التفاعلات الضوئية

وهي التفاعلات التي يحصل فيها تكوين نواتج ضوئية اصغر من الجزيئة الام التي بدأ بها التفاعل وتقسم هذه التفاعلات الى ثلاثة اقسام:

1- تفاعلات التفكك الضوئي Photo dissociation reactions

2- اعادة الترتيب الضوئي Photo rearrangement

3- تفاعلات التشرذم الضوئي Photo fragmentation reactions

اولا: تفاعلات التفكك الضوئية : ونقصد بها هي تلك التفاعلات التي تحصل بواسطة الطاقة الضوئية وتؤدي في كل او بعض مراحلها الى كسر الاصرة الجزيئية وتشمل :

أ- تفاعلات التفكك الضوئي المستثارة او غير المباشرة : ويستخدم في هذه التفاعلات ذرة الزئبق التي تمتص الطاقة الضوئية بطول موجي (253.7 nm) وتتهيج كما موضح بالمعادلة ادناه حيث ان ذرة الزئبق المتهيجة الى الحالة الثلاثية تعمل كمتحسس sensitizer ويمكن ان تنقل الطاقة الى جزيئات اخرى ذات استعداد للتهيج فيحدث فيها التفكك الضوئي

$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*(T_1)$ خطوة البدء

ومثال على هذه التفاعلات

1- تفكك جزيئة الميثان ضوئيا

$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*(T_1)$

$Hg^*(T_1) + CH_4 \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + H^{\bullet} + Hg$

$2{}^{\bullet}CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3$

$2H^{\bullet} \rightarrow H_2$

2- تفكك جزيئة الامونيا ضوئيا

$Hg + h\nu \rightarrow Hg^*(T_1)$

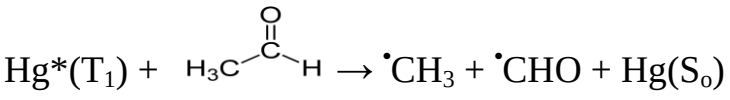
$Hg^*(T_1) + NH_3 \rightarrow Hg(S_o) + {}^*NH_3(T_1)$

${}^*NH_3(T_1) \rightarrow {}^{\bullet}NH_2 + H^{\bullet}$

$2{}^{\bullet}NH_2 \rightarrow N_2H_4$

$2H^{\bullet} \rightarrow H_2$

3- تفكك الالديهايدات والكيتونات



$$Hg^*(T_1) + H_3C-C(=O)-H \rightarrow {}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CHO + Hg(S_o)$$

$${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_3$$

ب- تفاعلات التفكك الضوئي المباشر: وهي التفاعلات التي تجري مباشرة دون استخدام المتحسس sensitizer حيث تكتسب الجزيئة الطاقة الضوئية في هذه التفاعلات بشكل مباشر مما يؤدي الى تفككها ضوئيا ومثال عليها:

1- التفكك الضوئي المباشر للامونيا: تمتص جزيئة الامونيا الضوء بدون وجود المتحسس الضوئي و بطول موجي مقداره (210 nm) بصورة مباشرة واهم خطوات التفاعل الضوئي الرئيسية والثانوية

$$NH_3 + hV \xrightarrow{210\ nm} {}^{\bullet}NH_2 + H^{\bullet}$$

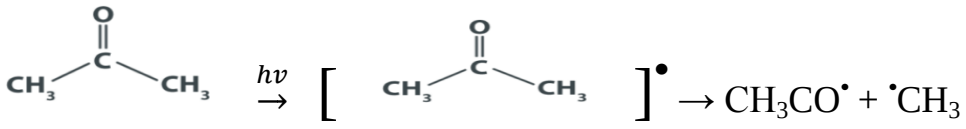
$${}^{\bullet}NH_2 + H^{\bullet} \rightarrow NH_3$$

$$2H^{\bullet} \rightarrow H_2$$

$${}^{\bullet}NH_2 + {}^{\bullet}NH_2 \rightarrow N_2H_4$$

$${}^{\bullet}NH_2 + {}^{\bullet}NH_2 \rightarrow N_2 + 2H_2$$

2- التفكك الضوئي المباشر للاسيتون: يتفكك بخار الاسيتون ضوئيا عند تسليط الضوء عليه بطول موجي (313 nm) حيث يكون الامتصاص بكفاءة عالية مما يؤدي الى امتلاك الجزيئة طاقة عالية تكفي لكسر اصرة (C–C) وتكوين جذري المثيل والاستيل:



$$CH_3-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{h\nu} \left[CH_3-C(=O)-CH_3 \right]^{\bullet} \rightarrow CH_3CO^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_3$$

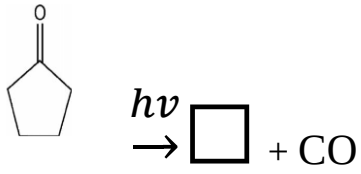
وعندما تكون درجة حرارة التفاعل اعلى بكثير من درجة حرارة الغرفة فأن مجموعة الاستيل تتحلل الى جذر المثيل واحادي اوكسيد الكاربون كما في المعادلة

$$CH_3CO^{\bullet} \xrightarrow{\Delta H} {}^{\bullet}CH_3 + CO$$

وعند استمرار التفاعل الى نهايته تكون النواتج النهائية هي الايثان واحادي اوكسيد الكاربون كما توضحه المعادلة ادناه

$${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

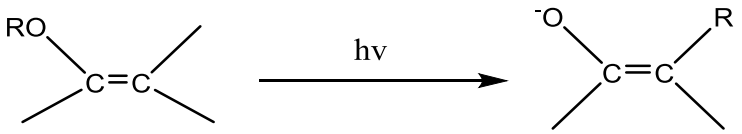
3- التفكك الضوئي المباشر لمركبات الكاربونيل الحلقية : تتفكك مركبات الكاربونيل الحلقية ضوئيا ايضا مثل تفكك حلقة السايكلوبنتانون حسب المعادلة



ثانيا: اعادة الترتيب الضوئي: عند امتصاص الجزيئة للطاقة الضوئية فأنها سوف ترتفع الى مستوى طاقة اعلى، اذا لم يحصل ما يؤدي الى رجوع الجزيئة الى حالتها الاساس(المستقرة) عن طريق الخمود او انتقال الطاقة او التفاعل الكيميائي وغيرها من العوامل المؤثرة المذكورة سابقا لذلك سوف يكون تأثير الطاقة الممتصة على الجزيئة نفسها مما يؤدي الى حدوث تغييرات في هيكل الجزيئة وبالتالي اعادة ترتيب بنائها الجزيئي ومن الامثلة على تفاعلات الترتيب الضوئي:

1- اعادة الترتيب الضوئي للاوليفينات : تعاني المركبات الاوليفينية (C=C) الحاوية على الاصرة المزدوجة من تفاعل اعادة الترتيب عند امتصاصها للطاقة الضوئية ويتم ذلك عبر ميكانيكيات مقترحة لتفسير التغييرات في مواضع المجاميع الفعالة حول الاصرة المزدوجة والتي تؤدي الى تغيير في تركيب الجزيئة. وتشمل هذه التفاعلات ما يعرف بتفاعل فرايس.

تفاعل فرايس : وهو تفاعل ضوئي يتضمن عبور مجموعة الالكيل (R)عبرالاصرة المزدوجة مكونة الحالة الجديدة للجزيئة سواء كانت مجموعة الالكيل متصلة بالاوكسجين كما في مركبات الايثر الاوليفينية او متصلة بمجموعة امين كما في المركبات الامينية الاوليفينية. ويحدث هذا التفاعل ايضا في المركبات الاروماتية وخاصة الايثرات الاروماتية وكذلك في المركبات الحلقية اللاأروماتية. ومن الامثلة على تفاعل فرايس التفاعل العام الاتي:

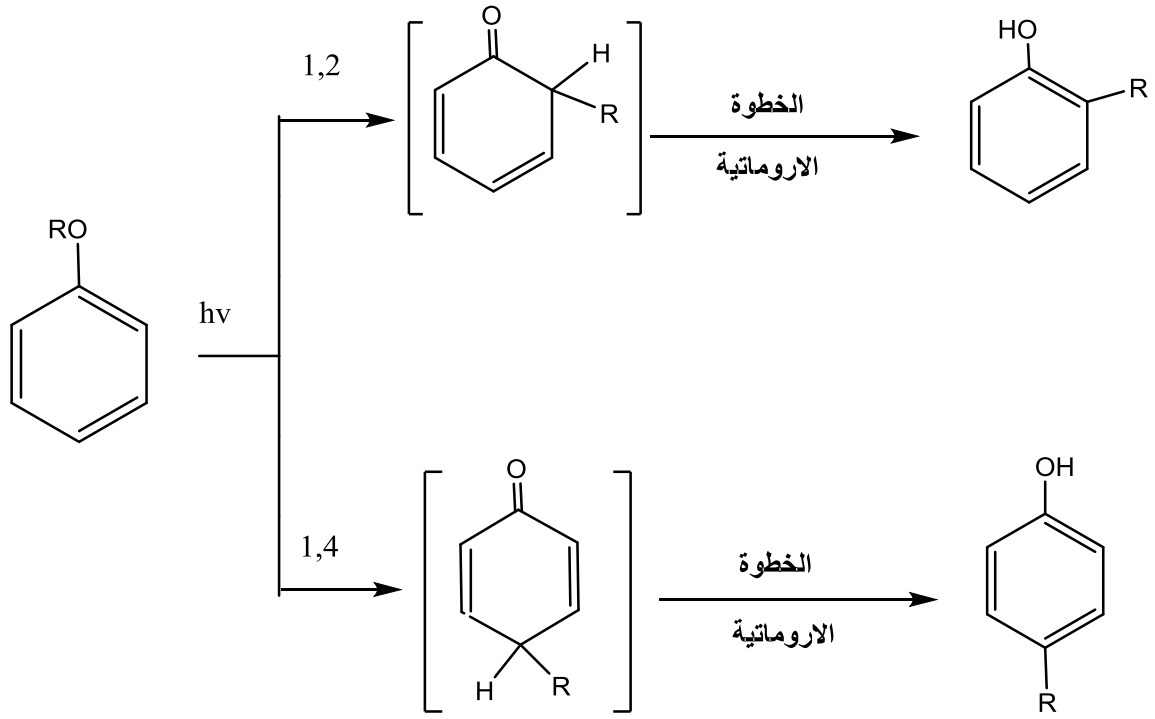


او التفاعل العام الاتي:

يحدث تفاعل فرايس لاعادة الترتيب الضوئي في المركبات الاروماتية وخصوصا الايثرات الاروماتية خلال خطوتين:

- ❖ الخطوة الاولى: تكون هجرة مجموعة الالكيل عبر مسارين محددين في حلقة البنزين وهما (1و2) و (1 و4).

- ❖ الخطوة الثانية: حصول خطوة اخرى اروماتية غير ضوئية تعقب هجرة مجموعة الالكيل كما توضحه المعادلات ادناه:



2- تفاعلات ايزومر cis – trans لإعادة الترتيب الضوئي: تتأثر الاصرة المزدوجة بالطاقة الضوئية عن طريق امتصاصها للضوء بشكل مباشر او عن طريق جزيئة المتحسس الضوئي مما يؤدي الى حدوث دوران حول محور الاصرة المزدوجة ومثال على هذا النوع من التفاعلات: