كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : التاسعة /نظري/د. سعود

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنلوجيا المعلومات والاتصالات

٥

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

المحاضرة التاسعة	الكيمياء الضوئيـــــة	الثلاثاء: 10/12/2024
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2025 - 2024	الفصل الخامس الكيمياء الضوئية للألكينات The Photochemistry of Alkenes	د. سعود عبد الحليم كده

تتضمن هذه المحاضرة:

2292 كلمة تشمل: *12654* حرف موزعة ضمن: *9* صفحات

محتوى الفصل الخامس

في نهاية هذا الفصل ستكون قادراً على:

- وصف بنية حالات الإثارة العمودية والغير عمودية للألكينات وإظهار كيفية أن التحويل البيني وإلغاء التنشيط يؤدي للتشابك الفراغي الكيميائي.
- شرح اعتماد تكوين الحالة المستقرة ضوئياً على الطول الموجي للإشعاع المستخدم في عملية التشعيع.

ينتج عن امتصاص الفوتون من قبل الألكينات حالة إثارة عمودية من النوع (**π,π***) (**فرانك كوندون**)، حيث يتم الاحتفاظ بهندسة الحالة الأرضية التي تشكلت منها.

ونظراً لأن الحالة (**π,π***) لا تحتوي على رابطة **π** صافية، فهناك عائق صغير A little barrier أمام الدوران الحر Free Rotation حول الرابطة المزدوجة السابقة، وبالتالي يحدث الاسترخاء بسرعة، مما يعطي حالة غير عمودية Non-vertical (**π,π***) مع طاقة أقل وهندسة مختلفة إلى الحالة المثارة الرأسية Vertical Excited State.

يشار إلى الحالة المثارة غير الرأسية المسترخية بالحالة (**P**) P-State التي تمتلك مداريات **P** متجاورة Adjacent ومتعامدة Orthogonal ناتجة عن الانحراف بزاوية (**90°**) عن هندسة الحالة المثارة الرأسية.

المحتوى	الصفحة
الحالات المثارة للألكينات.	96
التماكب الهندسي بالتشعيع المباشر للمركبات C=C.	96
العلاج الضوئي (العلاج بالضوء).	98
الرؤية.	98
التماكب الهندسي الحساس للضوء للمركبات C=C.	99
التحسس الضوئي.	99
التركيب.	102

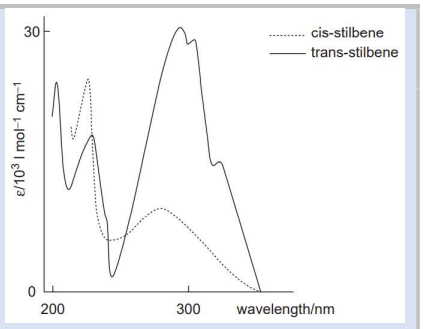
يمكن متابعة المادة والاستفادة أكثر من خلال قناة PHOTOCHEMISTRY على تطبيق تلغرام وفق الرابط:
@Photochemistry_tartousuniv

الهدف التعليمي من المحاضرة التاسعة
Educational Goal

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على فهم:

- ✓ الحالات المثارة للألكينات والتماكب الهندسي بالتشعيع المباشر.
- ✓ آلية العلاج الضوئي لليرقان وآلية الرؤية في العين.
- ✓ مفهوم التحسس الضوئي وآلية عمله.

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

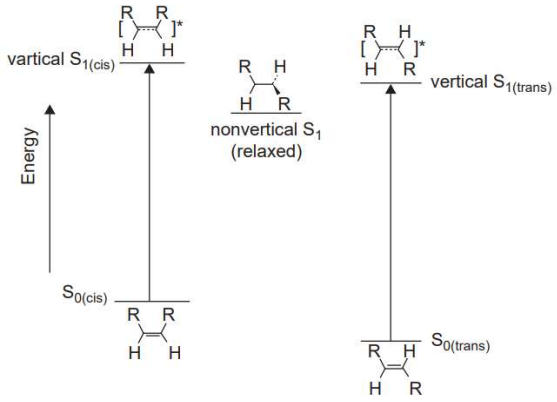


طيف الامتصاص للمماكبات الهندسية للستالبين

V-1 - الحالات المثارة للألكينات EXCITED STATES OF ALKENES

بناءاً على المقدمة السابقة، يوضح **الشكل (V-1)** أن نفس الحالة (**P**) يتم إنتاجها من كل من النظائر الهندسية Geometrical Isomers، وبالمثل يمكن أن ينتج الاضمحلال Decay السريع غير الإشعاعي لهذه الحالة (**P**) إما النظير **Cis** أو النظير **Trans**.

يوجد فرق طاقة كبير جداً بين $^1(\pi,\pi^*)$ و$^3(\pi,\pi^*)$ بالنسبة للألكينات، وبالتالي فإن العبور بين الأنظمة غير فعال للغاية Very Inefficient، وهناك حاجة إلى محسس ثلاثي Triplet Sensitizer لملء Populate الحالة الثلاثية، وبالتالي هناك حاجة لظروف تفاعل مختلفة لتشكيل الحالة الأحادية (المفردة) المثارة (عن طريق التشعيع المباشر Direct Irradiation) والحالة الثلاثية المثارة (عن طريق التشعيع الحساس Sensitized Irradiation).



الشكل (V-1):
مخطط الطاقة الذي يظهر كل من الحالات حالات الإثارة الأحادية العمودية والغير عمودية للألكينات.

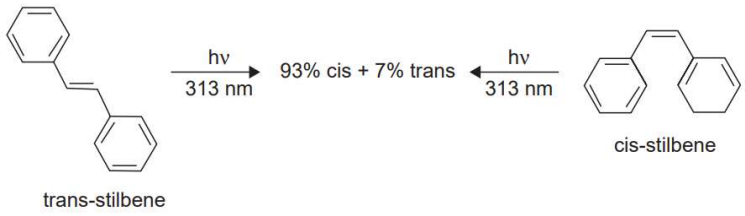
V-2- التماكب الهندسي بالتشعيع المباشر للمركبات C=C

GEOMETRICAL ISOMERISATION BY DIRECT IRRADIATION OF C = COMPOUNDS

عندما يتم تشعيع أي من المماكبات سيس Cis أو ترانس Trans سيتشكل لدينا خليط من كلا المماكبين (الإيزوميرين) بنسبة معينة Particular Ratio، هذه النسبة تعتمد على الطول الموجي للضوء المستخدم.

على سبيل المثال:

إذا تم تشعيع أي من Trans-Stilbene أو Cis-Stilbene عند الطول الموجي (**313 nm**)، فإن التركيب النهائي للمزيج المتفاعل سيتكون من مزيج مؤلف من (**93%**) مماكب **Cis**، و(**7%**) من المماكب **Trans** كما هو موضح في **الشكل (V-2)** في الصفحة التالية:



الشكل (V-2):
ناتج التشعيع إما للمركب Cis-Stilbene أو Trans-Stilbene عند الطول الموجي 313 nm.

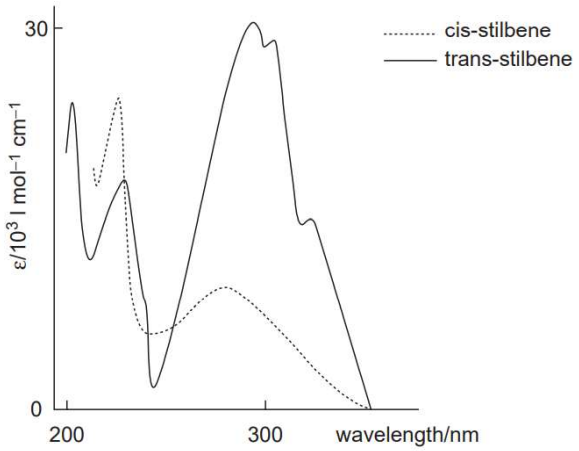
هذه النسبة تسمى **تكوين الحالة المستقرة ضوئياً** Photo-stationary state composition.

نتيجـــــــــة:
في الحالة المستقرة ضوئياً، يكون معدل تكوين كل مماكب من الحالة المثارة غير العمودية مساوياً معدل إزالتهِ عن طريق امتصاص الضوء.

فماذا يعني ذلك؟

هذا يعني أن هناك احتمال متساوٍ تقريباً لاسترخاء الحالة المثارة غير العمودية التي تشكل إما مماكب Cis أو مماكب Trans، وبالتالي فإن العامل الرئيسي الذي يؤثر على تكوين الحالة المستقرة ضوئياً هو التنافس على امتصاص الضوء، وهذا يعتمد بالطبع على القيم النسبية Relative Values لمعاملات الامتصاص المولي Molar Absorption Coefficients لكلا المماكبين عند الطول الموجي المحدد المختار.

لنأخذ طيف الامتصاص للمماكبين الهندسيين كما هو موضح في **الشكل (V-3)** في الصفحة التالية، حيث تعتمد الحالة المستقرة ضوئياً التي تم الحصول عليها من التشعيع المباشر بشكل أساسي على الطول الموجي للضوء المستخدم بسبب الامتصاص التنافسي Competitive Absorption من قبل الحالة الأرضية للمماكبين.



الشكل (V-3):
طيف الامتصاص للمماكبات الهندسية للستالبين Stilbene

تذكر هذا

يشار إلى الحالة المثارة غير الرأسية المسترخية بالحالة P- (P) State التي تمتلك مداريات **P** متجاورة Adjacent ومتعامدة Orthogonal ناتجة عن الانحراف بزاوية (**90°**) عن هندسة الحالة المثارة الرأسية.

يوجد فرق طاقة كبير جداً بين $^1(\pi,\pi^*)$ و$^3(\pi,\pi^*)$ بالنسبة للألكينات، وبالتالي فإن العبور بين الأنظمة غير فعال للغاية، وهناك حاجة إلى محسس ثلاثي لملء الحالة الثلاثية، وبالتالي هناك حاجة لظروف تفاعل مختلفة لتشكيل الحالة الأحادية (المفردة) المثارة (عن طريق التشعيع المباشر Direct Irradiation) والحالة الثلاثية المثارة (عن طريق التشعيع الحساس Sensitized Irradiation).

إذا تم اختيار الطول الموجي الذي يتم امتصاصه بقوة أكبر من قبل المماكب Trans، أي أكثر من المماكب Cis، فسيتم إثارة المماكب Trans بشكل تفضيلي Preferentially وسيكون هناك عدد أقل من المماكب Trans في حالة الاستقرار الضوئي.

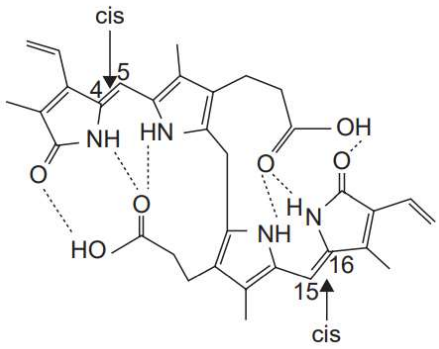
2023

إذا تم اختيار الطول الموجي الذي يتم امتصاصه بقوة أكبر من قبل المماكب Trans، أي أكثر من المماكب Cis، فسيتم إثارة المماكب Trans بشكل تفضيلي Preferentially وسيكون هناك عدد أقل من المماكب Trans في **حالة الاستقرار الضوئي**.

V-1-2- العلاج الضوئي (العلاج بالضوء) Phototherapy

البيليروبين Bilirubin هو ناتج تحطم الهيموجلوبين Hemoglobin في خلايا الدم الأحمر، يحدث اليرقان الوليدي Neonatal Jaundice عندما يتراكم البيليروبين بشكل أسرع من مقدرة كبد Liver الأطفال حديثي الولادة على تكسيره، وهذا بدورهِ يؤدي إلى ترسب الماء -البيليروبين غير القابل للذوبان في الجلد (يعطي الجلد لوناً أصفر) ويمكن أن يؤدي عدم علاجه إلى تلف الجهاز العصبي المركزي عن طريق الترسب Deposition في خلايا الدماغ Brain Cells.

يوجد في جزيء البيليروبين رابطتان مزدوجتان متماثلتان Isomerisable، محددتان كـ $C_4=C_5$ و$C_{15}=C_{16}$، والتي توجد عادة كمماكب Cis-Cis كما هو موضح في **الشكل (V-4)**:



الشكل (V-4):
مركب Cis-Cis بيليروبين، حيث تظهر روابط الهيدروجين داخل الجزيئة التي تنتج بنية حلزونية Helical Structure غير قابلة للذوبان في الماء

عند التعرض للضوء الأزرق والأخضر، يحدث تماكب لإحدى الرابطتين أو كلاهما، لتشكيل:

- المماكب سيس-ترانس بيليروبين.
- المماكب ترانس – ترانس بيليروبين.

في هذه المركبات يحدث ارتباط الهيدروجين بجزيئات الماء، بحيث يصبح الجزيء قابل للذوبان في الماء بشكل متزايد ويمكن إفرازه Excreted، مما يريح الطفل من تأثيره السام Toxic Effect.

V-2-2- الرؤيـــــة VISION

يتضمن الفعل الأولي Initial Act في عملية الرؤية تماكب سيس – ترانس كيميائي ضوئي للرابطة **11-Cis C=C** للكروموفور الشبكي Retinal Chromophore في الرودبسين Rhodopsin لتشكيل كل المماكبات من النوع ترانس.

تذكر هذا

آلية العلاج الضوئى لليرقان
عند التعرض للضوء الأزرق والأخضر، يحدث تماكب لإحدى الرابطتين أو كلاهما، لتشكيل المماكب سيس-ترانس بيليروبين والمماكب ترانس – ترانس بيليروبين.
في هذه المركبات يحدث ارتباط الهيدروجين بجزيئات الماء، بحيث يصبح الجزيء قابل للذوبان في الماء بشكل متزايد ويمكن إفرازه Excreted، مما يريح الطفل من تأثيره السام Toxic Effect.

من محاضرات سابقة
المجموعات الفرعية لها تأثير ملحوظ على العائد الكمومي للفلورة للعديد من المركبات، حيث تعمل المجموعات المانحة للإلكترونات مثل:
(-OH, -NH_2, -NR_2) على تعزيز فعالية الفلورة.
في حين أن المجموعات الساحبة للإلكترونات مثل:
(-CHO, -CO_2H, -NO_2) تقلل من عائد الفلورة الكمومي.

استخدام الكواشف المعقدة التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين هى طريقة فعالة تستخدم لتحديد شاردة المعدن عن طريق قياس الفلورة.

تعلم أكثر

تصطف شبكية العين Retina of Eye بملايين من الخلايا المستقبلة للضوء Photoreceptor Cells تسمى العصي Rods والمخاريط Cones.

تحتوي قمم العصي والمخاريط على منطقة مليئة بأقراص مرتبطة بالغشاء Membrane-bound، والتي تحتوي على **11-Cis C=C** شبكية Retinal مرتبطة ببروتين يسمى اوبسين Opsin، يسمى المجمع الناتج رودبسين Rhodopsin أو "الأرجواني البصري Visual Purple".

عندما يضرب الضوء المرئي الرابطة الشبكية **Cis**، تخضع الرابطة **11** الشبكية من النوع **Cis** لعملية تماكب **Cis-Trans** لتتحول جميعها إلى شبكية من نوع ترانس.

لا تتناسب الشبكية من النوع ترانس مع البروتين، لذلك ستحدث سلسلة من التغييرات الهندسية في البروتين، مما يؤدي إلى سلسلة من التفاعلات الكيميائية الحيوية التي تؤدي إلى تراكم فرق الجهد عبر غشاء البلازما Plasma Membrane، يتم تمرير هذا الاختلاف في الجهد إلى خلية عصبية مجاورة adjoining nerve cell كنبضة كهربائية Electrical Impulse. ثم تحمل الخلية العصبية
النبضة إلى الدماغ حيث يتم تفسير Interpreted المعلومات المرئية.

V-3- التماكب الهندسي الحساس للضوء للمركبات C=C

Photosensitizes Geometrical Isomerisation of C=C Compounds

قبل أن نتطرق لمفهوم هذا العنوان علينا فهم أحد المصطلحات الهامة وهو التحسس الضوئي.

V-3-1- التحسس الضوئي Photosensitization

يعرف كما يلي:

> **التحسس الضوئي:**
> هو العملية التي يحدث بها تغيير فيزيائي ضوئي أو كيميائي ضوئي في جزيء واحد نتيجة امتصاص الضوء بواسطة جزيء آخر.

الجزيء الذي يمتص الضوء في البداية Initially لإحداث التغيير يسمى **محسس للضوء** Photosensitizer كما هو موضح في **الشكل (V-5)**، في الصفحة التالية:

تذكر هذا

آلية الرؤية

عندما يضرب الضوء المرئي الرابطة الشبكية Cis، تخضع الرابطة 11 الشبكية من النوع Cis لعملية تماكب Cis-Trans لتتحول جميعها إلى شبكية من نوع ترانس.

لا تتناسب الشبكية من النوع ترانس مع البروتين، لذلك ستحدث سلسلة من التغييرات الهندسية في البروتين، مما يؤدي إلى سلسلة من التفاعلات الكيميائية الحيوية التي تؤدي إلى تراكم فرق الجهد عبر غشاء البلازما Plasma Membrane، يتم تمرير هذا الاختلاف في الجهد إلى خلية عصبية مجاورة adjoining nerve cell كنبضة كهربائية Electrical Impulse. ثم تحمل الخلية العصبية
النبضة إلى الدماغ حيث يتم تفسير Interpreted المعلومات المرئية.

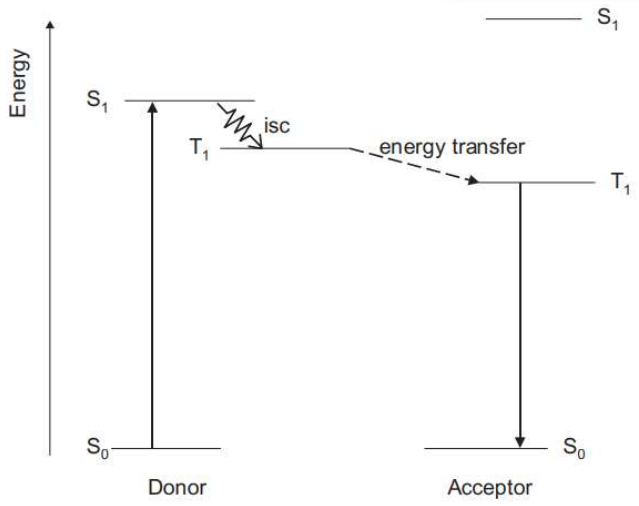
التحسس الضوئي
Photosensitization

هو العملية التي يحدث بها تغيير فيزيائي ضوئي أو كيميائي ضوئي في جزيء واحد نتيجة امتصاص الضوء بواسطة جزيء آخر. الجزيء الذي يمتص الضوء في البداية Initially لإحداث التغيير يسمى **محسس للضوء** Photosensitizer

---

القراءة طريقك لفهم ما حولك وصنع ما تريد.

يسمح نقل الطاقة الثلاثي-الثلاثي بالإنتاج غير المباشر الفعال Efficient indirect production للجزيئات الثلاثية والتي لا يمكن إنتاجها بشكل مباشر بسبب التقاطع غير الفعال بين الأنظمة.



الشكل (V-5):

عملية نقل الطاقة ثلاثي – ثلاثي بين المانح (المحسس) والمستقبل، حيث ينقل المحسس الثلاثي طاقتهُ إلى المستقبل.

لمنع الإثارة المباشرة للجزيء المستقبل، يجب أن تكون:

أقل حالة إثارة مفردة (أحادية) للمانح أقل في الطاقة من أدنى حالة إثارة مفردة للمستقبل.

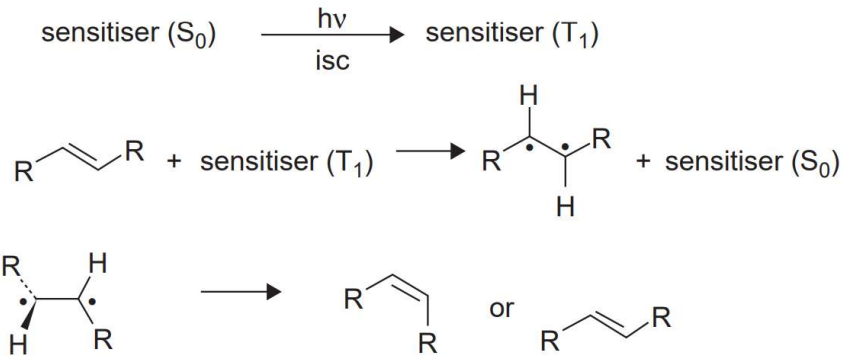
حتى يحدث النقل الثلاثي – الثلاثي Triplet-Triplet يجب أن تكون:

أدنى حالة ثلاثية للمانح أعلى في الطاقة من أدنى حالة ثلاثية للمستقبل

ونظراً لأن الكيتونات تحتوي على فجوة طاقة أحادية ثلاثية صغيرة فإنها تبدو مناسبة تماماً لعملية التحسس الضوئي، حيث أن طاقاتهم الثلاثية العالية والعوائد الكمومية العالية للحالة الثلاثية تجعلهم محسس ثلاثي ممتاز للضوء وهذا ما سنبينه الآن في موضوع فقرتنا.

يمكن أن يحدث التماكب الهندسي للألكينات أيضاً من خلال الحالات المثارة ثلاثية (^{3}**π,π***)، حيث يتم استخدام المحسس الثلاثي لامتصاص الإشعاع، ثم يخضع للاسترخاء الاهتزازي والعبور بين الأنظمة إلى الحالة الثلاثية المثارة.

ثم تشارك الحالة الثلاثية المثارة للمحسس في تفاعل نقل الطاقة مع ألكين الحالة الأرضية، يؤدي نقل الطاقة بهذه الطريقة إلى إثارة الألكين إلى حالته الثلاثية والتي يمكن أن تتحلل (تضمحل) Decay بعد ذلك إلى أي مماكب هندسي كما هو موضح في **الشكل (V-6).**



الشكل (V-6):

مخطط يبين التماكب المحسس ضوئياً للألكينات

على عكس Unlike تفاعلات الحالة المفردة، لا يعتمد التحويل البيني المتحسس Cis-Trans على معاملات الامتصاص للمماكبين (الإيزوميرين) عند الطول الموجي للإشعاع.

العامل الرئيسي الذي يؤثر على حالة الثبات الضوئي Photostaitionary هو الطاقة الثلاثية للمحسس الضوئي مقارنةً بالألكينات المتماكبة، فمن أجل حدوث عملية نقل الطاقة يجب أن تكون الطاقة الثلاثية للمحسس أكبر من طاقة الألكين.

إذا كان المحسس لديه طاقة ثلاثية بين تلك الموجودة للمماكبات سيس وترانس، فإن:

المماكب ذي الطاقة الثلاثية الأخفض يصبح حساساً بشكل تفضيلي Preferentially وتهيمن predominates حالة الثبات الضوئي على المماكب ذو الطاقة الثلاثية الأعلى.

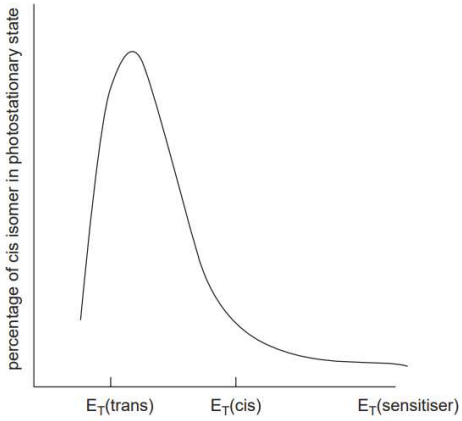
على سبيل المثال:

التماكب المحسس ضوئياً Cis-Trans في الستيلبين Stilbene:

يمتلك المماكبين مستويات طاقة ثلاثية مختلفة، حيث تبلغ (247 Kj/mol) للمماكب **Cis** و (205 Kj/mol) للمماكب **Trans**، حيث تختلف نسبة المماكب **Cis** في حالة الثبات الضوئي باختلاف طاقة المحسس الضوئي (E_T) كما هو مبين في **الشكل (V-7)**:

- عندما تكون E_T(sensitizer) > E_T(Cis)، فإن معدلات التحويل:
  Cis➔Trans
  Trans➔ Cis
  متشابهة وثابتة، وبالتالي نسبة المماكب Cis ثابتة تقريباً Almost constant.

- عندما تكون:
  E_T(Cis) > E_T(sensitizer) > E_T(Trans) فإن نسبة Cis➔Trans تصبح أقل من نسبة Trans➔ Cis، لذلك يتم تحويل المزيد من الجزيئات Trans إلى الجزيئات Cis وتزداد النسبة المئوية للمماكب Cis.



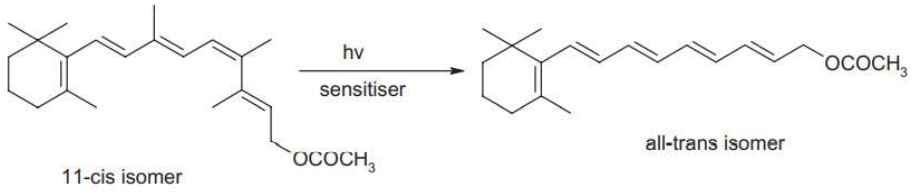
الشكل (V-7):

تأثير طاقة المحسس الثلاثية على نسبة سيس ستيلبين Cis-Stilbene في حالة الثبات الضوئي

V-2-3- التركيب Synthesis

يتم تنفيذ عملية (تفاعل) Wittig لاصطناع **خلات الفيتامين A** خارج النطاق الصناعي، وينتج خليطاً من جميع المماكبات Trans والمماكبات 11-Cis، فقط جميع الأشكال من النوع Trans مناسبة للاستخدام الصيدلاني أو المتممات الغذائية Nutritional، لذلك:

تم تطوير طريقة كيميائية ضوئية يتم فيها تشعيع خليط المماكبات الفراغية Stereo-isomeric بالضوء المرئي في وجود الكلوروفيل، والذي يعمل كمحسس كما هو موضح في **الشكل (V-8)** التالي الذي يوضح مخطط العملية:



الشكل (V-8):

التماكب سيس ترانس المحسس لخلات الفيتامين A

مع تمنياتي للجميع بالنجاح والتوفيق

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

درسنا في هذه المحاضرة الحالات المثارة للألكينات، ووجدنا أن العبور بين الأنظمة فيها غير فعال للغاية بسبب فرق الطاقة الكبير جداً بين $(\pi,\pi^*)^1$ و$(\pi,\pi^*)^3$، وبالتالي يحتاج لما يعرف بالمحسس الثلاثي، وأنه في الحالة المستقرة ضوئياً، يكون معدل تكوين كل مماكب من الحالة المثارة غير العمودية م ساوياً معدل إزالتهِ عن طريق امتصاص الضوء، أي أن هناك احتمال متساوٍ تقريباً لاسترخاء الحالة المثارة غير العمودية التي تشكل إما مماكب Cis أو مماكب Trans، وبالتالي فإن العامل الرئيسي الذي يؤثر على تكوين الحالة المستقرة ضوئياً هو التنافس على امتصاص الضوء.

كما ناقشنا العلاج الضوئي، وكمثال على ذلك اليرقان، ووجدنا أنهُ عند التعرض للضوء الأزرق والأخضر، يحدث تماكب لإحدى الرابطتين $C_4=C_5$ و$C_{15}=C_{16}$ في جزيء البيليروبين أو كلاهما، لتشكيل المماكب سيس-ترانس بيليروبين، والمماكب ترانس – ترانس بيليروبين، حيث يحدث ارتباط الهيدروجين بجزيئات الماء، بحيث يصبح الجزيء قابل للذوبان في الماء بشكل متزايد ويمكن إفرازه Excreted، مما يريح الطفل من تأثيره السام.

كما تطرقنا لآلية الرؤية، ووجدنا أن قمم العصي والمخاريط في العين تحتوي على منطقة مليئة بأقراص مرتبطة بالغشاء، والتي تحتوي على 11-Cis C=C شبكية مرتبطة ببروتين يسمى اوبسين Opsin، يسمى المجمع الناتج رودبسين Rhodopsin أو "الأرجواني البصري، فعندما يضرب الضوء المرئي الرابطة الشبكية Cis، تخضع الرابطة 11 الشبكية من النوع Cis لعملية تماكب Cis-Trans لتتحول جميعها إلى شبكية من نوع ترانس، تتبعها سلسلة من التغييرات الهندسية في البروتين تؤدي لتراكم فرق الجهد عبر غشاء البلازما، حيث تتحسسه خلية عصبية مجاورة كنبضة كهربائية تنقل للدماغ لتفسير المعلومات المرئية.

كما تطرقنا للتحسس الضوئي الذي يعتبر عملية يحدث بها تغيير فيزيائي ضوئي أو كيميائي ضوئي في جزيء واحد نتيجة امتصاص الضوء بواسطة جزيء آخر، إضافة لمفاهيم أخرى تمت مناقشتها.

هذا موجز مدرس المقرر، الأهم منهُ هو موجزك عزيزي الطالب بعد قراءة المحاضرة ومعرفة أهم الأفكار التي وردت فيها وتطبيقاتها.

-- نهاية المحاضرة الأخيرة --

مع تمنياتي للجميع بالنجاح والتوفيق

ملاحظة:

يمكنك متابعة قناة المادة على تطبيق تلغرام للاستفادة أكثر من المعلومات التي تتعلق بالمحاضرة، وكذلك الانضمام لمجموعة المناقشة التابعة للقناة للإجابة عن كل استفساراتكم.

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعة مانشستر ميتروبوليتان Manchester metropolitan في المملكة المتحدة، وجامعة سانت جونز Saint john's في الولايات المتحدة.

مدرس المقرر: