



انتقال الطاقة الضوئية والعمليات الضوء كيميائية في أنظمة كيميائية ذات مردود صناعي وبيئي

رسالة مقدمة من

عمرو عبد النبي إبراهيم عيسوي

ماجستير في العلوم (كيمياء) ٢٠٠٣

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة الفيوم

للحصول على درجة الدكتوراه في

الكيمياء

٢٠٠٦

انتقال الطاقة الضوئية والعمليات الضوء كيميائية في أنظمة كيميائية ذات مردود

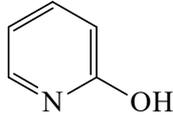
صناعي وبيئي

ملخص الرسالة

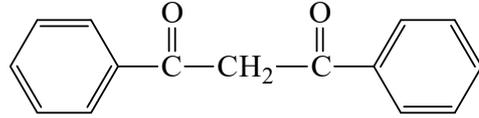
يتزايد الاهتمام في السنوات الأخيرة بالدراسة في علم الكيمياء الضوئية للوصول إلي نتائج تطبيقية لها مردود صناعي وبيئي ولذا فإن الهدف الأول من هذه الرسالة هو البحث في عمليات انتقال الطاقة الضوئية ولاسيما في متراكبات اللانثانيدات لما لها من خواص أثارت اهتمام الكثير من الكيميائيين و الفيزيائيين و خبراء الكيمياء و ذلك حيث تستخدم في مجالات تطبيقية عديدة من بينها حل كثير من المشكلات التحليلية و البنائية مثل تعيين مواضع التماثل في المواد الغير العضوية البلورية، الحفز، معرفة الشكل البنائي للجزيئات البيولوجية الكبيرة، وفي الأحماض الأمينية باستخدام تقنيات الوميض الفلورسيني. أيضا أثبتت الدراسات أن متراكبات اللانثانيدات تسهم في إحراز تقدم في مجال الليزر وتكنولوجيا الاتصالات و المجسات.

يعتبر الترييوم و الايوروبيوم و السماريوم من أهم عناصر اللانثانيدات لما لهم من خصائص طيفية تتضمن: طول زمن بقائهم في الحالة المثارة (بالملي ثانية)، أطيف الانبعاث لها مميزة و حادة و كذلك كبر إزاحة ستوك.

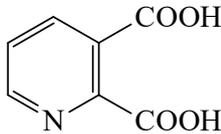
على ضوء ذلك فقد تمت دراسة عمليات تكوين المتراكبات بين عناصر الترييوم و الايوروبيوم و السماريوم و الليجندات مثل (بيريدين ٣.٢ - ثنائي الكربوكسيل) و (٢-أمينو-٥-كلورو حمض البنزويك) و (٢-بريدينول) و (٣١- و ٣- ثنائي الفينيل - ٣١- بروبان- داون) و (حمض الجاليك) بهدف تحديد الظروف المثلى لزيادة الانبعاث الفلوريسيني لهذه العناصر. يتم هذا الانبعاث عندما يمتص الليجند الطاقة الضوئية ثم ينقلها إلى هذه العناصر فيظهر طيف الانبعاث المميز لها.



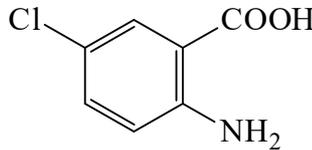
(٢- بريدنول)



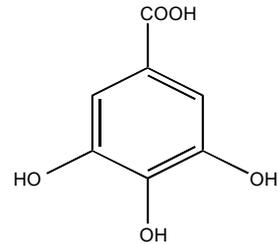
(٣١- و ٣- ثنائي الفينيل - بروبان- داون)



(بيريدين ٣.٢ -
ثنائي الكربوكسيل)



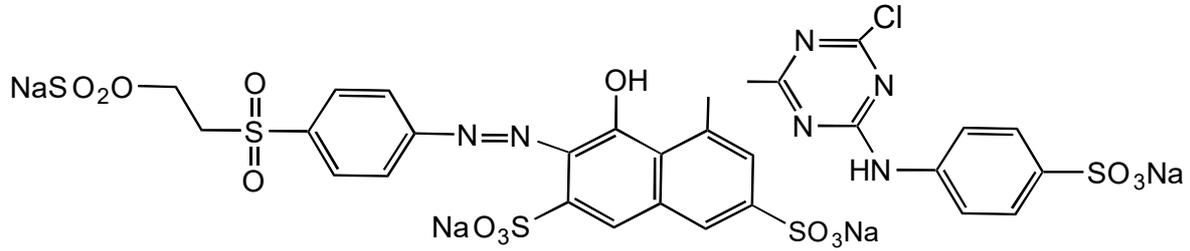
(٢-أمينو-٥-كلورو
حمض البنزويك)



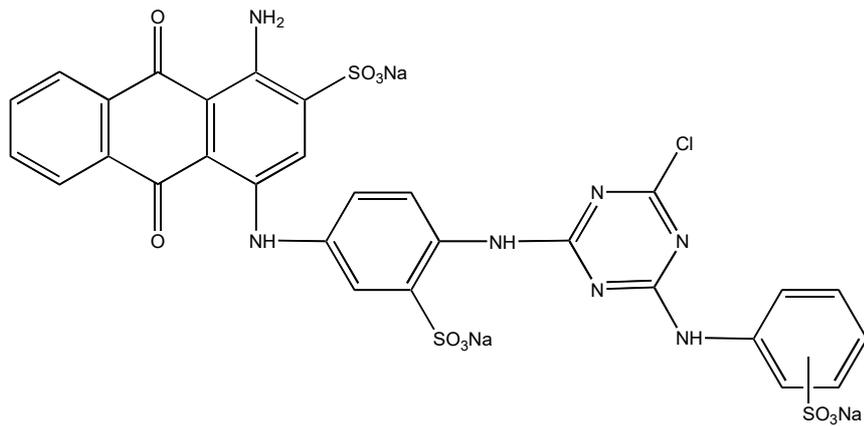
(حمض الجاليك)

من ناحية أخرى فإن الهدف الثاني من هذه الدراسة هو تتبع العمليات الحفزية غير المتجانسة باستخدام حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم النانومترية المثبتة على مكونات بوليمرية والمستحثة ضوئياً كوسيلة للتخلص من ثلاثة ملوثات لها ذاتية وتوافر

نسبي عالي في مياه الصرف للعديد من المؤسسات الصناعية وهي صبغتي أحمر الريمazol رب ١٣٣ (١) و الرياكتف الأزرق ٢ (٢) وكذلك حمض الجاليك.



(١)



(٢)

و تتكون الرسالة من ثلاثة أبواب:

الباب الأول يحتوى على مقدمة في مجال الدراسة بالإضافة إلى نتيجة بحث المراجع الحديثة وتجميع لنتائج الدراسات المنشورة في هذا المجال و المراجع المستعان بها.

الباب الثاني: يحتوي علي التجارب العملية و الأجهزة المستخدمة، وتم استخدام الطرق الطيفية الآتية لتتبع عمليات انتقال الطاقة وكذلك التأثيرات الضوئية الحادثة:-
 - طيف الامتصاص باستخدام الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة الملونة.
 - طيف الانبعاث الفلوروسيني.

- طيف الأشعة تحت الحمراء.

هذا إلي جانب تعيين كمية الكربون العضوي و كمية الأكسجين لتأكيد ميكانيكية التكسير المقترحة و قد تم التعرض للطرق المستخدمة في معالجة النتائج مثل تعيين معدلات الحركة وكذلك تعيين ثابت التكوين وقيم العائد الكمي للمتراكبات خلال التفاعلات الضوء كيميائية الحادثة.

الباب الثالث يشمل تقريراً عن النتائج التي تم الحصول عليها كالتالي:

الجزء الأول: عمليات انتقال الطاقة في متراكبات اللانثانيدات

- تم دراسة طيف الامتصاص لليجنيدات (بيريدين. ٣.٢- ثنائي الكربوكسيل) و(٢-أمينو-٥-كلورو حمض البنزويك) و (٢-بريدينول) و(٣و١- ثنائي الفينيل -٣و١-بروبان- دأون) و (حمض الجاليك) و متراكباتهم مع الترييوم و الأيوروبيوم و السماريوم حيث وجد أن لهم امتصاص ضوئي في المنطقة فوق بنفسجية من الطيف و هذا الامتصاص يرجع إلى الانتقالات التي تحدث في الليجنيدات، و قد لوحظ أن هذه المنطقة يحدث لها إزاحة سواء إلى المنطقة الأعلى أو الأقل في الطاقة مقارنة بالليجنيد و كما وجد أن معامل الامتصاص المولاري للمتراكب يزيد في قيمته عن الليجنيد الحر و هذا يرجع إلى تكوين المتراكبات بين الترييوم و الأيوروبيوم و السماريوم و (بيريدين-٣.٢- ثنائي الكربوكسيل) و(٢-أمينو-٥-كلورو حمض البنزويك) و (٢-بريدينول) و(٣و١- ثنائي الفينيل -٣و١-بروبان- دأون) وحمض الجاليك.

- طيف الانبعاث لمتراكبات الترييوم يحتوى على أربع مناطق تقابل الأطوال الموجية الآتية: ٤٨٩،٥٤٥،٦٢٢،٥٨٦ نانومتر. طيف الانبعاث لمتراكبات الأيوروبيوم يحتوى على أربع مناطق تقابل الأطوال الموجية الآتية: ٤٨٩،٥٤٥،٦٢٢،٥٨٦ نانومتر. أيضا طيف الانبعاث لمتراكب السماريوم يحتوى على أربع مناطق تقابل الأطوال الموجية الآتية: ٤٨٩،٥٤٥،٦٢٢،٥٨٦ نانومتر وهذا يدل على أن الطاقة تنتقل من الليجنيدات إلى الترييوم أو الأيوروبيوم أو السماريوم.

- لوحظ أن الزيادة في تركيز الليجنيد تؤدي إلى زيادة ملحوظة في طيف الانبعاث، حيث تتكون عدة أشكال للمتراكب و لكنة وجد أن أكثر أشكال هذه المتراكبات ثباتا و وجودا هو الذي يتكون بنسبة ٣:١ (أيون الفلز: ليجنيد) وذلك في جميع المتراكبات باستثناء متراكب الترييوم مع حمض الجاليك حيث تكون النسبة ٥:١. وقد تم تعيين ثابت التكوين لهذه المتراكبات باستخدام معادلة "بينيزي هيلد براند" حيث تبين أن متراكب الترييوم مع حمض الجاليك له أعلى ثابت تكوين مقارنة بالمتراكبات الأخرى.

- تم دراسة سلوك المتراكب في عدة مذيبات عضوية فوجد أن كل من طيف الامتصاص و الانبعاث يختلف في شدته من مذيب إلى آخر و أنه تحدث إزاحة و لكن قيمتها قليلة جدا يمكن إهمالها، كذلك قيمة العائد الكمي العالية تدل على أن الليجند يقوم بعزل التربيوم أو الأيوربيوم أو السماريوم من المذيب بحيث يكون فقد هذه العناصر للطاقة أقل ما يمكن، و قد تم تفسير قلة العائد الكمي في بعض المذيبات بأنة يتكون متراكبين أحدهما باعث فلوريسيني و الآخر غير باعث فلوريسيني.

وجد أن شدة الانبعاث الفلوريسيني لمتراكب التربيوم مع (٢-أمينو-٥-كلورو حمض البنزويك) و الأيوربيوم السماريوم مع (٣و١- ثنائي الفينيل -٣و١- بروبان- دأون في ثنائي ميثيل فورماميد وثنائي ميثيل سلفوكسيد أعلى نسبيا منها في حالة المذيبات المحتوية على مجموعات الهيدروكسيل. يرجع ذلك إلى تثبيط الحالة المثارة لأيونات اللانثانيدات عن طريق الحركات الإهتزازية لمجموعات الهيدروكسيل.

- عند إدماج متراكب التربيوم مع (٢-أمينو-٥-كلورو حمض البنزويك) و الأيوربيوم و السماريوم مع (٣و١- ثنائي الفينيل -٣و١- بروبان- دأون) في البولي ميثيل ميثا أكريلات، لا ينتج الانبعاث الفلوروسيني للتربيوم و الأيوربيوم و السماريوم وقد يرجع ذلك إلى عدم ملائمة حجم البوليمر لحجم جزيئات المتراكبات خلال عملية الإدماج، أيضا التزاحم الفراغي لذرة الكلور وكذلك عدم قدرة المركب (٣و١- ثنائي الفينيل -٣و١- بروبان- دأون) على الدوران عند إتحاده مع الأيوربيوم و السماريوم نظرا لعدم مرونة البوليمر مقارنة بالمحاليل العضوية المستخدمة. وعلى العكس فإن الانبعاث الفلوروسيني للتربيوم و الأيوربيوم يحدث في البولي ميثيل ميثا أكريلات عند إتحادهم مع (بيريدين-٣.٢- ثنائي الكربوكسيل) و (٢- بريدينول) وحمض الجاليك. ولكن وجد أن قيم الانبعاث الفلوروسيني و العائد الكمي أقل منها في المحاليل العضوية و ثاني أكسيد السيليكون مشيرا إلى احتمالية حدوث الانتقالات اللاإشعاعية

- وعلى العكس من وجود المتراكبات في البولي ميثيل ميثا أكريلات تبين أن عملية انتقال الطاقة من الليجندات إلى التربيوم أو الأيوربيوم أو السماريوم تكون أكثر فاعلية عند وضع المتراكب في ثاني أكسيد السيليكون و هذا لأن أكسيد السيليكون يقلل الذبذبات إلى يحدثها الليجاند حول التربيوم و بالتالي يكون الفقد في الطاقة على هيئة حرارة أقل كذلك يعمل ثاني أكسيد السيليكون كمحفز لعملية انتقال الطاقة من الليجند إلى التربيوم أو الأيوربيوم أو السماريوم.

- تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للجيندات الحرة وكذلك لمتراكباتها في الصورة الصلبة سواء في وجود أو عدم وجود ثاني أكسيد السيليكون وقد تبين حدوث إزاحة في قيم عصابات الامتصاص المميزة وكذلك ظهور واختفاء عصابات امتصاص أخرى مما يدل على تكوين المتراكبات.

- تم دراسة تأثير زيادة درجة الحرارة على شدة طيف الانبعاث لمتراكبات الترييوم والايوبيوم و السماريوم المندمجة في ثاني أكسيد السيليكون فوجد أنه كلما زادت درجة الحرارة إلي ١٠٠ درجة مئوية تزداد شدة طيف الانبعاث ويرجع ذلك إلى إمكانية فقد جزيئات الماء التي من المعروف عنها تثبيطها لعملية الانبعاث الفلوروسيني وعلى العكس فأنة بزيادة درجة الحرارة أعلى من ١٠٠ درجة يحدث تحلل للمتراكبات مما يقلل من الانبعاث الفلوروسيني.

- وبدراسة الخريطة الكنتورية (Contour map) التي لها أهمية في تعرف أيونات اللانثانيدات (الترييوم و الايوربيوم السماريوم) على طبيعة المركب العضوي (الليجند) والوسط حيث تختلف الخريطة الكنتورية باختلاف المركب العضوي (الليجند)/ والمذيب وتعتبر من أهم الطرق الوصفية التحليلية في الكيمياء الحيوية والكيمياء الصيدلانية

الجزء الثاني: عمليات التحلل الضوئي في وجود حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم المثبتة على مكونات بوليميرية كعامل حفز غير متجانس.

- الخواص الطيفية تم دراسة طيف الامتصاص للصبغتين (١) و (٢) وكذلك حمض الجاليك حيث تم الحصول علي قمم امتصاص مميزة نسبيا لهذه المواد عند ٥٢٧، ٦١٤، ٢٦٠ نانومتر علي الترتيب.

- الثبات الضوئي للمركبين (١)، (٢)، وجد أن المركبين (١)، (٢) سواء في الوسط المائي أو في الصورة الممتازه على البوليمر لهما درجة ثبات ضوئي عالية حيث وجد أن التحلل الضوئي المباشر غير فعال في تكسيرهما. أيضا لوحظ أن حمض الجاليك له درجة ثبات عالية في الوسط المائي.

- التحلل الضوئي في وجود ثاني أكسيد التيتانيوم: عند تشيع المركبين (١) و (٢) الممتزين على عينات مختلفة التركيب من البوليمر LDPE-g-(4-vp/AAm تحتوى على حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم ، يحدث تحلل ضوئي ملحوظ للمركبين (١) و (٢) مقارنة بتلك التي لا تحتوي على ثاني أكسيد التيتانيوم ،وقد وجد أن هذا التكسير يتبع من الناحية الكيناتيكية تفاعلات الرتبة الأولى. ومن ناحية أخرى فأن التحلل الضوئي للمركب (١) يحدث أسرع من المركب (٢) ويرجع ذلك إلي وجود منافسة بين كل من البوليمر و ثاني أكسيد التيتانيوم خلال إمتزاز المركبين. وقد وجد أن عينة البوليمر المحتوية على أقل تركيز من ثاني أكسيد التيتانيوم لها أعلى معدل تحلل ضوئي للمركبين (١) و (٢) وذلك بسبب النقصان النسبي للأماكن النشطة على سطح ثاني أكسيد التيتانيوم كنتيجة لتجمع جزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم عند التركيزات الأعلى مما يعيق من وصول الضوء بشكل مناسب إلي أسطح العينات.

- عند تسخين ثاني أكسيد التيتانيوم المثبت على (LDPE-g-(4-vp/AAm) لدرجة حرارة تصل إلى ١٣٠ درجة مئوية لمدة ٣ ساعات ثم تتبع معدل التحلل الضوئي للصبغتين (١) و(٢) الممتزتين على سطح البوليمر تبين أن معدل التفسير يقل بدرجة ملحوظة وتم إرجاع ذلك إلى إمكانية التحول في شكل ثاني أكسيد التيتانيوم من صورة anatase الأعلى نشاطا إلى rutile الأقل نشاطا.

- ومن جهة أخرى فقد لوحظ أن كفاءة حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم في أكسدة المركبين (١) و (٢) تقل بشكل ملحوظ عند إدماج أيونات السيريوم (Ce^{3+}) على سطح البوليمر مشيرا إلى دور أيونات السيريوم في زيادة تركيز الفجوات مما يؤدي إلى إزاحة مستوى "فيرمي" إلى قيم أقل.

- وعلى الجانب الآخر لوحظ أن التشعيع الشمسي لحمض الجاليك في الوسط المائي وفي وجود حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم المثبتة على سطح non-woven paper يؤدي إلى نقصان ملحوظ في طيف الامتصاص لحمض الجاليك حيث تزداد قيمة الأس الهيدروجيني ثم تثبت كمؤشر لتحلل مجموعة الكربوكسيل إلى ثاني أكسيد الكربون. ومن ناحية أخرى أوضحت النتائج أن وجود متراكبات الرسينيوم (II) بجانب ثاني أكسيد التيتانيوم يزيد من النشاط الحفزي للأخير مما يؤدي إلى زيادة معدل التحلل الضوئي لحمض الجاليك.

- **تحليل كمية الكربون العضوي:** عند قياس كمية الكربون العضوي وكمية الأكسجين المتضمن في وسط التفاعل لمحلول مائي من حمض الجاليك في وجود حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم المثبتة على سطح non-woven paper قبل وبعد فترات مختلفة من عملية التشعيع الشمسي لوحظ أنه يحدث نقصان ملحوظ في كميتي الكربون العضوي والأكسجين بنسبة ٣٤.٣ % و ٥١.٩ % على الترتيب. من ناحية أخرى فإن التأثير المزدوج لمتراكبات الروسينيوم (II) بجانب حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم المثبتة يزيد من تناقص كمية الكربون العضوي والأكسجين.

هذه النتائج تقترح أن متراكبات الرسينيوم تسهم في منع الإتحاد بين e^- و h^+ مما يؤدي إلى زيادة النشاط الحفزي لثاني أكسيد التيتانيوم.