مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية
المجلد ٥ - العدد ٣ من ٣٥ إلى ٤٢

ذي القعدة ١٤٠٣هـ
ايلول ١٩٨٣م

تشكل المعقدات المهيجة الثلاثية في تفاعل انتقال الالكترون من الجزئيات العطرية الى شارجبة
٩ - فينيل الاكريدين

الدكتور
سامي أبو العينين
كلية العلوم

ملخص

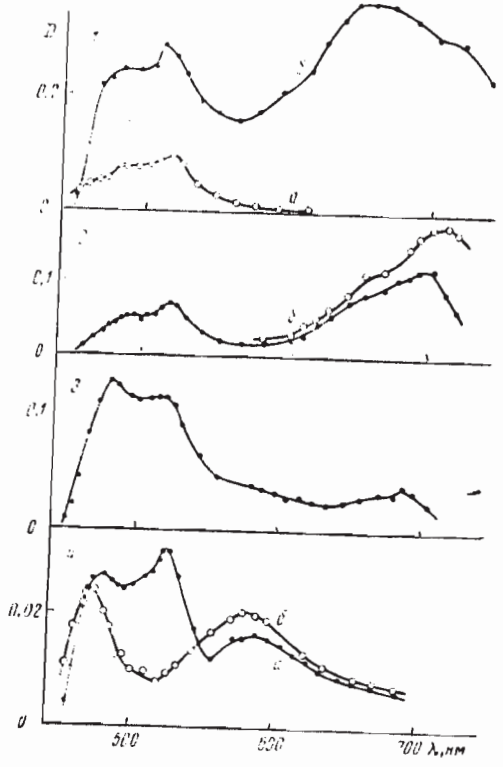
لقد كرس هذا البحث لدراسة تفاعل انتقال الالكترون ضوئياً من المركبات العطرية (ثنائي الفنيل ، النفتالين ، النفتول ـ ٢ ، الفينانترين) الى شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين الشيء الذي يؤدي تشكل جذور حرة ثابتة فيس المرحلة الأولى من التفاعل . كذلك درست في هذا البحث عمليات اطفاء الفلورة والتحولات الفوتوكيميائية لشارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين بفعل المركبات العطرية المذكورة . بواسطة طريقة التحليل الضوئي الوميضي تم اكتشاف المركبات الوسطية المتشكلة أثناء التفاعلات ـ جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر والجذور الشارجبية للمركبات العطرية وكذلك المعقدات المهيجة الثلاثية المتشكلة منهما . وتبين من خلال البحث أن المعقدات المهيجة الثلاثية تتشكل من المعقدات المهيجة الاحادية وأن طيوف امتصاصها هي عبارة عن مجموع طيفي الجذور الحرة والجذور الشارجبية المكونة لها . كذلك تبين أن المردود الكوانتي المنخفض لتفاعل الارجاع الضوئي لشارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين مرتبط بتبدد طاقة التهيج عند الانتقال المعاكس للالكترون من الأخذ الى المانح داخل المعقدات المهيجة الأحادية والثلاثية على حد سواء .

غالباً ما يكون تفاعل انتقال الالكترون المرحلة الأولى في العمليات الكيميائية الضوئية . لذلك فقد كرست اعمال كثيرة من أجل دراسة هذه المسألة[١,٢] . لكن معظم هذه الاعمال كانت موجهة لدراسة تفاعلات انتقال الالكترون بين مواد مانحة ومواد آخذة معتدلة كهربائياً . أما في البحث الحالي فقد درس تفاعل انتقال الالكترون باستخدام شارجبة عضوية كمادة آخذة للالكترون الامر الذي يؤدي الى تشكل جذور حرة ثابتة . كذلك فقد درست عمليات اطفاء الفلورة والتحولات الفوتوكيميائية لشارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين بتأثير المركبات العطرية : ثنائي الفنيل ، النفتالين ، النفتول ـ ٢ ، والفينانترين .

تبين بنتيجة الدراسة أن اطفاء فلورة شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين بواسطة المركبات العطرية المذكورة أعلاه يخضع لمعادلة شتيرن ـ فولمر . كذلك تبين أن القيم النسبية لشدات الفلورة ولازمان الحياة تتطابق فيما بينها الشيء الذي يؤكد عدم وجود اطفاء سكوني للفلورة في الجمل المدروسة . تورد في الجدول (١) قيم ثوابت اطفاء الفلورة التي حصل عليها .

جدول (١) قيم ثوابت اطفاء فلورة شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين(k_{2q}, x) والمردود الكوانتي(φ_{comp}) للمعقدات المهيجة الثلاثية وثوابت سرعات اختفائها(h_1) بوجود الاكسجين والمردود الكوانتي(φ_r) لجذور ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر .

عند التهييج الوميضي لشارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين بوجود المواد المطفئة يلاحظ تشكل جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر الذي يختفي بثابت سرعة من الدرجة الأولى قدره $١٠^{-٢} \times$ ثانية$^{-١}$ ، الى جانب هذا الجذر الحر يلاحظ تشكل ناتج وسطي آخر زمن حياته قصير نسبياً . وهو ايضاً يختفي وفقاً لقانون من الدرجة الأولى لكن بثابت سرعة اكبر بكثير من ثابت سرعة اختفاء الجذر الحر (جدول ١) وقد تبين أن طيوف امتصاص النواتج الوسطية قصيرة العمر تلك تشبه مجموع طيفي امتصاص جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر والجذر الشارجبي للمركب العطري الموافق (الشكل ١) .



الشكل (١) طيوف امتصاص جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر(1a) ومعقدات هذا الجذر الحر مع الجذور الشارجبية لثنائي الفينيل(1b) وللنفتالين(3) وللفينانترين(2a) وللنفتول ـ ٢ (4a) وطيفي امتصاص الجذرين الشارجبيين للفينانترين (2b) وللنفتول ـ ٢ (4b) بوجود اكسجين الهواء .

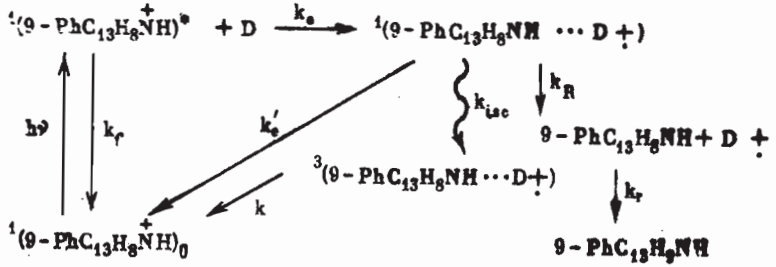
وعلى ما يبدو فان هذا الناتج الوسطي قصير العمر هو معقد جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر مع الجذر الشارجبي للمركب العطري الذي يقوم بدور مانح الالكترون . تجدر الاشارة هنا الى أن جذر ٩ ـ فنيل الاكريدين الحر لا يلاحظ عملياً عند استخدام الفينانترين أو النفتول ـ ٢ كمادة مطفئة وبالتالي لا يلاحظ عملياً حدوث تفاعل ارجاع فوتوكيميائي (جدول ١) .

أما في تلك الحالات عندما تتشكل جذور ٩ ـ فينيل الاكريدين الحرة في الجملة فإنه يلاحظ حدوث تفاعل ارجاع فوتوكيميائي لشارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين الى ٩ ـ فينيل ثنائي هيدرو الاكريدين بمردود كوانتي يساوي المردود الكوانتي لتشكل الجذور الحرة[٣] .

يمكننا النظر الى معقد جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر مع الجذر الشارجبي للمانح على انه معقد مهيج ثلاثي (اكسبلكس ثلاثي) . ولو كان هذا المعقد معقداً مهيجاً أحادياً (اكسبلكس احادي) لحدث الانتقال المعاكس للالكترون فيه بثابت سرعة أكبر بكثير من الثابت الملاحظ تجريبياً (جدول ١) . من المعروف في المنشورات العلمية [٥,٦] أن المعقدات المهيجة الثلاثية تختلف بخواصها الطيفية عن المعقدات المهيجة الاحادية . فبينما طيوف امتصاص المعقدات المهيجة الاحادية هي عبارة عن تراكب طيفي امتصاص الجذر الشارسبي للآخذ والجذر الشارجبي للمانح [٧,٨] فان طيوف امتصاص المعقدات المهيجة الثلاثية لا تختلف كثيرا عن طيوف الامتصاص T—T العائدة للآخذ (للمانح) . وهذا يشير الى تشكل معقدات الجزيئة المهيجة الثلاثية مع المانح (الآخذ) بانتقال جزئي فقط للشحنة من المانح الى الآخذ . إن أمثال هذه المعقدات هي معقدات ضعيفة ولا تلاحظ الا في تراكيز كبيرة من المواد المطفئة . مثلاً لوحظ تشكل معقد الجذر الشارسبي لبلاماء البيروميليك مع الجذر الشارجبي لالفا السيترول بواسطة التحليل الاشعاعي الوميضي[٩] للجزيئات المعتدلة في مزيج من ثنائي كلور الايتان ورباعي كلور الفوران بنسبة ١ : ١ . وفي جملة الكلوروفيل a — بنزوكينون لوحظ تشكل[١٠] معقد زمن حياته طويل نسبياً ($t = 10^{-3}$ sec) بين الناتجين المتشكلين نتيجة لانتقال الالكترون وذلك بواسطة الطيف الالكتروني البارامغناطيسي (esr) . وعلى ما يبدو في هذه الحالة كان المعقد الذي اكتشفه الباحثون هو معقد ثلاثي مهيج . أما في حالتنا فان طيف معقد جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر مع الجذور الشارجبية للمركبات العطرية هو عملياً محصلة طيفي الجذر الحر والجذر الشارجبي الموافقين وذلك بشكل مشابه لطيوف امتصاص المعقدات المهيجة الاحادية . عدا ذلك فإن المعقد الملاحظة هنا ثابت الى درجة كبيرة الشيء الذي يتأكد بغياب تفككه الى جذر حر وجذر شارجبي . فاذا قدرنا قيمة ثابت

توازن تشكل هذا المعقد انطلاقاً من قيم تراكيز المعقد والجذر الحر والجذر الشارجبي فاننا سنجد أنها أكبر أو تساوي ١٠^٩ مول^-١ × ليتر . ومن الواضح أن المعقد المهيج الثلاثي يتشكل من المعقد المهيج الاحادي نظراً لأن المردود الكوانتي للحالة المهيجة الثلاثية العائدة لشارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين صغير جداً .

بالنتيجة يمكننا تمثيل ظواهر اطفاء فلورة شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين بواسطة المركبات العطرية وتشكل المعقدات والجذور الحرة والجذور الشارجبية وكذلك جريان التفاعل الفوتوكيميائي بالمخطط التالي :



عندما تتفاعل شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين المهيجة مع الجزيئة العطرية (D) ينتقل الكترون من المانح الى الآخذ بثابت سرعة (k_e) . ونتيجة لذلك يتشكل معقد مهيج أحادي يضم جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر والجذر الشارجبي (D^+) للجزيئة العطرية . بعد ذلك يمكن أن يتحول المعقد المهيج الأحادي بعدة طرق . أولا يحدث فيه انتقال معاكس للالكترون بثابت سرعة (k_e') ما يؤدي الى تشكل المواد الاولية في حالاتها الاساسية . ثانياً ينقسم المعقد المهيج الاحادي الى مكونيه الجذر الشارجبي (D^+) والجذر الحر ($9-PhC13H8NH$) بثابت سرعة (k_R) ثالثاً يتحول المعقد لمهيج الاحادي الى معقد مهيج ثلاثي بثابت سرعة (k_{isc}) . تورد في الجدول (١) قيم المردود الكوانتي لتشكل هذه المعقدات والجذور الحرة . وكما يرى من هذه المعطيات أن العملية الأساسية المسؤولة عن تبدد طاقة التهيج الالكترونية هي عملية الانتقال المعاكس للالكترون من الجذر الحر للآخذ الى الجذر الشارجبي للمانح وذلك سواء في المعقدات المهيجة الأحادية (95 % — 80) أم في المعقدات المهيجة الثلاثية (16 % — 5) . أما بالنسبة لتفاعل الارجاع الضوئي غير العكوس الملاحظ تجريبياً فانه لا يشكل أكثر من ٤٪ عند استخدام ثنائي الفينيل كمانح للالكترون ، بينما تبلغ عكوسية الجملة في حال استخدام النفتول ـ ٢ كمانح اكثر من ٩٩٪ (جدول ١) .

عند وجود اكسجين الهواء في المحلول يلاحظ في الجملة شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين ـ فينانترين ، تشكل ناتج وسطي واحد فقط . ويتطابق طيف امتصاص هذا الناتج الوسطي مع طيف الامتصاص المميز للجذر الشارجبي للفينانترين[٤] . أما في جملة (شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين) ـ (النفتول ـ ٢) فيلاحظ بوجود الاكسجين الهواء في المحلول تشكل ناتجين وسطيين أحدهما هو الجذر الشارجبي للنفتول ـ ٢ والآخر هو جذر النفتوكسيل الحر الذي يتشكل من الناتج الوسطي الاول باعتباره حمضاً قوياً . تجدر الاشارة هنا الى أن الاكسجين المنحل لا يطفىء فلورة شارجبة ٩ ـ فينيل الاكريدين .

كما أشرنا يلاحظ عند وجود اكسجين في الجملة المدروسة تشكل الجذر الشارجبي للمانح فقط . أضف الى ذلك انه يلاحظ ازدياد الكثافة الضوئية في منطقة امتصاص الجذر الشارجبي بالمقارنة مع طيف امتصاص معقد هذا الجذر مع جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر بغياب الاكسجين . اذا افترضنا أن معامل الامتصاص الجزيئي للجذر الشارجبي لا يختلف كثيراً عن معامل امتصاص المعقد في منطقة امتصاص الجذر الشاردي فان ازدياد الكثافة الضوئية للجذر الشارجبي بوجود الاكسجين يشير الى ازدياد مردود هذا الجذر . أما ازدياد مردود الجذر الشارجبي فيمكن أن يعود الى تفاعل المعقد المهيج الأحادي مع الأكسجين الموجود في المحلول .

أخيراً يمكننا تلخيص النتائج التي توصلنا اليها في هذا البحث بالنقاط الرئيسية التالية :

١ ـ ان معقدات جذر ٩ ـ فينيل الاكريدين الحر مع الجذور الشارجبية للمركبات العطرية هي معقدات مهيجة ثلاثية مع انتقال كلي للالكترون .

٢ ـ إن طيف امتصاص المعقد المهيج الثلاثي هو عبارة عن محصلة طيفي الجذر الحر والجذر الشارجبي الداخلين في تركيبه .

٣ ـ تتمتع المعقدات المهيجة الثلاثية الملاحظة تجريبياً بثبات كبير نسبياً .

٤ ـ تعتبر عملية الانتقال الالكترون يالمعاكس في داخل المعقد المهيج هي المزاحم الاكبر لتفاعل الارجاع الضوئي للشارجبة العضوية المدروسة .

طريقة العمل

اجريت كل التجارب في هذا البحث على محاليل خالية من الهواء المنحل وبتركيز قدره ١٠-٤ مول / ليتر . حصلنا على محاليل ملح ٩ ـ فينيل الاكريدين باضافة حمض فوق الكلور (0,0 1 M) الى محلول ٩ ـ فينيل الاكريدين في الاسيتونتريل . درست الجسيمات الوسطية المتشكلة في تفاعلات انتقال الالكترون ضوئياً بواسطة جهاز التحليل الضوئي الوميضي (E =500J , $t_{1/e} = 10^{-5}$sec) . أما حركية الفلورة فقد بحثت بواسطة مقياس الفلورة الوميضي

بسماحية قدرها ١٠-١ ثانية . ودرست عمليات اطفاء الفلورة بمساعدة جهاز طيوف الفلورة (Bearn) من صنع شركة (Jobin and Yuon) . أما طيوف الامتصاص الضوئي فقد سجلت بواسطة مقياس الطيف الضوئي (SP — 8000) من صنع شركة (Pye Unicam) .

المراجع العلمية

[1] *K. H. Grellmann, A. R. Watkins, A. Weller,* J. Phys. Chem., v. 76, 469 (1972) [2] *А. К. Чибисов,* Хим. высоких энергий, т. 10, 3 (1976). [3] *Самы Абу Аль-айнин,* Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1977. [4] *T. Shida, W. H. Hamill,* J. Chem. Phys., v. 44, 2575 (1966). [5] *J. K. Roy, F. A. Carroll, D. G. Whitten,* J. Am. Chem. Soc., v. 96, 6349 (1974). [6] *Н. Е. Андреева, А. К. Чибисов,* Биофизика, т. 21, 24 (1976). [7] *R. Pohlnik, C. R. Goldschmidt et al.,* J. Chem. Phys., v. 55, 5344 (1971). [8] *A. Alchalel, M. Tamir, M. Ottolenghi,* J. Phys. Chem., v. 76, 2229 (1972). [9] *K. Hayashi, D. Lindenau et al.,* J. Phys. Chem., v. 80, 2807 (1976). [10] *B. J. Hales, J. R. Bolton.* J. Am. Chem. Soc., v. 94, 3314 (1972).