MESR
منار الشرق للدراسات والأبحاث
Manar Elsharq for Studies & Research
Middle East Journal
of Educational and Psychological Sciences
Homepage:
http://meijournals.com/ar/index.php/mejeps/index
مجلة الشرق الأوسط
للعلوم التربوية والنفسية
ISSN 2789-1828

دراسة التفكك الضوئي لـ PVC المضافة لها بعض الليكندات باستخدام طريقة خسارة الوزن للأفلام البوليمرية

م.م. إسراء عبد المنعم شهاب احمد التكريتي

مديرية تربية صلاح الدين – قسم تربية تكريت

استلام البحث: 14/06/2025 **مراجعة البحث: 11/07/2025** **قبول البحث: 13/08/2025**

الملخص:

في بحثنا هذا استخدمنا مركبين تم تحضيرهما مسبقاً وتشخيصها. في هذا العمل تم استخدام المركبات المحضرة لتثبيت ضوءي لبولي فينيل كلوريد، لحل هذه المشكلة، تم بنجاح استخدام عدد من المثبتات المختلفة. تم خلط البولي فينيل كلوريد (PVC) مع هذه المركبات في مذيب الـ THF لتكوين PVC مطور بسماك 5% وزن/ حجم، والذي يحتوي على تركيز مركب 0.05%. بالوزن تم إنتاجه بطريقة الصب من مذيب الـ THF. تمت الدراسة للتثبيت الضوئي لأفلام PVC. حيث استخدم ضوء الطول الموجي 313 نانومتر بكثافة (6.02 * 10−9 S−1 Dm−3 Ein) لتشعيع أفلام PVC في درجة حرارة الغرفة. تم تحديد نشاط التثبيت الضوئي لهذه المركبات من خلال مراقبة فقدان الوزن مع وقت التشعيع.

الكلمات المفتاحية: التفكك الضوئي – الليكندات – الأفلام البوليمرية

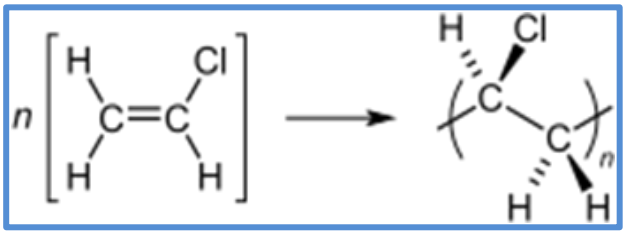
Abstract

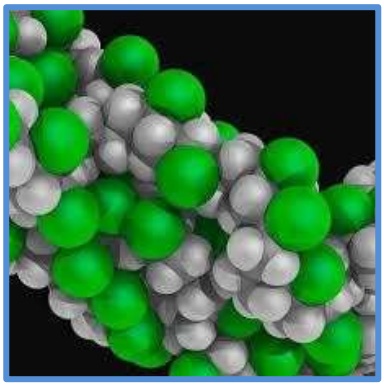
In this research, two compounds that had been previously prepared and characterized were used.In this work, the prepared compounds were applied as photostabilizers for polyvinyl chloride (PVC). To address this problem, several different stabilizers were successfully employed.PVC was blended with these compounds in THF solvent to form modified PVC at 5% w/v, containing a compound concentration of 0.05% by weight. The films were produced using the casting method from THF solution. The study focused on the photostabilization of PVC films, where irradiation was carried out using light of 313 nm wavelength at an intensity of (6.02×10^{-9} S^{-1} Dm^{-3} Ein) at room temperature.The photostabilizing activity of these compounds was determined by monitoring the weight loss of PVC films as a function of irradiation time.

Keywords: Photodegradation – Ligands – Polymer Films

1- مقدمة:

يُعد **البولي فينيل كلوريد (PVC)** من أكثر المواد البلاستيكية انتشاراً واستخداماً في شتى المجالات الصناعية، وهو من أهم المشتقات النفطية في الصناعات الكيميائية. يُصنَّف هذا البوليمر ضمن **بوليمرات الإضافة** التي تُنتَج بكميات ضخمة عبر تفاعلات الجذور الحرة. ويُقدَّر أن أكثر من نصف الإنتاج العالمي من PVC يُستخدم في قطاع البناء نظرًا لرخص تكلفته وسهولة تركيبه. خلال العقود الأخيرة، أصبح PVC بديلاً للكثير من المواد التقليدية في الإنشاءات، رغم وجود مخاوف تتعلق بآثاره البيئية والصحية. ويعود ذلك إلى عدم استقراره عند التعرض للحرارة أو الضوء، حيث يتعرض إلى تحلل ينتج عنه تحرير HCl مما يؤدي إلى تغيرات كبيرة في بنيته وانعكاس ذلك على خواصه الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية. يُحضَّر هذا البوليمر من مونومير كلوريد الفينيل الذي يُعد من المركبات ذات الأهمية البالغة في الصناعة. وقد تم اكتشاف PVC عرضياً في القرن التاسع عشر؛ إذ سجَّل **Regnault** أول ظهور له عام 1835، ثم أعاد **Baumann** اكتشافه عام 1872 عندما وجد مادة صلبة بيضاء داخل قوارير كلوريد الفينيل التي تركت معرضة لضوء الشمس. وفي أوائل القرن العشرين، حاول الباحث الروسي **Ostromisleusky** توظيفه في التطبيقات التجارية، إلا أن صعوبات معالجته أدت في بعض الأحيان إلى الحصول على مادة هشة. وفي عام 1926، قدَّم **Semon** أسلوباً جديداً لمعالجته من خلال مزجه مع إضافات متنوعة، فنتج عن ذلك مادة أكثر مرونة وسهولة في التشكيل، مما ساعد على انتشاره الواسع في مختلف مناحي الحياة. (1).





يُعَدّ البولي فينيل كلوريد (Polyvinyl Chloride, PVC) من أبرز البوليمرات الفينيلية المشتقة من المنتجات البترولية، ويحتل المرتبة الثانية من حيث الإنتاج بعد البولي إيثيلين .(2)

مشكلة البحث

يُعد **البولي فينيل كلوريد (PVC)** من أكثر البوليمرات الصناعية استخداماً في مختلف المجالات مثل أنابيب المياه والصرف الصحي، الكابلات الكهربائية، مواد التغليف، والمفروشات. ورغم أهميته الاقتصادية وسعته الاستعمالية، إلا أنه يعاني من **مشكلة رئيسية** تتمثل في **عدم الاستقرار عند التعرض للضوء والحرارة**، مما يؤدي إلى تحلل ضوئي (Photodegradation) ينعكس في:

- فقدان الوزن التدريجي للأفلام البوليمرية.
- تغير لون المادة من الأبيض إلى الأصفر ثم البني والأسود.
- انخفاض الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمادة (الهشاشة والتشقق).
- تقليل عمر الخدمة للمنتجات المصنعة من.PVC

هذه المشكلة لا تؤثر فقط على **أداء المنتجات البلاستيكية** بل تحمل أيضاً **آثاراً اقتصادية وبيئية وصحية**، إذ إن التحلل الضوئي يؤدي إلى إنتاج مركبات سامة مثل **HClوالديوكسينات**، والتي تضر بالإنسان والبيئة على حد سواء.

لذلك، هناك حاجة ملحّة لإيجاد **حلول فعّالة لتثبيت PVC ضوئياً**، من خلال تطوير أو استخدام مثبتات جديدة قادرة على الحد من هذا التحلل، وزيادة ثبات البوليمر، وإطالة عمره الخدمي.

أهداف البحث

1. **تحضير وتشخيص بعض الليكندات** واستخدامها كمثبتات ضوئية لإطالة عمر مادة البولي فينيل كلوريد.(PVC)
2. **دراسة تأثير إضافة هذه الليكندات على استقرار PVC** عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية، من خلال متابعة التغيرات الفيزيائية والكيميائية.
3. **تقييم كفاءة الليكندات كمثبتات** عبر قياس **خسارة الوزن للأفلام البوليمرية** كدليل على معدل التحلل الضوئي.
4. **المقارنة بين تأثير أنواع مختلفة من الليكندات** (A) و (B) لتحديد أيها أكثر فعالية في تقليل عملية التفكك الضوئي لـ PVC.

5. **تسليط الضوء على الأبعاد البيئية والاقتصادية** من خلال اقتراح طرق عملية لزيادة ثباتPVC ، مما يساهم في تقليل النفايات البلاستيكية وإطالة عمر المنتجات الصناعية.

منهجية البحث

اعتمد البحث على **المنهج التجريبي** لدراسة تأثير بعض الليكندات على ثبات مادة البولي فينيل كلوريد (PVC) ضد التفكك الضوئي. تم تحضير أفلام PVC بإذابة البوليمر في مذيب الكلوروفورم، وإضافة الليكندات A) و (B بتركيز 0.05% وزناً، ثم صبها في قوالب زجاجية وتجفيفها. بعد ذلك، تم تعريض الأفلام لأشعة فوق بنفسجية بطول موجي 313 نانومتر عند درجة حرارة الغرفة، ومتابعة **خسارة الوزن** بمرور الزمن لتقييم فعالية الليكندات في التثبيت الضوئي.

1. ينتج نوعان من: PVC

- بولي كلور الفينيل القاسي:Regid PVC

والذي يستخدم في صناعة الأنابيب، والمفاصل البلاستيكية.

- بولي كلور الفينيل اللين أو المرن:Flexible Souple

وهو البوليمر مضافاً إليه بعض المواد المالئة أو الملينة Plasticizers والذي يستخدم في صناعة الرقائق أو ما يسمى بالأفلام Films وللأغراض الطلاء Coating وفي انتاج الجلود الصناعية.(3-2)

يعد **البولي فينيل كلوريد (PVC)** من البوليمرات الحرارية ذات الكلفة الاقتصادية المنخفضة والتطبيقات الواسعة، إذ يستعمل بشكل كبير في قطاع البناء لإنتاج النوافذ والأبواب والأنابيب الخاصة بمياه الشرب والصرف الصحي، إضافة إلى عزْل الأسلاك والكابلات وصناعة بعض الأجهزة الطبية.

ويتميز هذا البوليمر بكونه مادة صلبة بيضاء وهشة تتوافر عادةً على شكل مسحوق أو حبيبات. وبفضل خصائصه المتميزة مثل الخفة والمتانة وقلة التكلفة وسهولة التشكيل والمعالجة، أصبح PVC بديلاً عملياً عن مواد البناء التقليدية كالخشب والمعادن والخرسانة.

1-1 الخصائص الرئيسية للبوليمرPVC

يعتبر **البولي فينيل كلوريد (PVC)** من المواد واسعة الاستخدام وذات الجدوى الاقتصادية العالية، لما يتمتع به من مجموعة من الخصائص والفوائد التي تجعله مفضلاً في العديد من التطبيقات الصناعية، ومن أبرزها:

- **العزل الكهربائي** :يتميز PVC بقدرته الممتازة على العزل الكهربائي بفضل قوته العازلة العالية.

- **المتانة** :يقاوم الظروف البيئية المختلفة مثل العوامل الجوية والتفاعلات الكيميائية والتآكل والصدمات، مما يجعله مناسباً للمنتجات طويلة العمر وللاستخدامات الخارجية.(3)

- **مقاومة الاشتعال** :بفضل محتواه الكبير من الكلور، فإن منتجات PVC ذاتية الإطفاء. كما أن مؤشر الأكسدة لديها يزيد عن 45، ويمكن تحسين مقاومتها للنار عند إضافة ثالث أكسيد الأنتيمون بالاشتراك مع مثبطات الفوسفات، وهو ما يعزز أداءها في مواجهة الحرائق ويقوي خصائصها الميكانيكية.

- **الكفاءة الاقتصادية** :يجمع بين الأداء الميكانيكي والفيزيائي الجيد مع انخفاض تكاليف الإنتاج، إضافة إلى تمتعه بعمر تشغيلي طويل وحاجته المحدودة للصيانة.

- **الخواص الميكانيكية** :يتميز PVC بخفة وزنه وقوة تحمله ومقاومته للتآكل، مما يجعله مناسباً لعدد واسع من التطبيقات.(4)

- **المقاومة الكيميائية** :من أبرز خصائصه مقاومة معظم المواد الكيميائية غير العضوية، إذ يتمتع بقدرة عالية على مقاومة الأحماض والقواعد المخففة والهيدروكربونات الأليفاتية. أما بعض المركبات مثل الكيتونات، والإسترات، والهيدروكربونات المكلورة والعطرية، والإيثرات، والأمينات العطرية، ومركبات النيترو، فقد تؤدي إلى تفاعل أو انتفاخ المادة بدرجات متفاوتة.

1-2 عيوب متعدد كلوريد الفينيل:

غالباً ما يشار إلى الـ PVC باسم "البلاستيك السام"، وهذا ناتج عن السموم التي يمكن أن تنطلق أثناء التصنيع أو عند تعرضها للحريق، أو عندما تتحلل في مقالب النفايات. وقد تم ربط هذه السموم بالمشاكل الصحية التي تشمل، على سبيل المثال لا الحصر: السرطان، ومشاكل نمو الولادة، واضطرابات الغدد الصماء، والربو، ومشاكل الرئة.(4)

وبينما يشير العديد من مصنعي الـ PVC إلى المحتوى العالي من الملح يمكن اعتباره ميزة كبيرة، فإن هذا المكون الرئيسي، إلى جانب الإطلاق المحتمل للديوكسين وانبعاثات الفثالات، هما العاملان المحتملان اللذان يساهمان في المخاطر التي تشكلها على صحة الإنسان والبيئة. فالمخاوف الصحية لبلاستيك متعدد كلوريد الفينيل لا تزال قابلة للنقاش بشكل كبير.

1-3 إنتاج مادة:PVC

يُنتَج **البولي فينيل كلوريد (PVC)** عن طريق عملية **البلمرة (Polymerization)** لمونومير كلوريد الفينيل، والذي يتم الحصول عليه من خلال تفاعل غاز الإيثيلين مع الكلور. ويُستخلص غاز الكلور بدوره من الملح بوساطة التحليل الكهربائي، ثم يُستخدم مع محفزات كيميائية خاصة لتسريع عملية التفاعل وتكوين سلاسل بوليمرية طويلة.(5)

ولتحسين خصائصPVC ، غالباً ما تُضاف إليه مواد كيميائية ثانوية تمنحه المرونة والنعومة والصلابة المطلوبة. على سبيل المثال، عند تصنيع الأنابيب البلاستيكية، يتم إدخال الملدنات لتقليل قوى التجاذب بين سلاسل البوليمر، مما يسمح بانزلاقها بسهولة ويجعل المادة أكثر مرونة وأقل عرضة للتشقق. أما النوع الذي لا تُضاف إليه هذه المواد فيُعرف باسم **U-PVC (Unplasticized PVC)** (1-5).

كما يُستعمل **الكالسيت ($CaCO_3$)** كإحدى المواد المالئة لتقليل تكاليف إنتاج أنابيبPVC ، وهو شكل طبيعي من كربونات الكالسيوم يتوافر بكميات كبيرة ويمكن تحويله إلى مسحوق ناعم. غير أن إضافة نسب تتجاوز 9% من الكالسيت تجعل الأنابيب أكثر هشاشة وضعفاً وسهلة الانكسار، إضافة إلى أن هذه المادة تتطلب الحصول على موافقات صحية قبل استخدامها.(5)

1-4 صفات بولي كلوريد الفينيل:

تعتمد الخصائص الميكانيكية والفيزيائية لمادة PVCعلى تركيبها الداخلي وطريقة إنتاجها. أما الصفات الكيميائية للبولي فينيل كلوريد المتجانس فهي ترتبط بالبنية الجزيئية الأساسية للبوليمر، غير أن بعض الخواص – مثل الثبات الحراري – يمكن أن تتأثر بوجود عيوب بنيوية مثل السلاسل الجانبية أو عدم الانتظام في التوزيع. ويمتاز PVC بمقاومة جيدة لعدد كبير من المركبات العضوية حتى عند درجات الحرارة المرتفعة، بينما تُعد الهيدروكربونات العطرية المكلورة وبعض أنواع الإسترات من أبرز المواد القادرة على مهاجمته والتأثير في استقراره.(5)

1-5 عمليات الإضافة وإعادة التشكيل لبولي فينيل كلوريد:

حتى يمكن استخدام بولي فينيل كلوريد (PVC) وتشكيله بفاعلية، لا بد أن يمر بعدد من المعالجات الأساسية التي تتضمن إضافة بعض المواد الثانوية، وذلك بهدف تحسين خصائصه الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية. وتشمل هذه المواد الثانوية ما يلي:

1-5-1 المواد الملينةPlasticisers :

إن من أهم خواص هذه المركبات أنها تتمتع بدرجات غليان عالية نسبياً. تضاف إلى البوليمر لتكسبه خواص الليونة، وذلك لأنها تقوم بتقليل قوى التجاذب بين السلاسل البوليمرية وتخفض درجة انتقاله الزجاجي Tg ودرجة انصهار Tm وتؤدي للملدنات بشكل عام إلى زيادة المرونة والاستطالة Elongatio وتقليل درجة حرارة تصنيع البوليمر وتقليل لزوجة المنصهر. ومن أنواع الملدنات المستخدمة نذكر:(2-3-5)

استرات عضوية مثل الفثالات والإيبيات استرات الحموض اللاعضوية مثل ثلاثي ورباعي أكسيلين الفوسفات البريفينات المكلورة والفحوم الهيدروكربونية العطرية.

تلين البولي كلوريد الفينيل: تجري عملية التلدين بدخول جزيئات المادة الملينة واستقرارها بين سلاسل البوليمر.

في الحالة الباردة تبقى سلاسل الجزيئات في البوليمر مترابطة بإحكام نتيجة القوى البينية، مما يجعل المادة صلبة وقليلة المرونة. أما عند تسخينه، فإن هذه السلاسل تكتسب طاقة كافية للتحرر من قيودها، وهنا تتخلل المواد المضافة أو المالئة الفراغات بين السلاسل البوليمرية، فتمنعها من العودة إلى وضعها الأصلي، الأمر الذي يمنح البوليمر خواصاً أفضل من حيث المرونة والليونة.

1-5-2 المثبتات:

تضاف إلى PVC أنواع مختلفة من المثبتات منها المثبتات الضوئية التي تزيد من ثبات البوليمر عند تعرضه لأشعة الضوء وكما تساعد على ثبات لون البوليمر.(4-1)

هناك مثبتات حرارية تساعد على ثبات البوليمر عند تعرضه للحرارة وتمنع تحلله لأن PVC شديد التأثر بالحرارة ويتفكك محرراً غاز كلور الهيدروجين عند تعرضه لدرجات حرارة أعلى من 150 مئوية ونتيجة لهذا التفكك يتغير لون البوليمر من الأصفر إلى البرتقالي ثم البني ثم الأسود وحدوث هذا التحلل يؤدي إلى فقد البوليمر لخواصه الميكانيكية ويصبح هشاً. ومن أنواع المثبتات المستخدمة نذكر:

- المواد المثبتة للأحماض كلور الماء (أملاح الرصاص وصوابينه).
- مواد ضد الأكسدة (الفوسفات العضوية).
- مواد ماصة للأشعة فوق البنفسجية (هيدروكسي بنزوفينون).
- التفكك الضوئي.(6)

تفكك الضوئي لـ PVC يعني تحلله بفعل الإشعاع الضوئي لتتتم مركبات أخرى أو تتفاعل مع مركبات أخرى في البيئة المحيطة بها. ويمكن أن يحدث تفكك ضوئي لـ PVC عند تعرضه لأشعة الشمس المباشرة أو لأشعة فوق البنفسجية(UV) ، حيث تندفع الإلكترونات في الروابط الكيميائية للبولي فينيل كلوريد (PVC) إلى حالة طاقة عالية وتتحول إلى روابط كيميائية جديدة، مع تحرر جزيئات الكلور الموجودة في الـPVC ، وتتحول إلى مواد أخرى.

يمكن أن يحدث تفكك ضوئي لـ PVC أيضاً عند تعرضها لدرجات حرارة عالية، مما يؤدي إلى تحول الـ PVC إلى غاز الهيدروكلوريك والكلور، وهو ما يشكل خطراً على البيئة والصحة العامة، لذلك ينصح بالتخلص من الـ PVC بشكل آمن ومسؤول[1].

يحدث تفكك الضوئي لمركب PVC عند تعرضه لأشعة الشمس فوق البنفسجية(UV) ، وذلك بسبب تفاعلات كيميائية بين المركبات العضوية في PVC وأشعة الـUV.

ويؤدي تفكك الضوئي لـ PVC إلى تغير لونها من اللون الأصفر إلى اللون البني، وزيادة تشققها وصدعها، وفقدان خصائصها الميكانيكية والكيميائية. ويمكن تجنب تفكك الضوئي لـ PVC عن طريق إضافة مثبطات الأشعة فوق البنفسجية إلى الـPVC ، والتي تقلل من تأثير أشعة الـ UV على المركبات العضوية في PVC وتحافظ على خصائصها الأصلية(4–6).

تظهر مجمعات الروثينيوم التي يتم تنشيطها بالضوء وعدداً كبيراً في قدرتها على استهداف الخلايا السرطانية عن طريق توليد الأكسجين المفرد في العلاج الضوئي (PDT) أو عن طريق توليد الأنواع السامة من طريق العلاج الكيميائي الضوئي المشطون ضوئياً (PACT) تركز هذه الدورة بشكل أساسي على PDT ويرتبط إنتاج الأكسجين القمعي مع الخصائص الفيزيائية الضوئية الأخرى، بما في ذلك العائد الكمي للتألق الضوئي وعمر التلألؤ الضوئي[2].

يمثل PDT دورة تحفيزية لا تستهلك المحسس الضوئي(PS) ، على سبيل المثال، مجمع Ru كما هو مستخدم هنا)، كما هو موضح في الشكل عادة. يتم تحفيز المركب المعدني إلى حالة) MLCT نقل شحنة معدنية ليجند)، ومن ثم يكون العبور بين النظام إلى MLCT بسرعة، يحدث بذكاء، عالية لمجمعات معينة تظهر حالة MLCT3 هنا من أجل البساطة، ولكن بعض المجمعات المعدنية ذات الأنظمة الممتدة على الروابط تتضمن أيضاً حالات مثارة منخفضة أخرى، بما في يمكن لهذه الحالات المثارة الثلاثية نقل الطاقة إلى 203 وتوليد كأنواع سامة.[3] يمكن، في بعض الحالات، قياس عمر هذه الحالات المثارة الثلاثية عن طريق التحليل الطيفي للتألق الضوئي، وتتوافق الحالة المثارة الثلاثية الأطول عمراً (في حالة عدم وجود محدد) مع احتمال أكبر.

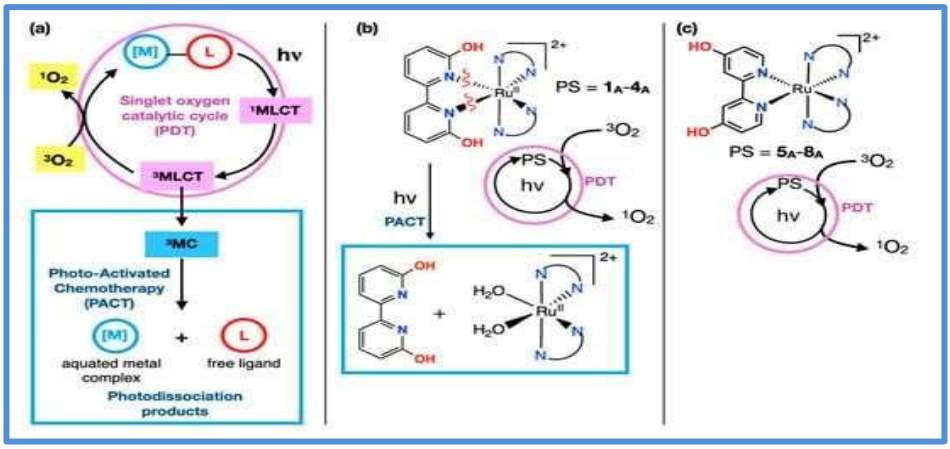


Figure 1. The Ru complexes investigated in this study are capable of following both PACT and

(a) A schematic illustration of the excited states commonly associated with PDT mechanisms.

PACT and PDT. For simplicity, only 1MLCT and 3MLCT states are indicated; however, singlet oxygen is often generated through 3ILCT or other excited states such as 3LLCT, particularly when highly conjugated organic ligands are present.

(b) An example highlighting the operation of both PACT and PDT pathways in a Ru(II) complex, demonstrating its dual functionality (e.g., complexes 1A–4A).

(c) Complexes 5A–8A act exclusively as PDT agents, since steric hindrance near the metal center is absent. The co-ligands present in complexes 1A–8A are also specified.

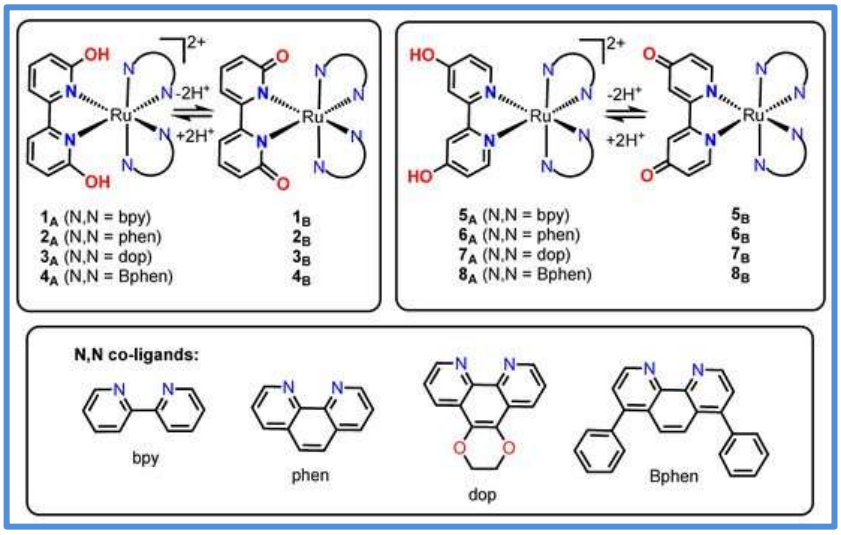


Figure 2. The present study involves ruthenium complexes 1–8. Complexes 1A–4A, represented as $[(6,6'\text{-dhbp})Ru(N,N)_2]Cl_2$, are displayed in the upper left together with their deprotonated counterparts, 1B–4B, which exist as neutral species. Similarly, complexes 5A–8A, shown as $[(4,4'\text{-dhbp})Ru(N,N)_2]Cl_2$, appear in the upper right, accompanied by their neutral deprotonated forms, 5B–8B. The N,N co-ligands employed in these complexes are presented in the lower box.

بدلاً من ذلك، وبالنسبة لمجمعات معينة، يمكن لـ MLCT3 (أو حالات الإثارة الثلاثية الأخرى) الاسترخاء إلى حالة MC3 (تتمحور حول المعدن)، كما هو موضح في المربع الأزرق في الشكل 1 .a عادة ما يصبح هذا المسار مهماً للمجمعات ذات

الإجهاد الفراغي بالقرب من المركز المعدني [4,5]. عادة ما تكون حالة MC3 مضادة للترابط بين مركز Ru و ligand من نوع سيجما أو روابط ألفاص. [4]. يمكن أن تؤدي هذه الحالة إلى التفكك الضوئي للرابط العضوي، والذي ينتج مركباً معدنيا مثيراً وفعالاً مجانياً (الشكل 1 أ، المربع الأزرق). يمكن أن تكون هذه الأنواع سامة إما عن طريق إنشاء مركز Ru قبل التغيير يمكن أن يرتبط بالجزئيات الحيوية أو عن طريق تحرير الروابط العضوية السامة.[5]

تستخدم المجمعات) A–4A1 الشكل b1 والشكل 6 ligand (2، (dhbp = dihydroxybipyridine) dhbp–′6مع مجموعات الهيدروكسي بالقرب من المركز المعدني، في حين تستخدم المجمعات) A–8A5 الشكل 2 ج والشكل dhbp (4,4 يوجد مع مجموعات هيدروكسي بعيدة [11, 25, 26, 27, 28, 29]. لقد اخترنا روابط المشاهد N و O مثل bpy و phen و dop و Bphen (كما هو موضح في الشكل 2) لزيادة توسع π تدريجياً لتقليل توليد الأكسجين المفرد والانفصال الخلوي (الفيديو أدناه) [6]. كلا من dhbp ligands ثنائي البروتونات، واستخدام مركبات الروثينيوم المضادة للسرطان نادر [7]. ينتج عن الإزالة المزدوجة للنموذج) A على سبيل المثال A1 وهو dicationic الشكل 2 (الحامض، والنموذج B المعادل) على سبيل المثال .(B1 يستخدم المصطلح XA لتقطيع المعزول(A–8A1) ، ويستخدم XB للأنواع المعادلة المعزولة .(B–B1) ويشير عدم وجود حرف منخفض في خليط توازن بين الأشكال A و B على النحو الذي يليه المحلول pH و قيم .pKa يتم إعطاء قيم pKaالمقاسة في العمود السادس من الجدول 1، وعادة ما تكون ~ 5–6 [8]. يشير هذا إلى أن المجمعات من 1 إلى 8 تم فصلها بشكل مضاعف عند درجة الحموضة الفسيولوجية، ولكن لا يزال من الممكن وجود كمية كبيرة من OH تحمل شكل B والأشكال الكاتيونية أحادية النواة عند درجة الحموضة الفسيولوجية [9]. هنا، يتم إجراء دراسات للعامل في أسيتونيتريل جاف بشكل صارم، وبالتالي يجب أن تظل الأشكال المعزولة A و B على هذا النحو. وبالتالي، فإن هذا يسمح بإجراء دراسة أساسية لكيفية تأثير البروتون على الفيزياء الضوئية.

الجدول 1. مقارنة بين الدراسات الخلوية التي تم إجراؤها للسميّة الضوئية النشطة بالضوء والتي ترتبط بالخصائص الفيزيائية الضوئية (الثلاث الكمومية). نقوم هنا بتضمين عدد مختار من دراسات السميّة الضوئية الخلوية. تم توفير قيم السجل (Do/W)كمقياس للقدرة النسبية على مقابلة ألفة الدهون للمركبات. اختصار الثاني؛ = غير محدد[10].

Compound	Cell Line [a]	EC_{50_light} (μM)	EC_{50_dark} (μM)	PI	pK_a avg	$\log(D_{o/w})$ at pH 7.4	Φ_{PS} (%) [d]	Φ_{Δ} (%)	Ref.
1_A	MCF7	>500 [b]	>500	~1	6.3	1.4(1)	0.58	4.1 [g]	[11,25], [28,29]
1_B							0.12	18 [g]	
2_A	MCF7	180 [b]	490	2.8	6.0(1)	1.6(1)	0.20	4.8 [g]	[11,28,29]
2_B							3.6×10^{-3}	87 [g]	
3_A	MCF7	4.1 [b]	490	120	5.9(1)	1.8(1)	0.1	4.8 [g]	[11,28,29]
3_B							2.2×10^{-2}	48 [g]	
4_A	MCF7	2.0 [c]	18	8.9	5(1)	>3	[e]	5 [h]	[26]
4_B								<1 [h]	
5_A	HeLa	>100 [b]	>100	~1	n.d.	−1.2(2)	[f]	57 [h]	This work, [25]
5_B								4 [h]	
6_A	MCF7	194 [b]	>300	1.5	6.01(8)	−0.1(2)	[f]	62 [h]	This work, [28]
6_B								16, 19 [h,i]	
7_A	MCF7	>100 [b]	>100	~1	n.d.	0.8(2)	[f]	76 [h]	This work
7_B								15 [h,j]	
8_A	MCF7	0.5 [c]	>100	>200	5.9(3)	>3	[f]	68 [h]	[26]
8_B								19 [h]	

(أ) يتم إجراء دراسات الخلية لهذه المركبات في وسط بدرجة حموضة 7.4 إلى 7.5. وبالتالي، وبناءً على قيم pKa المنشورة، يوجد في الغالب الشكل B في دراسات الخلية. على الرغم من أن المركب يعطي ميتابوليتاً للخلايا في الشكلA ، يتوافق النموذج المدرج هنا (أ) أو (ب) مع النموذج الذي تم استخدامه لقياس تكوين أكسجين أحادي القميص أو الاستبدال الضوئي في العمودين 9 و 9 ب. لم يتم الإبلاغ عن منطقة الأطياف والإضاءة. مثلاً، لمدة 60 دقيقة بالضوء الأزرق عند λ = 450 نانومتر، و مصباح ضوء LED أبيض كبير من الدرجات الزرقاء (λ = 450 نانومتر)، بجرعة الضوء = 40 ملي واط سم−2 لمدة 120 دقيقة = 288 ملي جول سم−2. بالنسبة إلى A1 و A2 و A3 تم قياس φPS في محلول مائي عند الرقم الهيدروجيني 7.5. هذا يعطي في الغالب شكل OH عند أساس قيم .pKa بالنسبة إلى B1 و B2 و B3 تم قياس φPS في محلول مائي عند الرقم الهيدروجيني 7.5. هذا يعطي في الغالب شكل O محمل. بناءً على قيم pKa.[8] لم يتم الإبلاغ عنها كلها لوحظ الاستبدال الضوئي. (هـ) لم يتم الإبلاغ عنها ولم يتم ملاحظة الاستبدال الضوئي لهذا النظام. g مقاس في CD3OD و (ح) مقاس في CH3CN.

تم قياس قيم ΦΔ = 16% و ΦD = 19% بالإثارة عند 510 نانومتر و 471 نانومتر على التوالي، في حين تم قياس قيم ΦΔ = 15%و ΦD = 14% بالإثارة عند 465 نانومتر و 517 نانومتر على التوالي.(11)

1-5-3 المواد المالئة:

تضاف أنواع مختلفة من المواد المالئة من أجل إضافة الخواص الميكانيكية للمنتج من جهة، ولخفض التكاليف الاقتصادية من جهة أخرى.

من المواد المالئة المستخدمة نذكر:

- الصوف الزجاجي.
- كربونات الكالسيوم.
- نشارة الخشب.

وتعتمد كمية المادة المالئة المضافة على نوع المنتج، فعندما لا تكون مواصفات الليونة والمرونة مطلوبة في المنتج كما هو الحال في الأغطية الأرضية فإنه بالإمكان زيادة كمية المواد المالئة حتى 30% من البوليمر.

وفي مركبات الأسلاك المعزولة يمكن إضافة فقط ما لا يقل عن 10 أجزاء من المادة المالئة إلى 100 جزء من البوليمر.(12)

1-5-4 المواد الملونة والإضافات الأخرى:

يمكن إنتاج سلع من PVC ومركباته بسلسلة واسعة من الألوان المتميزة بثباتها تحت تأثير الحرارة والضوء، كما يمكن الجمع بين المواد الملونة والمثبتة مثل الكادميوم ومركبات الرصاص. كما تضاف بعض أنواع المبيدات ومواد التشحيم بنية تسهيل عملية تصنيع البوليمر وانسياب منصهره. ويستخدم لهذا الغرض بعض أنواع المواد الطبيعية. ويضاف إلى البوليمر أيضاً بعض المواد المضادة للفطريات لمنع تأثير البكتريا والفطريات الأخرى. كما يضاف إلى البوليمر بعض المواد المانعة للهب، وهذه المواد تمنع احتراق البوليمر باللهب، أي أن البوليمر ينطفئ إذا أزيل مصدر اللهب عنه.(12,9)

1-6 استخدامات PVC وخصائصه:

تتمثل مادة البولي فينيل كلوريد بقدرتها على التشكل في أشكال عدة لتلائم الكثير من الاستخدامات، فضلاً بأنها أن تكون في حالة جيدة لتلائم صناعة الأنابيب، أو في الحالة المرنة...

لصناعة غلاف بلاستيكي، ويمكن أن تتواجد في شكل رقيق وشفاف للغاية لإلصاق صناعة كسوة للجدران، بل وأيضاً يمكن التحكم في اللون، فقد يكون شفافاً أو ملوناً حسب الطلب.

يختلف بولي كلور الفينيل عن بولي البروبلين والبولي إيثيلين بأن بنيته عديمة الشكل Amorphe ولا تنتشر بسهولة.

- تعود قوة الالتصاق الجيدة عند بولي كلور الفينيل إلى توضّع ذرات الكلور على جانبي السلسلة وإلى وجود ثنائي العزل المطلق على هذه الذرات، غير أن قطبيته تعيقه في جعله متجانساً مع فحوم هيدروجينية أخرى غير قطبية، ولكن بالمقابل تجعله مقاوماً تجاه المواد البترولية والزيوت المعدنية وملحاً في المحاليل القطبية القوية.
- كما وجد أن الكلور في البوليمر يكسبه مقاومة جيدة للاشتعال.
- يمتاز البولي فينيل كلوريد (PVC) بقدرته العالية على مقاومة المواد الكيميائية، الأمر الذي جعله يُستخدم في صناعة الأنابيب والوصلات والأغطية الأرضية، إضافةً إلى دوره في عزل الكابلات الكهربائية بفضل خصائصه العازلة المتميزة. كما يدخل في الاستخدامات المنزلية مثل الأغطية الأرضية للمسابح وأغطية موائد الطعام، فضلاً عن استخدامه كمادة طلاء للجدران.(3,9)

- وفي قطاع الملابس، يُطلى PVC لإنتاج مادة تشبه الجلد تُعرف باسم Rexine، تُستخدم في صناعة السترات والأحذية والسراويل ومختلف المنتجات الجلدية المقلدة. ويتميز هذا النوع من الأقمشة بكونه أقل تكلفة مقارنة باللاتكس والجلد الطبيعي والمطاط، كما أنه متوافر بكثرة ويُعرف بمقاومته للماء والمواد الكيميائية ومرونته العالية ولمعانه الطبيعي، مما يمنح المصممين فرصة لابتكار أنماط جديدة بأسعار مناسبة.

- كذلك يُستخدم PVC في تصنيع الزجاجات التي تدخل في تطبيقات صناعية متعددة، حيث تتميز هذه الزجاجات بمقاومتها للمواد الكيميائية القوية، والحرارة، والزيوت والشحوم، مما يجعلها مناسبة لحفظ العسل والزيوت المعدنية والشامبو والمواد التجميلية وتوابل السلطة.(13)

- كما يستعمل PVC في مجال إدارة النفايات من خلال شبكات البنية التحتية الحديثة، حيث يُستخدم على هيئة أنابيب لنقل مياه الصرف الصحي والمجاري، وكذلك لتصريف مياه الأمطار عبر القنوات المتصلة بالمباني والمنشآت الصناعية المختلفة.

- وخلال العقود الماضية، تزايد استخدام PVC في أعمال البنية التحتية ومواد البناء كخيار بديل وأقل تكلفة مقارنة بالخشب ومواد الإنشاء الأخرى. ويُعد استعماله في أنظمة التهوية والتدفئة وتكييف الهواء مثالاً بارزاً، بالإضافة إلى دوره في تصنيع إطارات النوافذ والأبواب، مما يُحسن من كفاءة العزل الحراري للمباني ويزيد من مقاومتها للتغيرات المناخية. كما أن هذه الإطارات تتميز بقدرتها على مقاومة نمو الطحالب والعفن، مما يعزز من سلامتها على المدى البعيد ويطيل من عمرها التشغيلي.(14)

- ومن الناحية الطبية، أصبح PVC مادة أساسية في صناعة منتجات الرعاية الصحية نظراً لكونه خاملاً وغير سام ومقاوماً للتآكل. حيث يُستخدم في تصنيع الأكياس والأنابيب الشفافة المخصصة لحفظ ونقل الدم والسوائل الوريدية والأدوية، وهو ما ساهم في تطوير بنوك الدم الحديثة والممارسات الطبية العالمية التي تُنقذ حياة الكثيرين.

- كما تشمل الاستخدامات الأخرى للبولي فينيل كلوريد: السياج البلاستيكي، مواد التزيين، إطارات النوافذ، أغلفة اللحوم والمواد الغذائية، تغليف الأثاث، التغليف المرن، أكياس الدم، الأرضيات المرنة، سجلات الفونوغراف، دعم السجاد، أقماع المرور، إضافة إلى منتجات البستنة المختلفة.(15)

- وتبرز أهمية PVC أيضاً في صناعة مواد التغليف الدوائية، إذ يُستخدم في تغليف الأدوية نظراً لمتانته وخفة وزنه وقدرته على الحفاظ على سلامة المنتج، كما يدخل في تغليف العديد من المواد الأخرى إلى جانب المستحضرات الطبية.

2- قابلية البولي كلوريد الفينيل لإعادة التدوير:

تُعد المنتجات المصنوعة من PVC قابلة لإعادة التدوير بنسبة 100%، ويُرمز لها برقم إعادة التدوير (3). وتشمل الطرق الأساسية لإعادة التدوير ما يلي:

- **إعادة التدوير الميكانيكي** :يتم فيها معالجة نفايات PVC بعمليات التقطيع والغربلة والطحن وفقاً لطبيعة التكوين. وبعد عمليات الفصل والغسل وإزالة الشوائب، يُعاد تشكيلها على هيئة حبيبات أو مسحوق، ثم تُستخدم مجدداً في الإنتاج. وغالباً ما يمكن الاستفادة من المواد ذات الجودة العالية في نفس التطبيقات الأصلية، بينما يُقتصر استخدام المواد منخفضة الجودة على منتجات ثانوية أو أقل متانة.

- **إعادة التدوير الكيميائي** :تهدف هذه العملية إلى تفكيك البوليمر إلى مونومرات تُستعمل لإنتاج مواد جديدة أو كمواد أولية في الصناعات الكيميائية الأساسية. وخلال هذه العملية، يتم تحرير غاز الكلور على شكل حمض الهيدروكلوريك، والذي يمكن إعادة استخدامه في تشكيل منتجات مختلفة. أما النفايات المحتوية على معادن ثقيلة فغالباً ما تُرحّل إلى مكبات النفايات بعد أن تتحول إلى بقايا صلبة.(16)

- **إعادة تدوير المواد الأولية** :وتعتمد عادةً على المعالجة الحرارية لمخلفاتPVC ، حيث يُسترجع كلوريد الهيدروجين الناتج ويُعاد إدخاله في عملية تصنيع PVC من جديد، أو يُستخدم في تطبيقات صناعية أخرى.

2-1 البولي كلوريد الفينيل في حياتنا اليومية:

بجدية نحن وقد لا نعلم، يتجد البولي فينيل كلوريد في المنتجات التي تستهلكها بشكل يومي. فالبولي فينيل كلوريد عبارة عن مادة بلاستيكية، وما أكثر المواد البلاستيكية حولنا فهو يستخدم في مواد البناء، والأدوات الطبية، والكثير من الأدوات المنزلية، وسنجده أيضاً في الأشياء التي يستخدمها طفلك، كصناديق الغذاء، والمعدات، وكذلك في حقائب الظهر.(16)

البولي فينيل كلوريد له الكثير من الاستخدامات في عدة صناعات مثل صناعة الخراطيم، المواسير، طلاءات الكابلات، أدوات السباكة، السيارات، الأجهزة الطبية، المفروشات، الأدوات المنزلية، تغليف المواد الغذائية والأحذية، والأدوات المدرسية، وغيرهم الكثير والكثير من الاستخدامات.

2-2 التعرض للبولي فينيل كلوريد بشكل ضار:

التعرض الكبير نسبياً لهذه المادة يسبب أضراراً كثيرة على الصحة، فعند تعرض الإنسان للبولي فينيل كلوريد بكثرة، فإنه يتعرض لمواد كيميائية ضارة مثل الفثالات والكلور، وعند حرق البولي فينيل كلوريد فإنه يطلق الديوكسينات، ويُعتقد أن الفثالات والديوكسينات ضارة لعدد الدم بشكل خاص.

فقد أنه يحتوي على مواد كيميائية أخرى، كالرصاص، والكادميوم، وهذه المواد في غاية الضرر على الأطفال، وخاصة عند تسرب هذه المواد في الهواء الجوي، فيستنشقها الطفل، في هذه الحالة، فالخطر آت لا محالة(16,17).

2-3 طرق التعرض للبولي فينيل كلوريد:

هناك عدة طرق يستطيع البولي فينيل كلوريد أن يدخل من خلالها جسم الإنسان منها:

- الابتلاع: عندما يتناول الإنسان طعاماً أو ماء ملوثاً بهذه المواد البلاستيكية.
- الاستنشاق: استنشاق الهواء الملوث بالبولي فينيل كلوريد، الناتج من حرق البلاستيك، أو من أهداف الفثالات.
- الملامسة من خلال الجلد: وذلك عند لمس المنتجات المصنوعة من المادة بكثرة.

2-4 أكثر المعرضين للبولي فينيل كلوريد:

- المستهلكون: تحتوي الكثير من الأدوات المتداولة في الحياة اليومية على البولي فينيل كلوريد، لذلك فالمستهلكين أكثر المتعرضين لها.
- الأطفال: عند تعاملهم مع الأدوات والألعاب المصنوعة من البولي فينيل كلوريد.

ماذا يحدث عند تسخين البولي فينيل كلوريد:

عند تسخين الأنابيب البلاستيكية فإنها تطلق الديوكسينات في الهواء، وهي مركبات ضارة للبشر والبيئة في آن واحد، أما عندما يتم تسخين البولي فينيل كلوريد، فإنه يطلق أبخرة مسرطنة، قد تسبب مرض السرطان(18).

2-5 مضار البولي فينيل كلوريد:

التعرض لهذه المادة بشكل كبير يسبب أضراراً كثيرة على الصحة بسبب احتوائها على مواد كيميائية ضارة مثل الفثالات والكلور.

وأيضاً عند حرقه فإنه يطلق الديوكسينات التي تعتبر ضارة للغدد الصم.

عندما يتم حرق مادة PVC فإن إنتاج غازات كيميائية هما:

- كلوريد الهيدروجين، وهو غاز ناكل شديد السمية يمكن أن يحرق الجلد ويسبب ضرراً شديداً، ودائماً في الجهاز التنفسي.
- الديوكسين، وهو أخطر مادة مسرطنة معروفة في جسم الإنسان، والتي يستحيل أن البيئة لفترة طويلة من الزمن، ويعتبر PVC هو أكبر مساهم في عبء الديوكسين في العالم.

بالإضافة إلى ذلك فإن الرصاص والكادميوم الخطيران جداً على الأطفال عند استنشاقهم بسبب تسربهم في الهواء(19).

2-6 الامن الصناعي في صناعة البولي فينيل كلوريد:

بشكل عام كل صناعة البولي فينيل كلوريد قابلة للانفجار والحريق ولذلك فإن قسم البلمرة يجب أن يوضع في بناء وحده والمشغلات والتخزين في بناء آخر. كل المواد الناتجة عن صناعة البولي فينيل كلوريد وهو بحدود 6-8 طن لكل طن من بولي فينيل كلوريد يجب أن تخضع للتنظيف البيولوجي بعد التبريد، وفصل لا لبس لبولي فينيل كلوريد ومن المجرّد كذلك أن البولي فينيل الكلوريد والبوليمرات المشتركة لكلور الفينيل هي مواد غير سامة في حالة خلوها من بقايا كلور الفينيل، ولكن بقاياها تعطي مواد سامة.

أما كلور الفينيل فإنه سام للأحياء، حيث أنه يحدث تخرباً في الأغشية المخاطية لمجاري التنفس وتحذيراً إذا كان تركيزه كبيراً، ويسبب للإنسان ألم في الرأس ويسبب أحياناً تفجر، وقد يؤدي إلى التهاب الكليتين وحدوث أورام خبيثة. بالإضافة إلى ذلك يظهر عند الإنسان ضعف وهز وقلة في النوم وتهييج وسرعة غضب، وعند التوقف عن العمل مع كلور الفينيل يمكن للحالة أن تتحسن.(20)

3- الاستنتاج:

من خلال دراسة خسارة الوزن للبوليمر تبين ظهور ثلاث منحنيات يمثل المنحني باللون الأزرق البوليمر بدون إضافة، حيث أن خسارة الوزن تكون عالية مقارنة مع البوليمر الحاوي على الليكند a,b. فتظهر الدراسة أن الليكند a هو أقل خسارة وزن وذلك يعني أن البوليمر أكثر ثبات من البوليمر المحتوي على الليكند b والبوليمر المحتوي على الليكند b أكثر ثبات من البوليمر الخالي من أي إضافة.

3-1 المواد والادوات المستخدمة:

3-1-1الادوات:

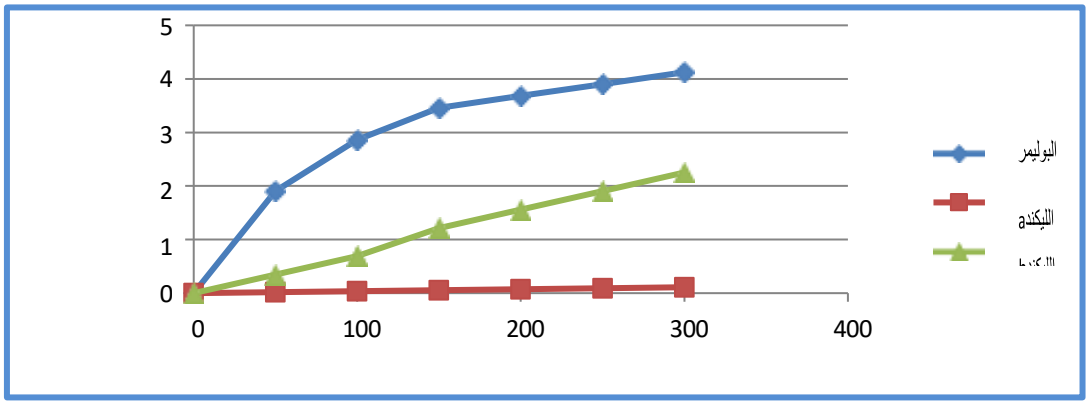
- Beaker
- Balance
- Pipette
- قالب زجاجي ذو نصف قطر(4)
- Hot plate

3-1-2 المواد:

- PVC ذو وزن جزيئي 13000
- 98% Chloroform
- ليكندA
- ليكندB

blank irrediation		#VALUE!	الليكندA	#VALUE!	الليكند B		
0	0.5506		0	0.5314	0	0.567	0
50	0.5403		1.90529	0.5313	0.018471	0.565	0.346621

0.693241	0.563	0.036941	0.5312	2.867185		0.5351	**100**
1.213172	0.56	0.055412	0.5311	3.45912		0.5319	**150**
1.559792	0.558	0.073883	0.531	3.681095		0.5307	**200**
1.906413	0.556	0.092353	0.5309	3.903071		0.5295	**250**
2.253033	0.554	0.110824	0.5308	4.125046		0.5283	**300**



3-2 طريقة العمل:

تحضير الفيلم:

يتم إذابة 3 gمن PVC بمذيب من الكلوروفورم 100 ml مع الاستمرار بالتحريك وتسخين لدرجة 40 درجة لفترة من الزمن والحصول على محلول ذائب تماماً، ثم تقسيمه إلى عدة أقسام متساوية بحيث كل قسم 4 mlمن المحلول تذاب كمية من المادة المضافة (A,B) بكمية 0.05 مذاب بـ 1 mlمن الكلوروفورم لكل ليكند، يدمج مع المحلول وتستمر بالتحريك بالمحرك المغناطيسي. بعدها يتم الصب بالقوالب الخاصة وتترك لتجف لمدة 24 ساعة، وبعدها تجرى عليها القياسات المطلوبة.

صورة للأفلام

جدول للمختصرات:

ت	المختصرات	المعنى
1	PVC	**Poly vinyl chlorid**
2	A,B	ليكند
3	Tg	**point transition–glass**
4	Tm	**Melting point**

المصادر

Fiedler, E.C.; Hemann, M.T. Aiding and Abetting: How the Tumor Microenvironment Protects Cancer from Chemotherapy. Annu. Rev. Cancer Biol. 2019, 3, 409–428.

1. Monro, S.; Colón, K.L.; Yin, H.; Roque, J.; Konda, P.; Gujar, S.; Thummel, R.P.; Lilge, L.; Cameron, C.G.; McFarland, S.A. Transition Metal Complexes and Photodynamic Therapy from a Tumor-Centered Approach: Challenges, Opportunities, and Highlights from the Development of TLD1433. Chem. Rev. 2019, 119, 797–828.
2. McFarland, S.A.; Mandel, A.; Dumoulin-White, R.; Gasser, G. Metal-based photosensitizers for photodynamic therapy: The future of multimodal oncology? Curr. Opin. Chem. Biol. 2020, 56, 23–27.
3. Fong, J.; Kasimova, K.; Arenas, Y.; Kaspler, P.; Lazic, S.; Mandel, A.; Lilge, L. A novel class of ruthenium-based photosensitizers effectively kills in vitro cancer cells and in vivo tumors. Photochem. Photobiol. Sci. 2015, 14, 2014–2023.
4. Papish, E.T.; Oladipupo, O. Factors that Influence Singlet Oxygen Formation vs. Ligand Substitution for Light Activated Ruthenium Anticancer Compounds. Curr. Opin. Chem. Biol. 2022, 68, 102143.
5. Hachey, A.C.; Havrylyuk, D.; Glazer, E.C. Biological activities of polypyridyl-type ligands: Implications for bioinorganic chemistry and light-activated metal complexes. Curr. Opin. Chem. Biol. 2021, 61, 191–202.
6. Roque, J., III; Havrylyuk, D.; Barrett, P.C.; Sainuddin, T.; McCain, J.; Colón, K.; Sparks, W.T.; Bradner, E.; Monro, S.; Heidary, D.; et al. Strained, Photoejecting Ru(II)

Complexes that are Cytotoxic Under Hypoxic Conditions. Photochem. Photobiol. 2020, 96, 327–339.
7. Chen, Y.; Bai, L.; Zhang, P.; Zhao, H.; Zhou, Q. The Development of Ru(II)-Based Photoactivated Chemotherapy Agents. Molecules 2021, 26, 5679.
8. Lanquist, A.P.; Gupta, S.; Al-Afyouni, K.F.; Al-Afyouni, M.; Kodanko, J.J.; Turro, C. Trifluoromethyl substitution enhances photoinduced activity against breast cancer cells but reduces ligand exchange in Ru(II) complex. Chem. Sci. 2021, 12, 12056–12067.
9. White, J.K.; Schmehl, R.H.; Turro, C. An overview of photosubstitution reactions of Ru(II) imine complexes and their application in photobiology and photodynamic therapy. Inorg. Chim. Acta 2017, 454, 7–20.
10. Qu, F.; Lamb, R.W.; Cameron, C.G.; Park, S.; Oladipupo, O.; Gray, J.L.; Xu, Y.; Cole, H.D.; Bonizzoni, M.; Kim, Y.; et al. Singlet Oxygen Formation vs Photodissociation for Light-Responsive Protic Ruthenium Anticancer Compounds: The Oxygenated Substituent Determines Which Pathway Dominates. Inorg. Chem. 2021, 60, 2138–2148.
11. Verma, S.; Kar, P.; Das, A.; Ghosh, H.N. Photophysical properties of ligand localized excited state in ruthenium(ii) polypyridyl complexes: A combined effect of electron donor–acceptor ligand. Dalton Trans. 2011, 40, 9765–9773.
12. Toupin, N.P.; Nadella, S.; Steinke, S.J.; Turro, C.; Kodanko, J.J. Dual-Action Ru(II) Complexes with Bulky π-Expansive Ligands: Phototoxicity without DNA Intercalation. Inorg. Chem. 2020, 59, 3919–3933.
13. Reichardt, C.; Monro, S.; Sobotta, F.H.; Colón, K.L.; Sainuddin, T.; Stephenson, M.; Sampson, E.; Roque, J.; Yin, H.; Brendel, J.C.; et al. Predictive Strength of Photophysical Measurements for in Vitro Photobiological Activity in a Series of Ru(II) Polypyridyl Complexes Derived from π-Extended Ligands. Inorg. Chem. 2019, 58, 3156–3166.
14. Plaetzer, K.; Krammer, B.; Berlanda, J.; Berr, F.; Kiesslich, T. Photophysics and photochemistry of photodynamic therapy: Fundamental aspects. Lasers Med. Sci. 2009, 24, 259–268.
15. Van Straten, D.; Mashayekhi, V.; De Bruijn, H.S.; Oliveira, S.; Robinson, D.J. Oncologic Photodynamic Therapy: Basic Principles, Current Clinical Status and Future Directions. Cancers 2017, 9, 19.
16. Soupart, A.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Elliott, P.I.P.; Dixon, I.M. Recent progress in ligand photo release reaction mechanisms: Theoretical insights focusing on Ru(II) 3MC states. Coord. Chem. Rev. 2020, 408, 213184.
17. Loftus, L.M.; Rack, J.J.; Turro, C. Photoinduced ligand dissociation follows reverse energy gap law: Nitrile photodissociation from low energy 3MLCT excited states. Chem. Commun. 2020, 56, 4070–4073.
18. Mukuta, T.; Tanaka, S.I.; Inagaki, A.; Koshihara, S.-Y.; Onda, K. Direct Observation of the Triplet Metal-Centered State in [Ru(bpy)3]2+ Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy. ChemistrySelect 2016, 1, 2802–2807.

19. Havrylyuk, D.; Stevens, K.; Parkin, S.; Glazer, E.C. Toward Optimal Ru(II) Photocages: Balancing Photochemistry, Stability, and Biocompatibility Through Fine Tuning of Steric, Electronic, and Physiochemical Features. Inorg. Chem. 2020, 59, 1006–1013.