

## الباب الثامن

### بعض صفات الكيمياء الضوئية للمواد العضوية وغير العضوية

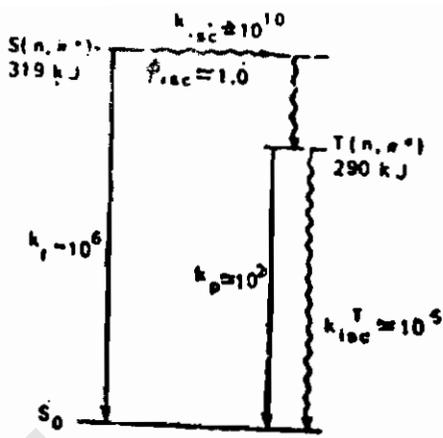
الاختزال الضوئي وعلاقة التفاعلات:

النوع الأول لتفاعلات الاختزال الضوئي وهو نزع ذرة هيدروجين بواسطة مركبات كربونية في وجود هيدروجين مانح مناسب. فلنتصور حدوث انتقال ذرة الأيدروجين ربما بواسطة انتقال إلكترون يتبعه انتقال بروتون. وهذا يعنى أن النقص في إلكترون يعتبر الأساس في عملية التفاعل وكفاءة التفاعل تعتمد على طبيعة المانح المحب للنواة.

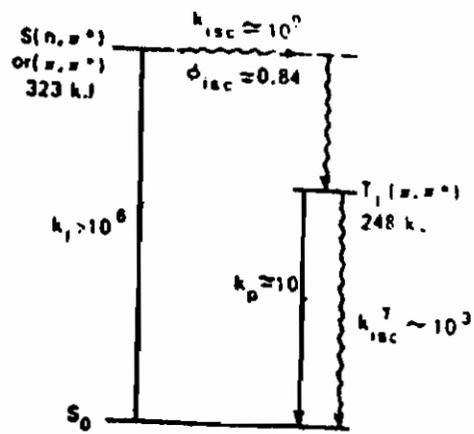
وكما هو معلوم أن MO - للألدهيد البسيط والكيوتونات حيث يوجد على الأوكسوجين باثنين من الإلكترون مباشرة على السطح ولكن عموديا على محور الرباط C=O (الباب الثانى شكل ١٦)، وأقل طاقة انتقال موجودة في  $n \rightarrow \pi^*$  وكذلك  $\pi \rightarrow \pi^*$  فإما (n) أو ( $\pi$ ) إلكترون تنتقل إلى مدار المقابل للرباط. فبالنسبة للكيوتونات البسيطة الاليفاتية تعتبر أقل حالة هي  $S(n \rightarrow \pi^*)$  الأحادية والمقابل الثلاثى  $T_1(n, \pi^*)$ . أما بالنسبة للكيوتونات العطرية مازالت هي  $S_1(n, \pi^*)$  الأقل، لكن الانخفاض للأربطة ( $\pi, \pi^*$ ) ربما يواكب أو يرافق الحالة ( $T(\pi, \pi^*)$ ) في قرب الحالة  $T(n, \pi^*)$  أو غالبا أقل من السابق. ولهذا بالاستبدال في المركبات الكينون العطرية، طبيعة الاستبدال تحسن حالة الثلاثية الأقل. ربما تكون حالة الطاقة الأقل للثلاثية أن تكون مخلوط لكل من حالتى  $T(n, \pi^*)$  و  $T(\pi, \pi^*)$ . شكل (١) الطاقات  $E_T$  للانتقال  $T_1 \rightarrow S_0$  كما حصلت عليها من طيف الفوسفورسنس والتركييب المقابل لحالة الطاقة الأقل الثلاثية لبعض الالدهيدات كما هو مبين في الجدول (١).

جدول (١): الطاقات والتركييب الإلكتروني للحالة الثلاثية الأقل لبعض الدهيدات العضوية (الحلقية).

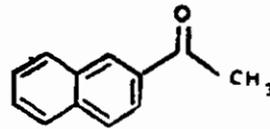
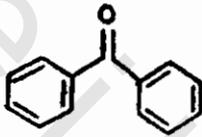
المركب	$E_T$	$T_1$
البنز الدهيد	٧٢,٠	(n, $\pi^*$ )
٢-هيدروكسى بنز الدهيد	٧١,٠	(n, $\pi^*$ )
٢-نفثالدهيد	٥٩,٥	( $\pi, \pi^*$ )
١-نفثالدهيد	٥٦,٠	( $\pi, \pi^*$ )
٩-أنثر الدهيد	٤٠,٠	( $\pi, \pi^*$ )



Benzophenone in benzene solution at 25°C



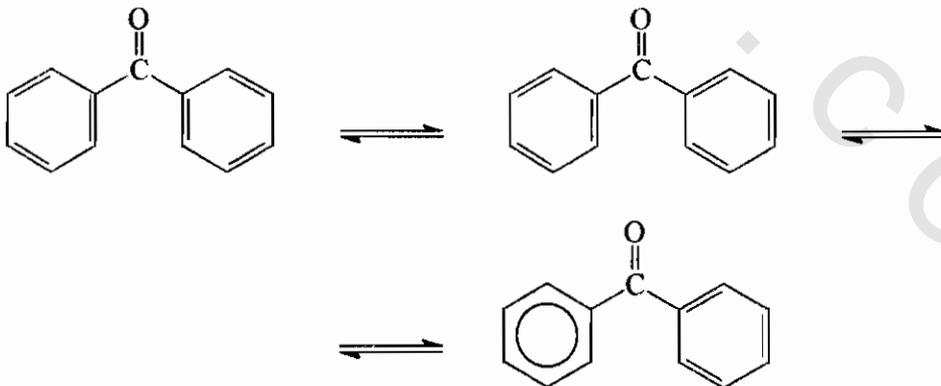
Acetonaphthone



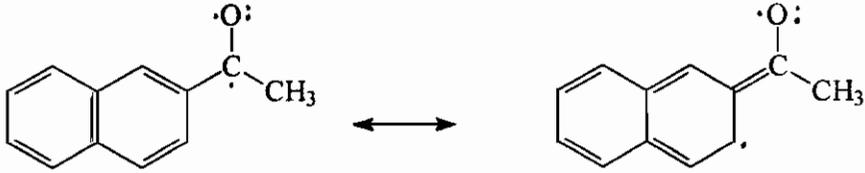
شكل (1) مخطط حالة الطاقة للبنزوفينون والأسيتوفينون.

ثالثة الاحتمالات قد تنشأ عندما إلكترون المحرر يكون مناسب الاتصال لحلقة البنزين للكينون. حيث الشحنة ربما تنتقل إلى مجموعة الكربونيل محدثة حالة انتقال شحنة (CT) (Charge transfer). كل هذه الأنواع الثلاثة مختلفة التركيب الإلكتروني وهم  $(n, \pi^*)$ ،  $(\pi, \pi^*)$ ،  $(CT)$ ، وبالتالي يكون هناك اختلاف في الكيمياء الضوئية والنشاطية، الأشكال الثلاثة الإلكترونية يمكن إيجادهم كما يلي:

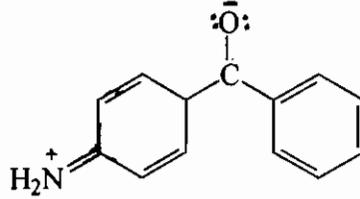
بالنسبة  $(n, \pi^*)$  في حالة البنزوفينون



وبالنسبة ( $\pi, \pi^*$ ) في مركب الأستوفينون:



وأخيرا بالنسبة (CT) في بارامينو بنزوفينون

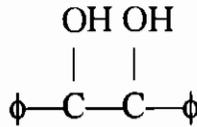
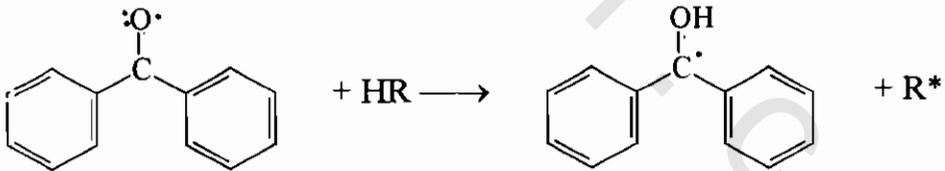


في تلك الأمثلة البسيطة: عملية تحرك  $n$  - إلكترون الموجودة على مجموعة ذرة الأكسجين إلى  $\pi$  - رابطة تحدث حلقتها فجوة موجبة على تلك الذرة وكثافة الشحنة على ذرة الكربون تزداد ينشأ عن ذلك حالة ثنائية القطبية ويختزل عزم ثنائي القطبية لرابطة الكربونيل.

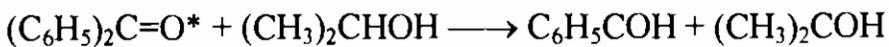
ثلاث عمليات أولية على العموم سوف نواجهها لتلك المحب للإلكترون:

١- لو أن ذرة الأيدروجين الموجودة بالقرب مناسبة، فإن ذرة الأيدروجين تستخلص بواسطة مركب الكربونيل المتأثر. ينتج عنها شق كيتال، والذي في التو يعطى ثنائي الجزيئية بيناكول.

بالنسبة لمركب البنزوفينون في ٢- بروبانول كمذيب، حيث يتكون مركب بنزبيناكول وذلك بناتج وحدة كم:



فعند تركيز عال كحول أو شدة ضوء عالية ( $\phi$ ) تؤدي إلى (٢)



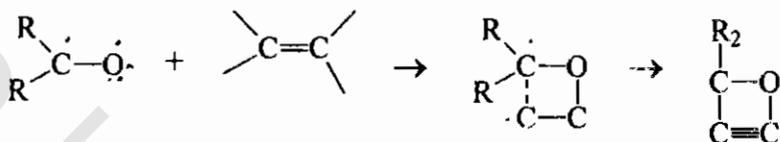
sec. alc



ter. alc.

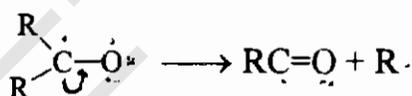


٢- المركبات الغير مشبعة يمكن اخضاعها بالإضافة مع ذرة أكسوجين لمجموعة الكربونيل في  $(n, \pi^*)$  لتكوين أكستان (تفاعل باتيرو- بوشى) (Paterro - Buchi).

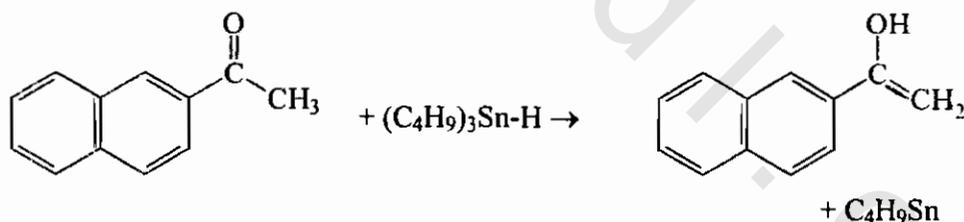


oxetane

٣- انقسام الرباط  $(\alpha)$  إلى مجموعة الكربونيل سينتج مركب وسطى شق حرة ( إنشقاق النوع الأول لنوريش).

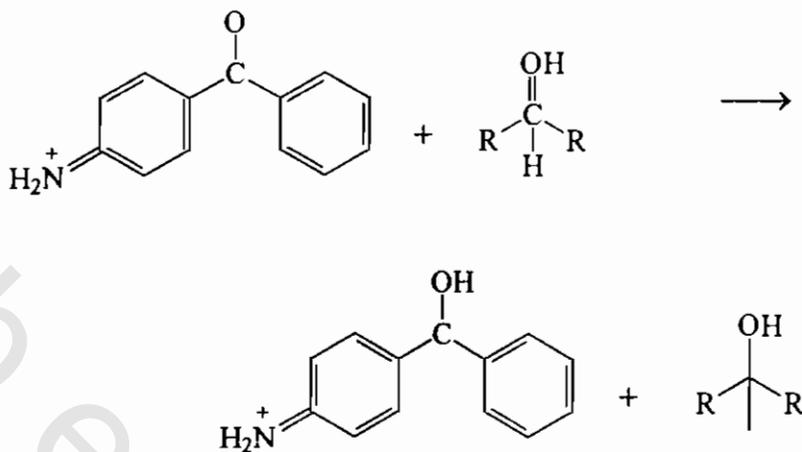


بالانتقال الإلكتروني  $\pi \rightarrow \pi^*$  شدة الشحنة على ذرة الأكسوجين تزداد التي تعود إلى سلوك الرابطة المقابلة للمدار  $\pi^*$  سلوك الإلكترون المحب لمركز الأكسوجين ستقل تبعيا مؤديا إلى إهمال إعادة النشاطية لذرة الأيدروجين من الأيزوبرونانول ومازالت عملية نزع الأيدروجين قائمة لو الرابطة الأيدروجينية المانحة ضعيفة مثل: ثلاثي القصدير.

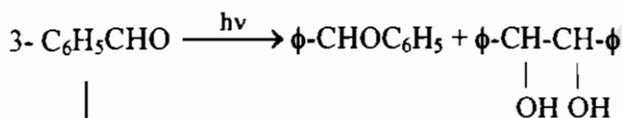
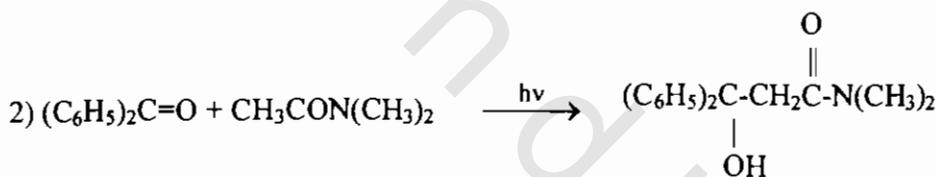
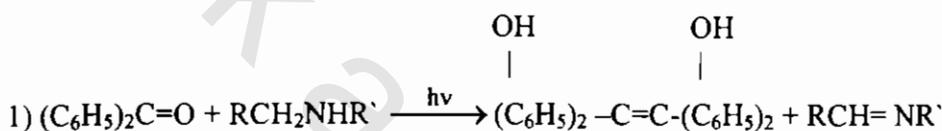


أحد المعلومات المدهشة لصحة الاختلاف بين الحالات  $T_1(CT)$ ،  $T_1(n, \pi^*)$  وهو تأثير المذيب على نشاطية بعض لتلك المركبات مثل بارا أمينو بنزوفينون لقد لوحظ بالنسبة لمركبات المذيبات عالية القطبية لحالة (CT)، حيث يقع قريب جدا لحالة  $(n, \pi^*)$ ، حيث يوجد المذيب العالي يزيح في المذيب القطبي الأيزوبروبانول وهذا يأتي حول حالة (CT) القليلة مع الاحتفاظ للحالة الثلاثية  $(\pi, \pi^*)$  حدوث تحول حالة الطاقات في المذيب القطبي الذي يمنح خصوصية النشاطية لهذا الأسيون (الكينون) ومنها يمكن نزع ذرة هيدروجين من الهكسان الحلقي (مذيب) ولكن ليس الأيزوبروبانول.

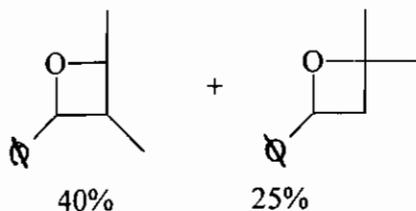
فى الوسط الحامضى بارا أمينو بنزو فينون مستعد للدخول لتفاعل ضوئى مع ٢-  
بروبانول بعد ذلك عدم إمكانية انتقال شحنة فى جهد الكيتون.



وجود المركبات التى تحتوى على روابط ثنائية تؤدى إلى تكوين أوكستان (Oxetane).

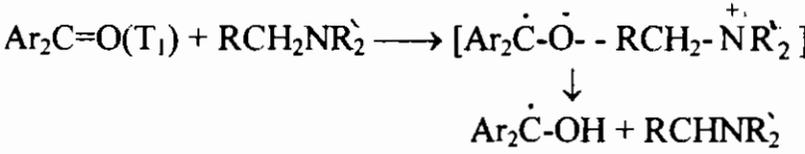


$\downarrow h\nu$   
+ 2 methyl-  
2-butene



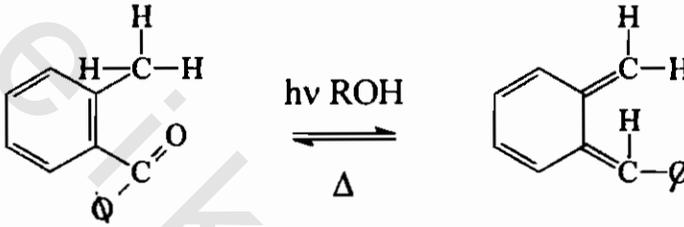
عموما يحدث الإنتاج الضوئى لكيتونات الأريل (phenyl) بواسطة الانبعاث  
وذلك عن طريق تفاعل انتقال شحنة بين الحالة الثلاثية للكيتون والأمين، كما يرى فى  
المخطط القادم.

كما أن شق الكيتون الأتيوني وكذلك شن الأمين الكاتيوني يتكونا كوسط في التفاعل (كخطوة وسطية في التفاعل).



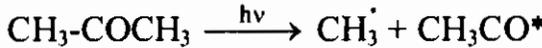
### فصل الأيدروجين:

تفاعلات النوع الثاني (II) والثالث (III) لنوريش تفتقر النشاطية في بعض الأورثو- المستبدلة ثنائي أريل كيتون على الرغم لحالة الانتقال لها  $T(n, \pi^*)$  قد وجدت أنها تؤدي إلى إمكانية فصل هيدروجين ضمنى للجزيئات.



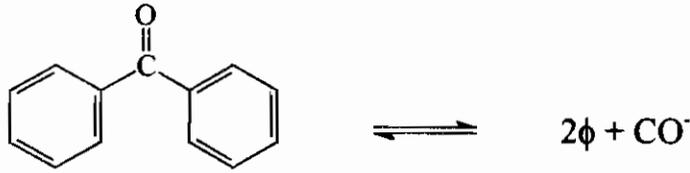
هذه المركب غالبا ما يستخدم كمثبت ضوئي في المواد البلاستيكية، ٢- ميثايل بنزوفينون (A) يعتبر كنازع أيدروجين ضمن الجزيئات في الأيزوبروبانول في الحالة النشطة. المركب غير الثابت لمركب الإيثانول الذي ما يتحول سريعا إلى مركب الكيتون في الحالة الثابتة.

١- التفاعلات الداخلية الضمنية الجزيئية يمكن أن ينقسم كنوع (II) وكنوع (III) لنوريش النوع الأول لنوريش: يدخل كسر في  $(\alpha)$  معطيا مجموعة أسيل وأكيل كشقوق. ومن الواضح أن مثل تلك الظاهرة قد تحدث في الكيتونات الاليفائية (السلسلة) في الوسط البخارى عند ضغط عالى. شق لأسيل يفيد أساسا إزالة مجموعة الكربونيل عند حرارة عالية.

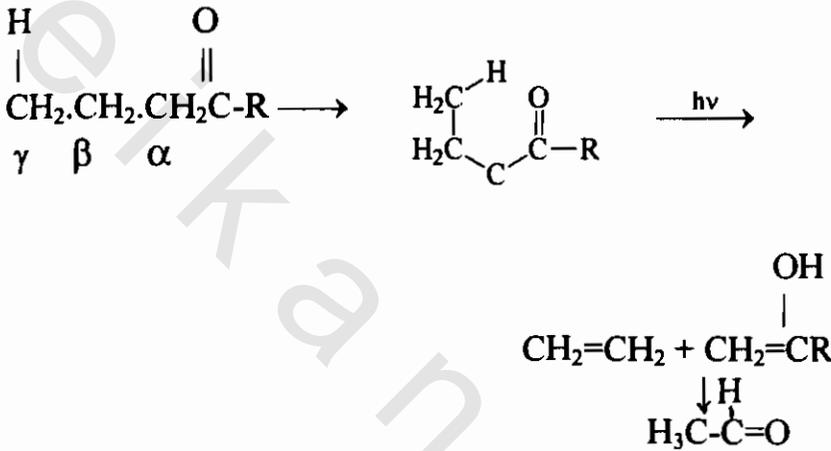


يحدث النوع (١) الانقسام في كل الحالات الأحادية والثلاثية عند ضغط عال لثنائي الأسيتايل أو ٢- بيوتان حيث يطفى الحالة الثلاثية بواسطة انتقال الطاقة ليست بكفاءة ١٠٠% في إطفاء التفسير الضوئي للأسيوتون في الحالة البخارية. نواتج النوع الأول عادة ما يكون الكسر أو الانشقاق أقل في المذيبات الميثالية (الخاملة) أكثر منه في الحالة البخارية وهذا ناتج عن إعادة ارتباط الشق بواسطة تأثير الفراغ للمذيب. ففي المذيبات التي تحتوى روابط (C-H)، تفاعل تجزيئى له تنافس مع تفاعل فصل الأيدروجين. ثنائى

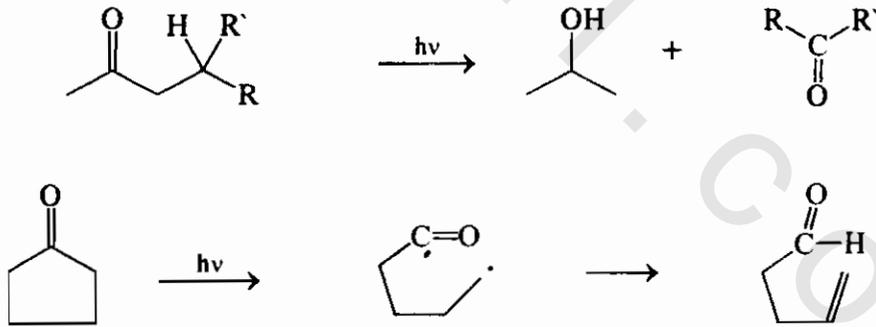
بنزائل كيتون سريعا جدا ما يتجزأ في المحلول ليعطى أول أكسيد الكربون ومجموعة شق البنزيل.



النوع الثاني: هذا النوع يحدث في مركبات الكربونيل حيث تدفع ذرات الهيدروجين  $\gamma$ - هذا التفاعل يسير بواسطة إزاحة لذرة الأيدروجين  $\gamma$ - إلى الأكسجين مع كسر مباشرة إلى أوليفين وإينول.



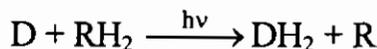
النوع الثالث: يحدث هذا النوع إدخال كسر في ( $\alpha$ ) وفصل هيدروجين معا.



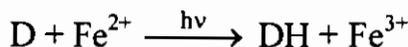
الاختزال الضوئي للصبغات بواسطة عمليات انتقال لإثنين من الإلكترون:

عمليات تفاعل الأكسدة - الاختزال قد تلاحظ لبعض الصبغات من حيث الصبغة تظهر في الضوء ببيضاء اللون ربما أو ليس بالضبط يعاد ظهوره في الظلام في مثل تلك

العمليات الاختزالية إثنين من ذرة الأيدروجين ( أو إثنين من الإلكترون أو اثنين بروتونات) يضاف إلى الصبغة D.



حيث من  $RH_2$  تحدث عملية الإضافة للأيدروجين (عامل اختزال) والتفاعل يحدث في أحد اثنين- إلكترون في خطوات تعطى مشابه كيتون كوسط تفاعل. مثال:

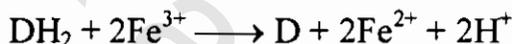
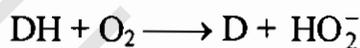


Semiquinone



Leucodye

في بعض الأحيان التفاعل إنعكاسي وذلك في وجود فوق أكسيد الأيدروجين أو في وجود الأوكسجين الجوى أو الأوكسدة الضوئية الاختزالية نفسها.



من الاعتبارات التيرموديناميكية، موضوع تلك التفاعلات الأوكسدة-الاختزال يمكن التعبير عنه في جزئية جهد الأوكسدة-الاختزال الازدواجية  $E_D$ ,  $E_R$ .



والحاصل لهذا التفاعل : التغير في الطاقة الحرة لحاصل التفاعل هو انتقال لأثنين

من الإلكترونات كما يلي:

$$\Delta G = -2XF (E_D - E_R), \Delta G = -nFE$$

حيث F- فاراداي، G- الطاقة الحرة E- فرق الجهد، عدد الإلكترونات المتغيرة.

مما سبق أنه يوجد نوعين من تلك التفاعلات معتمدا على قيمة n- للأوكسدة

والاختزال كما يلي:

النوع الأول: فعندما تكون  $E_D > E_R$ ,  $\Delta G = O$ , فهذا التفاعل ليس ملائما تيرموديناميكيا

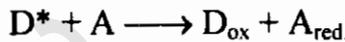
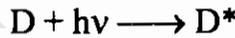
في الظلام ولكن يمكن حدوثه على الإثارة الضوئية للصبغة، لو أن الفرق في الطاقة الحرة

أصبح مؤكداً (الباب ٤) فالنفاعل الضوئي يعتبر ضد تدرج الكيمياء الحرارية ومعاكس الاستمرارية في الظلام. فعندما النفاعل يتم في خلية كيميائية ويوجد فرق جهد عند قطب مناسب فهذه العملية تعرف بتأثير الجلفانية الضوئية.

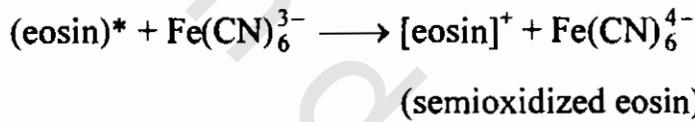
النوع الثاني: وعندما  $E_D < E_R$ ,  $\Delta G < 0$ . فالنفاعل في تلك الحالة يعتبر ممكن تيرموديناميكياً مرئياً في الظلام لكن ربما لا يحدث بسبب الطاقة العالية للتنشيط  $\Delta G^*$ . القاعدة للإثارة الضوئية في هذه الحالة يعتبر لبرهنة الطريق السهل للنفاعل هذا النفاعل يعرف بالنفاعلات العوامل المساعدة الضوئية.

### الأكسدة الضوئية والأكسجة الضوئية:

تفاعلات الأكسدة الضوئية في غياب جزئ الأكسجين أو أن الأكسجين لا يساهم في النفاعل أو لا يدخل في النفاعل من وجهة الكيمياء الضوئية يكون الأفضل تسميته بتفاعلات الأكسدة-الاختزال من حيث أن جزئ مانح مثار إلكترونيا (A) سينتقل إلى إلكترون آخر مناسب جزئ (D) بمعنى معامل مؤكسد.



مثال لهذه العملية

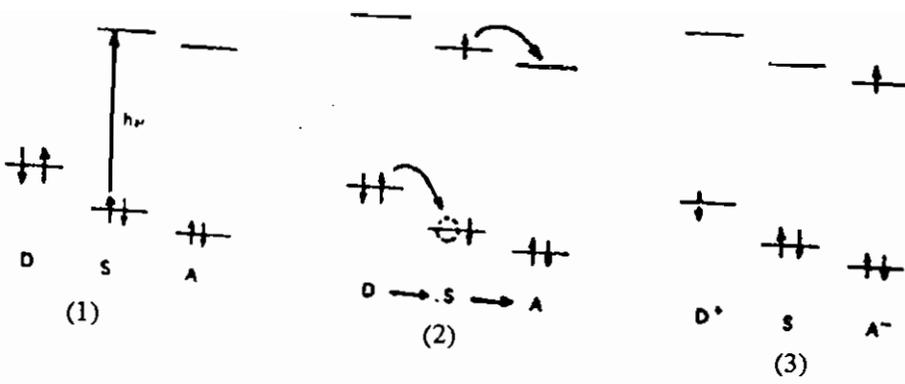


بعض من الأمثلة سوف نشرها في هذا الباب فيما بعد.

ثلاث خطوات يمكن تعيينها بالنسبة للتولد النهائي لمانح المؤكسد  $D^+$  والمستقبل المختزل  $A^-$  (شكل ٢). أ- إثارة الإلكترون في (S) خلفه فجوة موجبة (+) في الحالة الأرضية.

ب- انتقال إلكترون من مستوى الطاقة الأقل المثلئ (D) ليعادل هذا الفراغ.

ج- انتقال الإلكترون المثار من (S) إلى مستوى الطاقة غير ممثلئ للمركب ( $A^*$ ) لينتج (A) المركب ( $A^-$ ) الحساس أخيراً ينشأ عديم النشاط، بمعنى يعمل كعامل مساعد ضوئي في هذا.



Sensitized electron transfer reaction

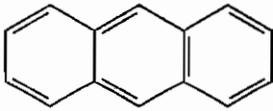
شكل (٢): حساسية انتقال إلكترون التفاعل الخاضع لقاعدة التحويل المفزلى.

الأكسجة الضوئية:

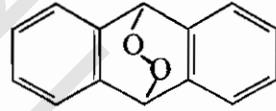
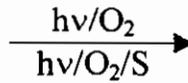
فى المحلول المشبع بالهواء والأكسوجين المشبع يساهم جزئى الأكسوجين كعامل مؤكسد فى الأكسدة الضوئية الحسية لمواد العضوية عندما يكون ناتج الإضافة  $MO_2$  - فوق الأكسيد المتكون:



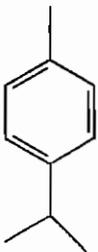
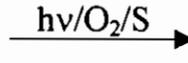
مثل هذه التفاعلات تعرف بتفاعل الأكسجة الضوئية: للتفرقة بين هذا التفاعل والعمليات الأكسدة الضوئية كانتقال إلكترون أو انتقال ذرة أيروجين، فبالنسبة لإضافة أكسوجين لمركبات هيدروكربونية تحتوى روابط ثنائية واليفينات المركبات الحلقية غير المشبعة يعطى فوق أكسيد داخلى.



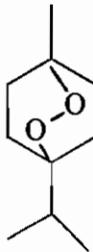
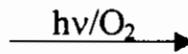
أنتراسين



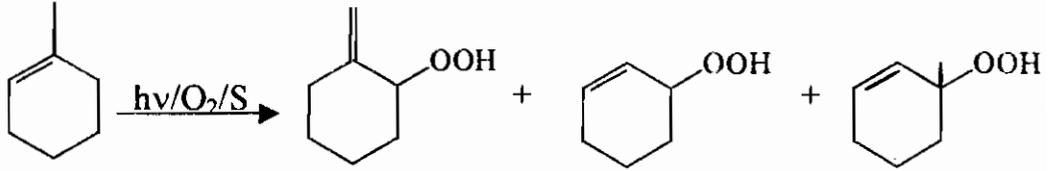
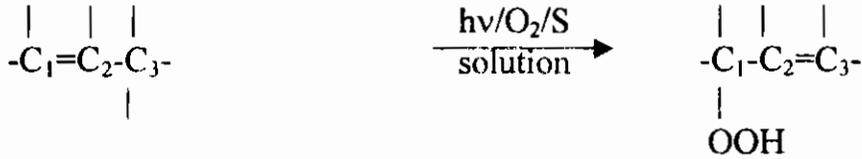
فيوران



1-فيربين



الاليفينات تعطى مركبات فوق أكسى هيدرو التفاعل تعرف بنهاية المركب (ين) (-ene).



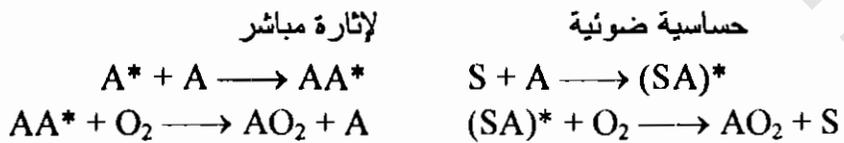
تفاعلات الأوكسجة الضوئية يمكن أن تسير فى اتجاهين إما أ- عملية مباشرة حيث الضوء يمتص بواسطة (A) - يعرف بالمادة الخاضعة للتفاعل أو ب- عملية غير مباشرة، حيث الضوء يمتص بواسطة الجزيء والذي يعرف بالحاسس أى أن التفاعل من حالة ثلاثية للجزيئات المثارة.

وتفاعل الأوكسجة الضوئية ينقسم إلى:

أ- النوع الأول عمليات من حيث الشقوق الحرة والجزيئات المثارة إلكترونياً تدخل كوسيط فى التفاعل، النوع الثانى من حيث التفاعل ينقسم إلى (D-D) و (D-O) ففى ميكانيكية (D-D) المستقبل يعتبر منشط فى الخطوة الوسطية، وأخيراً يتفاعل مع جزيء الأوكسجين  $O_2$  ليعطى  $AO_2$  وبالنسبة لميكانيكية (D-O)،  $O_2$  ينشط فى الخطوة الوسطية، والخطوة الأخيرة ألا وهى الأوكسدة الفوقية وهى تدخل الأوكسجين  $O_2$  النشط والمادة الخاضعة للتفاعل للحالة الأرضية. كما يوجد نوعين للوسطية يمكن وضعهم بالنسبة (D-O):

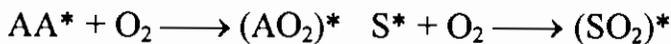
أ- تكوين أكسيد جزيء - تقنية شينك Schenck، ب- تكوين أكسجين أحادى متولد بواسطة انتقال طاقة من الحساس المثار. تقنية كايوتسكى (Kautsky) كل هذه الأنواع للتفاعل يمكن حدوثها إما بواسطة الإثارة المباشرة أو بواسطة الحساسية الضوئية.

تقنية D-D



تقنية D-O

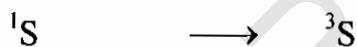
## أ- ميكانيكية شينك



## ب- كابوتسكى - ميكانيكية



قد اقترحت ميكانيكية الأكسوجين الأحادية بواسطة كابوتسكى 1930 لتفسير الأكسدة الحسية للمواد عندما يمتص على السليكا جل. الجس والمواد الخاضعة للتفاعل تمتص على السليكا جل فى مواضع مختلفة ( أمكنة مختلفة) عندما يوهج فى وجود الأكسوجين بواسطة امتصاص إشعاعى، سينتج ناتج عال للمادة المؤكسجة. والحس لا يتغير بواسطة التفاعل ، هذا يعنى أن انتشار وسيط فى التفاعل نشط سيتولد فى الحالة الغازية حيث يبقى مدة طويلة كافية، الأمر الذى يمكن القول بأنه كاف لأكسدة المواد الممتصة على هيئة بؤرات أو مجاميع مختلفة للسليكا جل. المترابك الوسطى فى التفاعل أو الجزيئات التى تأكسدت (moloxide) أيضا تكون منتشرة فى الوسط، الإمكانية وهو لابد من وجود أكسوجين يتولد ( $O_2$ ) من عملية الطاقة المنتقلة:



كما أن ميكانيكية كاوتسكى ليست مقبولة بسبب عدم معرفة كاملة حول نشاطية جزئ  $O_2$  كما أن فوت C.S. Foote وضح ذلك وذلك بتوزيع الناتج فى المحس الضوئى لعدد كبير من المواد بناء على أكسدة أجريت فى الظلام فى مخلوط فوق أكسيد الهيدروجين بالإضافة إلى هيبوكلووريد الصوديوم ( $H_2O_2 + NaOH$ ) كعامل مؤكسد، فى هذه التجربة فوق الأكسيد يتكسر فى وجود الهيبوكلووريد حيث يتم إنتاج الأكسوجين المقرر (الوهج الأحمر) (كيمياء وهاجة) (Chemiluminescence). فى معظم مخاليط التفاعل للكيمياء الضوئية ليس فقط  $O_2$  هو الذى يطفى الحالة الثلاثية المثارة. لكن فى بعض الأحيان الأكسدة تتم بناتج كم عال لو تركيز الأكسوجين أكبر من  $10^{-5}$  مول على الأقل، فعند حرارة معتدلة الهواء مشبع ببخار الماء ويكون تركيز الأكسوجين  $10^{-4}$  مول.

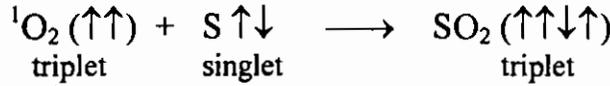
كما يمكن تفسير الأكسجة الضوئية للمواد العضوية بواسطة ثلاث متطلبات

رئيسية وهى:

١- أن يكون التفاعل طارد للحرارة وهذا يعنى أن الأكسوجين فى التفاعل فى حالة نشطة.

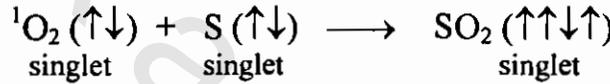
٢- مجموع الغزل الكمى للمواد الناتجة يجب أن يتساوى مع المواد المتفاعلة.

٣- تتاسق النظام لا يختلف خلال التفاعل تفاعل الحالة الأرضية للجزيئات العضوية S فى الحالة الأرضية  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  الحالة الأرضية للجزيئات العضوية S فى الحالة الأحادية S ليست احتمالية إذا المتراكب  $SO_2$  سوف يتولد فى الحالة الثلاثية من الاعتبار المغزلية الآتية:



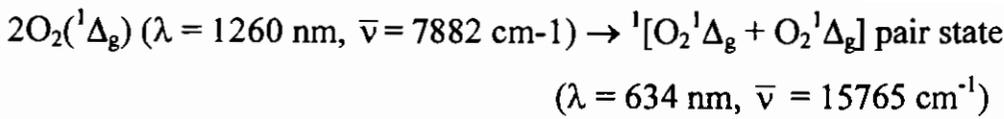
يتضمن ناتج الحالة الثلاثية أن يكون فى الحالة العالية النشطة، ولهذا مثل هذا

التفاعل يجب أن يكون ماص للحرارة. وهو ليس شائعا على الناحية لو ( $O_2$ ) يتفاعل فى حالته الفردية فنحصل على حالة فردية والتي ربما تكون فى حالتها الأرضية:

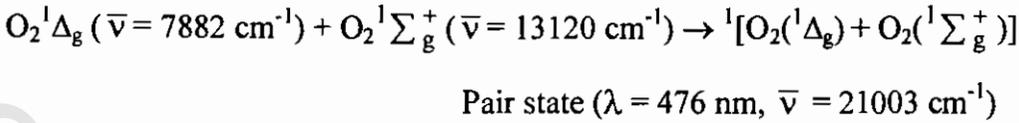


طبيعة وأهمية الأكسوجين الفردى:

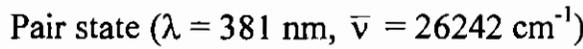
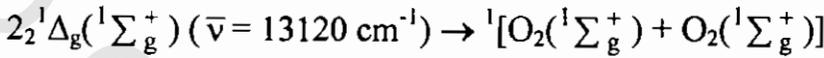
حالة الطاقة الإلكترونية لجزئ الأكسوجين قد نوقش فى الباب الثانى، بينما منحنيات الطاقة الوضعية قد أعطيت فى الشكل (١١) الحالة الأرضية للأكسوجين ( $O_2$ ) ثلاثية الحالة  ${}^3\Sigma_g^-$  وحالات الطاقة العالية فيما بعد لنفس التركيب الإلكتروني ومزدوجة فقد الطاقة  ${}^1\Delta_g$  (٢٢,٣ ك سعر حرارى) وللحالة  ${}^1\Sigma_g^+$  (٣٨ ك سعر حرارى) أعلى، حيث يحدث الإشعاع لها 1270 nm و 760 nm على الترتيب بجانب هذين الخطين يوجد طيف انبعاث كيمياء توهجية من تفاعل فوق أكسيد الأيدروجين، هيبوكلوريد الصوديوم الذى يتكون من خطين وهما 480 nm و 634 nm هذه الخطوط الملحوظة فى طيف الامتصاص لسائل الأكسوجين أزرق، هذه الحالات العالة من الطاقة للأكسوجين ( $O_2$ ) قد تفسر بأنها عملية متولدة بواسطة انتقالات مستمرة فى زوج الإلكترون للأكسوجين بأحادى الفوتون. وقد يعرف هذا بالامتصاص ثنائى الجزئ أو الانبعاث إذا حالة 634 nm لها طاقة لإثنين من الجزيئات  ${}^1\Delta_g$ .



والطاقة للحالة 476 nm ما هي إلا مجموع الطاقة  $^1\Delta_g$  ،  $^1\Sigma_g^+$



عند الثبوت لطاقة عالية، الامتصاص يتوافق لمجموع حالتى الطاقة  $^1\Sigma_g^+$  (وهي 381nm -طاقة عالية) المقابلة



تدخل شدة الصدمات انتقالات تعتبر مستتبطة من ثنائى قطبى - مخصص للانتقال

الممتص  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow \chi^3\Sigma_g^-$  والذي يعرف بنظام شومان رانج Schumann Runge

(شكل ١٢ فى الباب الثانى) هذا التعاون الزوجى للجزئ والانتقال المغزلى للجزئ

فى الأوكسوجين ( $\text{O}_1$ ) له أكبر الأثر فى الكيمياء البيئية ووجود الحياة نفسها على

كوكبنا الأرضى. حالة الأوكسوجين  $\Sigma_g^+$  لها فترة عمر إشعاع قصير جدا عن

$^1\Delta_g$  [ $\tau(^1\Delta_g) = 45 \text{ nm}$ ,  $\tau(^1\Sigma_g^+ = 7\text{S})$ ] وفى الأنظمة المكثفة فترة العمر الكلية هي

$$\tau(^1\Delta_g) = 45 \text{ nm}, \tau(^1\Sigma_g^+ = 7\text{S})$$

وبالتالى فإن  $^1\Sigma_g^+$  تعتبر حساسة جدا للصدمات وسرعة الفقد للطاقة أو النشاطية إلى

$^1\Delta_g$ ، وفترة العمر  $^1\Delta_g$  تعتبر معتمدة على المذيب وقيمة عالية فى عدم وجود الأيدروجين

ومذيب مثل رابع كلوريد الميثان. وفى الماء فترة العمر تكون القيمة  $2 \times 10^{-6} \text{ S}$ . ومع

كل هذه الاعتبارات اقترح بأنها حالة نشطة للأوكسوجين الفردى. بالإضافة إلى أن حالة

$^1\Delta_g$  له تناسقية مناسبة لعمل (ثنائى إينو المحب) dienophilic فى تفاعل إضافى متفق

عليه للرابطه المزدوجة.

ب- الإطفاء بواسطة  $^3\text{O}_2$  للفلوروسنس:

الإطفاء الفلورسينى للمركبات العطرية الهيدروكربونية بواسطة الأوكسوجين فى

الأسطح المحاليل والبخار عبارة على العموم إنتشار - منظم (محكم). ثابت معدل الإطفاء

فى الحالة الفردية النشطة وفى الحالة الثلاثية قد قيد بالجدول ٢.

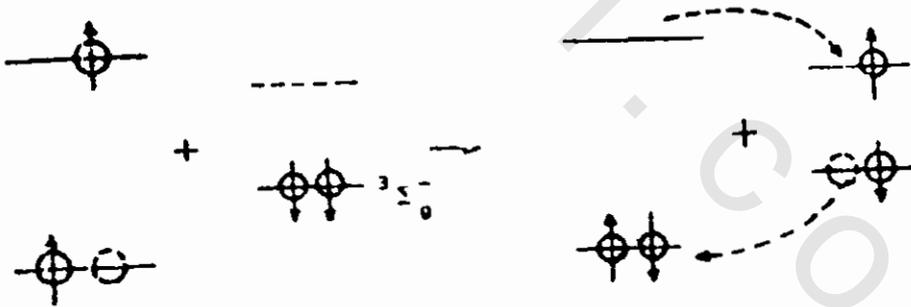
جدول ٢: ثابت معدل الإطفاء للأكسوجين للجزيئات الأحادية والثلاثية.

المركب	$E(S_1-T_1) \text{ cm}^{-1}$	ثابت الإطفاء الفردي $k_a \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	ثابت الإطفاء الثلاثي $k_q \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
بنزين	٨٧,٠٠٠	١٦,٠	١٢,٠٠
نفتالين	١٠,٥٠٠	٢,٨	٢,١٠
أنتراسين	١٢,٠٠٠	٢,٦	٢,١٠

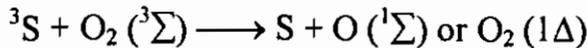
عملية الصدمات بين المواد في الحالة الأحادية  $^1A$  والحالة الأرضية للأكسوجين  $^3O_2$  سوف تكون في الحالة الثلاثية. لكن المترابك بين  $^3A$  والأكسوجين  $^3O_2$  يمكن إنتاج خماسية، ثلاثية وأحادية وعديدة 1, 3, 5,  $2S + 1 = 5$ . إذا المجموع الكلي للحالات تسعة المعينة والحالة الأحادية واحد فقط من هذه الحالات التسعة.

فسي المركبات الهيدروكربونات إطفاء الأكسوجين للحالة الأحادية لا يدخل طاقة انتقالية لكن داخليا يؤدي إلى تعزيز المرور داخل النظام، حيث ربما يسير عن طريق حالة CT- المترابك (الباب ٦).

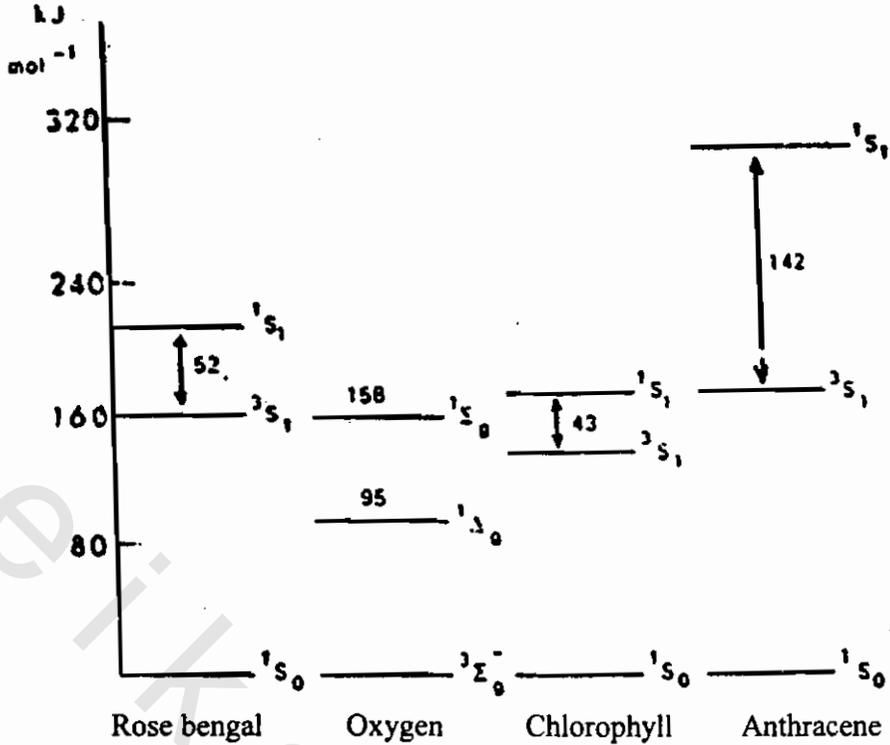
وأما حالة الإطفاء الثلاثية يمكن أن يحدث بواسطة طاقة انتقال خلال تقنية متبادلة لتولد أكسوجين أحادي. لو طاقة الحالة الثلاثية  $E_T$  تقع فوق الحالة الأحادية لجزيء الأكسوجين ولا يحدث تغير في اتجاهات المغزل للإلكترونات ولا تأخذ أى صفة خلال العملية شكل ٣.



شكل (٣) إطفاء الحالة الثلاثية للمادة الخاضعة للتفاعل  $^3S$  بواسطة  $^3O_2$  مولد  $^1O_2$  بواسطة تقنية التبادل.







شكل (٤): مخطط لمستويات الطاقة لبعض المحسسات المناسبة للأكسجة والمتعلقة للأكسوجين O<sub>2</sub>.

فبالنسبة للأكسجة المباشرة  $S = A$  و (حيث A - المادة الخاضعة للتفاعل، S المحس) فنتائج الكم لتكوين AO<sub>2</sub> هو  $\phi_{AO_2}$  سوف يعين بنتائج الكم ١- تكوين حالة الثلاثية للمحس  $\phi_T$ . ٢- تكوين الأكسوجين الأحادي  $\phi_{O_2}$  وأخيرا خطوة الأكسجة  $\phi_R$  أى أن:

$$\phi_{AO_2} = \phi_T \cdot \phi_{O_2}^1 \cdot \phi_R$$

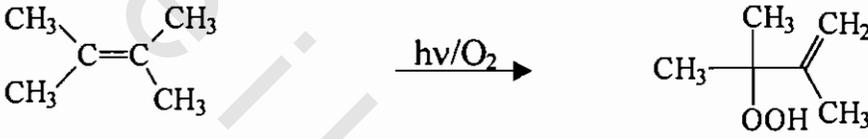
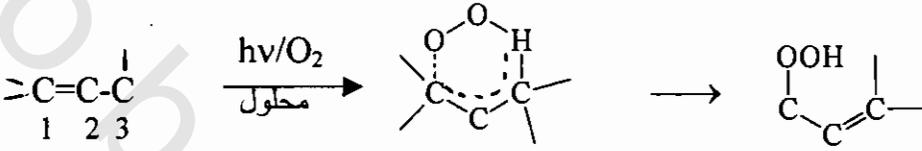
$$= \frac{k_3 + k_4[O_2]}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4[O_2]} \cdot \frac{k_6[O_2]}{k_5 + k_6[O_2]} \cdot \frac{k_8[A]}{k_7 + k_8[A]} \quad (1)$$

والعلاقة  $\beta = k_7/k_8$  والتي تعرف حدود نشاطية المادة الخاضعة للتفاعل والتي يمكن تعيينها بواسطة علاقة الميل بالجزء المقطوع من رسم  $(\phi_{AO_2})^{-1}$  مقابل  $[A]^{-1}$  عند ثبوت تركيز [O<sub>2</sub>] عندما يكون التفاعل الضوئي دالة لتركيز المادة الخاضعة.

وقيم  $\beta$  للأكسجة الضوئية تتغير مع تغير المادة الخاضعة لأس في القيمة  $\beta = M$  للكهسان الحلقي غير النشط،  $\beta = 3 \times 10^{-4} M$  بالنسبة لمركب روبرين Rubrene وثنائى ميثايل أنترسين النشط. كما أن قيم  $\beta$  حساسة لطبيعة المذيب، وأما بالنسبة لقوق الأكسدة الذاتية للأنتراسين فى مذيب البنزين والبروموبنزين وثنائى كبريتيد الكربون وقيمها كالتالى ٠٠,٤٢، ٠٠,١٢، ٠٠,٠٠٢.

د- ميكانيكية التفاعلات للمركبات تحتوى ثنائية الرابطة (ene):

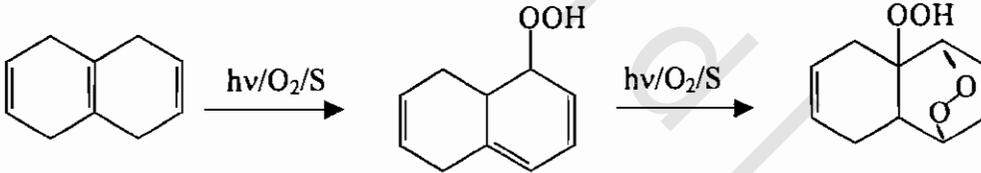
فى التفاعل المحتوى على رابطة ثنائية، حيث تنزحزح الرابطة إلى موضع اللاليل (allyl) مع ثبوت ابتداء المادة كما هو مقترح بواسطة شينك (Schenck). والمقترح هو:  
 ١- التصاق ذرة الأوكسوجين لأحد ذرات الكربون للرابطة الثنائية (C<sub>1</sub>)، ٢- تتحرك الرابطة الثنائية للوضع اللاليل أى من C<sub>2</sub>→C<sub>3</sub> و ٣- هجرة ذرة اللاليل إلى نهاية مجموعة فوق الأوكسيد (Peroxy).



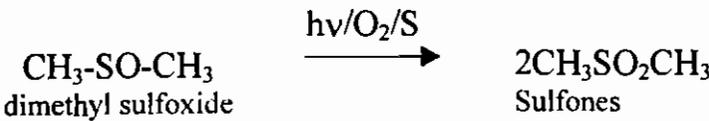
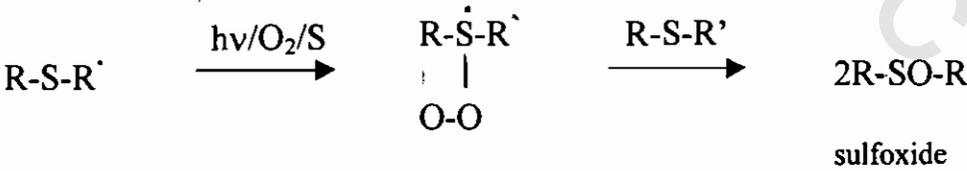
فى عديد من الحالات المقدمة الفراغية الاختيارية لمجموعة فوق أوكسى الهيدرو والتي تحدث هذا التفاعل قد تستقل فى تحضير الكيمياء فبالنسبة لتفاعلات أخرى.

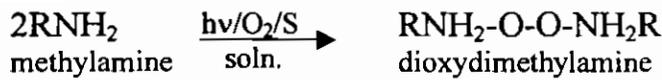
تفاعلات أخرى هى:

الأوكسوجين كثنائى الرابطة محب فى ١، ٤ تفاعل إضافة الحلقة



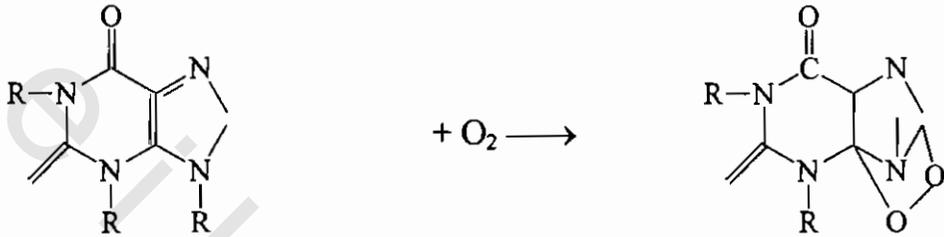
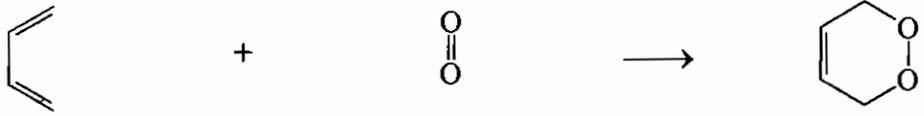
isotetraline



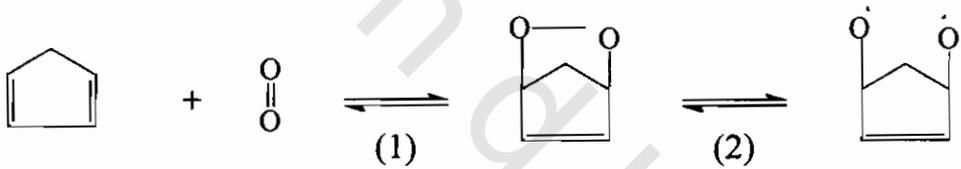


هـ- إضافة الأوكسوجين لتفاعل ١، ٤

هذا التفاعل يتم بإضافة الأوكسوجين كمركب مهاجم محب للرابطة الثنائية فمثلا:

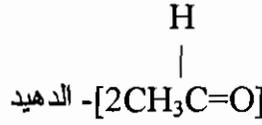
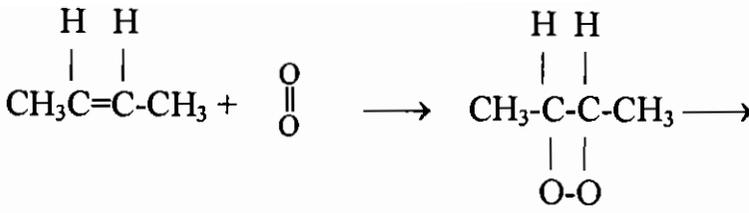


ربما تتحطم نهاية فوق الأوكسيد في اتجاهين أحدهما خروج جزئ الأوكسوجين ثم إعادة المادة الأصلية ثانيا أو يكسر الرابطة الأوكسوجينية (O-O).



والطاقة المطلوبة لكسر الرباط تقريبا ٣٥ك سعر حرارى. هذا الشكل الأخير ليؤكد لو أن طاقة الرنين لثبات الهيدروكربون عن إعادته صغيرة ولو أخذ أكثر عن تلك الطاقة وهذا يعنى أن الأوكسوجين الأحادى ربما يتوالد فى عملية التأكس، هذا يعنى فى غياب فوق الأوكسدة الضوئية فى مركب الفينانثراسين والنفثالين حيث طاقة الرنين ليست كثيرة لتكتسب أو تفقد.

١، ٢- الإضافة الحلقية تعطى نسبيا ثنائى الكيتون الغير ثابت حيث ينشق ليعطى مجموعات كربونيل مجزأة كما يلى:



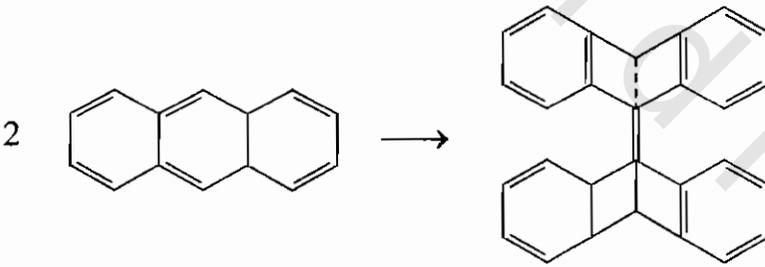
خلال عمليات التأكسيد الحرارية أحد مركبات الكربونيل تكون في الحالة النشطة،

وغالبا ما تنتج وهج كيميائي.

تفاعلات الإضافة الحلقية:

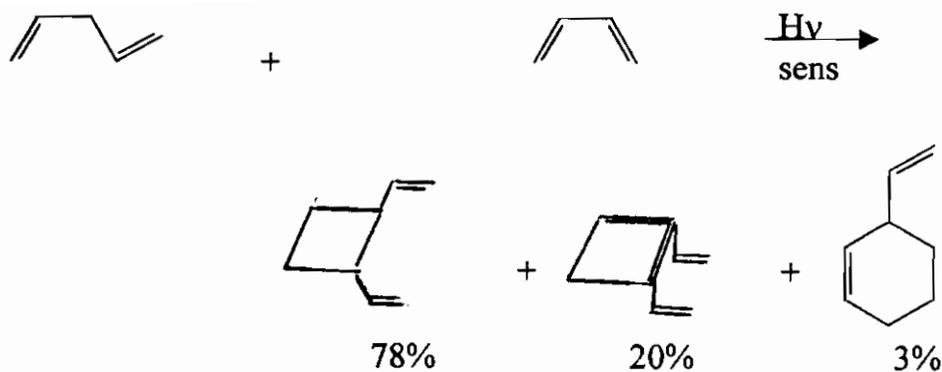
ثنائية البلمرة الضوئية:

البلمرة الضوئية ما هي إلا حالة محورية بين الحالة المثارة والحالة الأرضية الثابتة للجزيئات: المركبات الأوليفينية والمركبات العضوية الحلقية المحتوية على رابطة ثنائية أو أكثر متبادلة مع رابطة أحادية من الممكن أن تعطى إثنين من المادة الخاضعة للتفاعل. وهذا التفاعل في حد ذاته يمكن أن يحدث إما بإحدى الطرق الآتية إضافة ٢،١ أو إضافة ١،٢ - ١،٤ أو بإضافة ١،٤ - ١،٤ وهذه العملية تعتبر عملية تجميع بين جزئين فمثلا الأنتراسين يمكن أن يعطى ثنائي الأنتراسين كما يلي:



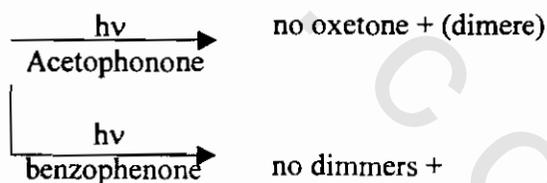
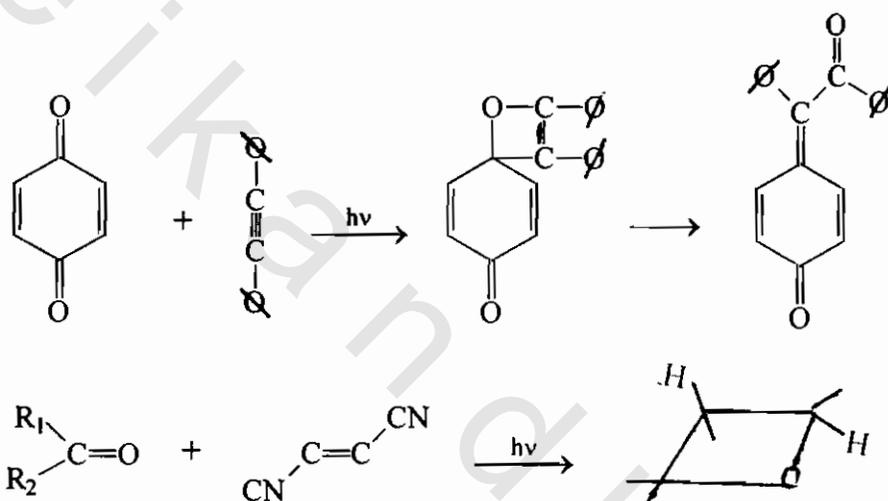
من هذا أن التفاعل يسير من حالة  $^1S_1(\pi, \pi^*)$ ، ولا يطفأ بواسطة الأوكسجين. موضع (٩) يمكن أن يعطى ثنائي الجزيئية لكن ٩، ١٠ لا يعطى تلك الظاهرة حيث توجد الإعاقة. جدول (٣) في الباب السادس.

ففي المركبات عديدة الرابطة الثنائية، حيث تلك العملية (التجميع) تحدث من الحالة الثلاثية. التفاعلات المباشرة الضوئية تعطى نواتج مختلفة وهذا يعود إلى عدم فعالية عملية الانتقال في  $S_1 \rightarrow T_1$ . مركب بيوتاديين عندما يشع ببطاقة قدرها  $E_T > 60$  KCal تعطى نواتج بنسب مختلفة كما يلي:



### تكوين الأوكسيان:

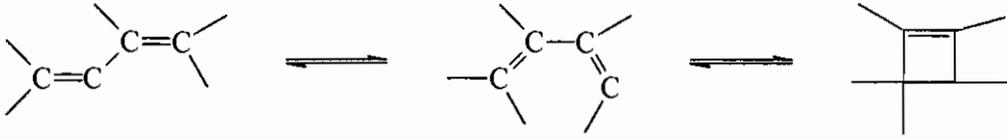
تحدث تفاعلات الإضافة الحلقية ليعطى أوكسيان بسهولة عندما تكون لتلك الحالة  $T_1(n, \pi^*)$  ويكون منشأ على ذرة الأوكسجين للكربونيل والمركز محب للإلكترون.



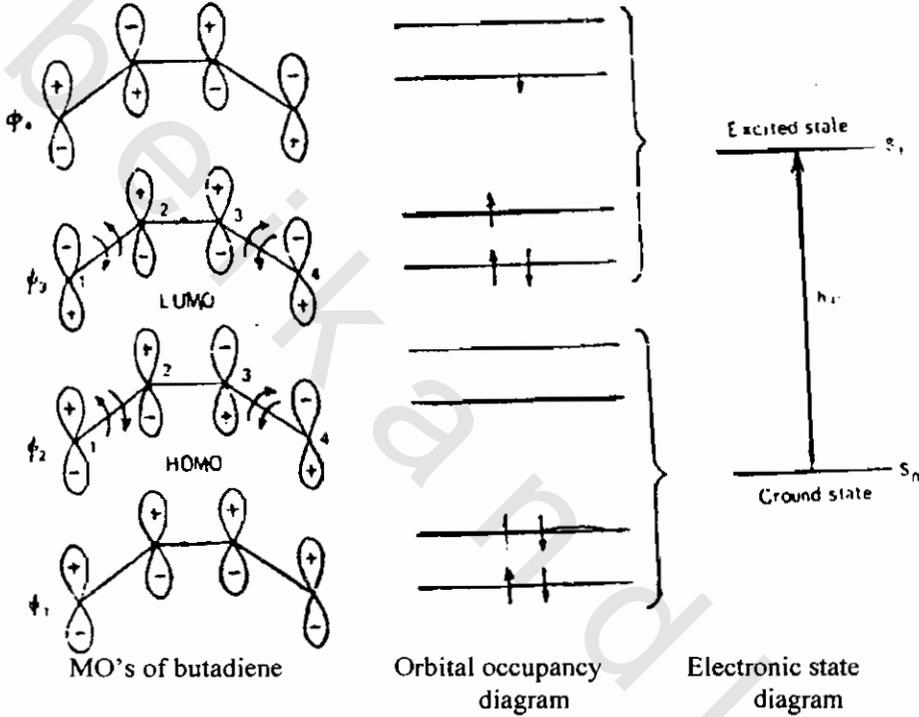
قاعدة وود وود- هوفمان للتفاعلات الحلقية الكهربية Woodward - Hoffman rule.

## الدوران المضاد والدوران الموافق:

فلتعبير هذا التفاعل بيوتاديين  $\rightleftharpoons$  بيوتان حلقى



المدارات الجزيئية للبيوتاديين يمكن تمثيله بالكترون حر (FE). الكربون الأربع تؤدي إلى 4 مدارات جزيئية (الباب الثاني الجزء العاشر) كما يلي في الشكل (5).



شكل (5): المدارات الأربعة، مخطط المدار المحتمل، مخطط الحالة الإلكترونية.

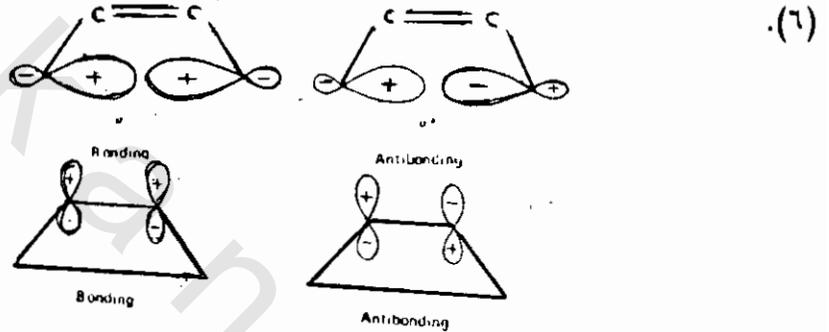
أعلى إحتلال للمدارات الجزيئية (HOMO) مباشرة مهم في وصف ظاهرة غلق الدائرة في الحالة الأرضية يمثل في الشكل (5)  $\phi_2$ .

ولغلق الدائرة ما بين 1، 4 والمدارات والفلقة يجب أن تدور إما للداخل أو للخارج فلو أن كلا من حركة الدوران في اتجاه واحد لأحد الذرات والآخر دورانه العكس، ففي هذه الحالة تعرف بالدوران الاتفاقي. ولو أن اثنين في اتجاه واحد والآخران في اتجاه آخر ففي هذه الحالة تعرف بالدوران المضاد conrotatory، disrotatory على التوالي.

فمن الشكل نرى أن حركة الدوران الاتقافية (المتزامنة) يؤدي إلى تكوين الحلقة بمعنى آخر الحالة النشطة،  $\phi_3$  المهمة الآن حركة الدوران المضادة تنشئ وضع رباط مشير لحلقة مغلقة في التفاعلات الكيميائية الضوئية.

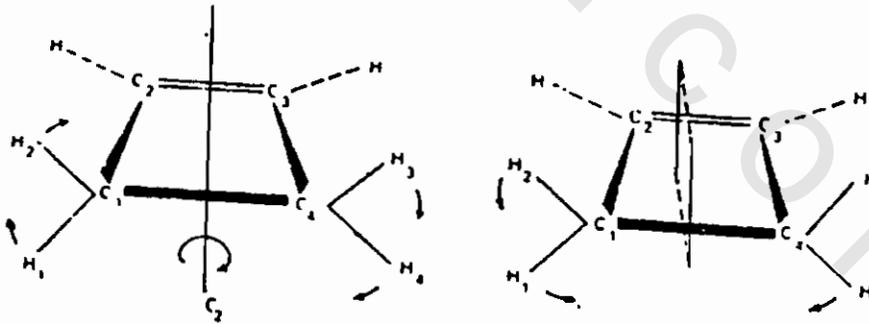
لو تم التحليل لحالة سداسي ثلاثي الرابطة الثنائية إلى تحويل سداسي ثنائي الرابطة الحلقة. نجد أن تلك الحالة ما هي إلا إنعكاسية لكل منها، والتفاعل الحراري يجب أن يكون مضاد الدوران والتفاعل الضوئي متزامن والبيوتاديين هو  $(4n)$  نظام  $\pi$  والهكساديين هو  $(4n+2)$  نظام  $\pi$  والأنظمة المطلقة ربما تعتبر محاولة.

نتائج وتفاعل علاقة الأربطة التناسقية: في التفاعلات الانعكاسية والتي فيها يتم أن يكون الجزئ على شكلين في آن واحد. فمثلا الرابطة المفتوحة للبيوتين الحلقى ليعطى البيوتاديين، التحويل النهائي هو عملية انتقال للرابطة  $\pi$  المفتوحة إلى الرابطة  $\pi$ . فالأربع مدارات  $\sigma$ ،  $\sigma^*$ ،  $\pi$ ،  $\pi^*$  شكل



شكل (٦): المدارات الجزيئية للبيوتان الحلقى.

الحالات الدوران المتفقة والمضادة تتبع علاقات مختلفة الطرق بسبب أنها تحتفظ عناصر تناسقية كما هو مبين في الشكل ٧.



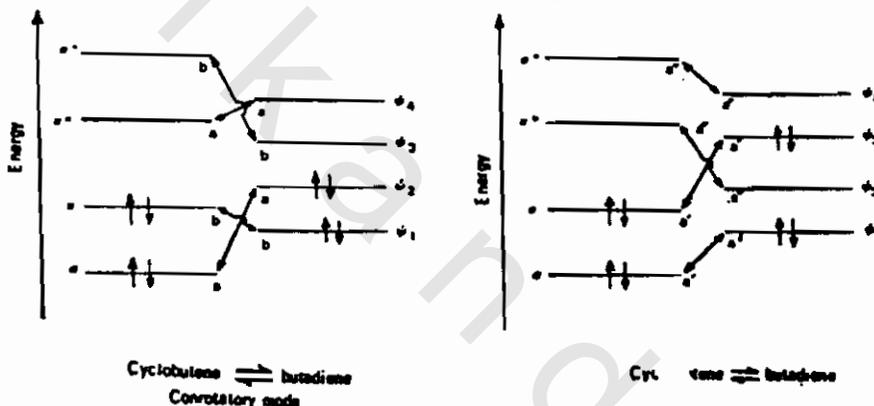
شكل (٧): عمليات تناسقية دوران متلزم وغير متلزم لمركب البيوتان الحلقى البيوتاديين.

ففي حالة الدوران المترامن: التناسقية الموجودة مع الاحتفاظ لدوران المحور ٢.  
على الزاوية ١٨٠ على طولها المحورى هذا  $H_1$  تذهب إلى  $H_3$ ،  $H_2$  تذهب إلى  $H_4$   
ويظهر شكلين جدد معلومين من الأصل. أو رابطة تناسقية مع الاحتفاظ بالدوران يعرف  
بالرمز (a) وغير المتناسق (b) جدول (٣).

جدول (٣):

	بيوتين حلقى				بيوتاديين				
	a	a*	$\pi$	$\pi^*$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	
تناسقية المحور $C_2$ - المترامن	a	b	b	a	→	b	a	b	a
تناسقية المرآة غير المترامن	a'	a''	a'	a''		a'	a''	a'	a''

شكل (٨) التوزيع للأربع مدارات للبيوتان الحلقى والبيوتاديين طبقا لعلاقات  
الطاقة مع المستويات لنفس أربطة التناسق مع قواعد اعتبارات تناسق الناتج والمتفاعل أ-  
ليس من الممكن قهر المدارات الجزيئية لها نفس التناسق. ب- المدارات التى لها نفس  
التناسقية لاتعبر القاعدة الباب الرابع جزئية أربعة.



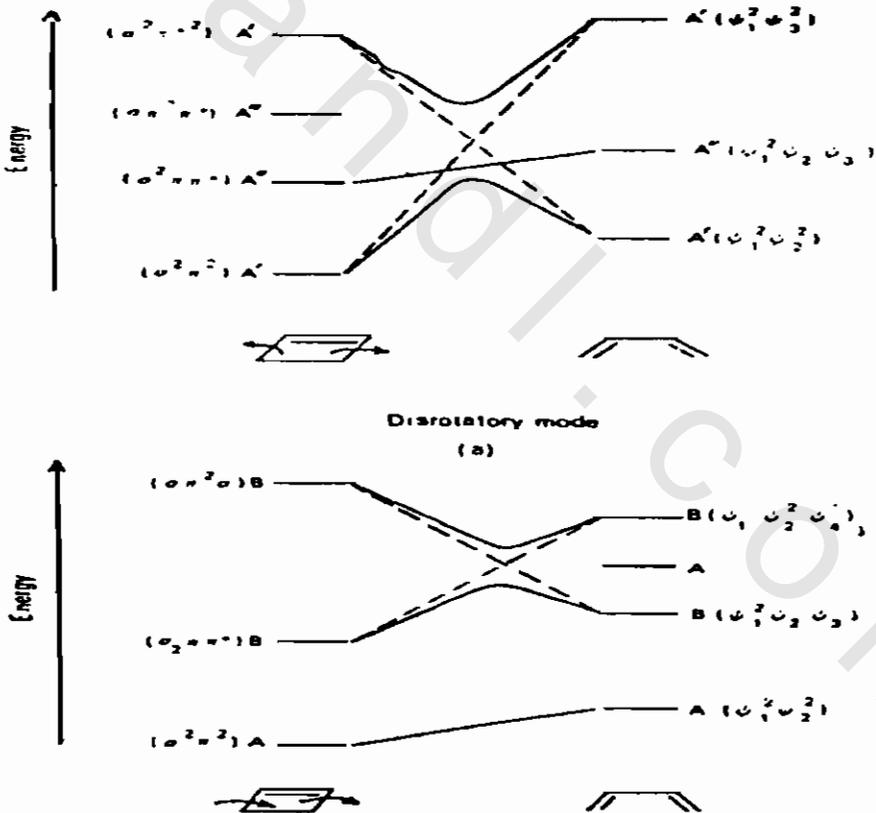
شكل (٨): مخطط علاقة مدار الناتج- المتفاعل بالنسبة للبيوتين الحلقى البيوتاديين بالنسبة a  
(المتوافق)، b (المضاد).

علاقة الحالة المتناسقة:

حالات الطاقة الإلكترونية التناسقية يمكن اشتقاقها من المجموعة الاعتبارية (الباب  
الثانى). وذلك بوضع القيم الذاتية لدوال التناسق ( $a = +1$ )، وبالنسبة ( $b = -1$ ) وبالمثل  
( $a' = +1$ ) و ( $b' = -1$ ) وبالتالي يمكن اشتقاق الحالة الأرضية للبيوتين الحلقى كالتالى  
 $a^2 b^2 = (-1)^2 (+1)^2 = 1$ ، حيث بذلك المجموع نرزم لها بالرمز (A) وبالنسبة لحالة  
الدوران معا نحصل على التركيبات المحتملة المقابلة بالنسبة لحالة الدوران معا.  
 $\sigma = (+1), \pi = (-1), \psi_1 = (-1), \psi_2 = (+1), \psi_3 = (-1), \psi_4 = (+1)$

$$\begin{aligned} \sigma^2 \pi^2 &= 1 = A, \sigma^2 \pi \pi^* = -1 = \beta, \sigma \pi^2 \pi \sigma^* = -1 = \beta \\ \psi_1^2 \psi_2^2 &= A, \psi_1^2 \psi_2 \psi_3 = -1 = \beta, \psi_1 \psi_2^2 \psi_3 = 1 = A \\ \psi_1 \psi_2^2 \psi_4 &= -1 = \beta \end{aligned}$$

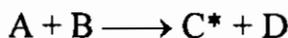
هذه الحالات خاصة بالنواتج والتفاعلات موزعة بناء على العلاقة النسبية للطاقات كما هو مبين في شكل (٩). بالإشارة إلى علاقة الرسم البياني نلاحظ أنه في حالة الدوران معاً شكل (٨) - الحالة الأرضية الثابتة لمدارات  $\sigma$ ،  $\pi$  المرتبطة مع المدارات  $\psi_1$ ،  $\psi_2$  للبيوتادايين لهذا، الحالة الأرضية للبيودايين المتماثلة للبيوتين الحلقي (A) مع الحالة الأرضية للبيودايين للمتناسق (A) شكل (٩-ب) لكن الحالة النشطة الأولية للبيوتين الحلقي ( $\sigma \pi \pi^*$ ) للتماثل (B) يجب ارتباطه مع حالة ( $\psi_1 \psi_2^2 \psi_4$ ) للتماثل (B) للبيودايين. هذه ليست أقل حالة للتماثل (B) حيث التركيب ( $\psi_1^2 \psi_2 \psi_3$ ) ومرتبطة مع الحالة المثارة العالية في البيوتين الحلقي. وبتطبيق قاعدة عدم المرور نجد أن الطريق الوحيد الذي به الحالة المثارة للبيوتين الحلقي الذي يمكن أن يرتبط مع الحالة الأقل للمتناسق (B) في البيودايين هو خلال انتقال الطاقة.



شكل (٩)

## الوهج الكيميائي:

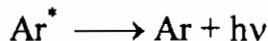
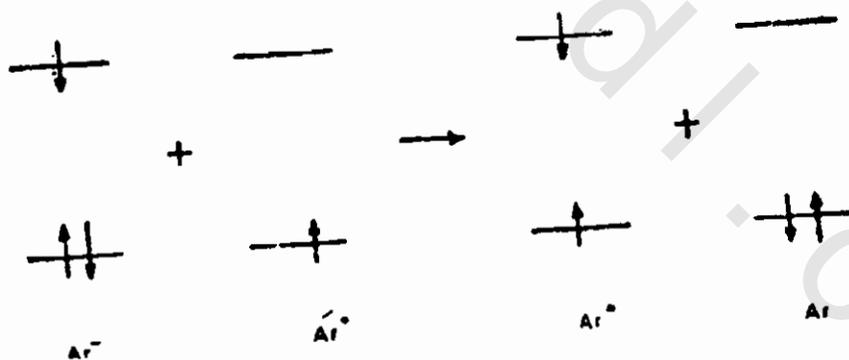
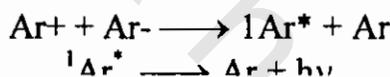
الضوء الناتج عن تفاعلات كيميائية، لعمل وهج كيميائي، فالتفاعل يجب أن يكتسب طاقة إثارة كافية على الأقل لأحد المتفاعلات ليتحول إلى الحالة النشطة إلكترونياً. إذا التفاعل يؤدي إلى إنتاج حالات نشطة عن تلك الحالة الأرضية الثابتة. والتفاعل طارد للحرارة وتتراوح ما بين  $40 \leftarrow 72$  ك سعر حراري ويمكن أن تعطى توهج كيميائي في المنطقة المرئية اللطيف وكفاءة الكم ( $\phi_{Cl}$ ) للتفاعل الضوئي الآتي:



يمكن إيجاده:

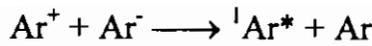
$$\phi_{Cl} = \frac{\text{عدد الفوتونات المتوهجة}}{\text{عدد الجزيئات A أو B}} = \phi_f^* \phi_r$$

حيث ( $\phi_{Cl}$ ) تعتمد على الكفاءة الكيميائية لجزيئات المواد الناتجة في الحالة النشطة وعلى ناتج الكم للانبعاث  $\phi_f$  لهذه الجزيئات المثارة. الوهج الكيميائي أيضا يتولد بواسطة تقنية إعادة تكوين الشق الأيونى كما لوحظ عند تحلل المركبات الهيدروكربونية في المحاليل كهربيا شكل (١٠). حيث الأنيون يحتوى إلكترون زيادة في المدار الرابطة المقابل بينما الكاتيون تحتوى إلكترون ناقص في رباطه العالى مدار ( $\pi$ ) هذا الانتقال يعتبر ممكن فى جزيئات لهيدروكربون بسبب هندسية المواد المتفاعلة وأيضا حالاتها النشطة التى تكون مختلفة بشكل واضح.



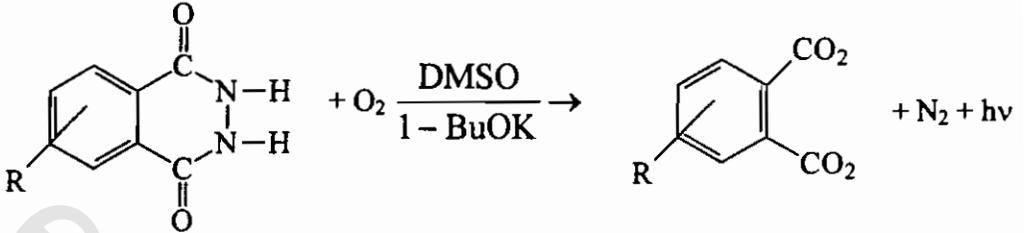
شكل (١٠) توهج كيميائي من حالة نشطة متولدة بواسطة إعادة تكوين شق أيون.

توهج التفاعل الكيميائي يتطلب أن تكون له طاقة كافية لكي تحدث عملية التوهج فلو أن طاقة التفاعل ليست كافية لتربح الناتج للحالة النشطة الأحادية فهذا تعرف تلك الحالة بالطاقة الناقصة ومكوناتها فى الحالة الثلاثية.



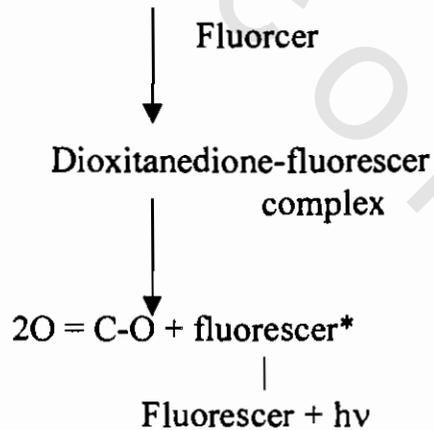
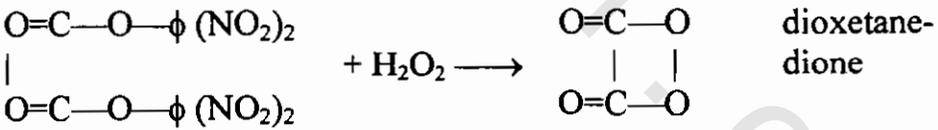
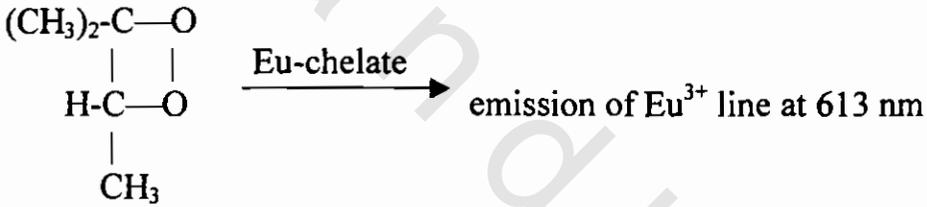
فعندما يكتسب طاقة كيميائية كهربائية فإن الانبعاث في هذه الحالة يعرف بالتوهج الكهروكيميائي (الباب ٩).

التوهج الكيميائي قد يلاحظ في تفاعلات الأكسدة لمركبات الهيدرازيد حيث مركب ليومينول (٣-أمينو فيناهدرازيد الحلقى) يعتبر مثال والتفاعل التالي هو:



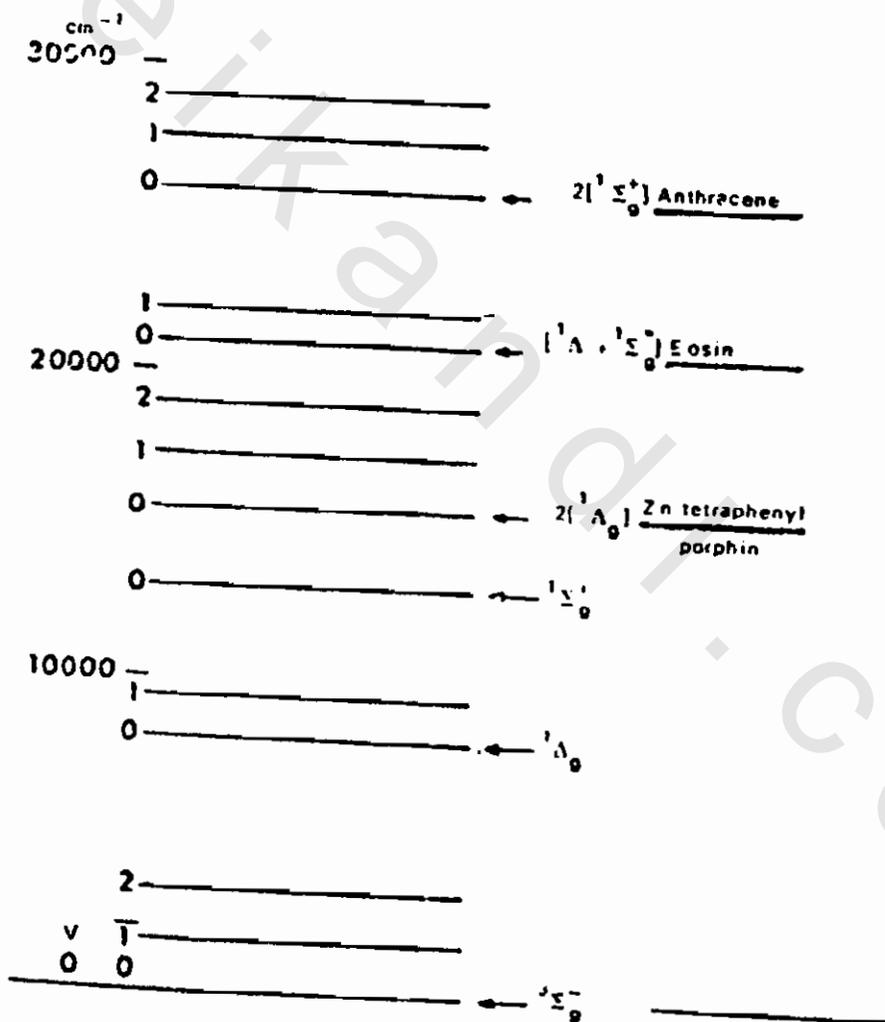
مركب لومينول يؤكسد بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين والأكسدة تعتبر حساسة جدا للعوامل المساعدة (المعدنية) والأس الأيدروجيني للتفاعل.

تكسير أكستان مازال هو الآخر تفاعل ضوئي كيميائي بناء على قاعدة التحويل للمدار التتاسقى لسوود وراود- هوفمان Woodward - Hoffman في وجود مفلور مناسب، فإن عملية الانبعاث قد تلاحظ:



أنظمة التفاعل الكيميائي الضوئي للمركبات غير العضوية والتي فيها التفاعل بين محلول قلوي ل فوق أكسيد الأيدروجين غاز الكلور أو  $\text{OCI}^-$  (الهيوكلوريت). هذا التفاعل أجرى بواسطة كاشا Kasha ومدرسته. وقد لاحظ أن هذا التفاعل يعطى وهج أحمر وانبعثات عند 1270 nm ، 762 nm ، 633 nm كما هو مبين من الأكسوجين الذري  $^1\Delta_g$  و  $^1\Sigma_g^-$  الجزئ- الزوجي وانتقال أحادي الكم من  $2[^1\Delta_g]$  الباب الثامن: عملية الانبعثات بالنسبة  $(^1\Delta_g + ^1\Sigma_g^-)$ ،  $2[^1\Sigma_g^-]$  حالة الجزئ- الزوجي قد لوحظت عند 748 nm ، 366 nm على التوالي.

وفى وجود مستقبل مناسب، فإن الطاقة الثنائية (للجزئ) وللأحادي المثار خاصة فى الأكسوجين سوف يأخذ طاقة خلال عملية التفاعل. وهنا نلاحظ التوهج الكيميائي للمستقبل (الأيون). وهذا يعنى أن مستويات الطاقة الإلكترونية لجزئ الأكسوجين والأكسوجين الأحادي المثار متاحين لنقل طاقة فى كيميائية ضوئية توهجية للمستقبل شكل (١١).



شكل (١١): انبعثات ضوئي من مستقبل مناسب من تفاعل بين فوق أكسيد الأيدروجين و (هيوكلوريت) متولد لأكسوجين أحادي وزوج لأكسوجين أحادي.

## انتقال مترابطات المعدن:

تختلف الكيمياء الضوئية لانتقال مترابط معدن كثيرا عن جزيئات المركبات العضوية الكبيرة (الجزيئية) وهذا يرجع إلى الأنواع الممكنة المختلفة في المدارات للنشاطية. وكل التماثل للمترابط حيث يتغير من  $O_h$  إلى  $C_s$  ففي الشكل (٢) في الباب الثاني حيث يبين مخطط لمستوى طاقة ( $O_h$ ) ثماني الشكل (Octahedral) بالنسبة لرباط  $\sigma$  - الكلابي. مجموعة مدارات للمعدن ومجموعة مدارات كلابية قد تكون متاحة وموجودة (الباب الثاني ١١) وبالنسبة للرباط  $\pi$  - الكلابي أيضا موجود مجموعة لمدارات  $\pi, \pi^*$ . وعلى العموم يوجد أربع أنواع أساسية يمكن وصفهم معتمدا على وضع موقع الإثارة خلال طاقة أيون المعدن المعقدة أو خلال الكلابية العضوية للطاقة المتعددة: ويمكن تفسيرها كما يلي:

١- حالة d-d أو حالة المجال الكلابي: هذه الحالات تنشأ من إزاحة لإلكترون من  $t_{2g}$  (عديم الرباط) إلى  $e_g$  (مدار الرباط المضاد) antibonding orbital لثماني الشكل متماثل، لإثارة في أضيق الحدود أساسا لأيون المعدن. ويعين فرق الطاقة بواسطة  $\Delta$  دالة المجال الكلابي. تلك الدالة هي شدة المجال الكلابي موضع أيون المعدن في الجدول وحالة الأكسدة للأيون. قفزات أخرى لحالات (T) يمكن أن نشأ من جزئية التناظر الإلكتروني الداخلي. تلك الحالات نرمزها تبعا لتسمية المجموعة المتماثلة بسبب طبيعة لابورت المحظورة، لقيمة المولار للإنتفاء الأقل وهي تقريبا  $\epsilon \approx 1 - 150 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . والنتائج يزداد في كثافة الإلكترون للرباط المضاد، الأمر الذي يؤدي إلى النقص في حاصل الربط في المترابط ويجعل الأربطة الكلابية للمعدن طويلة.

٢- حالات ( $d-\pi^*$ ) وتنشأ من الإثارة الإلكترونية للمعدن إلى  $\pi^*$  الرابطة المقابلة المدارية الموضوعية على نظام الكلابية. ويمكن اعتبارها وهي من انتقال إلكترون من المعدن إلى الكلابية (L) وقد تعرف بنوع (CTML) وحالة ( $d, \pi^*$ ) يعتبر نسبيا منخفض الطاقة لسهولة أكسدة المترابط وله قيمة نهاية مولارية عالية تقريبا  $\epsilon \approx 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  والعملية الانعكاسية يمكن حدوثها من الكلابية إلى المعدن وفي هذه الحالة تعرف CTLM.

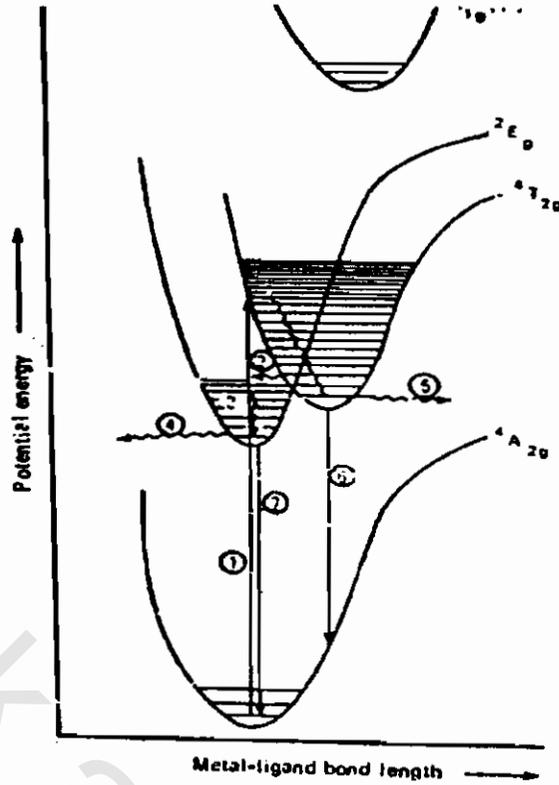
٣- حالات ( $\pi-\pi^*$ ) هذه الحالات تنشأ من الانتقال الموضعي خلال مستويات الطاقة الكلابية. ويقع في مستوى طاقة عالية نسبيا. الأيونات المعدنية تغلق نفسها ليست بشدة لكن تؤثر على عمليات الكيمياء الضوئية التابعة لهم.

٤- حالات ( $\pi, d$ ) تنشأ هذه الحالات من إزاحة الشحنة الإلكترونية من نظام  $\pi$  الكلابي إلى مدارات عالية للمعدن (نوع e لتماثل  $O_h$ ) هذه الحالات ليست متوقعة كل هذه الأنواع السابقة الذكر لحالات الطاقة يمكن قفز أكثر بواسطة الفعل الداخلي الإزدواجى لغزل- المدار ليعطى فى النهاية حالات ثلاثية. فبالنسبة للعناصر الثقيلة المجموع الكلى لكمية التحرك الزاوية (الغرم الزاوى) لعدد الكم ( $J$ ) لتصبح عدد كم جيد (الباب الثانى جزء ٥) الطاقة تتراوح من ٥٠٠ سم<sup>-١</sup> للكوبلت ( $3+$ ) وحتى ٤٠٠٠ سم<sup>-١</sup> للاريديوم ( $3+$ ).

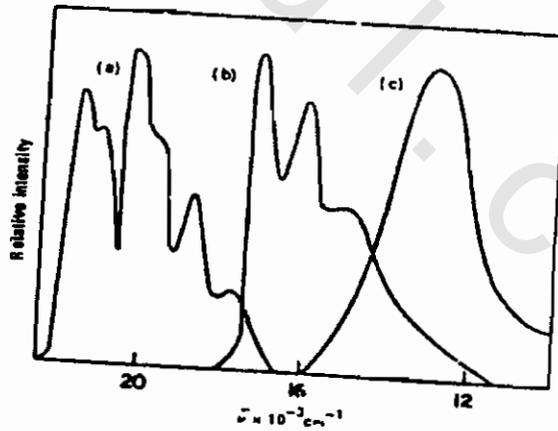
#### العمليات الفيزيائية الضوئية:

عدد ضئيل جدا للمترابكات غير عضوية يمكن أن تحدث فلوره (فلورسنس) والمثال التقليدى يحدث الإشعاع من العناصر الأرضية النادرة. بالنسبة لأيونات العناصر  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  و  $Tb^{3+}$  عندما مترابك مع كلابيات ثنائية متماثلة حيث يحدث انتقالات إشعاعية خلال مستويات الطاقة للمعدن والتي تعتبر هى شكلية لآبورت المحظورة (الباب السادس جزئية ٦). لو الحالة النشاطية الانبعائية للمعدن لا تقع تحت الحالة الثلاثية للكلابية، فى هذه الحالة الأخيرة يحدث انبعاث فلورسينى أو فوسفورسينس يمكن ملاحظته تحت ظروف خاصة كما هو ملاحظ من أيون اليورانوم  $UO_2^{++}$  الذى يعطى وهج عال.

ولمترابكات المعادن الانتقالية عملية الانبعاث تعتبر خاصية للمدار  $d^2$  للعناصر الأيونية ( $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ) وللمدار  $d^4$  للأيونات ( $Ru^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Os^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$ ) هذه انبعاثات  $d-d$  والغزل المحظور.  $\phi$  الكفاءة تكون قليلة ومتعلقة للفراغ وإزدواج مستويات المثارة الاهتزازية مع مستويات الاهتزاز للحالة الأرضية. ويعتبر الفلورسنس عموما واسع التركيب ويكتسب زحزحة استوك التى تبين التشوش الهندسى للحالة المثارة والفوسفورسنس يميز بزحزحة استوك صغيرة جدا. وفصل التركيب الاهتزازى عند حرارة منخفضة فى المحاليل البراقة قد تنشأ من الانتقالات  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$  وتقابل  $T_1-S_0$  فى هذه المترابكات التحول الداخلى يكون عديم الإشعاع ( $K_{IC}$  Internal conversion). وغياب الانبعاث للمترابكات  $d^1$ ,  $d^7$ ,  $d^8$ ,  $d^9$  وكذلك لمعظم مترابكات  $d^6$  تكون مرتبطة مع وجود المترابكات لحالات  $d-d$  المنخفضة. بعض العمليات للكيمياء الضوئية فى الكروم (III) لمترابك الشكل الثمانى والذى يمثل فى الشكل (١٢).



شكل (١٢): ١- الامتصاص، ٢- العبور الداخلي للنظام، ٣- استرخاء الاهتزاز، ٤- تفاعل ضوئي من  ${}^2E_g$  عديم الإشعاع يعاد إلى الحالة الأرضية، ٥- تفاعل ضوئي من  ${}^4T_{2g}$  أو عديم الإشعاع يعاد إلى الحالة الأرضية، ٦- تبعث من  ${}^4T_{2g}$  و ٧- تبعث من  ${}^2E_g$  لمتراكبات الكروم (III).

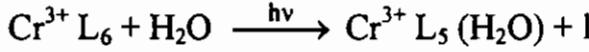


شكل (١٣): a- تبعث من حالة  $(\pi, \pi^*)$  -b من حالة  $(d, \pi^*)$  و c- من حالة  $(d-d)$  للمواد  $[Rh(phen)_3]ClO_4$ ،  $[Rh(bby)_3]Cl_2$  و  $[Rh(Cl_2)(phen)_2]Cl_4$  في الحالة الصلبة.

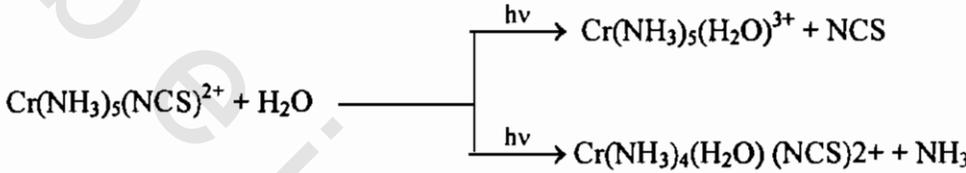
انبعاثات قد تحدث من المترابكات المعدن الانتقالية تتبع قاعدة كاشا وتتشأ من الحالة المثارة: ١- حالة  $(\pi, \pi^*)$ ، ٢- حالة  $(d, \pi^*)$  و ٣- حالة  $(d-d)$  شكل (١٢).  
عمليات الكيمياء الضوئية

ثلاث عمليات رئيسية لتفاعلات الكيمياء الضوئية للرابطة الكيميائية وهي أ- تفاعلات بالاستبدال ب- تفاعلات لإعادة الترتيب ج- تفاعلات الأكسدة والاختزال. التفاعل - تنقسم إلى عدة أقسام:

١- تفاعل الكيمياء الضوئية المائية للنوع:



وتفاعل المترابك الآتى فى الماء ربما يأخذ طريقين وهما:



كلا من حالتى  ${}^2E_g$ ،  ${}^4T_{2g}$  لها نشاط ضوئى ونسبة  $\phi_{\text{NH}_3}/\phi_{\text{NCS}}$  - طول الموجة تعتمد على النسبة ١٥ عند 373 nm (حزمة رباعية) و ٢٢ عند 492 nm عند (حزمة رباعية) و ٣ عند 652 nm (حزمة إزدواجية).

الإحساس الضوئى لهذه المعادلات المائية أيضا تحضر بطاقة انتقال من ثنائى الأستاتيل وأيون الأكرينديوم فى نفس المذيب. تفاعلات الطاقة الانتقالية تساعدنا للتعرف بالتفصيل لمثل هذه التفاعلات.

أ- ثنائى الأستاتيل كعامل إحساس فوسفورسنس مطفى، فلورسنس لا يتأثر. نزع للأمونيا  $\text{NH}_3$ ، لا يوجد تدرج لثنائى الأستاتيل، النسبة  $\phi_{\text{NH}_3}/\phi_{\text{NCS}}$  أكبر من ١٠٠.

ب- أيون الأكرينديوم كعامل إحساس فوسفورسنس مطفى، كلا من  $\text{NH}_3$  و  $\text{NCS}^-$  ينزع مع أن  $\text{NH}_3$  هو المسيطر، فى وجود  $(\text{O}_2)$ ،  $(\text{NCS})$  النزع يقل، النسبة  $\phi_{\text{NH}_3}/\phi_{\text{NCS}}$ ، ٣٣ للحالة الرباعية، ٨ للحالة الإزدواجية.

وهذا يعنى أن  $\text{NH}_3$  تنزع من حالة  ${}^4T_{2g}$  و  $\text{NCS}$  من الحالة  ${}^2E_g$ . والمركب  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ثابت فى المحلول المائى بينما  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}^{2+}]$  بسرعة يستبدل الماء لمجموعة الحمض  $\text{X}^-$ . ومعدلات التفاعل يعتمد بقوة على قاعدية الحمض  $\text{X}^-$ . مثلا النترات والخلات هو (١٠ : ١) الفرق فى السلوك بين أمونيا الكروم (III) والكوبلت (III) ربما يودى إلى للطاقة التنشيطية فى الحالة الانتقالية للتفاعل مع الأخير.

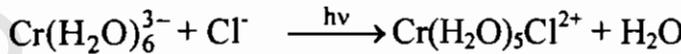
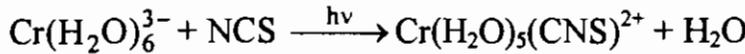
التفاعل الضوئي الكيميائي للمركب  $KCr(NH_3)_2(SCN)_4$  ملح رينيكس  
 $Cr(urea)_6Cl_2$ ، (Reincke's salt)، يمكن استخدامها لقياس قوة الإشعاع فعال بين  
 المدى 750 nm, 316 nm  
 بالنسبة للتفاعل:



وبدون تعقيدات ويحدث بناتج كم عال  $\phi = 0.31$

٢- تفاعلات مائية ضوئية:

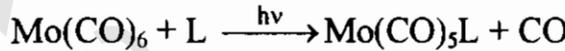
مثال:



٣- تفاعلات الاستبدال الضوئية:

التشعع لاستبدال مجموعة الكربونيل الأحادية  $M(CO)_nL$  في وجود زيادة

للكلابية (L) يؤدي لتكوين لمترابكات ثنائية الاستبدال حيث المعدن M الكلابي L-



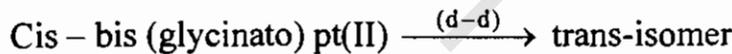
حيث L ربما  $(NH_3)$ ،  $(C_2H_5)NH$ ،  $(CH_3)_3N$  أو مجموعة أمين.

ب- تفاعلات إعادة الترتيب الضوئية:

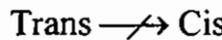
١- الأيسوميرية الهندسية، ٢- الترازمية reemization، ٣- الرابطة الأيسوميرية، ٤-

إعادة الترتيب الكلابية.

١- الأيسوميرية الهندسية



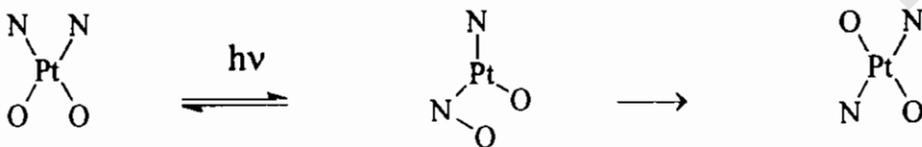
$$\phi \approx 0.13$$

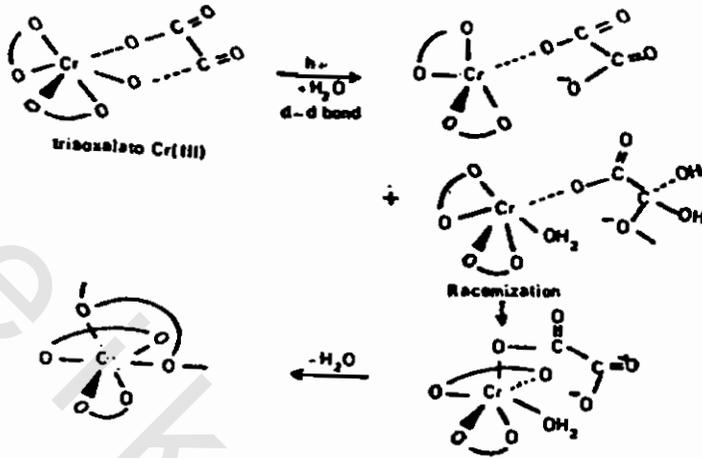
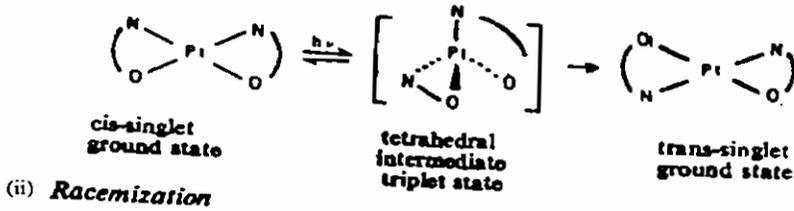


العملية الضوئية تحدث التواء للجزيئات داخلي بدون كسر رباط النشاطية الوسطية عبارة

عن حالة ثلاثية لهندسية رباعية الشكل كاذبة. عملية التحول ممكنة في الحالة الكيميائية

الضوئية وليس مسموح بها حراريا للاعتبارات هذه.

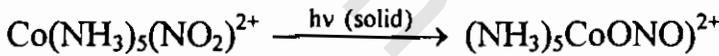




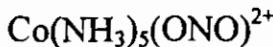
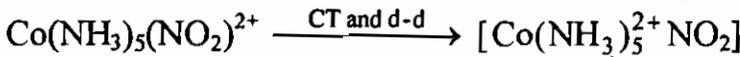
شكل (١٤): الريسمة الضوئية لمتراكب الكروم.

يلاحظ تأثير نظير الديوتيريوم على التفاعل.

٣- الرابطة الأيسوميرية الضوئية:



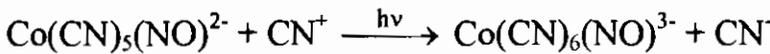
حدوث الأيسوميرية الضوئية لمجموعة النيترو- نيترو في المحلول خلال تقنية السدائل بين الجزيئات تدخل انقسام تحليلي للرابطة Co-NO<sub>2</sub> ثم بعد ذلك يحدث إعادة ارتباط للجزيئين للرباط Co-ONO هذا المتراكب يكتسب صفات (CT)، (CTLM) عند 239 nm و 325 nm وحزمة المجال الكلايبي عند 458 nm.



← redox

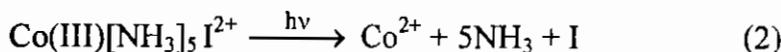
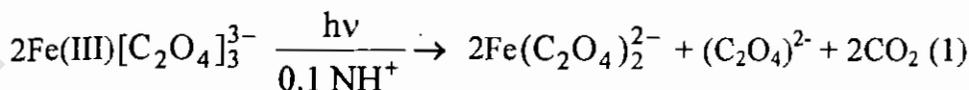
← isomerization

٤- عمليات التبادل الضوئي:

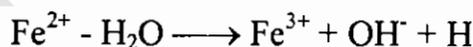


### ج- الأكسدة- الاختزال الضوئية:

عملية الأكسدة- الاختزال الضوئية فى المحلول ربما يحدث تداخل جزيئى عند حدوث الأكسدة والاختزال بين ذرة مركز المعدن وأحد الكلابيات للمعدن أو التداخل الجزيئى عندما يتفاعل المتراكب مع عناصر أخرى موجودة فى المحلول وعندما يكون أيون المعدن مؤكسد قوى على التشبع فى المجال الكلابى (d-d). حيث يؤدى إلى اختزال داخلى جزيئى لمركز أيون المعدن.

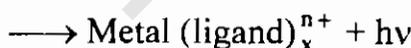
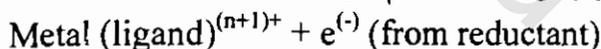


عملية التفسير الضوئى لحديدى أوكسالات فى ٠,١ ع حمض الكبريتيك التفاعل (١) قد يستغل جيداً كمقياس إشعاع كيميائى لفوق البنفسجية القريبة والمنطقة المرئية وحتى 400 nm ( $\phi \approx 1.12$ ) المقياس الإشعاعى حديدى أوكسالات فى بعض التكافؤ المنخفض للكاثيونات المهردة، هذا التحول ربما يجتنب حول الأكسدة الضوئية.

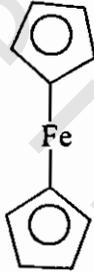
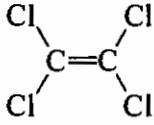
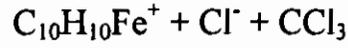
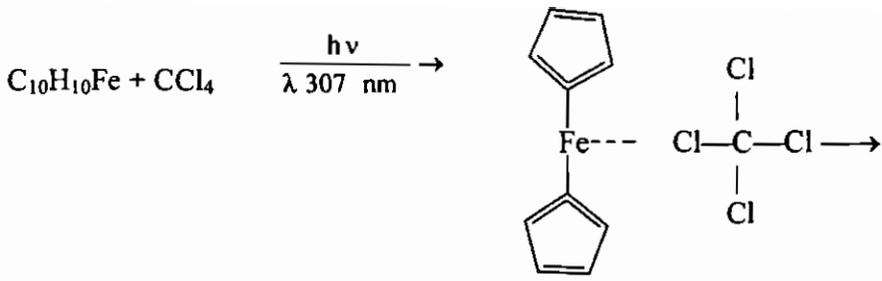


### ٣- التوهج الكيميائى فى متراكبات الروثينويوم

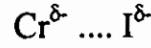
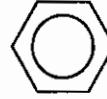
Ru(III) ٢-٢ ثنائى بيريديل-٥- ميثايل-١٠,١- فينانثرولين وبعض المتراكبات الأخرى عندما تتفاعل مع  $\text{OH}^-$  أو الهيدرازيد، تولد طاقة حرارية كافية لزحزحته إلى حالة إلكترونية مثارة. يتراخى الجزئ بواسطة الانبعاث للإشعاع ومثل هذا التفاعل الطاقة تتحول إلى طاقة إلكترونية والمخطط العام هو:



المعدن الضوئى يعمل كمطفئ جيد للحالة الثلاثية التى لها طاقة ما بين 280 وحتى ١٧٠ ك جول/مول. معدلات الإطفاء تكون تقريباً منظمة الانتشار وتعتبر جيدة لتحضير الأيسومرات- الدايا مغناطيسية الحديدية تعتبر ضعيفة الثبات تجاه المرئية وفوق البنفسجية، لكن تنكسر فى وجود الأوكسوجين وفى وجود حمضى وفى المذيبات الهالوجينية فى درجة حرارة الغرفة. الحديد- الفلورسنس المغنط يعتبر ثابت فى الظلام، لكن عند تعرضه للضوء تحدث له عملية تكسير عند معدلات سريعة فى رابع كلوريد الميثان ويعطى CT متراكب.



(III)



(II)

رباعي سيانو ايثيلين يكون نوع  $\pi$  متراكب مع الثيوسين (I) مركب آخر ضوئي  
معنى هو بنزين كروميوم (II) نوعه متراكب سنووش.