كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء ضوئية

المحاضرة : **الحادية عشر/نظري/**د.سعود

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

المحاضرة الحادية عشر	مقرر الكيمياء الضوئية	الأحد: 2026/01/4
قســـــم الكيمياء السنة الرابعة - الفصل الأول 2026 - 2025	الفصل الخامس الكيمياء الضوئية للألكينات The Photochemistry of Alkenes	د. سعود عبد الحليم كده

تتضمن هذه المحاضرة:

1962 كلمة تشمل: *10610* حرف موزعة ضمن: *7* 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.

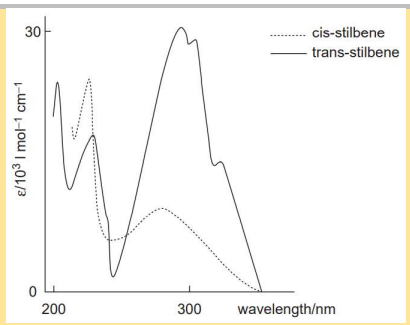
ونظراً لأن الحالة (π,π*) لا تحتوي على رابطة π صافية، فهناك عائق صغير A little barrier أمام الدوران الحر Free Rotation حول الرابطة المزدوجة السابقة، وبالتالي يحدث الاسترخاء بسرعة، مما يعطي حالة غير عمودية Non-vertical (π,π*) مع طاقة أقل وهندسة مختلفة إلى الحالة المثارة الرأسية Vertical Excited State.

يشار إلى الحالة المثارة غير الرأسية المسترخية بالحالة P-State (P) التي تمتلك مداريات P متجاورة Adjacent ومتعامدة Orthogonal ناتجة عن الانحراف بزاوية (90°) عن هندسة الحالة المثارة الرأسية، وهي حالة وسيطة نشطة جداً تستمر لفترة قصيرة (نانو ثانية) قبل أن تعود للحالة الأرضية أو تدخل في تفاعل كيميائي.

المحتوى	الصفحة
الحالات المثارة للألكينات.	118
التماكب الهندسي بالتشعيع المباشر للمركبات C=C	119
العلاج الضوئي (العلاج بالضوء).	120
الرؤية.	121

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

Telegram **@Photochemistry_tartousuniv**



طيف الامتصاص للمماكبات الهندسية للستالبين

الهدف التعليمي من المحاضرة الحادية عشر

في نهاية هذا المحاضرة ستكون قادر على استيعاب مفهوم:

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

جميع الحقوق محفوظة لأصحابها من حيث الاقتباس والصور على الشبكة العنكبوتية

لتوضيح المقدمة السابقة، لا بد من إجراء تخيل تصوري، وذلك من خلال المثال التوضيحي التالي:

مثال توضيحي (5-1):

سنفترض أن الرابطة المزدوجة في الألكين تمثل شخصين (ذرات) يقفان متقابلين، يربط هذين الشخصين عصا صلبة (الرابطة σ)، وحبل مشدود (الرابطة π).

في المرحلة الأولى عند امتصاص الضوء، ينتقل الكترون من الرابطة π (الحبل)، إلى مستوى طاقة أعلى (المدارية π^* المضادة للربط)، وبالتالي تختفي الرابطة π (ينقطع الحبل المشدود)، لكن الذرات لم تتمكن من الحركة بعد، لأنها أثقل من الإلكترون، تسمى هذه الحالة بالحالة المثارة العمودية (π,π^*) أو حالة فرانك كوندون، حيث تبقى الذرات في مكانها الأصلي (الهندسة نفسها) وكأن شيئاً لم يحصل.

في المرحلة الثانية يتم استرخاء الحالة المثارة (رد الفعل البطيء)، حيث تدرك الذرات أنها لم تعد مرتبطة بقوة نتيجة كسر الرابطة π^*، وبالتالي يصبح العائق أمامها طفيف جداً أمام دوران هذه الذرات حول الرابطة (σ) المتبقية (العصا الصلبة)، حيث يمكن تشبيه هذه الحالة بباب دوار يُدار بسهولة، وبالتالي تبدأ الذرات بالدوران الحر بسرعة حول الرابطة (σ).

النتيجة: تبتعد الذرات عن الوضع المستقيم الأصلي وتستقر في وضع متعامد (أي تصبح الزاوية بين المجموعات المتصلة 90° تقريباً)، حيث تدعى هذه الحالة المسترخية.

في المرحلة الثالثة تكون الذرات قد دارت 90° عن وضعها الأصلي، وبالتالي يصبح للمداريات (P) للمجموعتين المتصلتين اتجاهان متجاوران ومتعامدان على بعضهما البعض (مثل المحورين X,Y)، مما يسمح بتداخل أفضل بطريقة مختلفة.

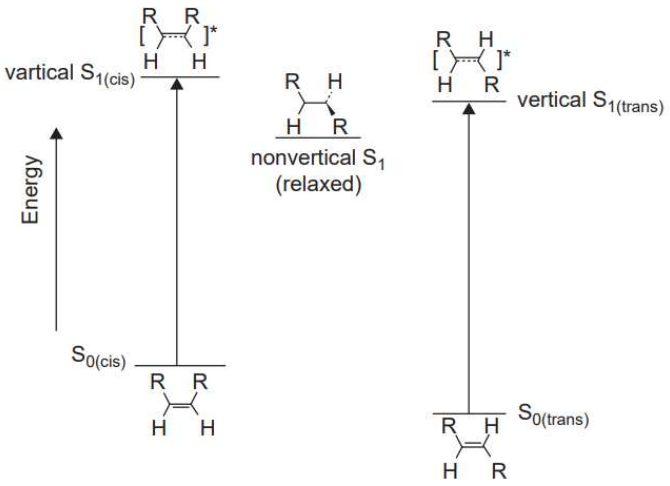
نتيجـــــــــــــة:

"يكسر الضوء الرابطة المزدوجة، مما يحرر الذرات للدوران، فتستقر في وضع متعامد مؤقت قبل أن تتفاعل أو تعود لوضعها الأصلي.
هذه الحالة المتعامدة الوسيطة (P) هي المفتاح للكيمياء الضوئية للألكينات"

V -1- الحالات المثارة للألكينات EXCITED STATES OF ALKENES

بناءاً على ما سبق، يوضح الشكل (5-1) 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).



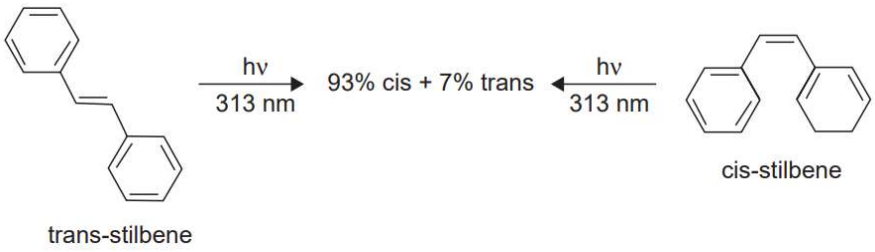
الشكل (5-1):
مخطط الطاقة الذي يظهر كل من الحالات حالات الإثارة الأحادية العمودية والغير عمودية للألكينات.

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.

مثال توضيحي (5-2):

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 (5-2).



الشكل (5-2):
ناتج التشعيع إما للمركب Cis-Stilbene أو Trans-Stilbene عند الطول الموجي 313 nm.

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

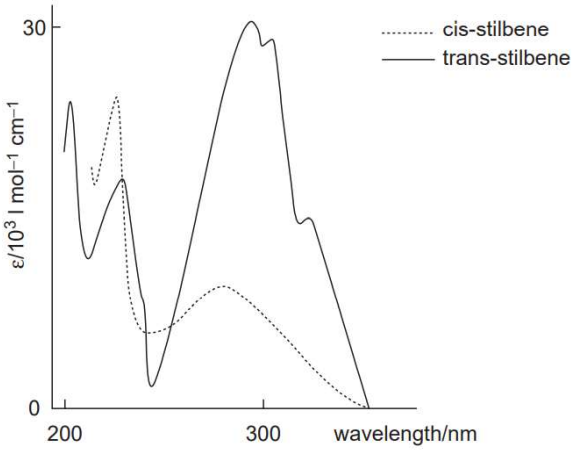
نتيجـــــــــــــة:

"في الحالة المستقرة ضوئياً، يكون معدل تكوين كل مماكب من الحالة المثارة غير العمودية مساوياً معدل إزالته عن طريق امتصاص الضوء"

فماذا يعني هذا؟

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 (5-3)، 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 (5-3):
طيف الامتصاص للمماكبات الهندسية للستالبين Stilbene

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

العلاج الضوئي لليرقان الوليدي هو أحد تطبيقات الكيمياء الضوئية الأنيقة التي تستخدم لإنقاذ حياة الأطفال حديثي الولادة.

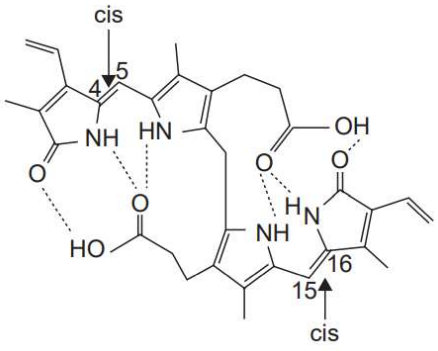
يُعتبر البيليروبين Bilirubin ناتج تحطم الهيموجلوبين Hemoglobin في خلايا الدم الحمراء الهرمة، يحدث اليرقان الوليدي Neonatal Jaundice عندما يتراكم البيليروبين بشكل أسرع من مقدرة كبد Liver الأطفال حديثي الولادة على تكسيره عن طريق تعديلهِ (الاقتران بالغلوكورونيد).

المشكلة عند الأطفال حديثي الولادة أن الكبد غير ناضج، فلا يستطيع معالجة البيليروبين بالسرعة الكافية مما يؤدي لتراكمهِ في الكبد، 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.

حيثُ أن الشكل غير المقترن من البيليروبين كاره للماء (محب للدهون)، وبالتالي يمكنهُ عبور الحاجز الدموي الدماغي والترسب في العقد القاعدية للدماغ، مسبباً حالة خطيرة تدعى باليرقان النووي تؤدي لتلف عصبي دائم أو إلى الوفاة.

إن سبب عدم الذوبان في هذا الشكل، هو في أن مجموعات الكربوكسيل والحلقات اللاكتامية تشكل روابط هيدروجينية داخلية قوية، مما يطوي الجزيء على نفسه في هيكل حلزوني مغلق (يشبه المشبك الورقي)، هذا الهيكل يخفي المجموعات القطبية مثل $(-COOH)$ ويجعل الجزيء محباً للدهون وغير قابل للذوبان في الماء.

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 (5-4).



الشكل (5-4):
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 (ذرة الامتصاص 450-550 nm)، يحدث تماكب لإحدى الرابطتين أو كلاهما، لتشكيل:

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

حيث أن الفوتونات الممتصة تضيف طاقة كافية لأن تتسبب في دوران الرابطة المزدوجة.

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.

كيف يعالج التماكب المشكلة؟

في الأشكال المحتوية على ترانس، تتكسر الروابط الهيدروجينية الداخلية القوية لأن مجموعة الترانس تدفع الجزيء إلى الاستقامة، وبالتالي الجزيء المستقيم لا يمكنه الطي على نفسهِ، فتتعرض مجموعاته القطبية $(-COOH, -NH, C=O)$ للماء، وهذا يحولهُ إلى جزيء قابل للذوبان في الماء.

يمكن للبيليروبين الضوئي المتشكل (فوتو بيليروبين) الإفراز المباشر في الصفراء والبول دون حاجة لمعالجة كبدية إضافية، كما يمكنهُ التفاعل مع الألبومين في الدم ونقله بسهول للكبد حتى يتم إفرازهُ.

لماذا الضوء الأزرق تحديداً؟

لأن هذا الضوء يحتوي على طاقة الفوتون المناسبة تماماً لدوران رابطة$(C=C\ (\sim 260\ kJ/mol)$ ، دون أن يكون عالي الطاقة بما يكفي للتسبب بتلف خلوي (مثل الأشعة فوق البنفسجية)، أما السبب الكيميائي فهو في كون البيليروبين يمتص بقوة عند هذا الطول الموجي (لديه حزمة امتصاص واسعة عند $\sim 450\ nm$)، مما يضمن كفاءة عالية في امتصاص الضوء.

هـــــــــــــام:

هذه العملية هي عكس عملية الرؤية تقريباً، حيث في العين يقوم الضوء بتحويل الريتينال من سيس إلى ترانس لتبدأ الإشارة العصبية، بينما هنا يحول الضوء البيليروبين من سيس إلى ترانس ليتوقف عن كونه ساماً.

V-2-2- **الرؤية** Vision

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

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

- العصي: حساسة جداً للضوء الخافت (الرؤية الليلية) ولا تميز الألوان.
- المخاريط: تعمل في الضوء الساطع وهي المسؤولة عن رؤية الألوان (ثلاثة أنواع: الأزرق، الأخضر، والأحمر).

تحتوي أطراف هذه الخلايا على أقراص غشائية مكدسة، تشبه شرائح بطارية تخزين، داخل هذه الأقراص يوجد البروتين الأساسي للرؤية والذي يُدعى الرودبسين Rhodopsin، وهو الجزء الضوئي الأساسي ويسمى أيضاً الأرجواني البصري (Visual Purple).

يعتبر الرودبسين مركب بروتيني – صبغي، يتكون من:

- بروتين الـ اوبسين Opsin الذي يعمل كمستقبل مقترون بالبروتين (GPCR)، حيث يمتلك جيب ارتباط محدد الشكل.

- الكاشف الضوئي (11-سيس -ريتينال)، وهو مشتق من فيتامين A (ريتينول)، ومرتبط تساهمياً بالـ ليسين Lysine في البروتين عبر قاعدة شيف Schiff Base.

حيث لا يعمل الريتينال بمفردهِ، إذا يجب أن يكون مثبتاً بدقة داخل جيب بروتين الأبسين، حيث يمكن شرح هذه الآلية وفق ما يلي:

✓ تتفاعل مجموعة الألدهيد $(-CHO)$ في طرف الريتينال مع مجموعة الأمين $(-NH_2)$ الموجودة على حمض أميني اللايسين (Lysine) داخل جيب بروتين الأبسين.

✓ ينتج عن هذا التفاعل (تفاعل تكاثفي) رابطة مزدوجة بين الكربون والنيتروجين$(C = N)$ ، مع فقدان جزيء ماء (H_2O)

هذا المركب $(C = N)$ هو ما يسمى "قاعدة شيف.

أي يتصل طرف الريتينال بذرّة نيتروجين في البروتين، كما لو كان يربطهما مشبك صغير ومتين جداً (رابطة قاعدة شيف).

هذا التركيب الدقيق يجعل $Cis - 11$ ريتينال حساساً للغاية للضوء.

عند امتصاص فوتون واحد من الضوء المرئي (الذروة ~500 نانومتر) بواسطة رابطة $Cis\ C = C - 11$ في جزيء الريتينال، تخضع الرابطة للتماكب الضوئي الكيميائي من الشكل المنحني سيس $(11 - cis)$ إلى الشكل المستقيم $(all - trans)$ في زمن من مرتبة فيمتو ثانية $(10^{-1}\ S)$.

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.

نتيجـــــــــــــــة:

"العين البشرية حساسة لدرجة أنها يمكنها اكتشاف بضع فوتونات فقط في الظلام الدامس، هذا لأن جزيء رودبسين واحدٌ ثار يمكن أن يؤدي عبر التضخيم الإنزيمي إلى إغلاق مئات الآلاف من القنوات الأيونية، مما يولد تغيراً كهربائياً كبيراً".

المفاهيم الأساسية للمحاضرة والموجز

Key Concepts and Summary

ناقشنا في هذه المحاضرة 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.

.

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

-- نهاية المحاضرة --

مع تمنياتي للجميع بالنجاح والتوفيق

أعدت هذه المحاضرة وفق قواعد الجودة العالمية لمناهج التدريس، كما تم الاستعانة في إعداد هذه المحاضرة بجامعات متخصصة في الولايات المتحدة والإتحاد الأوربي.

.

د. سعود عبد الحليم كـده