3- تفاعلات التشرذم الضوئي Photo fragmentation reactions

وهي التفاعلات التي تؤدي الى تجزئة الجزيئة وتكوين اجزاء صغيرة منها اما من تفكك الجزيئة نفسها او الاتحاد مع جزيئات او ذرات اخرى وغالبا ما تكون الاجزاء الصغيرة بشكل جذور حرة وتتولد هذه الجذور الحرة بطريقتين:

1- عندما تمتص المادة الطاقة الضوئية وهي على شكل بخار وبدون وجود المذيب فأن الجذور الحرة المتولدة في هذه الحالة تسمى بالجذور الساخنة وتكون ذات فعالية عالية وتميل الى التفاعل وتكوين مركبات اسرع من التصادم مع جزيئات اخرى.

2- عند امتصاص المادة للطاقة الضوئية بوجود المذيب سوف تتولد ايضا الجذور الساخنة ولكن جزيئات المذيب تعمل كقفص يمنع فصل الجذور المتولدة الواحدة عن الاخرى وبالتالي سوف تصطدم هذه الجذور فيما بينها لتكوين الجزيئة الام التي تولدت منها الجذور الحرة.

ان اهم المركبات التي تشترك في تفاعل التشرذم الضوئي هي:

1- الهالوجينات: تمتص الهالوجينات الضوء في المنطقة المرئية مما يؤدي الى تكوين جذور حرة لتلك الهالوجينات، حسب التفاعل العام الاتي:

$$X_2 \xrightarrow{h\nu} X^{\cdot} + X^{\cdot}$$

ويستفاد من هذا التفاعل في هلجنة الالكينات، ان ترتيب فاعلية الهالوجينات لمثل هذه التفاعلات هو: $Cl_2 > Br_2 > I_2 > F_2$

ومن الامثلة على الهلجنة الضوئية

1) $CH_2= CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl–CH_2–CH_2–Cl$

2) $CF_2= CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl–CF_2–CH_2–Cl$

3) $(CH_3)_3–C–CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} (CH_3)_3–C(Br)–CH–CH_2Br$

2- الهاليدات العضوية: تمتص هاليدات الالكيل الطاقة الضوئية بطول موجي يتراوح بين (200-300 nm) مما يسبب كسر اصرة (C–X) كما توضحه المعادلة ادناه:

$$RX \xrightarrow{h\nu} R^{\cdot} + X^{\cdot}$$

وتكون النواتج النهائية الالكان او الالكين المقابل اضافة الى الهالوجين كما في المثال الاتي:

$$RCH_2CH_2I \xrightarrow{h\nu} RCH_2CH_2^{\cdot} + I^{\cdot}$$

$RCH_2CH_2^{\bullet} + RCH_2CH_2I \rightarrow RCH_2CH_3 + R^{\bullet}CHCH_2I$

$R^{\bullet}CHCH_2I \rightarrow RCH{=}CH_2 + I^{\bullet}$

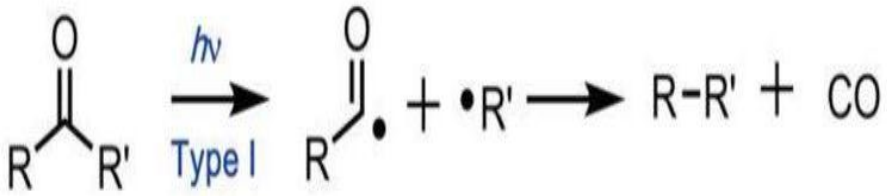
$I^{\bullet} + I^{\bullet} \rightarrow I_2$

اما في حالة امتصاص هاليدات الالكيل الضوء بطول موجي يتراوح بين (170-200 nm) فأن ذلك سوف يؤدي الى حذف هاليد الهيدروجين من المركب وتكوين الالكين المقابل حسب المعادلة:

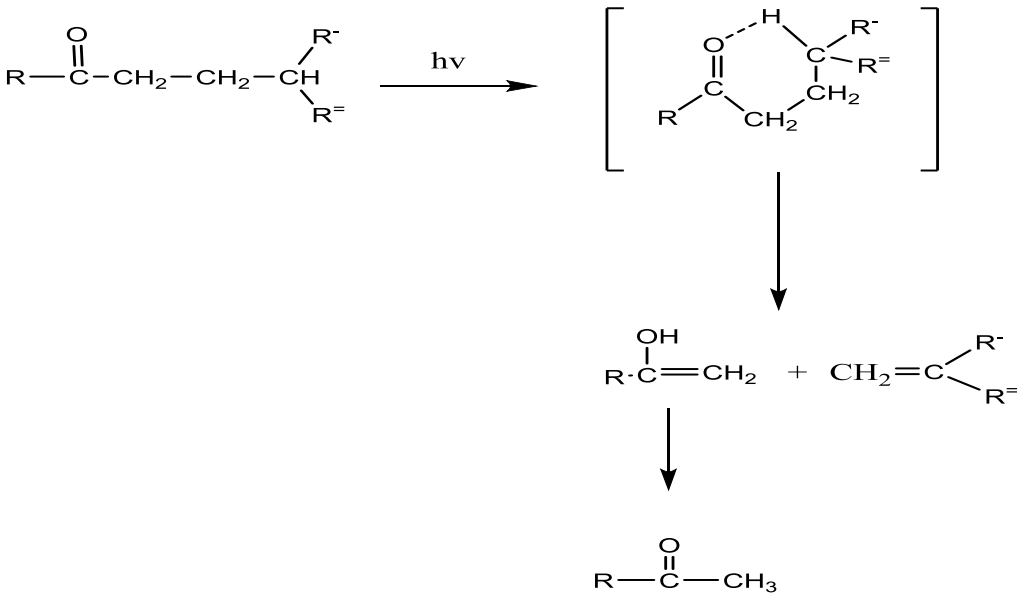
$$RCH_2CH_2X \xrightarrow{h\nu} RCH{=}CH_2 + HX$$

3- مركبات الكاربونيل (الالديهايدات والكيتونات): تمت دراسة الاثارة الضوئية لمركبات الكاربونيل من قبل العالم Norrish عند طول موجي يتراوح بين (270-330 nm) ووضع هذا العالم الذي حصل على جائزة نوبل نوعين من التفاعلات لهذه المركبات وهما:

- ✓ النوع الاول ويسمى (Norrish Type I): يبدأ هذا النوع من التفاعل بكسر الاصرة التي في الموقع α بالنسبة لمجموعة الكاربونيل مما يؤدي الى تحرر جذرين حرين هما جذري الاسيل والالكيل ثم يعقبه تحرر غاز احادي اوكسيد الكاربون كما يوضحه التفاعل العام ادناه:



- ✓ النوع الثاني يسمى (Norrish Type II): يحدث هذا النوع من التفاعلات الضوئية في مركبات الكاربونيل التي تحوي على هيدروجين في موقع γ حيث يؤدي التفاعل الى انتزاع الهيدروجين من هذا الموقع وتكوين مركبات وسطية حلقية قبل الحصول على النواتج النهائية كما في المثال الاتي:



ان كلا النوعين من تفاعل Norrish غير معروفين على وجه الدقة من حيث نوع النقلة الطاقية المسببة لهما هل هي (n→Π*) ام (Π→Π*)، ولو ان بعض الباحثين يرجحون ان النقلة الطاقية المسببة لتفاعل (Norrish Type II) هي (n→Π*).

4- البيروكسيدات: تنكسر الاصرة الضعيفة في البيروكسيدات الاليفاتية (ROOR) عند تعرضها للاشعة الضوئية بطول موجي يتراوح بين (200-350 nm) كما في المعادلة:

$$ROOR \xrightarrow{hv} 2RO^{\bullet} \quad \ldots\ldots(1)$$

وعندما تمتص الجزيئة الضوء بطول موجي محدد عند (230 nm) فقط فأن نوعا اخر من كسر الاصرة يحدث وهو

$$ROOR \xrightarrow{hv} ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \quad \ldots\ldots(2)$$

يعتبر جذور البيروكسيد المتولده في المعادلة رقم (1) وجذر البيروكسيد المتولد في معادلة رقم (2) جذور ذات طاقة عالية جدا وهي قابلة للتجزؤ لوحدها او تفقد طاقتها عن طريق التصادم مع بعضها او مع جزيئات اخرى. ويمكن توضيح التفاعل الضوئي بالمثال الاتي:

$$CH_3CH_2COOCH_3 + hV \xrightarrow{220\ nm} CH_3CH_2CO^{\bullet} + {}^{\bullet}OCH_3$$