# دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية لمركب أوكسي البنزن

إيناس غانم غالي* أ.د. عدنان كودلأ **

**ملخص البحث**

تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية و الإلكترونية لمادة أوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون، بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT) حيث تم استخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة [6-311+g(d,p)] وذلك باستخدام برامج (GaussView6.0) و (Gaussian09). بعد تحديد البنى الهندسية الفضلى لهذا المركب في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء) والحالة المثارة (بعد التعريض للضوء)، تمّ إيجاد الخصائص البنيوية وملاحظة التغيرات الحاصلة في أطوال الروابط والزوايا نتيجة التعريض للضوء، ثم تمّ حساب الخصائص الإلكترونية وتبَيَّن تأثر هذا المركب بالضوء وزيادة الفعالية الكيميائية له. كما تمت دراسة الخصائص الضوئية كطاقة الامتصاص والإصدار بالفلورة والفسفرة وطاقة التنشيط والمردود الكوانتي وذلك من أجل معرفة الحساسية الضوئية والنشاط الضوئي للمركب. وأخيراً تمّ حساب طيفي IR و UV-Vis للمركب كوانتياً وتسجيلهما تجريبياً.

**الكلمات المفتاحية :** أوكسي البنزن، نظرية تابعية الكثافة (DFT) & (TD-DFT) ، طاقة الامتصاص، الفلورة ، الفسفرة ، الخصائص الضوئية.

***طالبة ماجستير– كلية العلوم – جامعة البعث – حمص. سورية.**

****أستاذ في قسم الكيمياء– كلية العلوم – جامعة البعث– حمص. سورية.**

# Studying the Structural, Electronic and Optical Properties of Oxybenzone

Abstract

In this work, the effect of light on structural and electronic properties of Oxybenzone was studied in liquid state in the presence of Acetone as a solvent using density functional theory (DFT) and Time Dependent - Density Functional Theory (TD-DFT) using B3LYP method and 6-311+ G (d, p) basis set, by Gaussian09 and GaussView6.0 programs.

Initially, the optimal structures were determined in the ground state (before exposure to light) and excited states (after exposure to light). By the studying of the structural properties was observed changes on bond lengths and bond angles due to effect of light. Then the electronic properties were calculated and its result was increase the activity of this compound after exposure to light. In addition, the optical properties such as absorption energy, fluorescence and phosphorescence emission, and quantum yield that were studied for knowing photosensitivity of Oxybenzone and their optical activity. In the end, IR and UV-Vis spectra were found.

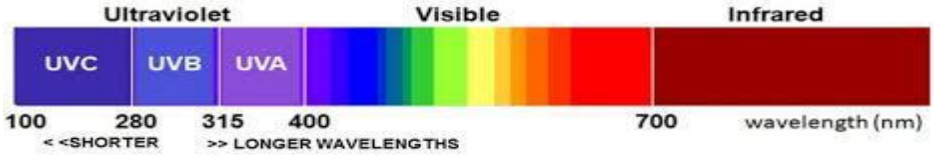
**Key words:** Oxybenzone**,** absorption energy, density functional theory (TD-DFT) & (DFT)**,** quantum yield**,** fluorescence**,** phosphorescence, optical properties.

## 1) المقدمة والدراسة المرجعية (Introduction and Reference study):

تم تصنيف علم الكيمياء الى فروع مختلفة ليسهل دراستها؛ فكانت الكيمياء الفيزيائية والعضوية والكمومية والضوئية والتحليلية واللاعضوية والحيوية ...الخ.

تُعد الكيمياء الضوئية من أهم فروع الكيمياء التي لا غنى عنها في الوقت الحاضر نظراً لدورها الأساسي في الحياة، حيث تُعد الشمس المصدر الأساسي للضوء وسبب لوجود واستمرار الحياة.

لقد استُخدم مصطلح الكيمياء الضوئية لوصف التفاعلات الكيميائية الناتجة عن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تتراوح أطوال أمواجها (100-400 nm) أو الضوء المرئي الذي تتراوح أطوال أمواجه (400-750 nm) أو الأشعة تحت الحمراء التي تتراوح أطوال أمواجها (750–4000 nm) كما هو موضح بالشكل (1):




**الشكل (1):** الاطوال الموجية للضوء المرئي وفوق البنفسجي.

التفاعل الكيميائي الضوئي هو تفاعل ناتج عن امتصاص الطاقة على شكل ضوء، حيث نتيجة امتصاص الجزيئات للضوء تُخلق حالات مثارة انتقالية تختلف خصائصها الفيزيائية والكيميائية بشكل كبير عن الجزيئات غير المُثارة.

إن استخدام الضوء لتحفيز التفاعلات الكيميائية هي واحدة من أكثر الطرائق فعالية وانتقائية، فعندما تمتص جزئية ما فوتوناً ضوئياً تتغير بنيتها الالكترونية، وتتفاعل بشكل مختلف مع الجزيئات المتفاعلة الأخرى. والطاقة التي تمتصها الجزيئة نتيجة تعرضها للضوء تسبب تغيرات ضوئية في الجزيئة أو في جزيئة مجاورة[1].

تم استخدام الكيمياء الضوئية في دراسة وصناعة الكثير من المواد والمركبات المستهلكة في العالم منها مواد التنظيف ومركبات العناية بالشعر وطلاء الأظافر ومستحضرات التجميل والمركبات الدوائية[2-4].

في الوقت الحاضر تشكل منتجات العناية بالبشرة أهمية جمالية وصحية للإنسان، ومن هذه المنتجات المركبات الواقية من الشمس، حيث دُرست بشكل موسع عالمياً لما لها من أهمية كونها تُستخدم على البشرة الخارجية وتتعرض للضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية المنبعثة من الشمس.

إن ارتباط أشعة الشمس بتلف الجلد معروف منذ العصور الوسطى، وقد تم استخدام أدوات واقية من الشمس منذ الحضارات القديمة للحد من التعرض لأشعة الشمس[5].

ووفقاً لموقعي "الموسوعة البريطانية" و"المكتبة البريطانية"، كان أول استخدام لمظلة واقية من الشمس قبل حوالي 4 آلاف عام في مصر وبلاد الرافدين واليونان والصين، واستخدم المصريون القدماء مظلات مصنوعة من تشكيلات بسيطة من أوراق النخيل والبردي والريش المثبتة على عصا، وسرعان ما تطورت إلى أداة يستخدمها النبلاء والزعماء الدينيون والملوك.

إن الأشعة فوق البنفسجية تؤثر بشكل مباشر على الجلد الذي هو خط دفاع الجسم الأول للتعرض الخارجي، حيث تظهر علامات الشيخوخة بشكل أكثر وضوحاً في الجلد، على الرغم من أن شيخوخة الجلد لا تشكل تهديداً لشخص ما، إلا أنها قد يكون لها تأثير ضار على نفسية الشخص، إذ تحدث معظم حالات سرطان الجلد في مناطق الجسم الأكثر تعرضاً للشمس مثل الوجه والرقبة والرأس واليدين[6]، حيث تُعد الواقيات الشمسية مكوناً متطوراً باستمرار في الأسلحة العلاجية لأخصائي الأمراض الجلدية.

إن الاستخدام الأساسي لواقيات الشمس هو حماية الجلد من تأثيرات قصيرة وطويلة الأمد للأشعة فوق البنفسجية[7]. يُعد ضوء الأشعة فوق البنفسجية جزءاً من الضوء ويمتد بطول موجة من (100-400 nm). وينقسم طيف الأشعة فوق البنفسجية الى ثلاثة أقسام:

1- UVC (100-290 nm): ليس له أهمية طبية بسبب ترشيحه بالكامل بوساطة طبقة الأوزون.

2- UVB (290-320 nm): تحفز الأشعة فوق البنفسجية المتوسطة UVB إنتاج صبغة الميلانين وتحفز خلايا الجلد لإنتاج بشرة أكثر سمكاً، مما يؤدي الى انتاج تان طويل الأمد (التان هو إسمرار البشرة نتيجة التعرض لأشعة الشمس)، كما أنها السبب الرئيسي لحروق الشمس.

3- UVA (320-400 nm): ينشط ضوء UVA الميلانين الموجود بالفعل على البشرة لإنتاج تان قصير الأمد. يخترق الجلد أعمق بكثير من الأشعة UVB ويمكن أن يسبب ضرراً طويل الأمد للجلد مثل شيخوخة الجلد وممكن أن يؤدي الى طفرات في الحمض النووي، والتي إذا لم يتم إصلاحها قد تؤدي إلى سرطان الجلد[5].

تتكون واقيات الشمس عادة من أكثر من مرشح للأشعة فوق البنفسجية مما يوفر نطاقاً واسعاً من الحماية، يتم حالياً استخدام نوعين من المرشحات:

المرشحات العضوية مثل: Oxybenzone – Octyl methoxycinnamate.

المرشحات غير العضوية مثل: Zinc oxide – Titanium dioxide [8].

**عامل الوقاية الشمسي SPF** (Sun Protection Factor):

إن قياس عامل الحماية من الشمس هو الطريقة المثلى لتحديد فعالية تركيبة واقي الشمس، تعتمد وظيفته على قدرته على امتصاص أو عكس أو تشتيت أشعة الشمس[9].

عادةً ما يتم التعبير عن فعالية الواقي الشمسي بوساطة عامل الحماية من أشعة الشمس (SPF) والذي يعرف بأنه طاقة الأشعة فوق البنفسجية المطلوبة لإنتاج الحد الأدنى من جرعة الحمامي (MED) للجلد المحمي مقسومة على طاقة الأشعة فوق البنفسجية المطلوبة لإنتاج (MED) على جلد غير محمي. يتم تعريف الحد الأدنى من الجرعة الحمامية (MED) "Minimal Erythema Dose" على أنها أقل فترة زمنية أو جرعة

من الأشعة فوق البنفسجية يكفي لإنتاج حد أدنى من احمرار الجلد غير المحمي[6]. إن أرقام معامل الحماية من الشمس هي تقدير للمدة التي يمكن للمرء أن يبقى فيها في الشمس قبل الاختراق مقارنة بعدم استخدام واقي الشمس[9]. كلما ازداد عامل الحماية من الشمس كان المنتج أكثر فعالية في منع حروق الشمس[6]. وهناك أربع فئات لعامل الحماية SPF حسب المفوضية الأوروبية[10]:

SPF (6-10): حماية منخفضة

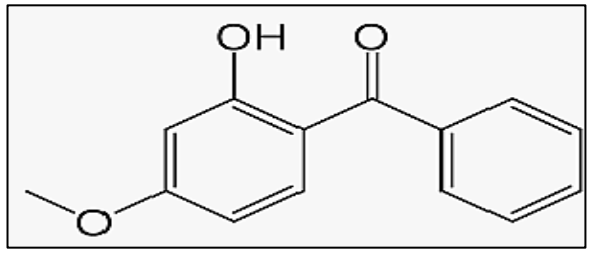
SPF (15-25): حماية متوسطة

SPF (30-50): حماية عالية

SPF (+50): حماية عالية جداً

**المركب Oxybenzone:**

يتم استخدامه كمرشح للأشعة فوق البنفسجية واسع النطاق نظراً لامتصاصه كلاً من UVB و UVA، ويُعرف أيضاً باسم Benzophenone-3، واسم 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone [11] وهو يستخدم في واقيات الشمس بتركيز أقصى مسموح به بنسبة (6%) في الولايات المتحدة[12].




**الشكل (2):** الصيغة البنائية لمركب أوكسي البنزن

**2) أهمية وأهداف البحث (Importance and Aims of the Research):**

إن تحديد شروط سلامة مكونات الواقي الشمسي المعرض لأشعة الشمس (طول موجة الإشعاع ، تواتر الإشعاع)، يقلل من الآثار السلبية الناجمة عن تفكك بعض هذه المكونات والحفاظ على الواقي الشمسي لأطول فترة ممكنة مما يساهم في الحفاظ على جمال البشرة وسلامتها.

سيتم في هذا البحث:

- ✓ معرفة التغيّرات البنيوية والإلكترونية التي يسببها الضوء لبعض مكونات الواقي الشمسي.
- ✓ دراسة الخصائص الضوئية لهذا المركب.
- ✓ تحديد الحساسية الضوئية (طول موجة الامتصاص، تواتر الاشعاع) لهذا المركب.

**3) أدوات البحث (Research Tools):**

- ➢ **الطريقة الكوانتية (Quantum-chemical Method):**

تمّ في هذا العمل استخدام طريقة (DFT/B3LYP) وهي عبارة عن طريقة تابعية الكثافة المستقلة عن الزمن DFT المطورة من قبل بيكي[13](A.D.Becke) ولي–يانغ–بار [14](C.Lee,W.Yang ,R.G.Parr) ، وكذلك طريقة تابعية الكثافة المتعلقة بالزمن (TD-DFT) [15].

وهنا لابد من التأكيد على أن دراسات عديدة قد أثبتت أن تطبيق طريقة DFT/B3LYP على جملة ما (ذرة، جزيئة، أيون، ...) قد أعطى نتائج عالية الدقة، كما أنها تسمح بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية للجمل المدروسة.

- ➢ **الحسابات (Calculations):**

باستخدام برنامجي Gaussian03 [16] و Gaussian09 [18,17] نفذت حسابات DFT/B3LYP/6-311+g(d,p) على الذرات (الهيدروجين والكربون والأكسجين) وعلى

الجزيئة (أوكسي البنزن) المكونة من الذرات السابقة. من أجل ذلك كان لابد من إدخال المعاملات الخاصة بالذرة أو المركب المدروس عبر واجهات بيانية صُممت لعمل برامج غاوصيان (Gaussian09W , Gaussian03W ... الخ) مثل (GaussView5.0[19] ، GaussView6.0[20] ، HyperChem[21] ، ... الخ) وهي عبارة عن برامج مستقلة. وهنا تم استخدام الواجهة البيانية GuassView6.0.

يتم حساب طاقة التفكك $D_e$ (Dissociation energy) للجزيئة M كما يأتي:

$$\mathbf{D_{e\,(M)} = \sum_{A=1}^{N} E_i\,(A) - E_i\,(M)} \qquad \mathbf{(1a)}$$

حيث:

$\mathbf{E_i\,(A)}$ : الطاقة الكلية الإلكترونية للذرة A (total electronic energy)

$\mathbf{E_i\,(M)}$: الطاقة الكلية الإلكترونية للجزيئة M (total electronic energy)

ويُمكن أن تُضاف إليها طاقة النقطة الصفرية كحد تصحيح:

$$\mathbf{D_{e\,(M)} = \sum_{A=1}^{N} E_i\,(A) - \left(E_i\,(M) + \varepsilon_{ZPE}\,(M)\right)} \qquad \mathbf{(1b)}$$

حيث:

$\mathbf{\varepsilon_{ZPE}\,(M)}$ : طاقة النقطة الصفرية للجزيئة M (Zero-point vibrational energy)

ويُحسب عرض المجال المحظور $E_{gap}$ (energy gap) كما يأتي:

$$\mathbf{E_{gap} = |\varepsilon_{HOMO} - \varepsilon_{LUMO}|} \qquad \mathbf{(2)}$$

حيث:

$\mathbf{\varepsilon_{HOMO}}$ : طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول بالإلكترونات:
(Energy of highest occupied molecular orbital)

$\mathbf{\varepsilon_{LUMO}}$ : طاقة أخفض مدار جزيئي غير مشغول بالإلكترونات:
(Energy of lowest unoccupied molecular orbital)

تتم دراسة الخصائص الطيفية لبعض مكونات الواقي الشمسي باستخدام الطريقتين DFT/B3LYP(6-311+g(d,p)) و TD-DFT/B3LYP(6-311+g(d,p)) من خلال:

– تحديد طيف الأشعة تحت الحمراء (IR spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات مربع عزم ثنائي الأقطاب بدلالة تغيّر العدد الموجي وفق العلاقة الآتية:

$$\mathbf{D = \mu_p^2 = const_2 \times \frac{f}{\bar{\nu}}} \qquad \mathbf{(3)}$$

حيث D مربع عزم ثنائي الأقطاب واحدته ( $esu^2 . cm^2$ ) وعزم ثنائي الأقطاب واحدته ( C. m ) أو (Debye). علماً أن:

$$\mathbf{const_2 = \frac{3\hbar e^2}{4\pi m_e c} = 0.213\times10^{-29}\ cm\,.esu^2}$$

– تحديد طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis spectrum) كوانتياً من خلال حساب تغيرات شدة الهزاز (الامتصاصية) بدلالة تغيّر طول الموجة وفق العلاقة الآتية:

$$\mathbf{f = const_1 \times \int_{band} \varepsilon(\lambda)\, d\lambda} \qquad \mathbf{(4)}$$

حيث $\boldsymbol{\varepsilon(\lambda)}$ معامل الامتصاص الجزيئي واحدته ($L.mol^{-1} . cm^{-1}$) ويرتبط بمعامل التخامد الجزيئي بالعلاقة الآتية:

$$\boldsymbol{\alpha(\lambda) = 2.303 \times C \times \varepsilon(\lambda)} \qquad \mathbf{(5)}$$

حيث **C** التركيز المولي واحدته ($mol . L^{-1}$).

علماً أن:

$$\mathbf{ln10 = 2.303}$$

$$\mathbf{const_1 = \frac{2303\ m_e\ c^2}{\pi\ e^2\ N_A} = 4.319\times10^{-9}}$$

كما تتم دراسة الخصائص الضوئية لبعض مكونات الواقي الشمسي باستخدام الطريقة TD-DFT/B3LYP(6-311+g(d,p)) من خلال:

- حساب طاقة الامتصاص من خلال حساب الفرق بين الطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء) والطاقة الإلكترونية الكلية للجزيئة في الحالة المُثارة (بعد التعريض للضوء) وفق العلاقة الآتية:

$$\mathbf{\varepsilon_{Absorption} = (optimized\ ground\ state) - (excited\ states)} \qquad \mathbf{(6)}$$

وطول موجة الضوء الممتص (أي اللازم لإثارة الجزيئة)، فيُحسب كما يأتي:

$$\mathbf{\varepsilon_{absorpion} = h\nu_{absorpion} = h\frac{c}{\lambda_{absorpion}}} \qquad \mathbf{(7)}$$

$$\mathbf{\Rightarrow \quad \lambda_{absorpion} = \frac{h\,c}{\varepsilon_{absorpion}}}$$

حيث: h : ثابت بلانك

$$\mathbf{h = 6.626\times10^{-27}\ erg\times s\ = 4.1346\times10^{-15}\ eV\times s}$$

c : سرعة الضوء

$$\mathbf{c = 3\times10^{10}\ cm\times s^{-1} = 3\times10^{17}\ nm\times s^{-1}}$$

- حساب طاقة الإصدار بالفلورة من خلال تحديد طاقة الحالة المُثارة الأُحادية الأولى:

$$\mathbf{\varepsilon^F_{emission} = E_i\ (optimized\ ground\ state) - E_i\ (optimized\ first\ excited\ singlet\ state)} \qquad \mathbf{(8)}$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفلورة، فيُحسب كما يأتي:

$$\lambda^{F}_{emission} = \frac{h\,c}{\varepsilon^{F}_{emission}} \qquad (9)$$

– أما طاقة الإصدار بالفسفرة فتُحسب من خلال تحديد طاقة الحالة المُثارة الثلاثية الأولى:

$$\varepsilon^{Ph}_{emission} = E_i\ (\text{optimized ground state}) - E_i\ (\text{optimized first excited triplet state}) \qquad (10)$$

وطول موجة الضوء الصادر بالفسفرة من العلاقة:

$$\lambda^{Ph}_{emission} = \frac{h\,c}{\varepsilon^{Ph}_{emission}} \qquad (11)$$

وتحسب الطاقة التي امتصتها الجزيئة والتي استخدمت في التنشيط (تغيير البنية الإلكترونية والهندسية للجزيئة وبالتالي حدوث التفاعل) من العلاقة:

$$\varepsilon_{activation} = \varepsilon_{absorption} - \varepsilon^{F}_{adiabatic} \qquad (12)$$

ويتم حساب المردود الكوانتي من العلاقة:

$$\phi = \frac{\varepsilon_{activation}}{\varepsilon_{absorption}} \qquad (13)$$

ومردودي الفلورة والفسفرة من العلاقتين:

$$\phi^{F} = \frac{\varepsilon^{F}_{emision}}{\varepsilon_{absorption}} \qquad (14)$$

$$\phi^{Ph} = \frac{\varepsilon^{Ph}_{emision}}{\varepsilon_{absorption}} \qquad (15)$$

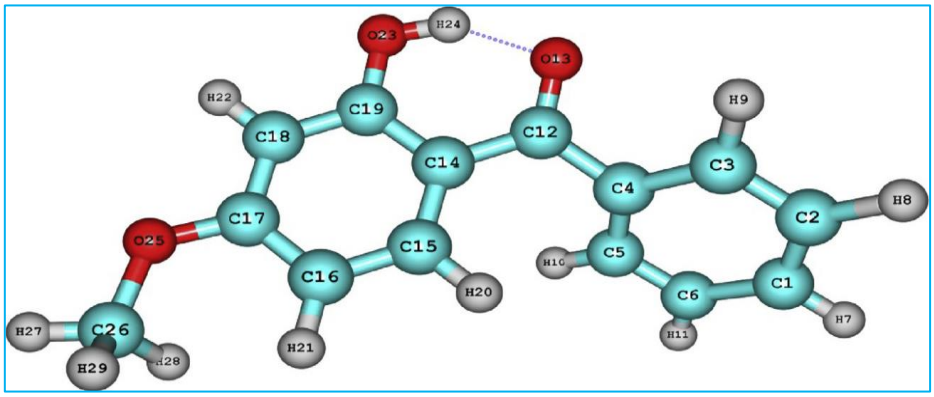
- رسم مخطط جابلونسكي من أجل المركب المدروس.

## 4) النتائج والمناقشة (Results and Discussion):

تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية لمادة أوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة المستقلة عن الزمن (DFT) والمتعلقة بالزمن (TD-DFT).

ولكي يتم اعتماد الطريقة الكوانتية والتأكد من صحتها تم حساب الثوابت البنيوية (أطوال الروابط ، الزوايا) لأوكسي البنزن في الحالة الأساسية ومن ثم مقارنة القيم المحسوبة في هذا العمل مع نتائج مرجعية[22].

ويتضمن الجدول **(1)** أهم الثوابت البنيوية المحسوبة لأوكسي البنزن (في الأسيتون) مع القيم المرجعية الموافقة (في الماء) في الحالة الأساسية، حيث وجد توافق جيد جداً، لذلك تم اعتماد هذه الطريقة (أي طريقة B3LYP/6-311+g(d,p)) من أجل تنفيذ الحسابات اللاحقة. ويُبيّن الشكل **(2)** ترقيم الذرات في مركب أوكسي البنزن المستخدمة في الجدول **(1)**.




**الشكل (3):** ترقيم الذرات في مركب أوكسي البنزن.

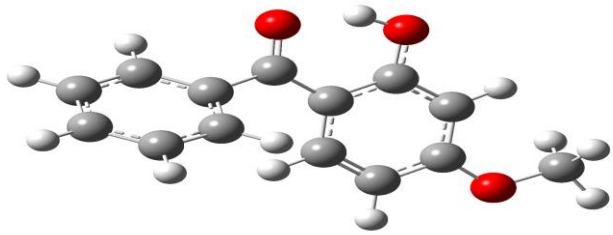
**الجدول (1):** الخصائص البنيوية لأوكسي البنزن في الحالة الأساسية (قبل التعريض للضوء)

| Bond Lengths(Å) | كوانتياً | مرجعياً* | Bond Angles(°) | كوانتياً | مرجعياً* |
|---|---|---|---|---|---|
| C1-C2 | 1.39 | 1.39 | C2-C1-C6 | 119.9 | 119.9 |
| C3-C4 | 1.4 | 1.4 | C1-C2-C3 | 120.07 | 120.1 |
| C5-C6 | 1.39 | 1.39 | C4-C5-C6 | 120.1 | 120.2 |
| C1-H7 | 1.08 | 1.08 | C1-C6-C5 | 120.1 | 120.1 |
| C6-H11 | 1.08 | 1.08 | C6-C1-H7 | 120 | 120 |
| C4-C12 | 1.49 | 1.49 | C3-C2-H8 | 119.8 | 119.8 |
| C12-C14 | 1.46 | 1.46 | C4-C5-H10 | 120.1 | 120 |
| C12-O13 | 1.24 | 1.24 | C4-C12-O13 | 117.5 | 117.7 |
| C14-C15 | 1.41 | 1.4 | C12-C14-C15 | 123.2 | 123.1 |
| C16-C17 | 1.41 | 1.4 | C12-C14-C19 | 119.4 | 119.4 |
| C18-C19 | 1.39 | 1.39 | C16-C15-H20 | 118.7 | 118.6 |
| C15-H20 | 1.08 | 1.08 | C16-C17-O25 | 115.6 | 115.6 |
| C16-H21 | 1.08 | 1.08 | C18-C17-O25 | 124 | 124 |
| C19-O23 | 1.34 | 1.33 | C18-C19-O23 | 117.4 | 117.8 |
| O23-H24 | 0.99 | 0.98 | C19-O23-H24 | 105.99 | 106.8 |
| C17-O25 | 1.34 | 1.35 | O25-C26-H27 | 105.5 | 105.6 |

*taken from Ref.[22]

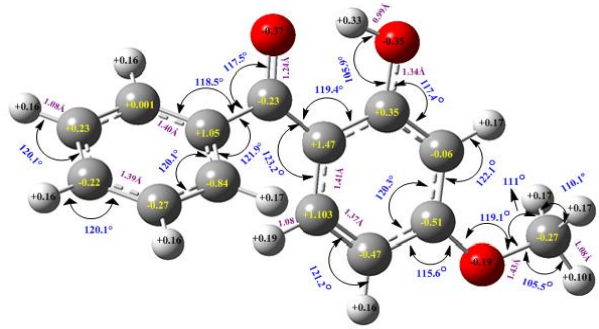
### 1. تأثير الضوء على الخصائص البنيوية والإلكترونية:

**كخطوة أولى** تمّت دراسة تأثير الضوء على الخصائص البنيوية لأوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود مذيب الأسيتون، حيث يُظهر الشكل **(4)** البنية الهندسية الفُضلى لأوكسي البنزن:

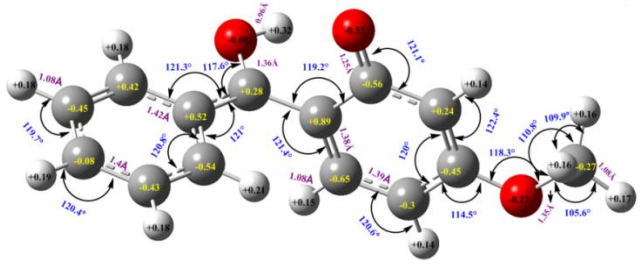


**الشكل (4):** البنية الهندسية الفُضلى لأوكسي البنزن

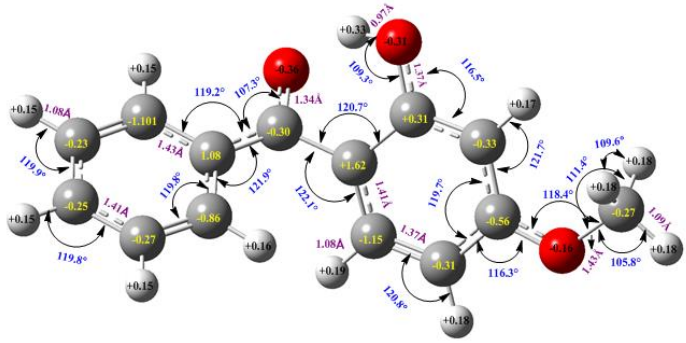
تم إيجاد البنية الهندسية الفضلى لجزيئة أوكسي البنزن في الحالة الأساسية وكذلك في الحالة المثارة الأحادية والثلاثية، يُظهر الشكل **(5)** هذه البنى الفراغية مع توزع الشحنات الجزئية Q مقدرة بالإلكترون وأطوال الروابط بالأنغستروم والزوايا بالدرجات.



**(5-a)**



**(5-b)**



**(5-c)**

**الشكل (5):** البنى الهندسية الفراغية لأوكسي البنزن

**(5-a)**: البنية الهندسية لأوكسي البنزن قبل التعريض للضوء في الحالة الأساسية.

**(5-b)**: البنية الهندسية لأوكسي البنزن بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الأحادية.

**(5-c)**: البنية الهندسية لأوكسي البنزن بعد التعريض للضوء في الحالة المُثارة الثلاثية.

وبعد إيجاد البنى الهندسية ومعرفة أطوال الروابط والزوايا تم حساب الخصائص الطاقية و الإلكترونية (طاقة التفكك– عزم ثنائي الأقطاب– طاقتي هومو ولومو– طاقة عرض فجوة الطاقة) في الحالة السائلة بوجود الاسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده، كما يظهر في الجدول **(2)**.

**الجدول (2):** الخصائص الطاقية والإلكترونية لأوكسي البنزن في الحالة السائلة بوجود الاسيتون كمذيب قبل التعريض للضوء وبعده:

| الخاصية | قبل التعريض للضوء (في الحالة الأساسية) | بعد التعريض للضوء | | نسبة التغيير | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | في الحالة المثارة الأحادية | في الحالة المثارة الثلاثية | (Erel) | | (Erel%) | |
| $D_e$ (M) (ev) | 144.83 | 142.38 | 141.37 | -2.452 | -3.466 | -1.692 | -2.392 |
| $\mu_p$ (Debye) | 4.2757 | 9.8634 | 8.7338 | 5.5877 | 4.4581 | 130.68 | 104.26 |
| $E_{LUMO}$ (eV) | -0.074 | -0.134 | -0.034 | -0.059 | 0.0401 | 79.49 | -53.91 |
| $E_{HOMO}$ (eV) | -0.234 | -0.182 | -0.124 | 0.0526 | 0.1108 | -22.44 | -47.28 |
| $E_{gap}$ (ev) | 0.1599 | 0.0481 | 0.0892 | -0.112 | -0.071 | -69.91 | -44.2 |

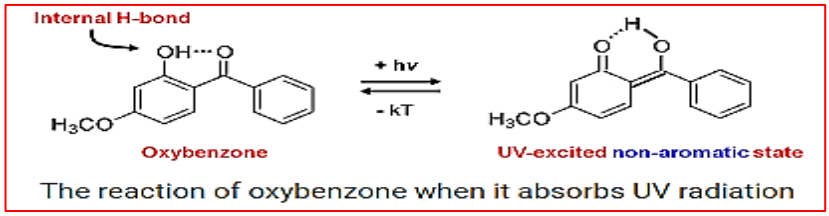
بملاحظة الشكل **(5)** وباستقراء القيم في الجدول **(2)** نلاحظ أن تعريض أوكسي البنزن للضوء أدى إلى:

1. تغير صغير في أطوال الروابط والزوايا، وكذلك تغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض أنواع الروابط.
2. حدوث تفاعل فوتودايمر **(Photodimerization)** بعد إثارة الجزيئة ضوئياً، حيث يتغير مكان الرابطة المزدوجة لذرة الأوكسجين.
3. تناقص طاقة تفكك الرابطة بعد تعريض المركب للضوء، مما يعني أن المركب يصبح أقل ارتباطاً ويتفكك بصورة أسرع.
4. تزايد عزم ثنائي الأقطاب في الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية مما يشير إلى تزايد في استقطابية أوكسي البنزن وهذا يؤكد على أن المركب يملك قدرة أكبر على تشتيت الأشعة فوق البنفسجية الضارة.

5. انخفاض طاقة المدار **LUMO** في الحالة المثارة الأحادية مما يدل على فعالية المركب وميوله لاكتساب إلكترونات (خاصية أكسدة).
6. ارتفاع طاقة المدار **HOMO** نتيجة تعريض المركب للضوء، مما يدل أن المركب يصبح أقل استقراراً عند تعريضه للضوء، أي أنه أكثر فعالية.
7. تناقص في عرض فجوة الطاقة أي أن الضوء أدى إلى تقليص عرض المجال المحظور بمقدار (**69.91**%) بالنسبة للحالة المثارة الأحادية و (**44.21%**) بالنسبة للحالة المُثارة الثلاثية، أي أدى إلى زيادة تفاعلية أوكسي البنزن.

نلاحظ من الشكل **(5-b)** حدوث تغيير في توزيع الكثافة الإلكترونية وترتيب الروابط الكيميائية بسبب حدوث تفاعل فوتودايمر **(Photodimerization)** في مركب أوكسي البنزن عند تعريضه للأشعة فوق البنفسجية، هذا التغيير يمكن أن يؤثر على مكان الرابطة المزدوجة للأوكسجين في الهيكل الجزيئي لمركب أوكسي البنزن[23].

حيث أن مركب أوكسي البنزن عندما يمتص الإشعاع فوق البنفسجي يعيد ترتيب نفسه للانتقال الى حالة غير عطرية مُثارة بالأشعة فوق البنفسجية، ويعود السبب الى أن الرابطة الهيدروجينية في أوكسي البنزن توفر آلية فعالة لتفريق الأشعة فوق البنفسجية الممتصة وتُمتص في نطاق **(300-400 nm)** [22].




**الشكل (6):** تفاعل الفوتودايمر الذي يحدث في أوكسي البنزن نتيجة التعريض للأشعة فوق البنفسجية[24]

## 2. الخصائص الضوئية ومخطط جابلونسكي:

**في الخطوة الثانية** تمت دراسة الخصائص الضوئية لأوكسي البنزن بوجود الأسيتون كمذيب مثل طاقات الامتصاص ($\varepsilon_{Absorption}$) والإصدار بالفلورة ($\varepsilon^{F}_{emission}$) والإصدار بالفسفرة ($\varepsilon^{Ph}_{emission}$) والمردود الكوانتي $\phi$ والعبور بين الانظمة كما هو واضح في الجدول **(4)** الآتي.

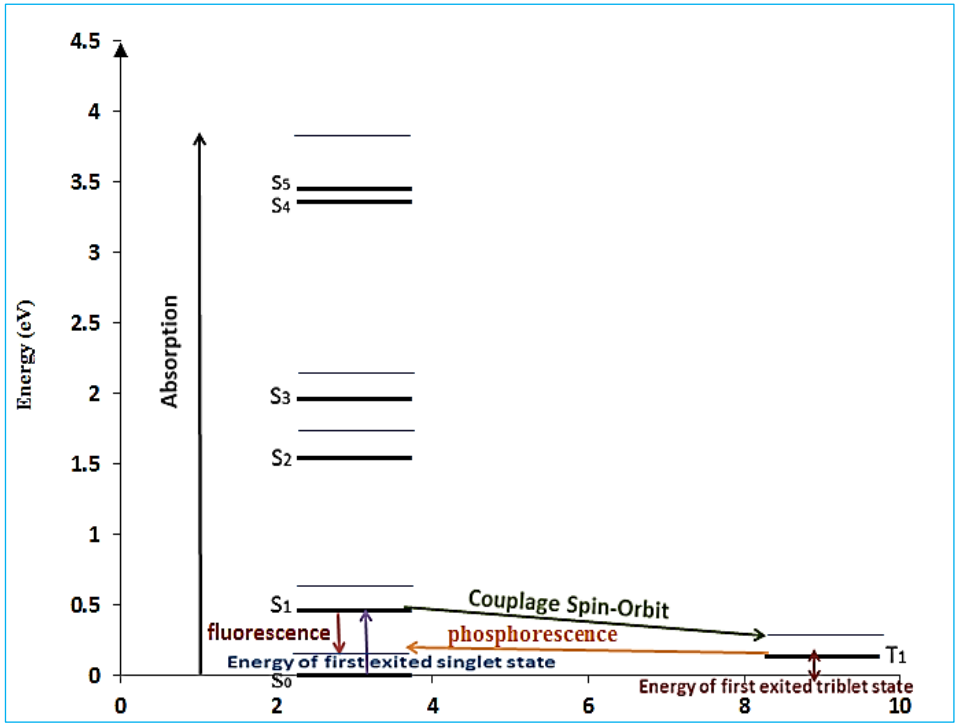
**الجدول (4)**: الخصائص الضوئية لأوكسي البنزن

| الخاصية الضوئية | المقادير الفيزيائية | أوكسي البنزن |
|---|---|---|
| الامتصاص | $\varepsilon_{Absorption}$ (eV) | 3.681 |
| | $\lambda_{Absorption}$ (nm) | 336.82 |
| الإصدار بالفلورة | $\varepsilon^{F}_{emission}$ (eV) | 0.306 |
| | $\lambda^{F}_{emission}$ (nm) | 4054.5 |
| الإصدار بالفسفرة | $\varepsilon^{Ph}_{emission}$ (eV) | 0.1285 |
| | $\lambda^{Ph}_{emission}$ (nm) | 9655.09 |
| طاقة التنشيط | $\varepsilon_{Activation}$ (eV) | 3.218 |
| طاقة العبور بين الأنظمة | $\varepsilon_{Intersystem\ crossing}$ (eV) | 0.178 |
| مردود الفلورة | $\phi^{F}$ | 0.083 |
| مردود الفسفرة | $\phi^{Ph}$ | 0.034 |
| المردود الكوانتي | $\Phi$ | 0.874 |

نلاحظ من الجدول **(4)** أن قيمة طاقة التنشيط كبيرة، وبالتالي فإن معظم طاقة الامتصاص تُستهلك كطاقة لتنشيط المركب، ويُمكن ملاحظة ذلك من قيمة المردود الكوانتي حيث أن 87% من الضوء الممتص يتحول الى طاقة تُستخدم في تحفيز المركب والمتبقي يُستهلك على شكل حرارة نتيجة الاسترخاءات الاهتزازية، يعود ذلك الى

أن المركب يقوم بتفاعل فوتودايمر عند إثارته بالأشعة. نلاحظ أيضاً أن أطوال موجات الإصدار بالفلورة والفسفرة كبيرة وبالتالي الطاقة منخفضة، يشير ذلك لعدم تمتع المركب بخاصتي الفلورة والفسفرة.

تمّ توصيف مخطط جابلونسكي لأوكسي البنزن، حيث تتم الإثارة نتيجة الانتقالات الإلكترونية من الحالة الأساسية إلى الحالات المُثارة، كما يُبيّن هذا المخطط في الشكل **(7)** عملية الفلورة والعبور بين الأنظمة والفسفرة في الجزيئة.



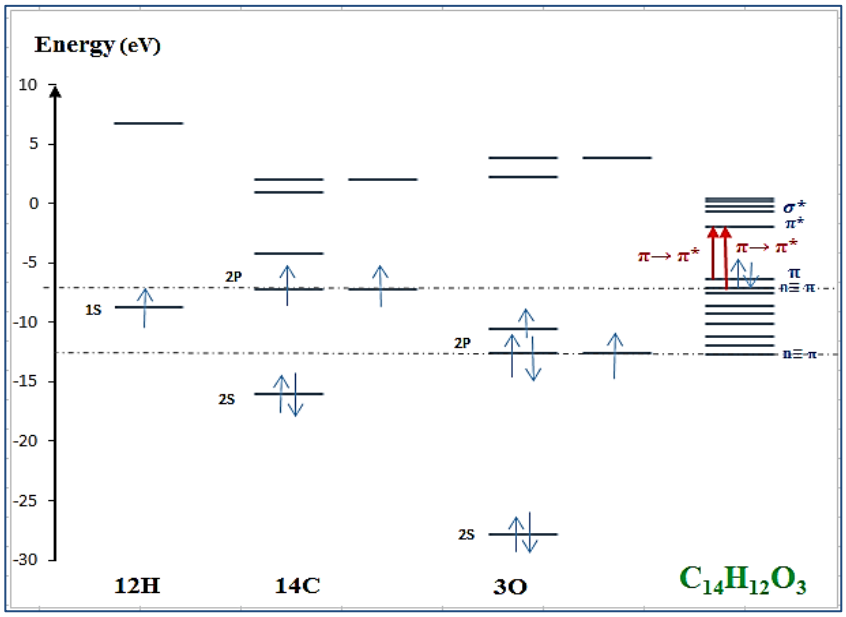

**الشكل (7)** : مخطط جابلونسكي لأوكسي البنزن

### 3. الخصائص الطيفية:

**كخطوة ثالثة** تمت دراسة امتصاصية أوكسي البنزن للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) والأشعة تحت الحمراء (IR).

#### ❖ طيف الـ UV-Vis:

تمّت دراسة الانتقالات الإلكترونية بالاعتماد على نظرية تابعية الكثافة المتعلقة بالزمن (TD-DFT) باستخدام طريقة (B3LYP) والمجموعة القاعدية الموسعة [6-311+g(d,p)]. يبيّن الشكل **(8)** المخطط الطاقي للمدارات الجزيئية لمركب أوكسي البنزن ويُوضح الانتقالات الإلكترونية:

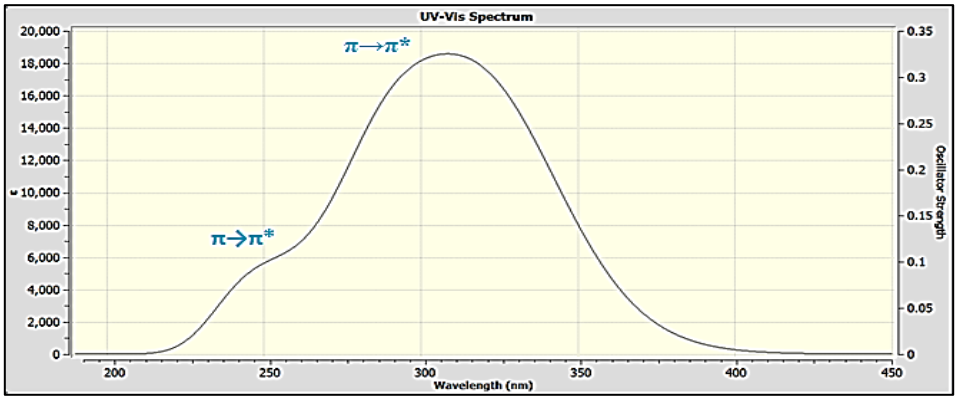



**الشكل (8):** المخطط الطاقي للمدارات الجزيئية لمركب أوكسي البنزن

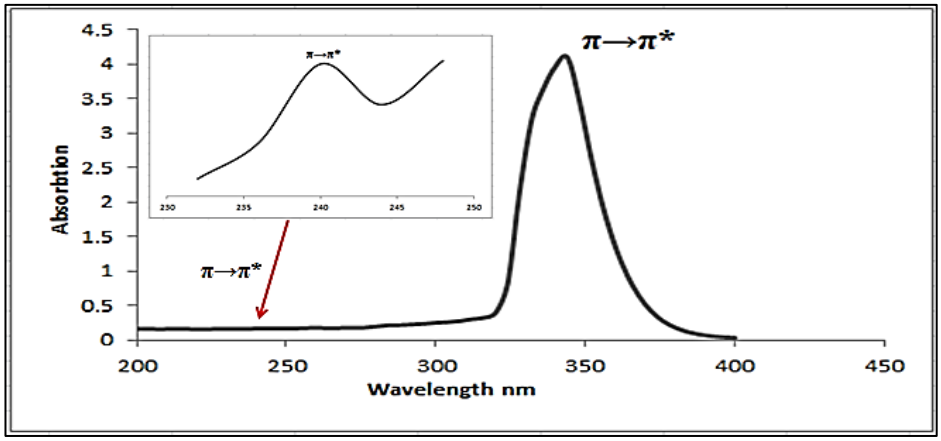
نلاحظ من الشكل **(8)** السابق أن احتمالية الانتقالات الإلكترونية في مركب أوكسي البنزن انتقالين من النوع **(π→ π*)** ، ويمكن مقارنة احتمالية هذه الانتقالات مع طيف (UV-Vis) لذلك تمت دراسة امتصاصية أوكسي البنزن للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-Vis) كوانتياً وتجريبياً، ويُلاحظ ما يأتي:

في الطيف الكوانتي في الشكل **(9)** يُلاحظ وجود قمة امتصاص ذات شدة كبيرة عند القيمة (325 nm) ناتجة عن الانتقال **($\pi \rightarrow \pi^*$)**، وقمة امتصاص ذات شدة صغيرة ناتجة أيضاً عن انتقال من النوع **($\pi \rightarrow \pi^*$)** تظهر عند القيمة (245 nm).

في الطيف التجريبي في الشكل **(10)** يُلاحظ قمتان، تظهر قمة الامتصاص ذات الشدة الكبيرة عند القيمة (350 nm) وقمة الامتصاص ذات الشدة الصغيرة عند القيمة (240 nm) وكلتاهما ناتجتان عن انتقالٍ من النوع **($\pi \rightarrow \pi^*$)**.




**الشكل (9):** طيف **UV-Vis** لمركب أوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المحسوب كوانتياً




**الشكل (10):** طيف **UV-Vis** لمركب أوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المسجل تجريبياً

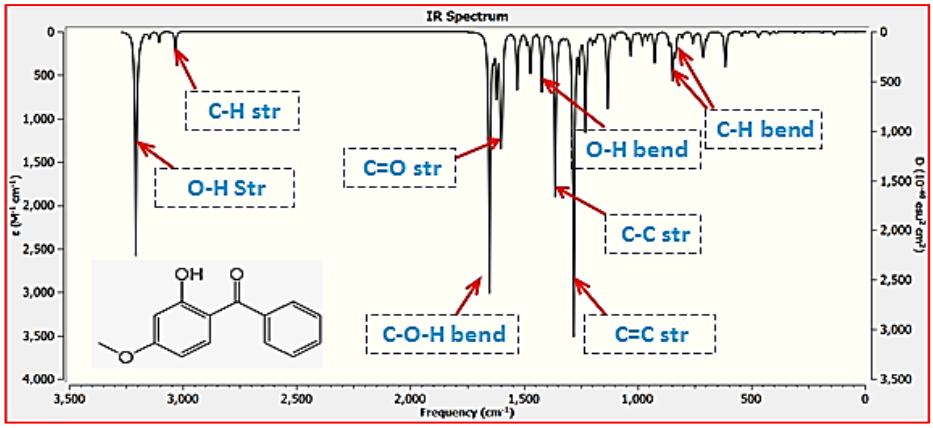
يمكن إدراج نتائج استقراء الأشكال **(9-10)** لأطياف UV-Vis لأوكسي البنزن كوانتياً وتجريبياً كما في الجدول **(5)**.

**الجدول (5)**: قيم الانتقالات الإلكترونية لأوكسي البنزن

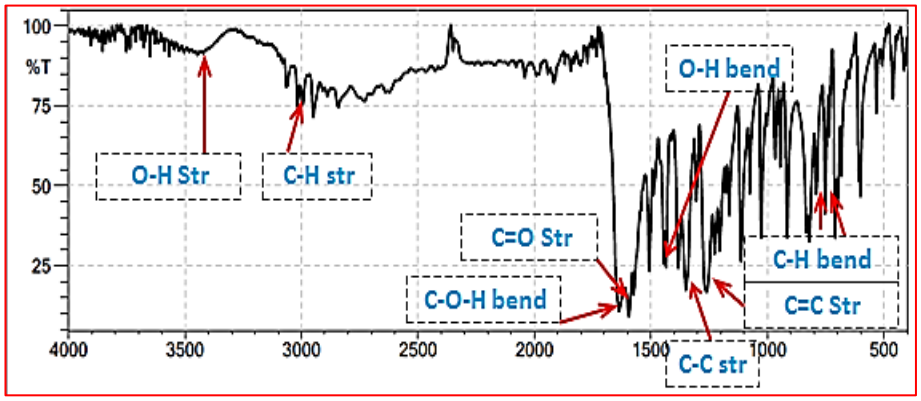
| No. | Electronic transitions | Wavelength (nm) | |
|---|---|---|---|
| | | Computational | Experimental |
| $\lambda_{MAX}$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 325 | 350 |
| $\lambda$ | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 245 | 240 |

❖ **طيف الـ IR:**

يُظهر الشكل **(11)** طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المحسوب كوانتياً، ضمن مجال العدد الموجي ($500\text{-}3500cm^{-1}$)، وفيه تلاحظ عصابات امتصاص تعود إلى اهتزازات الامتطاط للرابطة O-H عند ($3206.8\ cm^{-1}$)، كما تلاحظ عصابة امتصاص عند ($1651.5\ cm^{-1}$) تعود لحني للمجموعة C-O-H، وعصابة امتصاص تعود لامتطاط الرابطة C-C عند ($1362.7\ cm^{-1}$)، وعصابة اهتزاز لامتطاط الرابطة C=C عند ($1281.4\ cm^{-1}$) ومن ثم تمت مقارنته مع طيف تجريبي في الشكل **(12)**:




**الشكل (11):** طيف **IR** لأوكسي البنزن المنحل بالأسيتون المحسوب كوانتياً




**الشكل (12):** طيف **IR** لأوكسي البنزن في الحالة الصلبة المسجل تجريبياً

ويبين الجدول **(6)** قيم تواترات الاهتزازات لبعض الزمر الوظيفية الموجودة في مركب أوكسي البنزن بناءً على أطياف **IR** الكوانتية والتجريبية.

الجدول **(6)**: قيم تواترات الاهتزاز للزمر الوظيفية لأوكسي البنزن

| Functional Group | Wave number ($cm^{-1}$) | |
|---|---|---|
| | Computational | Experimental |
| O-H stretch | 3206.8 | 3400 |
| C-O-H bend | 1651.5 | 1650 |
| C-C stretch | 1362.7 | 1350 |
| C=C stretch | 1281.4 | 1260 |

## 5) الخلاصة والاستنتاجات (Summary and Conclusions):

تمت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والطيفية والضوئية المميزة لمركب أوكسي البنزن من خلال:

- إيجاد الخصائص البنيوية لأوكسي البنزن ومقارنتها مع القيم المرجعية المتوفرة للتأكد من دقة الطريقة المستخدمة وكانت النتائج متقاربة.

- إيجاد البنى الهندسية المستقرة للمركب المدروس قبل وبعد التعريض للضوء (الحالة المثارة الأحادية والحالة المثارة الثلاثية) حيث لوحظ حدوث تغيير بسيط في أطوال الروابط والزوايا، وتغير في الطبيعة الإلكترونية لبعض الروابط، ولوحظ حدوث تفاعل فوتودايمر **(Photodimerization)** في مركب أوكسي البنزن بعد إثارته ضوئياً.

- حساب بعض الخصائص الإلكترونية مثل طاقة التفكك وعرض فجوة الطاقة وعزم ثنائي الأقطاب ومقارنة هذه القيم في الحالة الأساسية مع القيم في الحالة المثارة حيث يُلاحظ تناقصهم وهذا ما يشير لتأثر المركب بالضوء.

- إيجاد طاقة الامتصاص وطاقة التنشيط لأوكسي البنزن، حيث تبيّن مدى تأثر هذا المركب بالضوء ونشاطه الضوئي.

- تحديد الحساسية الضوئية للمركب السابق من خلال إيجاد تواتر الإشعاع والطول الموجي للضوء الذي تمتصه الجزيئة.

- توصيف مخطط جابلونسكي لأوكسي البنزن اعتماداً على القيم الطاقية.

**********

## المراجع

## References


1. Jaber N._K., **Quantum chemical study of the structural, electronic, spectroscopic and optical properties of doped gold clusters ,** Doctoral-Thesis , 2022 , Albaath-University-Syria.
2. L. Idrees, A. Kodlaa, A. Alali. **Study of the spectroscopic and photochemical properties of several nail polishes using the Quantum-Chemical and experimental methods**. Alley-science.ru. NO.5 (44) (2010) P.21-29.
3. رنيم خانكان، أ.د. عدنان كودلأ. **دراسة تأثير الضوء في الخصائص البنيوية والإلكترونية لحمضي السيتريك والأسكوربيك المستخدمان في منتجات العناية بالشعر**. سلسلة العلوم الأساسية. 44 (18) (2022) ص (147-117).
4. عالية الجندلي الرفاعي، أ.د. عدنان كودلأ. **دراسة تأثير الضوء والخصائص البنيوية والإلكترونية للفينول وبعض مشتقاته.** سلسلة العلوم الأساسية. 44 (15) (2022) ص (18-11).
5. Geoffrey K, Mwangi AN, Maru SM. **Sunscreen products: Rationale for use, formulation development and regulatory considerations**. Saudi Pharmaceutical Journal. 2019 Nov 1;27(7):1009-18.
6. Mbanga L, Mulenga M, Mpiana PT, Bokolo K, Mumbwa M, Mvingu K. **Determination of sun protection factor (SPF) of some body creams and lotions marketed in Kinshasa by ultraviolet spectrophotometry**. Int. J. Adv. Res. Chem. Sci. 2014 Oct;1(8):7-13.
7. Kaimal S, Abraham A. **Sunscreens**. Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology. 2011 Mar 1;77:238.
8. Ruszkiewicz JA, Pinkas A, Ferrer B, Peres TV, Tsatsakis A, Aschner M. **Neurotoxic effect of active ingredients in**

**sunscreen products, a contemporary review**. Toxicology reports. 2017 Jan 1;4:245-59.

9. Sayre RM, Agin PP, LeVee GJ, Marlowe E. **A comparison of in vivo and in vitro testing of sunscreening formulas**. Photochemistry and Photobiology. 1979 Mar;29(3):559-66.
10. Osterwalder U, Herzog BS. **Sun protection factors: world wide confusion**. British Journal of Dermatology. 2009 Nov 1;161(s3):13-24.
11. Joseph L, Sajan D, Chaitanya K, Suthan T, Rajesh NP, Isac J.**Molecular structure, NBO analysis, electronic absorption and vibrational spectral analysis of 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone: Reassignment of fundamental modes**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014 Feb 24;120:216-27.
12. Krause M, Klit A, Blomberg Jensen M, Søeborg T, Frederiksen H, Schlumpf M, Lichtensteiger W, Skakkebaek NE, Drzewiecki KT. **Sunscreens: are they beneficial for health? An overview of endocrine disrupting properties of UV-filters**. International journal of andrology. 2012 Jun;35(3):424-36.
13. Becke AD. **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**. Physical review A. 1988 Sep 1;38(6):3098.
14. Le C. , Yang W. , Parr R.G., **Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density**, Phys. Rev. B37 (1988) p.785.
15. Runge E. , Gross E.K.U., **Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems**, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) p. 997.
16. Frisch M.J. , et. al: **GAUSSIAN 03, Revision B.05**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, (2003).
17. Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision A.02**, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

18. Frisch M. J. , et.al : **GAUSSIAN 09, Revision D.01**، Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2013).
19. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 5.0.8**, Semichem, Inc. 2000-2008
20. Roy D. Dennington II, Todd A. Keith and John M. Millam, **GaussView 6.0.16**, Semichem, Inc. 2000-2016.
21. HyperChem Professional Release 8.0.7, **Molecular Modeling System**, Hypercube.Inc.(1995-2009) .
22. Joseph L, Sajan D, Chaitanya K, Suthan T, Rajesh NP, Isac J.**Molecular structure, NBO analysis, electronic absorption and vibrational spectral analysis of 2-Hydroxy-4-Methoxybenzophenone: Reassignment of fundamental modes**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014 Feb 24;120:216-27.
23. Dr. William Reusch. **Photochemistry**. America, Michigan State University, 5/5/2013.
24. Rohm and Haas. **The Chemistry of Skin Protection: Sunscreen Lotions**. (November24,2012). Available at: https://chem-is-you.blogspot.com/2012/11/the-chemistry-of-skin-protection.html .

**********