Arab Gulf J. Scient. Res., **16** (1), pp. 241-258 (1998)

Photo and Photoinduced Reactions of Acridine Orange in Cyclohexanone and Cyclopentanone

Al-Hassan, L.A. and Al-Amro, F.S.

Girls College of Education in Riyadh, General Presidency for Female Education, P.O. Box (27140), Riyadh 11417, Saudi Arabia

ABSTRACT. Photo and photoinduced reactions of acridine orange hydrochloride hydrate in cyclohexanone and cyclopentanone were studied at 25 °C under aerobic and anaerobic conditions using VIS radiation or UV/VIS radiation for photolysis. The following results were obtained:

- No changes were noticed under aerobic conditions when VIS radiation was used for photolysis.
- Photo reactions occured in the absence of oxygen when VIS radiation was used for photolysis.
- Photo reactions occured in the presence of oxygen when UV radiation was used for photolysis. These reactions followed first order kinetics.
- Photoinduced dark reactions following second order kinetics occured in the presence of oxygen under UV photolysis.
- Dark reactions occured after addition of un-irradiated dye solution to cyclohexanone or cyclopentanone pre-irradiated with UV radiation.

Some mechanistic possibilities were suggested.

References

Al-Hassan, L.A. (1995) Photoinduced reactions of neutral red with cyclohexanone, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **89:** 235-238.

Al-Hassan, L.A. and **Al-Husseini, S.M.** (1993) Photoreactions and photoinduced reactions of some cationic dyes with cyclohexanone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **72:** 217-224.

Grossweiner, L.I. (1969) Molecular mechanismms in photodynamic action, *J. Photochem. Photobiol.*, **10:** 183-191.

Guha, S.N. and **Mittal, J.P.** (1995) Kinetics of one-electron reduction of acridine orange and characterization of its semireduced species in aqueous solutions by pulse radiolysis, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, **92:** 181-188.

Gurr, E. (1971) *Synthetic Dyes,* Academic Press: 62-63 pp.

Kellman, A. (1974) Primary photochemical processes of cationic acridine orange in aqueous solution studied by flash photolysis, *J. Photochemistry and Photobiology.*, **20:** 103-108.

Krasna, A.I. (1980) Acridine, Deazaflavins and Tris (2.2-Bipyridine) Ruthenium as catalysts for photoproduction of hydrogen from organic compounds, *Photochem. Photobiol.*, **3:** 75-82.

Meir, H. (1978) The Chemistry of synthetic dyes; **(Ed.) Venkataraman, K.** Academic Press, **4:** 393-402.

Menter, J.M., Hurst, R.E. and **West, S.S.** (1978) Photochemistry of heparin acridine orange complexes in solution. *Photochem. Photobiol.*, **29:** 473-478.

Solar, S., Solar, W. and **Getoff, N.** (1981) Studies on acridine orange in solutions, *Z. Naturforsch,* **37**(a): 78-85.

(Received 29/09/1997;
in revised form 08/02/1998)

الهكسانول الحلقي Cyclohexanol للتفاعل مع آيون الصبغة الموجب AO^+ وهذا يفسر أيضاً أن معدل سرعة التفاعل الضوئي في البنتانون الحلقي اكبر بـ2.33 مرة من التفاعل الضوئي لنفس الصبغة في الهكسانون الحلقي .

Cyclohexanol

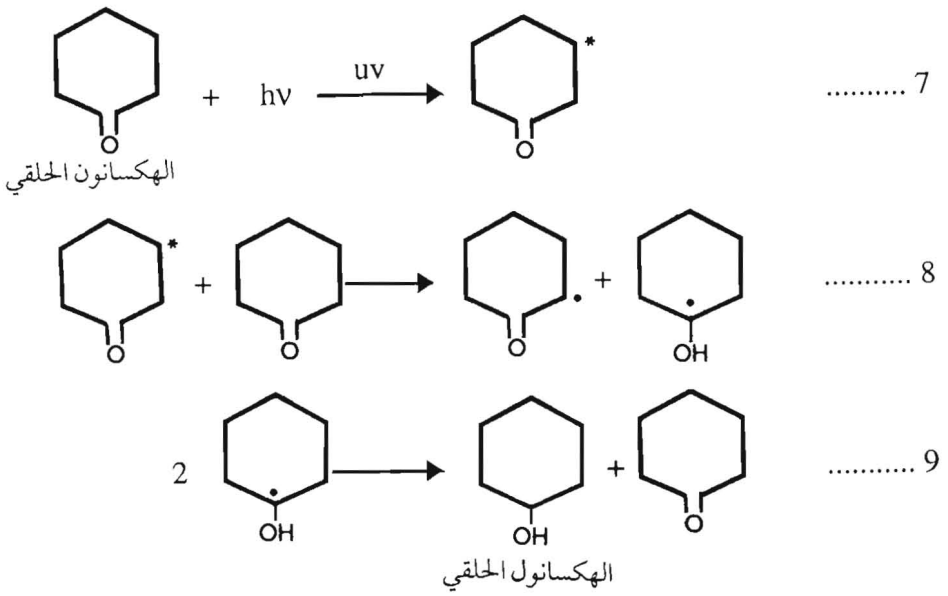
Cyclopentanol

وعند إضافة حمض الهيدروكلوريك إلى محلول الصبغة المشعع لمدة خمسة دقائق بالأشعة فوق الفنسجية والمرئية عاد لون محلول الصبغة إلى الظهور وازدادت الإمتصاصية مما يشير إلى عدم تكسر كروموفور الصبغة .

$$AO^+ OH + H^+Cl^- \longrightarrow AO^+ Cl^- + H_2O$$

تاريخ استلام البحث :٢٩/٠٩/١٩٩٧م
تاريخ إعداده النهائي للنشر :٠٨/٠٢/١٩٩٨م

لتفاعلات صبغة الحمراء المتعادلة مع الهكسانون الحلقي المشعع . يتكون الهكسانول الحلقي وفق الخطوات 7-9 التالية :

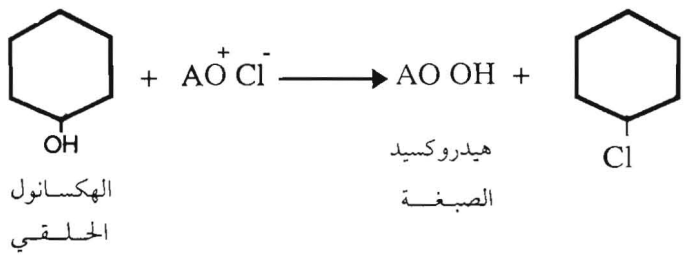


..... 7

..... 8

..... 9

ويتكون هيدروكسيد الصبغة نتيجة تفاعل الهكسانول مع الصبغة كالآتي :



..... 10

إن معدلات سرعة التفاعلات المظلمة هذه أكبر في حالة البنتانون الحلقي (جدول ٢) مما يشير إلى أن البنتانول الحلقي Cyclopentanol أكبر فاعلية من

تتفق هذه الآلية للخطوات 6-4 مع الآلية التي اقترحت من قبل (Al-Hassan and Al-Husseini 1993) في تفاعلات بعض الصبغات الأيونية الموجبة ، وقد فسر (Guha and Mittal 1995) إختفاء لون صبغة الاكردين البرتقالي في جو من النتروجين نتيجة التشعيع في المنطقة المرئية بتكوين أصناف شبه مختزلة (صفحة ١٢) .

وعند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى محلول الصبغة المشعع لمدة خمسة دقائق بالأشعة المرئية عاد لون الصبغة إلى الظهور .

$$AO^{+}H^{-} + H^{+}Cl^{-} \longrightarrow AO^{+}Cl^{-} + H_2$$

(هيدريد الصبغة) — (صبغة الأكردين البرتقالي)

مما يشير إلى عدم تكسر كروموفور الصبغة .

لقد وجد في البحث الحالي أيضاً أن التفاعل الضوئي للصبغة تحت تأثير الضوء المرئي في غياب الأوكسجين يتبع الدرجة الأولى في الهكسانون الحلقي بينما يتبع نفس التفاعل الدرجة الثانية في البنتانون الحلقي . وقد وجد (Kellman 1979) أن إنحلال الحالات الثلاثية لصبغة الاكردين البرتقالي يتبع تفاعلات الدرجة الأولى والدرجة الثانية ، وأن الجذور الحرة الناتجة تتحد سريعاً لتكون الصبغة في الحالة المستقرة . وقد تفسر هذه النتيجة التفاعلات المظلمة البطيئة المحفزة بالضوء (شكل ١) .

وفي حالة تشعيع المذيب (الهكسانون الحلقي أو البنتانون الحلقي) بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية وإضافة محلول الصبغة غير المشعع اليه ، حدث تفاعل مظلم يتبع الدرجة الثانية في الحالتين وازداد معدل سرعة التفاعل مع زيادة فترة التشعيع مما يتفق مع النتائج التي حصلت عليها (Al-Hassan 1995) في دراستها

ولقد لوحظ في البحث الحالي إختفاء لون محلول الصبغة في الهكسانون الحلقي في جو من النتروجين عند التشعيع بالأشعة المرئية واختفى اللون تدريجياً مع إستمرار التشعيع . واتبع التفاعل الضوئي هذا الدرجة الأولى (شكل ٢) .

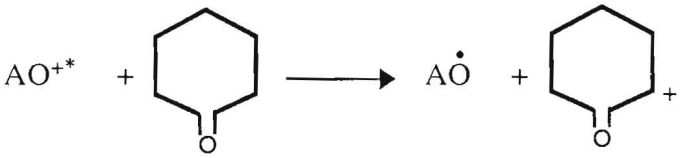
وقد لوحظ حدوث تفاعل مظلم محفز بالضوء في جو من النتروجين يمكن أن يعزى حدوثه إلى الجذور الحرة من الصبغة المتكونة أثناء التشعيع والمتفاعلة مع الكيتون الحلقي بعد توقف الاضاءة (شكل ١) .

وتقترح آلية التفاعل الضوئي وفق الخطوات التالية :

١- تكوين جزيئات الصبغة المثارة نتيجة إمتصاص الضوء المرئي .

$$AO^{+} + h\nu \xrightarrow{VIS} AO^{+*} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots 4$$

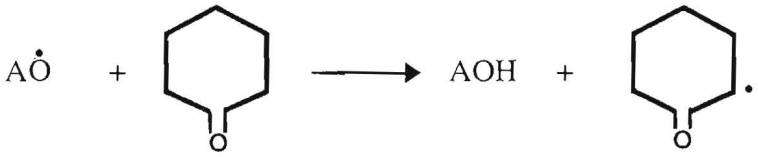
٢- حدوث إنتقال إلكتروني من الكيتون الحلقي إلى الجزيئات المثارة وتكوين جذور حرة .



..... 5

وقد كشف (Kellman 1979) عن تكوين الجذور الحرة لجزيئات صبغة الاكروين البرتقالي بإستخدام تقنية التشعيع الومضي .

٣- استخلاص الهيدروجين من الهكسانون الحلقي وتكوين الهيدريد .

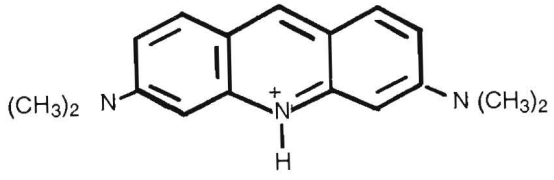


..... 6

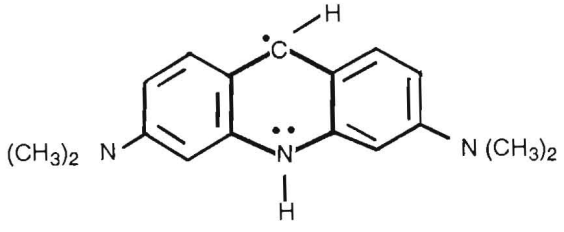
ولقد لوحظ تأكسد ضوئي لصبغة الاكردين البرتقالي في محلول يحوي أيونات الحديديك فتكونت جزيئات للصبغة شبه متأكسدة بحصيلة عالية نتيجة التفاعل بين جزيئات الحالة الثلاثية والجزيئات المتأكسدة واختفت الجذور الحرة شبة المتأكسدة منتجة نواتج ضوئية .

في البحث الحالي تم دراسة التفاعلات الضوئية لصبغة هيدروكلوريد الاكردين البرتقالي في وجود الأوكسجين وفي غيابه تحت تأثير الأشعة المرئية ولم يلاحظ حدوث تفاعل ضوئي ولا محفز بالضوء بوجود الأوكسجين .

هذه النتيجة على إتفاق مع ما توصل إليه (Guha and Mittal 1995) في دراستيهما لتفاعلات هذه الصبغة مع بعض الجذور المختزلة تحت التشعيع المتذبذب للالكترونات المعجلة Pulse Radiolysis بواسطة معجل خطي فلقد لوحظ اختفاء لون الصبغة في جو من النتروجين وعدم إختفاء اللون في جو مشبع بالأوكسجين في المنطقة المرئية 440-520 nm وكان تركيز المحلول المائي 7 x 10^{-5} مولار . وقد فسر إختفاء اللون في جو النتروجين إلى تكون الاصناف شبه المختزلة التالية :



$(AOH)^+$

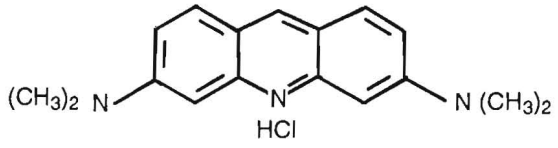


(AOH)

٨- أضيف إلى محلول الصبغة نصف مليلتر من حمض الهيدروكلوريك 0.IN بنهاية التفاعل الضوئي والتفاعل المحفز ضوئياً . عاد لون محلول الصبغة إلى الظهور وزادت الامتصاصية بعد الاضافة .

المناقشة

درس (Kellman 1974) تفاعلات كيموضوئية لأيون الاكردين البرتقالي AO^+ في المحلول المائي مستخدما تقنية التحليل الومضي Flash Photolysis . وتبين له تحول الجزيئات المستقرة تحولاً كاملاً للحالة الثلاثية ، وكان إنحلال الحالة الثلاثية يتبع تفاعلات الدرجة الأولى والدرجة الثانية .



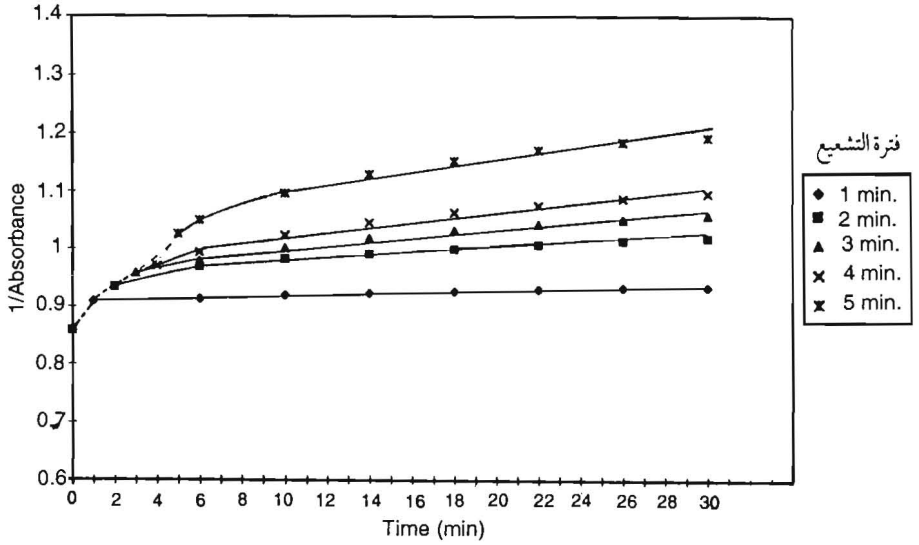
صبغة الاكردين البرتقالي

وفي هذه التفاعلات يحدث رجوع لقسم من جزيئات الصبغة المثارة إلى الحالة المستقرة ويحدث إختزال أو تأكسد للبعض الآخر ، وتنتج جذور حرة نتيجة حدوث إنتقال ألكتروني بين الحالات الثلاثية وتتحد الجذور سريعاً لتكون الصبغة في الحالة المستقرة كالتالي :

$$\overset{3}{D} + \overset{3}{D} \longrightarrow \dot{D}_{ox} + \dot{D}_{red} \quad \ldots\ldots\ldots 1$$

$$\overset{3}{D} + D \longrightarrow D_{ox} + D_{red} \quad \ldots\ldots\ldots 2$$

$$D_{ox} + D_{red} \longrightarrow 2\,D \quad \ldots\ldots\ldots 3$$



شكل ٨ . العلاقة بين (الامتصاصية)$^{-1}$ والزمن للتفاعل الضوئي وللتفاعلات المظلمة المحفزة بالضوء لصبغة الأكردين البرتقالي غير المشعع مع البنتانون الحلقي المشعع .

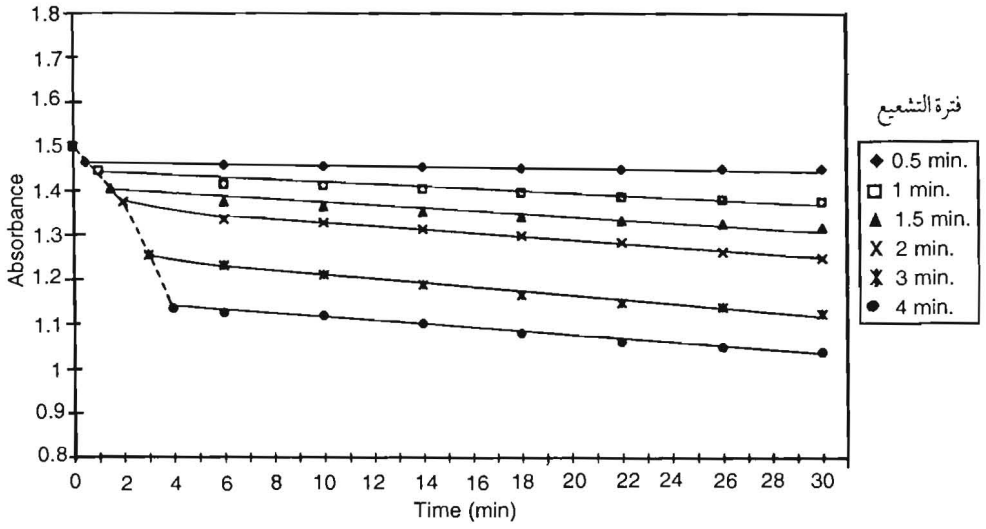
الخط المقطع في الشكلين (٧ و ٨) يمثل التفاعل الضوئي والخطوط المستمرة تمثل التفاعلات المظلمة .

جدول (٢)

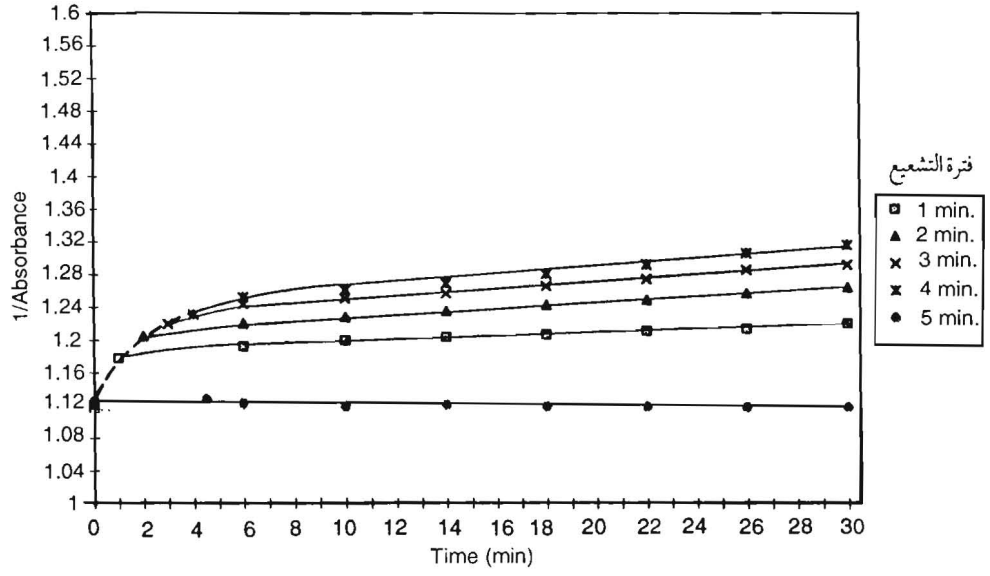
2	3	4	min	زمن التشعيع
0.0018	0.002	0.0026	$mole^{-1}.\ min.^{-1}$	معدل سرعة التفاعل في الهكسانون الحلقي
0.0021	0.0033	0.0043	$mole^{-1}.\ min.^{-1}$	معدل سرعة التفاعل في البنتانون الحلقي

٧- لقد حسب الانحراف المعياري للتفاعلات فكان كالتالي :

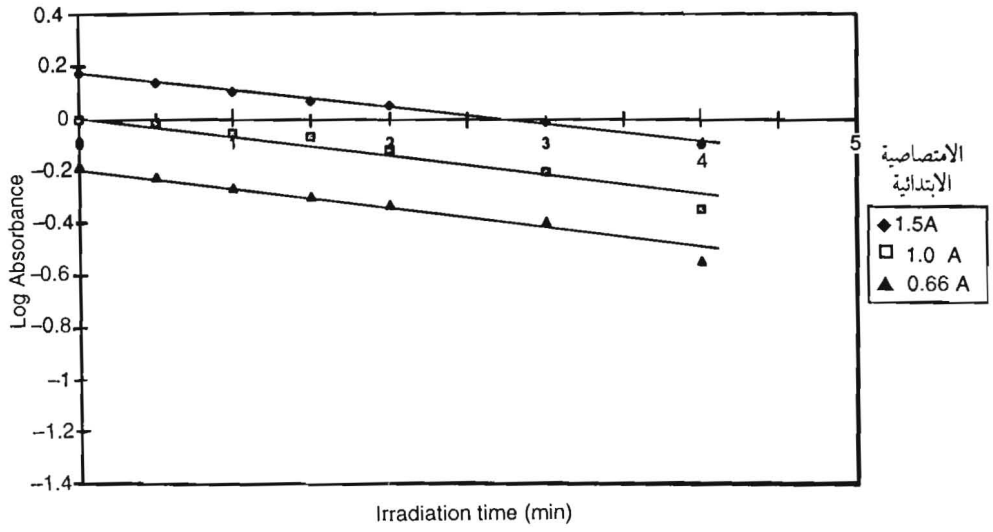
المصباح	الانحراف المعياري
زينون	من ± 0.00144 إلى ± 0.00133
زينون - زئبق	من ± 0.00707 إلى ± 0.00332



شكل ٦ . العلاقة بين الامتصاصية والزمن للتفاعل الضوئي وللتفاعلات المظلمة المحفزة للأكردين البرتقالي مع الهكسانون الحلقي بوجود الأوكسجين .



شكل ٧ . العلاقة بين (الامتصاصية)$^{-1}$ والزمن للتفاعل الضوئي وللتفاعلات المظلمة المحفزة بالضوء للاكردين البرتقالي غير المشعع مع الهكسانون الحلقي المشعع .



شكل ٥ . العلاقة بين لوغاريثم الامتصاصية وزمن التشعيع للتفاعل الضوئي للأكردين البرتقالي مع البنتانون الحلقي بوجود الأوكسجين .

ب- يتبع التفاعل المظلم المحفز بالضوء الدرجة الصفرية في حالة الهكسانون الحلقي (شكل ٦) ولم يلاحظ حصول تفاعلات مظلمة محفزة بالضوء في حالة البنتانون الحلقي .

٦- درس التفاعل المظلم بعد اضافة محلول الصبغة غير المشعع إلى المذيب المشعع لفترات زمنية مختلفة فوجد أن هذا التفاعل يتبع الدرجة الثانية وفق المعادلة التالية Meir 1978 :

$$\frac{1}{[D]_{t_1}} - \frac{1}{[D]_{t_o}} = kt$$

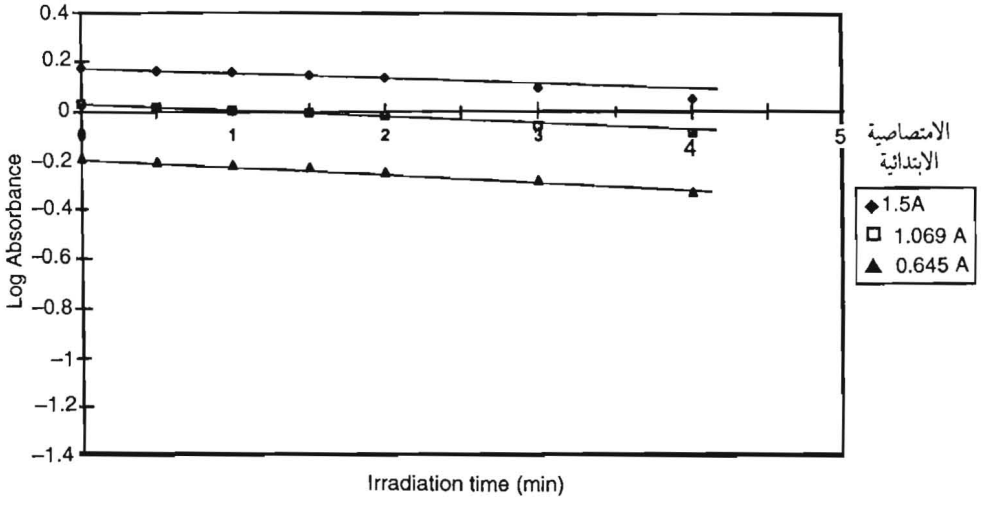
في الهكسانون الحلقي وفي البنتانون الحلقي ويزداد معدل سرعة التفاعل بزيادة فترة التشعيع (شكل ٧ و ٨) وجدول (٢) .

٥- درس التفاعل الضوئي والتفاعل المظلم المحفز بالضوء تحت الظروف الاعتيادية بوجود الأوكسجين تحت تأثير مزيج من الاشعة فوق البنفسجية والمرئية بتشعيع عينات ذات تركيز إبتدائي 2×10^{-5} مولار لفترات زمنية مختلفة فوجد الآتي :

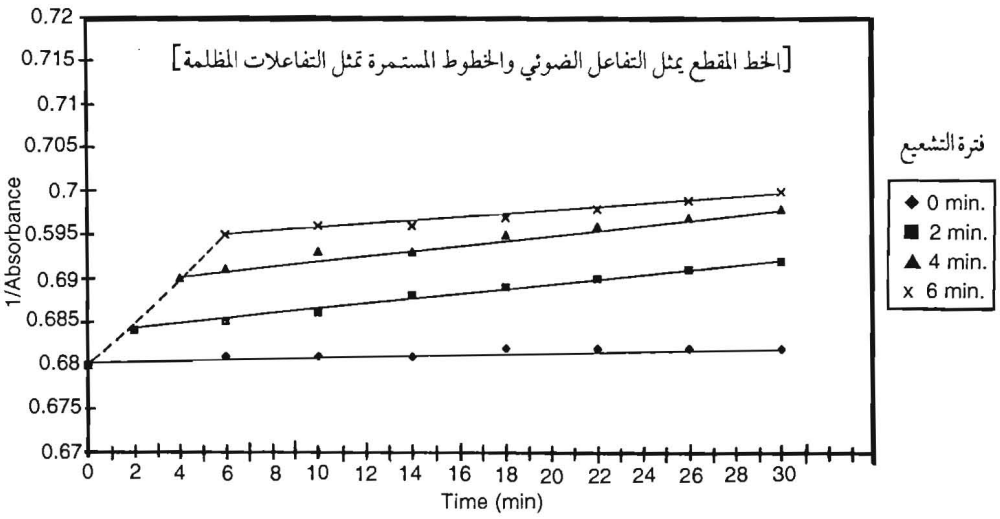
أ- يتبع التفاعل الضوئي لمحلول الصبغة في الهكسانون الحلقي وفي البتانون الحلقي الدرجة الأولى وفق المعادلة التالية (Meir 1978) :

$$\log [D]_{t_1} - \log[D]_{t_o} = \frac{kt}{2.303}$$

حيث $[D]_{t_o}$ و $[D]_{t_1}$ الامتصاصية عند الزمن t_o و t_1 على التتابع و k معدل سرعة التفاعل (شكل٤ و٥) بمعدلي سرعة $0.161\ min^{-1}$ و $0.069\ min^{-1}$ على التتابع أي أن معدل التفاعل الضوئي للصبغة في البنتانون الحلقي أسرع بـ 2.33 مرة .



شكل ٤ . العلاقة بين لوغاريثم الامتصاصية وزمن التشعيع للتفاعل الضوئي للأكردين البرتقالي مع الهكسانون الحلقي بوجود الأوكسجين .

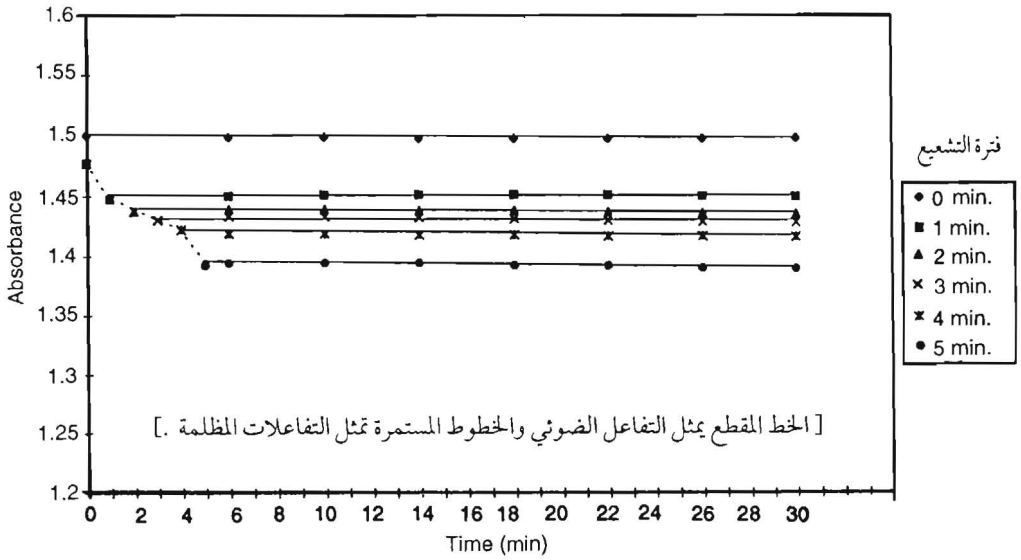


شكل ٣ . العلاقة بين (الامتصاصية)$^{-1}$ والزمن للتفاعل الضوئي وللتفاعلات المظلمة المحفزة بالضوء لصبغة هيدروكلوريد الاكردين البرتقالي مع البنتانون الحلقي في غياب الأوكسجين .

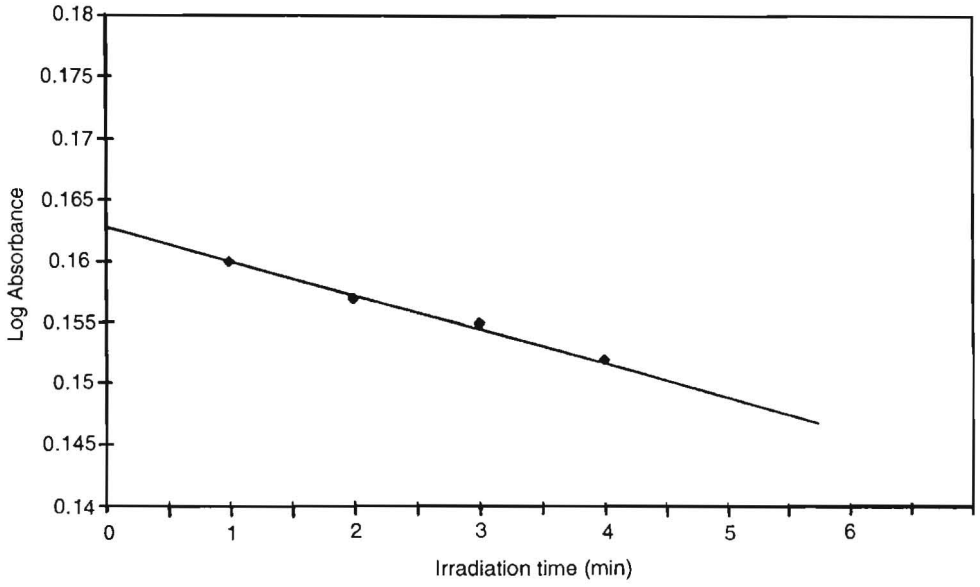
أ- يتبع التفاعل الضوئي لمحلول الصبغة في الهكسانون الحلقي الدرجة الأولى (شكل ٢) بمعدل سرعة $0.1554\ min^{-1}$ ويحدث تناقص بمعدل بطيئ جداً في الامتصاصية بعد توقف الاضاءة (شكل ١) .

ب- يتبع التفاعل الضوئي والتفاعل المظلم المحفز بالضوء لمحلول الصبغة في البنتانون الحلقي الدرجة الثانية (شكل ٣) ويبلغ معدل سرعة التفاعل الضوئي $0.0025\ mole^{-1}\ min^{-1}$ ، ويزداد معدل سرعة التفاعل المظلم المحفز بالضوء مع زيادة فترة التشعيع كما في الجدول (١) التالي :-

فترة التشعيع (دقيقة)	معدل سرعة التفاعل
2	$0.0002\ mole^{-1}\ min^{-1}$
4	$0.00028\ mole^{-1}\ min^{-1}$
6	$0.00034\ mole^{-1}\ min^{-1}$

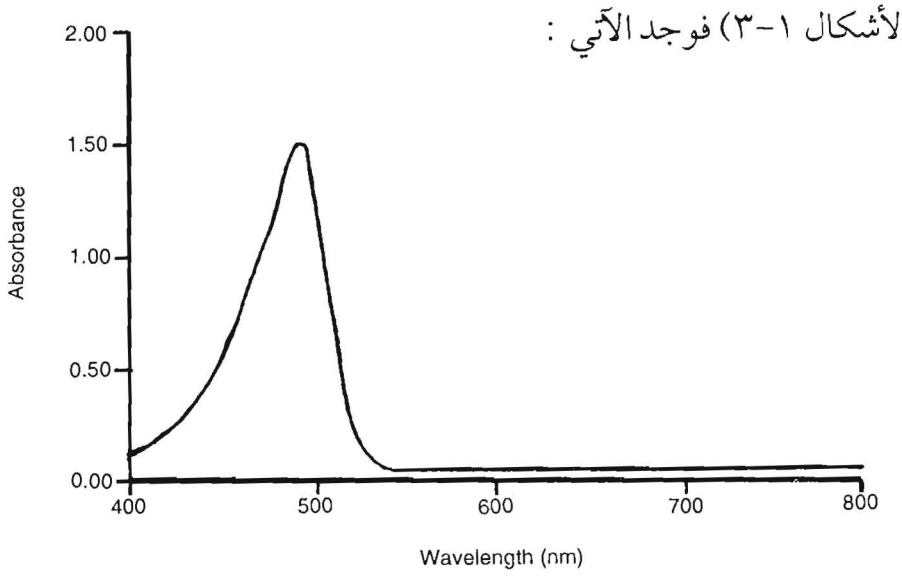


شكل ١ . العلاقة بين الإمتصاصية والزمن للتفاعل الضوئي والتفاعلات المظلمة المحفزة بالضوء لصبغة الأكردين البرتقالي مع الهكسانون الحلقي في غياب الأوكسجين .

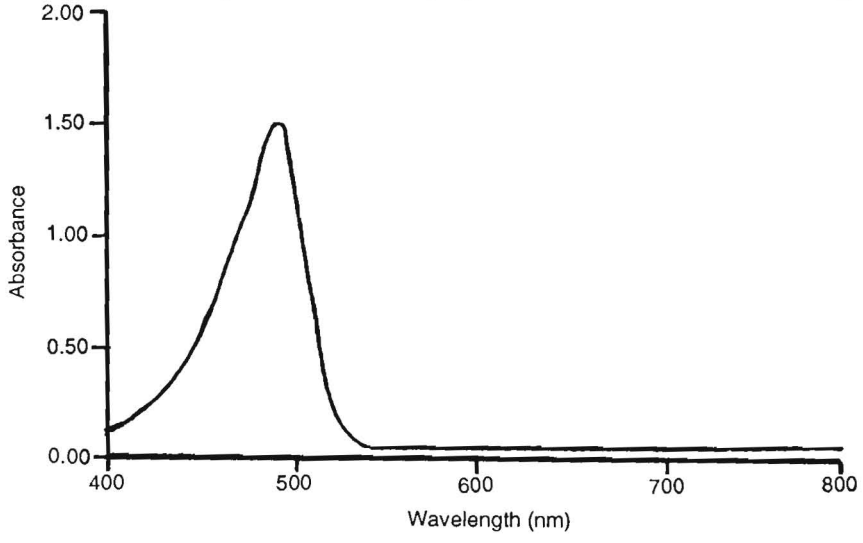


شكل ٢ . العلاقة بين لوغاريثم الامتصاصية وزمن التشعيع للتفاعل الضوئي لصبغة هيدروكلوريد الاكردين البرتقالي مع الهكسانون الحلقي في غياب الأوكسجين .

٤- درس التفاعل الضوئي والتفاعل المظلم بنفس الطريقة السابقة في غياب الأوكسجين (أي بعد طرد الأوكسجين وإحلال النتروجين محله) (الأشكال ١-٣) فوجد الآتي :



شكل أ . طيف صبغة الاكردين البرتقالي في الهكسانون الحلقي .



شكل ب . طيف صبغة الاكردين البرتقالي في البنتانون الحلقي .

مصباح من نوع 200 W Mercury-Xenon ورد من شركة Ealing Electro Optics كما استخدم مرشح من نفس الشركة (رقم الكتالوج 353490) لإنفاذ حزمة يبلغ طول موجتها المركزية 490 nm وعرضها 7.3 nm بنسبة نفاذية 45% .

وضع المرشح في وسط المسافة بين المصباح وبين خلية عينة التفاعل الموضوعة على بعد 15 cm من موقع المصباح وثبتت على منضدة ضوئية . خلية التفاعل مصنوعة من زجاج الكوارتز ذات مقطع 1 cm^2 بطول 4 cm .

لدراسة التفاعلات في غياب الأوكسجين مرر غاز النتروجين لمدة 45 دقيقة خلال محلول عينة التفاعل ثم أغلق السداد وشععت العينة لفترات زمنية مختلفة من أجل دراسة التفاعلات الضوئية ثم التفاعلات المحفزة بالضوء في جو من النتروجين (أي في غياب الأوكسجين) .

النتائج

١- قيس ا لطول الموجي لأقصى امتصاصية لصبغة هيدروكلوريد الاكردين البرتقالي في الكهسانون الحلقي وفي البنتانون الحلقي فوجدت قيمته 490, 489.5 نانومتر على التعاقب (الشكلين أ وب) .

٢- درست العلاقة بين الامتصاصية والتركيز لمحلول الصبغة في الكيتون الحلقي ووجد أنها تتبع قانون بيرلامبرت في مدى التراكيز المستخدمة مما يشير إلى عدم تجمع جزئيات الصبغة .

٣- درس التفاعل الضوئي والتفاعل المظلم المحفز بالضوء للصبغة مع الكيتون الحلقي بتشعيع عينة ذات تركيز إبتدائي 2×10^{-5} مولار لفترات زمنية مختلفة من التشعيع في وجود الأوكسجين وباستخدام المرشح (أي أن التشعيع تم بحزمة ضوئية في منطقة إمتصاصية الصبغة) عند درجة حرارة 25 °C فلم يلاحظ حدوث تفاعل .

الشمسية إلى طاقة كيميائية (Krasna 1980) وكمحسس في مثل هذه الأبحاث (Grossweiner 1969) و (Solar *et al.* 1981) . ولا زالت الأبحاث مستمرة حول سلوك هذه الصبغة .

يهدف البحث الحالي إلى دراسة واقتراح آلية للتفاعلات الضوئية والمحفزة ضوئياً لصبغة الاكردين البرتقالي مع الهكسانون الحلقي أو البنتانون الحلقي في وجود الأوكسجين وفي غيابه .

التجارب العملية :

وردت صبغة هيدروكلوريد الأكردين ا لبرتقالي المائية من شركة آلدرج Aldrich Cat. No. 65-61-2, كما ورد الهكسانون الحلقي والبنتانون الحلقي من شركة B.D.H وتمت تنقيتهما بالتقطير بإمرار غاز النتروجين خلالهما قبل تحضير المحاليل .

حضر محلول من الصبغة في الكيتون الحلقي بتركيز 10^{-4} مولار وحفظ لمدة 45 دقيقة في الظلام عند درجة حرارة 25 °C . ثم أجريت التخفيفات اللازمة للحصول على التراكيز الابتدائية المطلوبة لدراسة التفاعلات الضوئية والمحفزة بالضوء .

درست حركية التفاعلات بواسطة تسجيل التغييرات في الامتصاصية مع مرور الزمن باستخدام مطياف Shimadzu (UV-VIS) (160A-UV) في مدى الطول الموجي 200-800 nm نانومتر مباشرة بعد انتهاء التشعيع .

لقد شععت العينات بالضوء المرئي (Visible radiation) باستخدام مصباح من نوع 300 W Xenon ARC Lamp LX 300 F ورد من شركة ILC Technology, . وشععت بمزيج من الضوء فوق البنفسجي والمرئي باستخدام

آلية التفاعلات الضوئية والمحفزة بالضوء لصبغة الاكردين البرتقالي في الهكسانون الحلقي والبنتانون الحلقي

ليلى عبد الرحمن الحسن و فوزية سليمان العمرو

كلية التربية للبنات بالرياض - الأقسام العلمية - الوكالة العامة لكليات البنات
ص .ب (٢٧١٠٤) - الرياض ١١٤١٧ - المملكة العربية السعودية

الملخص . درست تفاعلات ضوئية وتفاعلات محفزة بالضوء لصبغة هيدروكلوريد الأكردين البرتقالي المائية في الهكسانون الحلقي وفي البنتانون الحلقي في وجود الأوكسجين وفي غيابه تحت تأثير الأشعة المرئية أو تحت تأثير مزيج من الأشعة فوق البنفسجية والمرئية عند درجة حرارة 25 °C . وتم التوصل إلى الاتي :

- عدم تأثر الصبغة بالأشعة المرئية في وجود الأوكسجين .
- حدوث تفاعلات ضوئية في غياب الأوكسجين تحت تأثير الأشعة المرئية .
- حدوث تفاعلات ضوئية في وجود الأوكسجين تحت تأثير مزيج الأشعة فوق البنفسجية والمرئية اتبعت الدرجة الأولى .
- حدوث تفاعلات مظلمة محفزة بالضوء من الدرجة الثانية تحت تأثير مزيج الأشعة فوق البنفسجية والمرئية في وجود الأوكسجين .
- حدوث تفاعلات مظلمة من الدرجة الثانية بعد إضافة محلول الصبغة غير المشعع إلى المذيب المشعع بالأشعة فوق البنفسجية في وجود الأوكسجين .

وقد أقترحت بعض الأليات لهذه التفاعلات .

المقدمـــة :

الاكردين البرتقالي صبغة قاعدية تنتمي إلى مجموعة الأكردين التي تتخذ فيها ذرة الكربون موقع ذرة الكبريت في مجموعة الثيازين . تستخدم في الصباغة كصباغة الجلود ودهان جدران برك السباحة كما تستخدم في التحليل البيولوجي كالكشف عن السرطان (Gurr 1971) وفي أبحاث الكيمياء الضوئية لدراسة سلوك الصبغة في عمليات الأكسدة والاختزال (Menter *et al.* 1978) و (Guha and Mittal 1995) وكذلك في أبحاث إنتاج الهيدروجين وتحويل الطاقة