المهيجة) .

مما سبق نستنتج انه في محلول خال من الهواء،فإن ٨٠ ٠/٠ من المركب الانتقالي الثاني تتشكل اعتبارا من الحالة الأحادية المهيجة ٢٠ ٠/٠ اعتبارا من الحالة الثلاثية المهيجة .

يتأثر المركب الانتقالي الثاني بوجود اليود في المحلول مع ثابت سرعة تثبيط قدره ٤٫٥ × ١٠^{٦}مول$^{-١}$. ثا$^{-١}$ ،ويلاحظ آنيا تشكل مركب ٩ ـ فينيل الفينانترين P_2 ويزداد تركيز المركب P_2في المحلول بازدياد تركيز اليود حتى القيمة ٥ × ١٠$^{-٤}$مول ، مع عدم تأثر المركب الانتقالي الاول . من خلال ماسبق يتبين لنا ان المركب الانتقالي الثاني هو المركب الوسطي (X) (انظر آلية التفاعل لاحقا) .

آليـــة وثوابت السرعة للتغليق الكيمياضوئي (D P E) .

يؤدي الاشعاع المستمر لمحلول الـ D P E في حلقي الهكسان ،بوجود او عدم وجود الاوكسجين،الى تشكل ٩ ـ فينيل ١٠،٩ ـ ثنائي هيدرو الفينانترين P_1 ، اما بوجود كمية كافية من اليود(١٠$^{-٣}$مول) فاننا نحصل فقط على المركب P_2(٩ ـ فينيل الفينانترين) .بالاعتماد على تلك النتائج وتلك المستخلصة من الاشعاع الوميضي ،يمكننا وضع المخطط التفاعلي التالي :



المردود الكوانتي للتغليق الكيميا ضوئي لمركب D P E ،المقاس بواسطة الاشعاع المستمر عند طول الموجة ٣٥٤٠ انغستروم ،بوجود او عدم وجود الهواء في المحلول يساوي ٠ر٢٤ = ϕP_1 . بوجود مركب مفروق البيبيرلين ،والمعروف بتثبيط الحالة الثلاثية للمركبات المهيجة ،فإن المردود الكوانتي يأخذ القيمة ٠ر٢١ = ϕP_1 . بواسطة الاشعاع التحسسي المتلخص بوجود مادة محسسة كا لبنزوفينون ،والمحرض لتشكيل الحالة الثلاثية فقط للمركب D P E ،فإن المردود الكوانتي لتشكل المركب P_1 اعتبارا من الحالة الثلاثية (T_1) المتشكلة مباشرة من مركب D P E في الحالة المستقرة ،يأخذ القيمة ٠ر٥٨ = ϕP_1 .إن فترة حياة الحالة الاحادية المهيجة (S_1) للمركب D P E هي من مرتبة ٤ × ١٠$^{-٩}$ ثا ،اما فترة حياة الحالة الثلاثية المهيجة (T_1) فهي من مرتبة ١ر٧٥ × ١٠$^{-٦}$ ثا .

لحساب ثوابت السرعة للتغليق الكيميا ضوئي للمركب D P E اعتبارا من الحالتين المهيجتين الاحادية والثلاثية ،يجب ان يكون تشكل المركب الوسطي (X) غير عكوس . إن المردود الكوانتي للتغليق الكيميا ضوئي لمركب D P E بوجود التركيز الاعظمي لليود (٥ × ١٠$^{-٤}$ مول) هو ٠ر٢٤ = ٠ر٠٢ + ϕP_{11} + ϕP_2 ،اما بعدم وجود اليود فإن قيمة ϕP_1 هي ٠ر٢٤ . اذا افترضنا ان الازدياد الحاصل في المردود الكوانتي ينسب الى اكسدة الجزء من المركب الوسطي (X)،والذي كان يعود الى المركب الاولي D P E . بغياب اليود ،فإن تلك النسبة لاتتعدى الـ ٨ ٠/٠ من كمية المركب الوسطي (X) :

الجزء العائد الى المركب الاولي = $\frac{٠ر٠٢}{٠ر٢٦} \times ١٠٠$ = ٨ ٠/٠

الجزء المشكل للمركب P_1 = $\frac{٠ر٢٤}{٠ر٢٦} \times ١٠٠$ = ٩٢ ٠/٠

يمكننا اذا أن نهمل الجزء العائد من المركب الوسطي الى المركب الأولي ،ونعتبر ان المردود والكوانتي للإنتقال من المركب الوسطي(X)الى المركب النهائي P_1 هو واحد :

$\phi_{S,P_1} = \phi_{S,x} = K_{S,x} \; Z_{S_1} \longrightarrow K_{S,x} =$ ٣ر٥ × ١٠^{٧} ثا$^{-١}$

$\phi_{T,P_1} = \phi T, x = KT, x \; ZT, \longrightarrow K_{T,x} =$ ٢ر٣ × ١٠^{٥} ثا$^{-١}$

حيث Z_{S1} ، Z_{T1} هي فترات حياة الحالة الاحادية والثلاثية

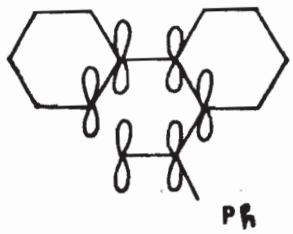
المهيجة للمركب D P E و $k_{T,x}$ ، $k_{S,x}$ هي ثوابت سرعة التفاعل الكيميا ضوئي اعتبارا من هاتين الحالتين .

بمعرفة فترة حياة المركب الوسطي (X) وبما ان المردود الكوانتي لمرحلة الانتقال من المركب الوسطي (X) الى المركب P_1 يساوي الواحد $\Phi_{xP_1} = 1$ ، يمكننا معرفة ثابت انتقال الهيدروجين الداخلي حراريا $H_{[1,5]}$:

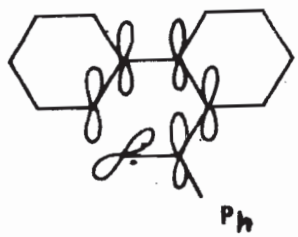
$$k_{x\,P_1} = \frac{1}{\tau_x} = ١٫٦٤ \times ١٠^{٢}\text{ثا}^{-١}$$

ان النتيجة الهامة التي يمكننا ان نستخلصها من تلك الدراسة هي ان سرعة التفاعل الكيميا ضوئي لمركب D P E، اعتبارا من الحالة الاحادية المهيجة (S_1) أكبر بكثير من تلك المقاسة اعتبارا من الحالة الثلاثية المهيجة (T_1) حوالي الـ ١٠٠ مرة .

يمكن ان نفسر ذلك ،بأن تفاعل التفاعل الكيميا ضوئي ، اعتبارا من الحالة الاحادية المهيجة هو تفاعل متناغم (Concerted reaction) ويمر بحالة انتقالية مسطحة . اما التفاعل اعتبارا من الحالة الثلاثية المهيجة فيحصل اعتبارا من الرابطة الثنائية الملتوية بزاوية مقدارها ٩٠° .



(S 1)



(T 1)

من الشكل نرى ان التغطية بين المدارات المتعلقة بتشكيل الرابطة الجديدة نتيجة للتفاعل، أكثر فعالية في الحالة الأحادية منه في الحالة الثلاثية .

المراجع

قسم من هذه المقالة أخذ عن المجلة التحضيرية للموتمر الدولي السابع للكيميائيين الضوئيين ،التابع للمؤتمر الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC V 11 المنعقد مابين ٢٤ – ٢٨ تموز ١٩٧٨ في لونان ببلجيكا باسم

د. ريني لايوياد ، د. فيليب فورنية ، د. رفيق القوصيني .