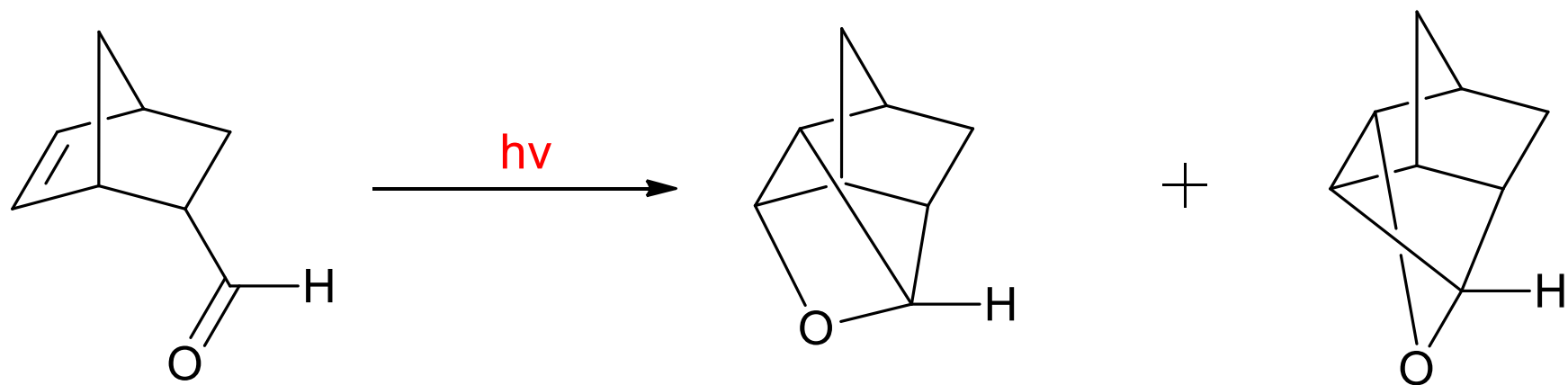
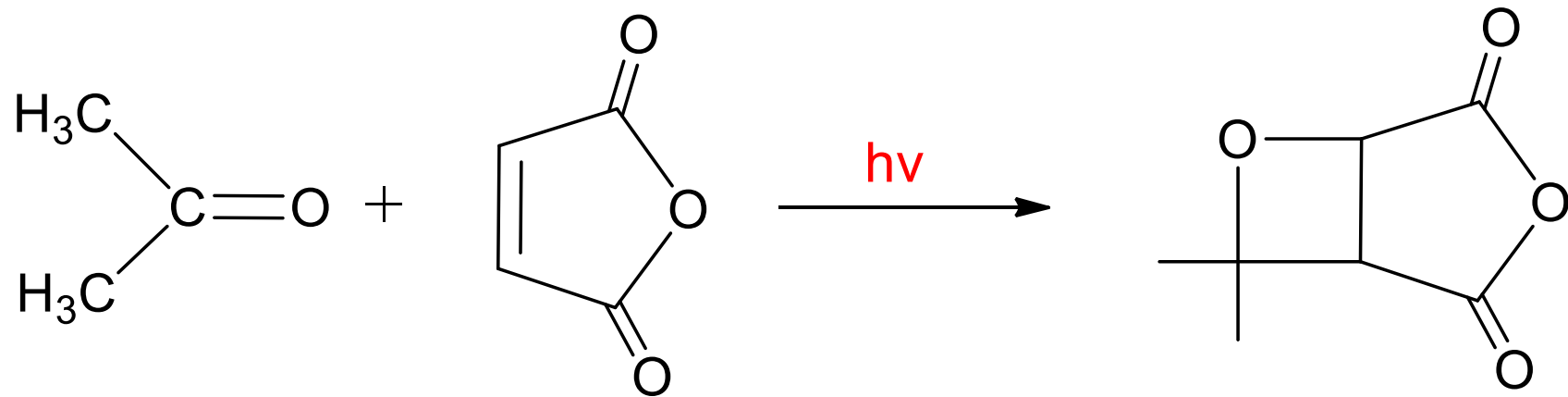
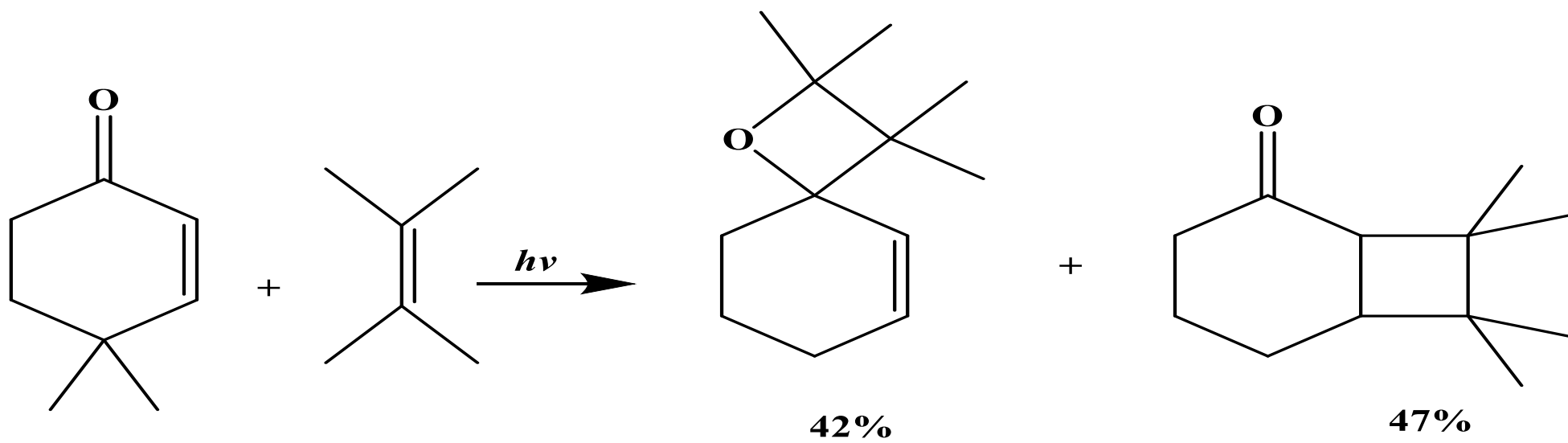
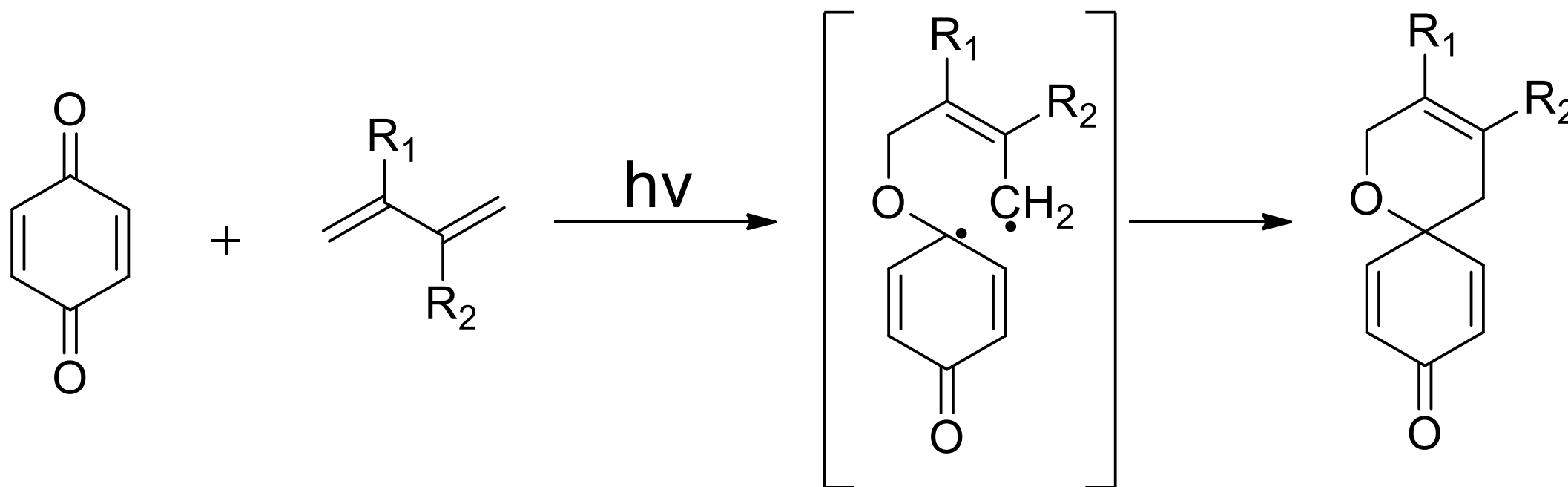


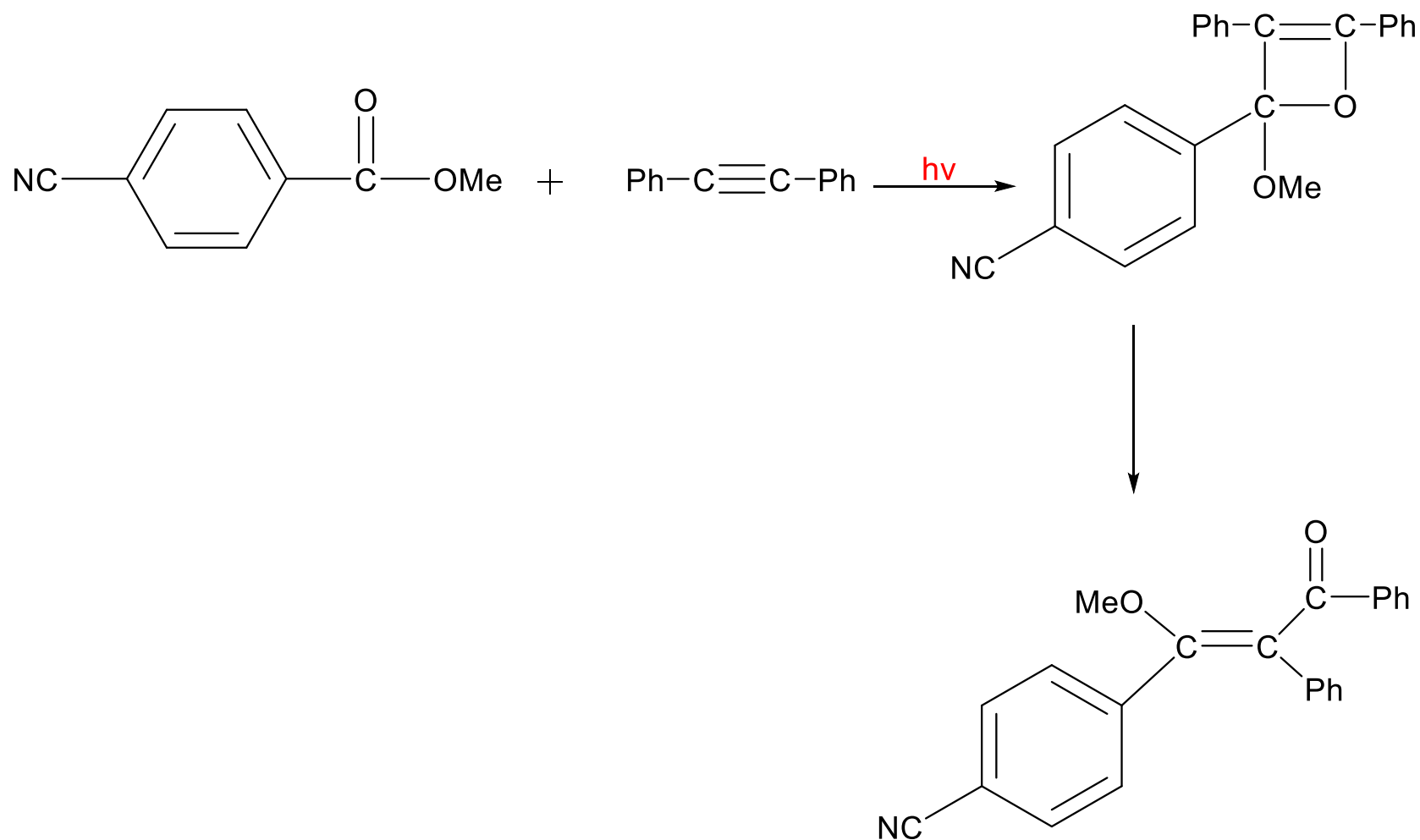




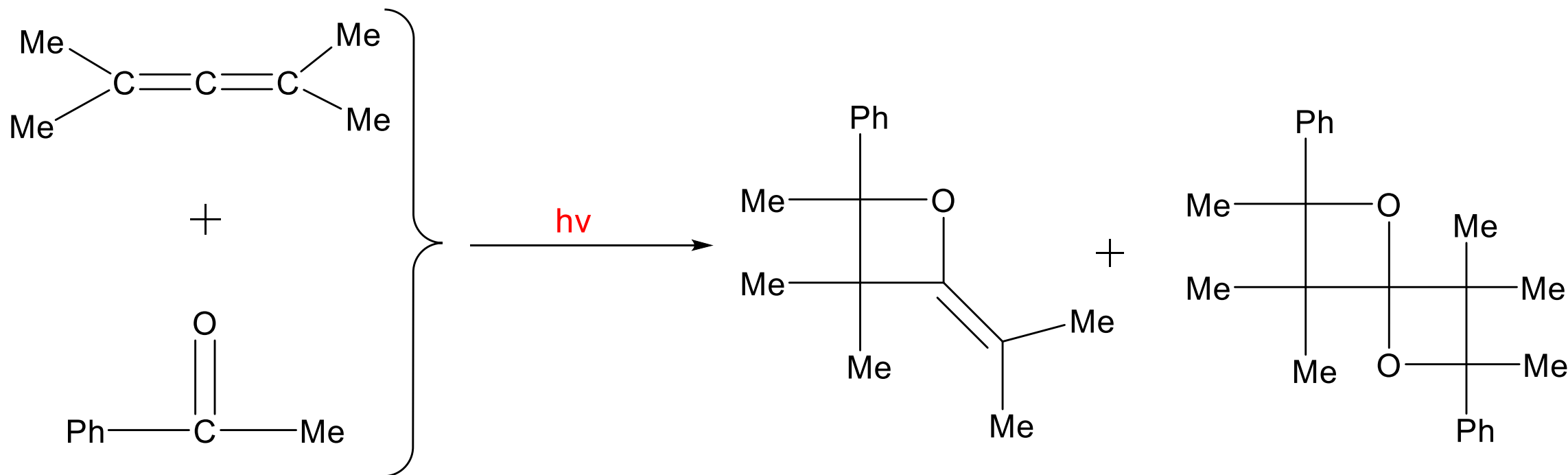
1,4-Benzoquinone, having a low triplet energy ($E_T = 50$ kcal/mole), reacts with dienes to yield spiro-pyrans, presumably through the following allylic radical intermediate :



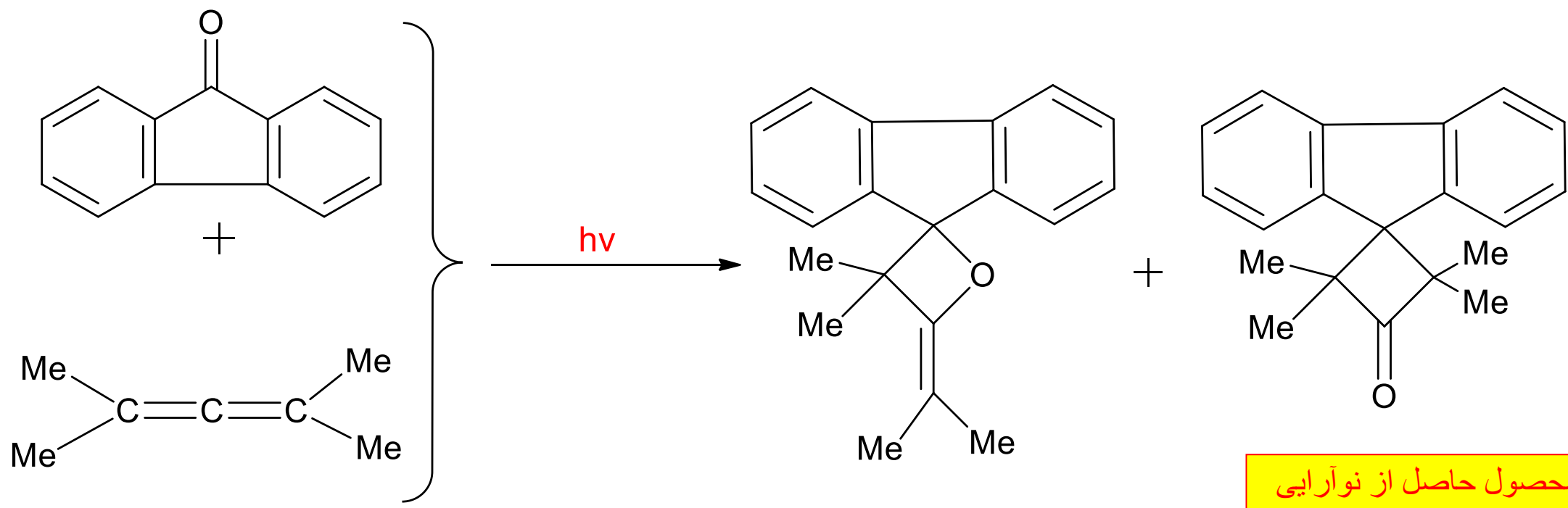
Similarly to aldehydes, esters add to acetylenes to produce unstable oxetenes which decompose to β -alkoxy- α -benzoylstyrene derivatives when diphenylacetylene is used. For example,



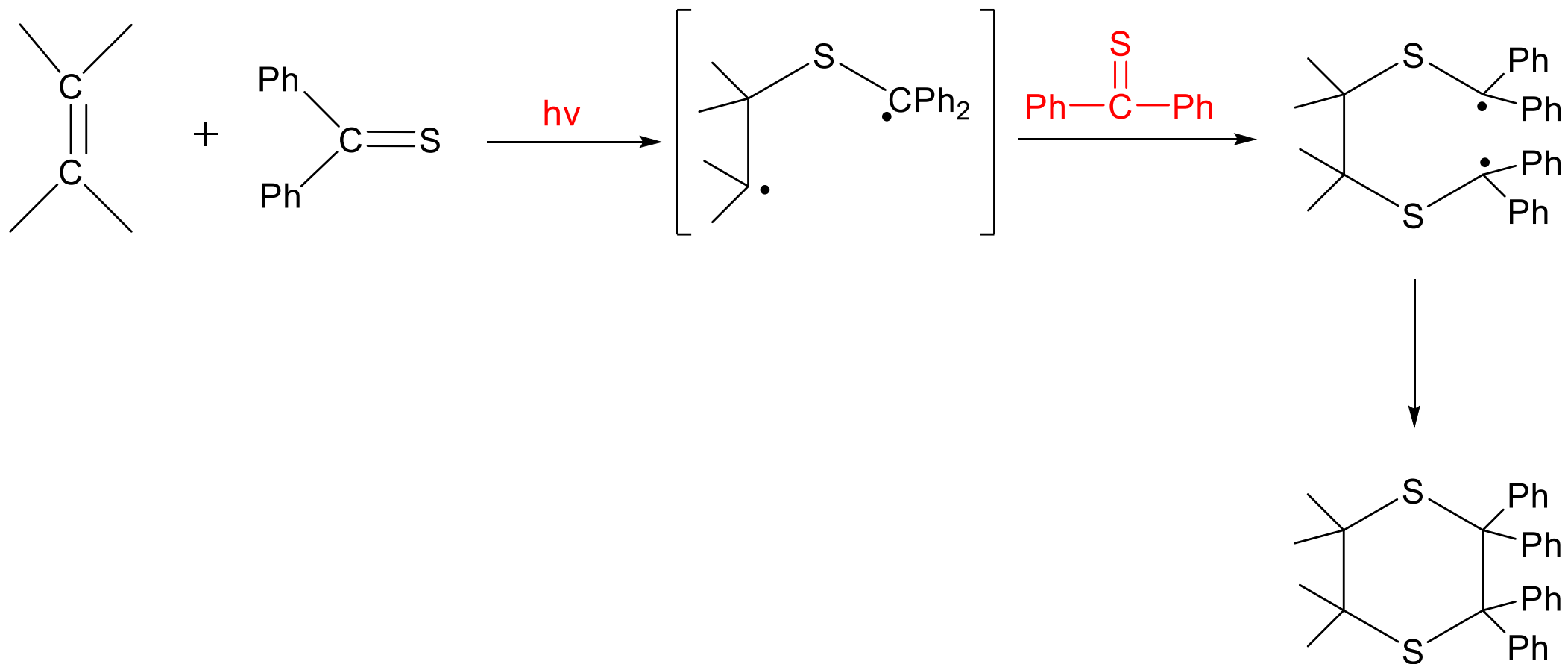
Aldehydes and ketones also add to allenes to form oxetanes. Further reaction of the oxetanes produces with excited carbonyls results in dioxaspiro [3.3]heptane derivatives:



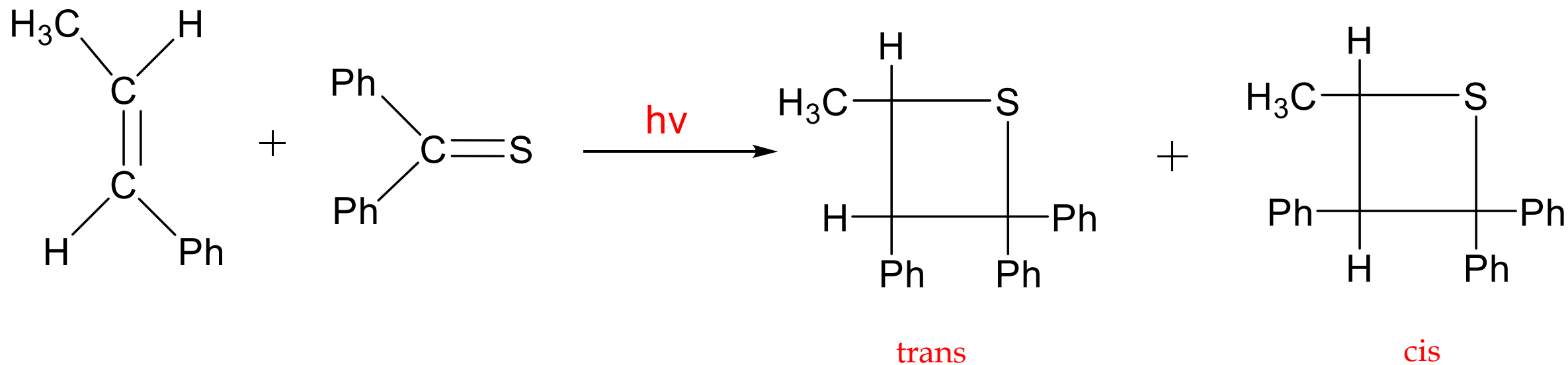
In some cases rearrangement to cyclobutanones occurs:



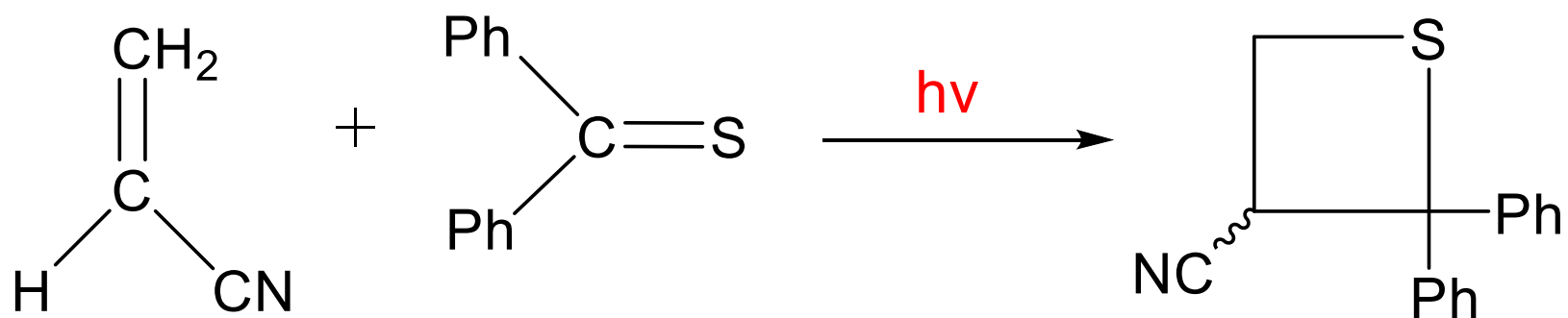
The addition of thioketones to olefins is very interesting indeed. Unsubstituted electron-rich olefins yield 1,4-dithianes as final products:

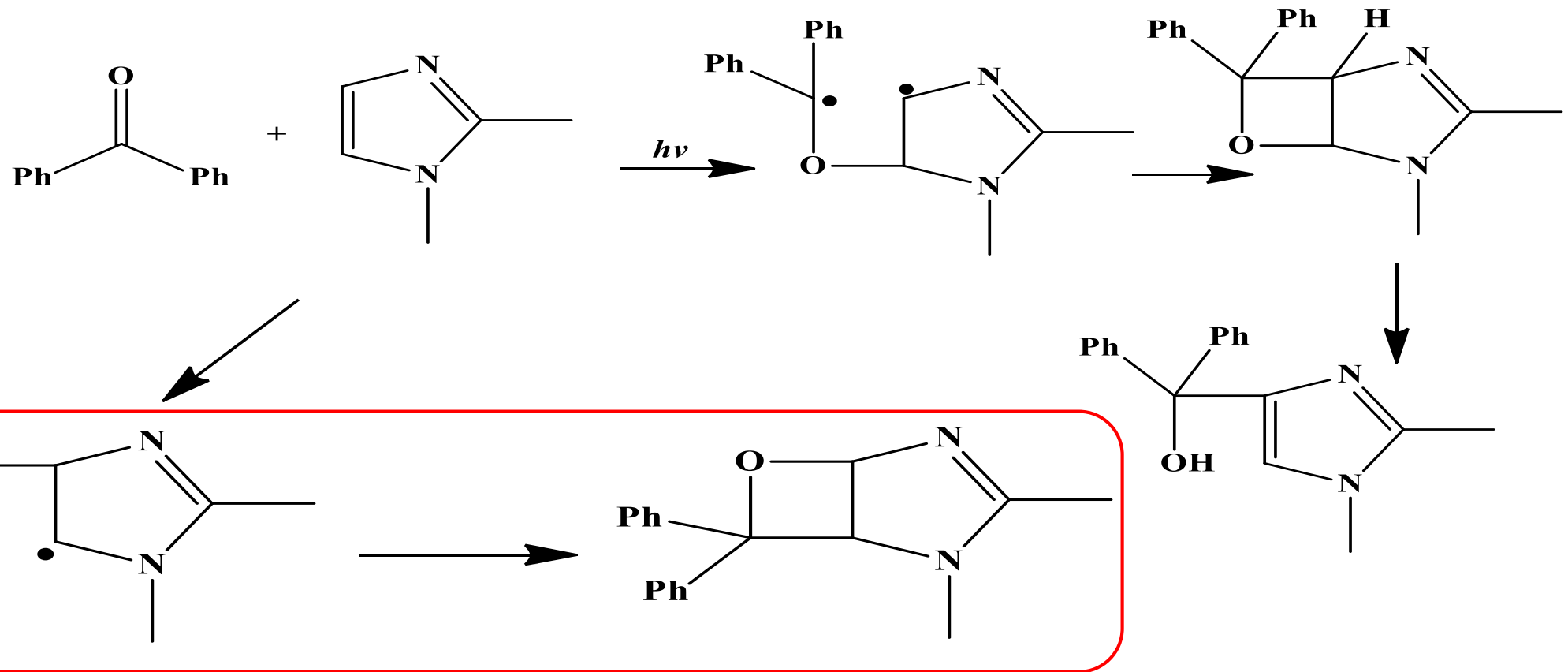


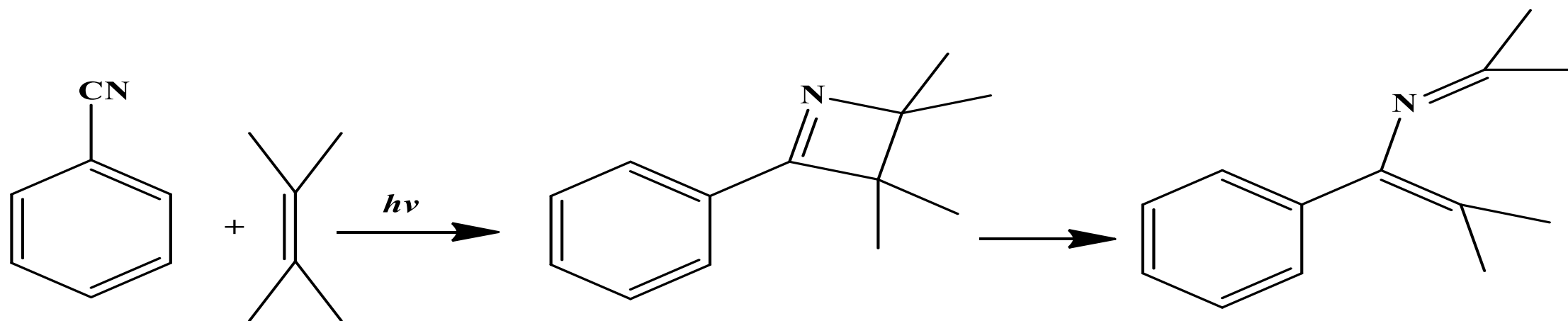
Olefins bearing electron-donating substituents yield thietane derivatives :

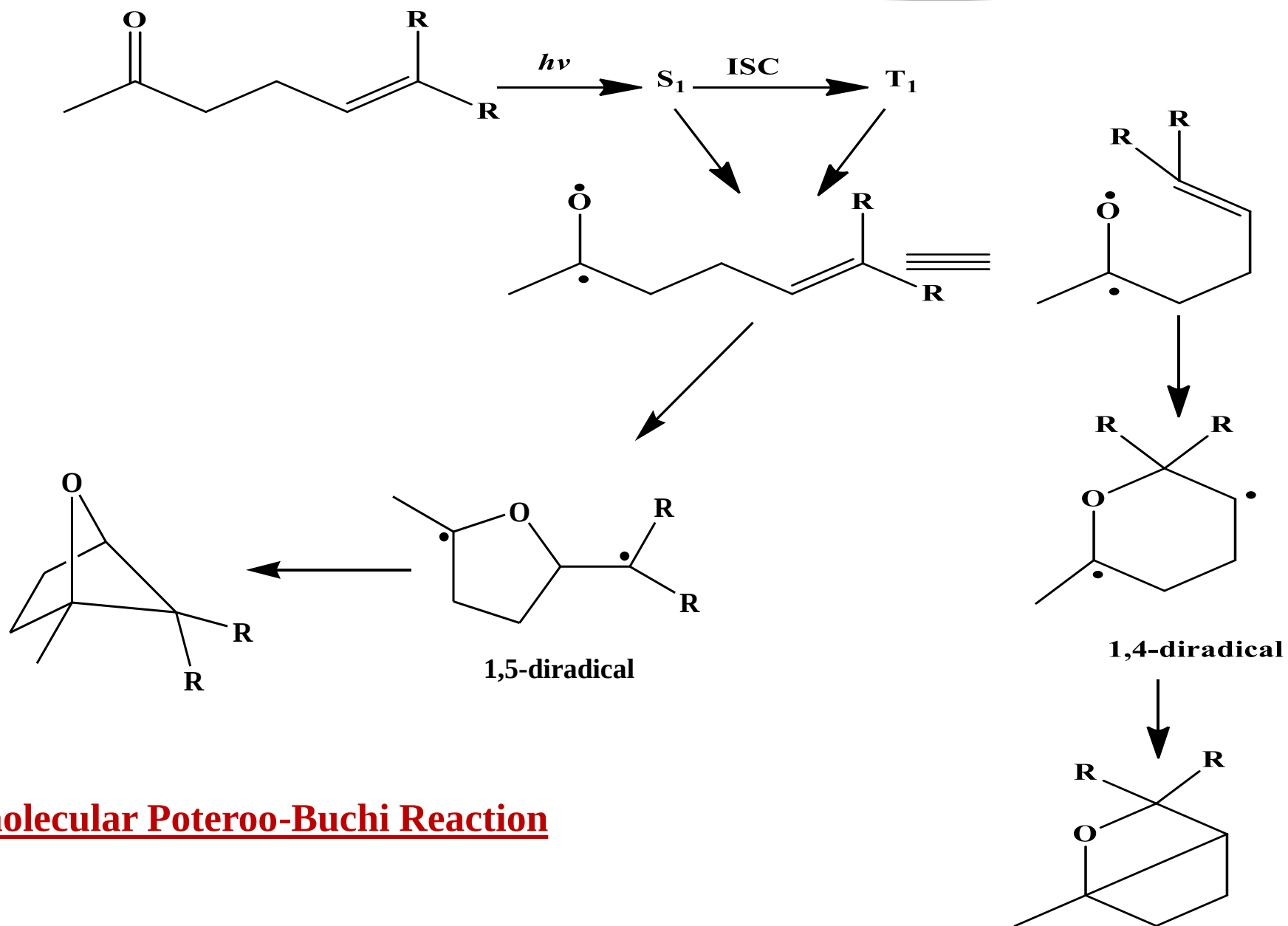


Olefins bearing electron-withdrawing groups also yield thietanes:

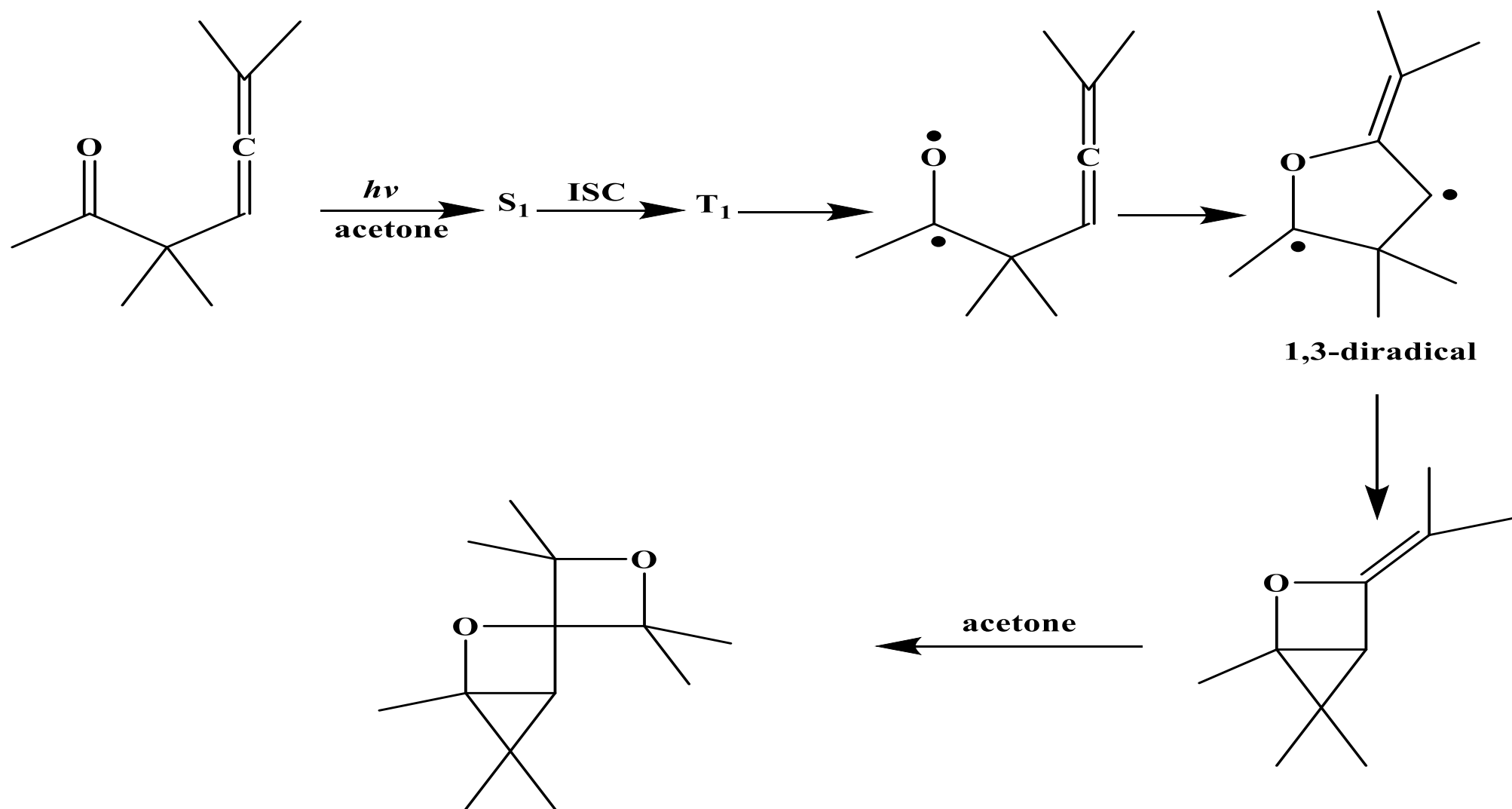


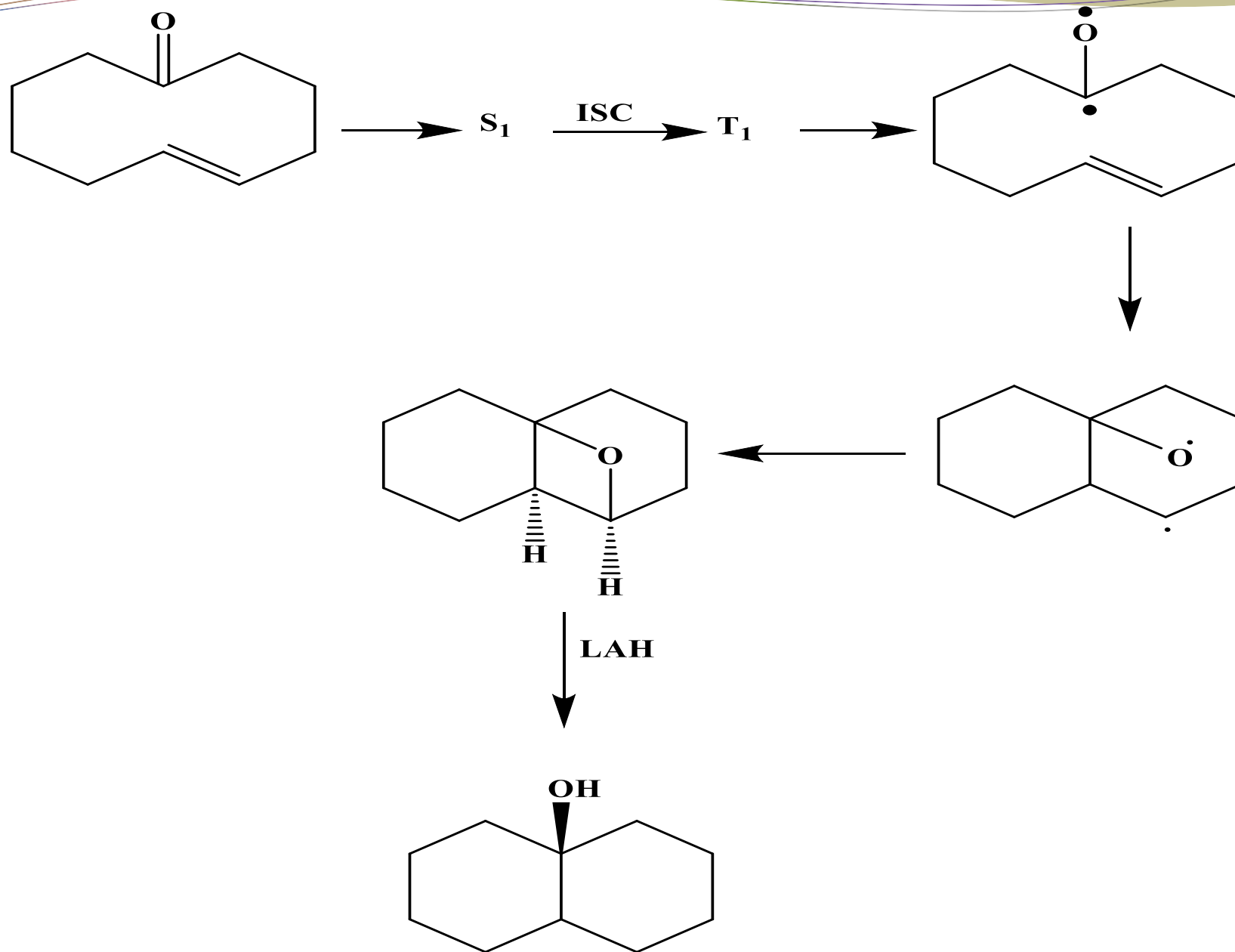


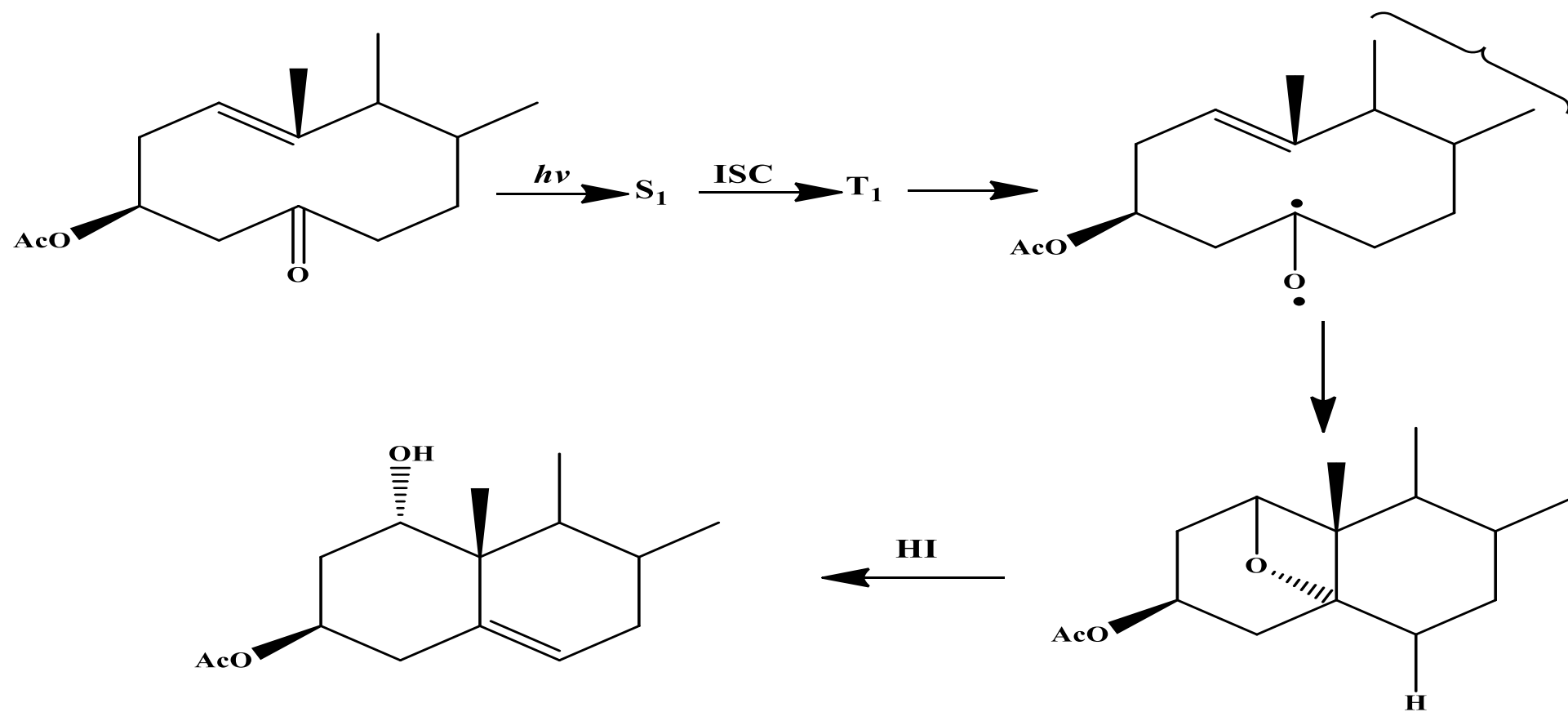


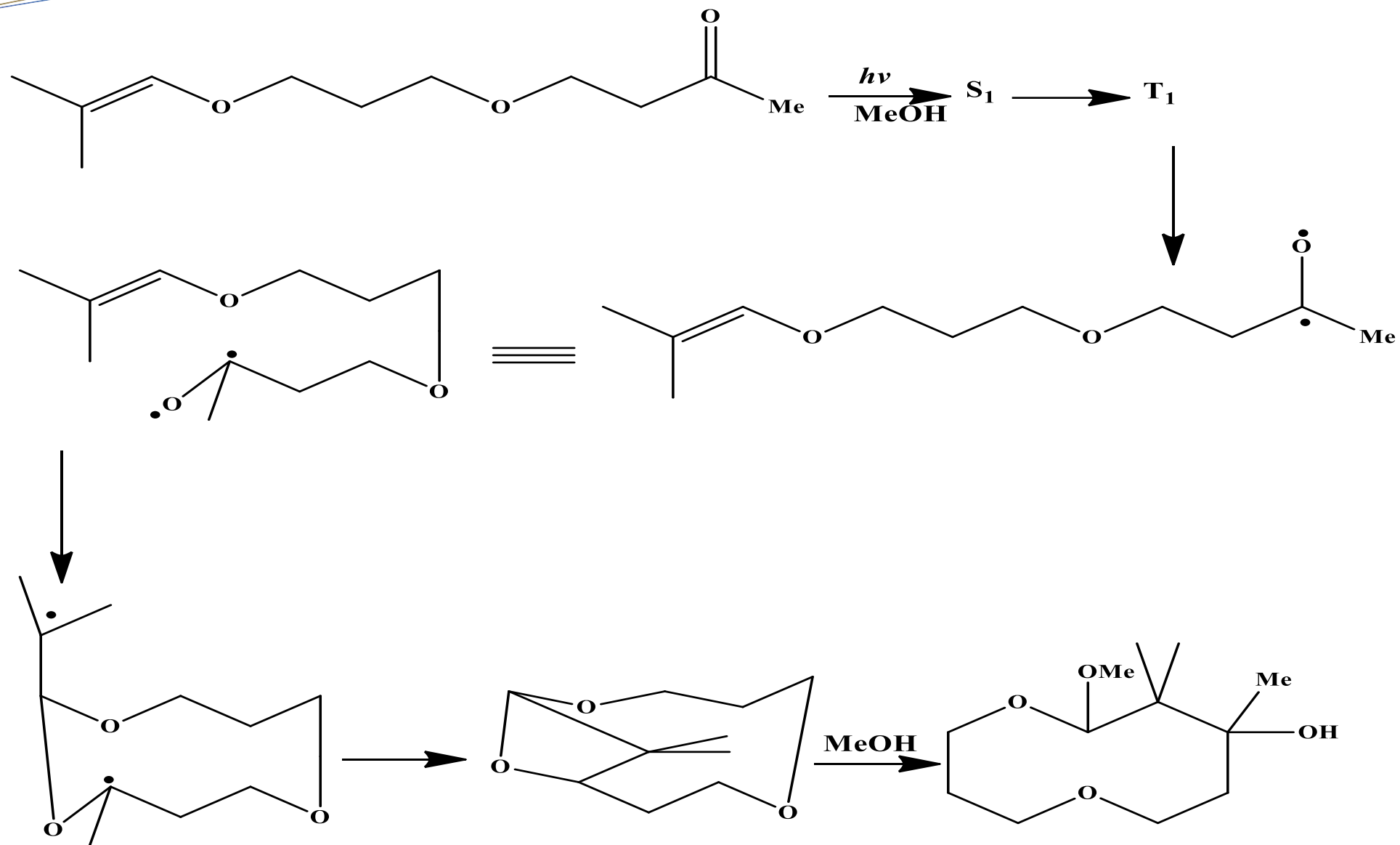


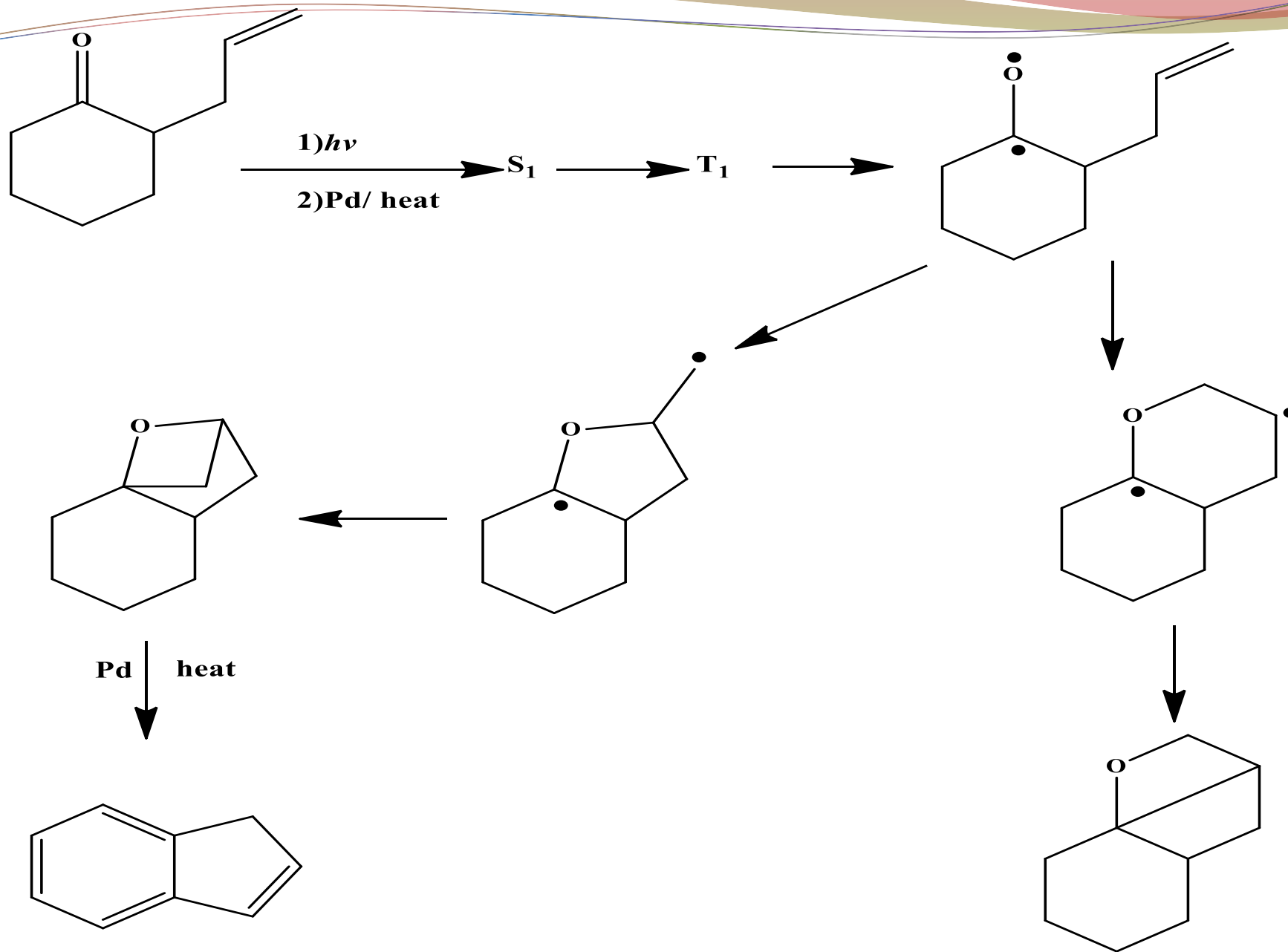
Intramolecular Poteroo-Buchi Reaction









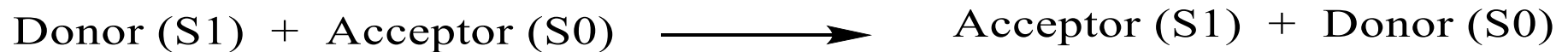


Energy Transfer Reaction

در واکنش های انتقال انرژی معمولاً به جای یک مولکول، دو مولکول در واکنش دخالت دارد، که در بسیاری از موارد مولکول دوم حلال است که در واکنش شرکت می کند و منجر به انتقال انرژی می شود. این انتقال انرژی می تواند هم از طریق سینگلت و هم از طریق تریپلت انجام گیرد.

در این واکنش ها مولکولی که انرژی را منتقل می کند، **Donor** و مولکولی که انرژی می پذیرد را **Acceptor** می گویند.

در این انتقالات که به صورت همزمان صورت می گیرد مولکول دهنده با مولکول پذیرنده برخورد می کند و انرژی را منتقل می کند برای اینکه عمل انتقال انرژی به خوبی صورت گیرد بهتر است دهنده و پذیرنده از نظر انرژی به هم نزدیک باشند.



محدودیت های واکنش انتقال انرژی

- (1) حالت تریپلت حساس کننده، باید طول عمر نسبتاً بالایی داشته باشد که فرصت انتقال انرژی را داشته باشد.
- (2) انرژی تریپلت حساس کننده، باید حداقل به اندازه 4Kcal/mol بالاتر از انرژی پذیرنده باشد.
- (3) بازده عبور بین سیستمی بسیار بالا باشد تا از رقابت فرایندهای S_1 جلوگیری کند و در این حالت تعداد زیادی از مولکول ها در حالت T_1 تجمع یابند.
- (4) معمولاً از محلول های رقیق استفاده می کنند چون اگر محلول غلیظ باشد ممکن است واکنش های جانبی که مد نظر نیستند اتفاق بیفتد.
- (5) سطح انرژی S_1 مولکول پذیرنده، باید از سطح انرژی S_1 مولکول دهنده بالاتر باشد تا از واکنش ها و فرایندهای دیگر جلوگیری شود.

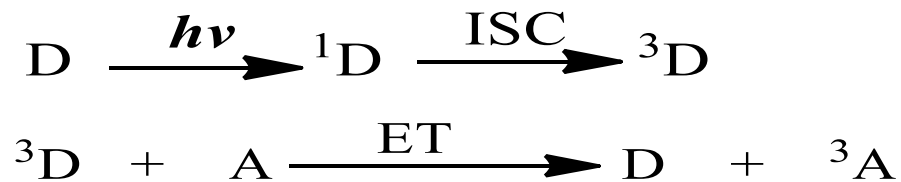
معمولاً ترکیبات کتونی، حساس کننده های خوبی هستند و دارای انرژی انتقال 75 Kcal/mol می باشند.

انرژی حالت برانگیخته Singlet نیز می تواند منتقل شود، اما این انتقال با توجه به طول عمر نسبتاً کوتاه حالت Singlet که تقریباً 10^{-8} Sec است، محدود می گردد. گاهی انتقال انرژی را به صورت زیر نیز نمایش می دهند:

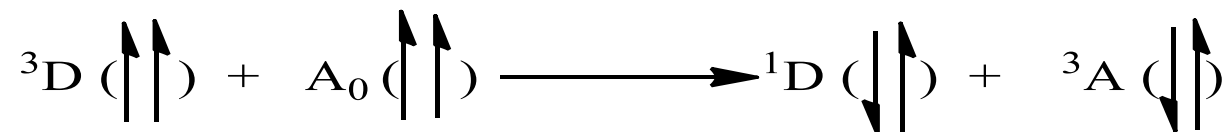


در اینجا اصلی وجود دارد به نام اصل بقای اسپین، که براساس این اصل، زمانی انتقال انرژی الکترونی بین نمونه های حالت برانگیخته و حالت پایه اتفاق می افتد که کل گشتاور زاویه ای اسپین تغییر نکند.

Mechanism of Photophysical process:



برای حالت های انتقال می توان حالت دیگری را هم در نظر گرفت، که در آن A هم خود را به صورت تریپلت نشان دهد، مثل اکسیژن



انتقال تریپلت به تریپلت بین مولکولی، در سیستم های مختلفی مثل بنزوفنون و نفتالن اتفاق می افتد. این انتقالات معمولاً در حلال EPA و در دمای 77 K و در شیشه ی سخت اتفاق می افتد.

طول موج به کار رفته در این واکنش ها 366 nm است که در این طول موج عملاً نفتالن نمی تواند نور را جذب کند، پس این بنزوفنون است که نور را جذب می کند و برانگیخته می شود و بعد انرژی خود را به نفتالن منتقل می کند و خودش به حالت پایه می آید و نفتالن برانگیخته شده، و واکنش های مدنظر خودش را دنبال می کند.

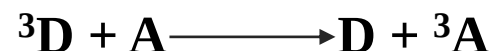
در عمل دیده شده که نفتالن از خودش فسفرسانس نشان می دهد که این به این معناست که در اینجا انتقال انرژی صورت گرفته است.

راندمان انتقال انرژی تابعی از فاصله ی بین دو مولکول می باشد و چنانچه فاصله ی بین مولکول ها (مثلاً بنزوفنون و نفتالین) زیاد شود و بیشتر از 10 انگستروم شود، عملاً دیده می شود که انتقال انرژی کند می شود.

تا زمانی که کل گشتاور زاویه ای اسپین ثابت باشد این انتقال می تواند انجام شود.

پدیده ی انتقال انرژی می تواند به صورت فوتوفیزیکی انجام شود یعنی محصولات خاصی به وجود نیاید و یا اینکه به صورت فوتوشیمیایی انجام شود و تبدیل به محصولات خاصی شود.

در این واکنش ها معمولا از حالت تریپلت شروع می کنند و بعد می تواند تغییر اسپین در سیستم رخ دهد بدون اینکه پذیرنده A نور ببیند.

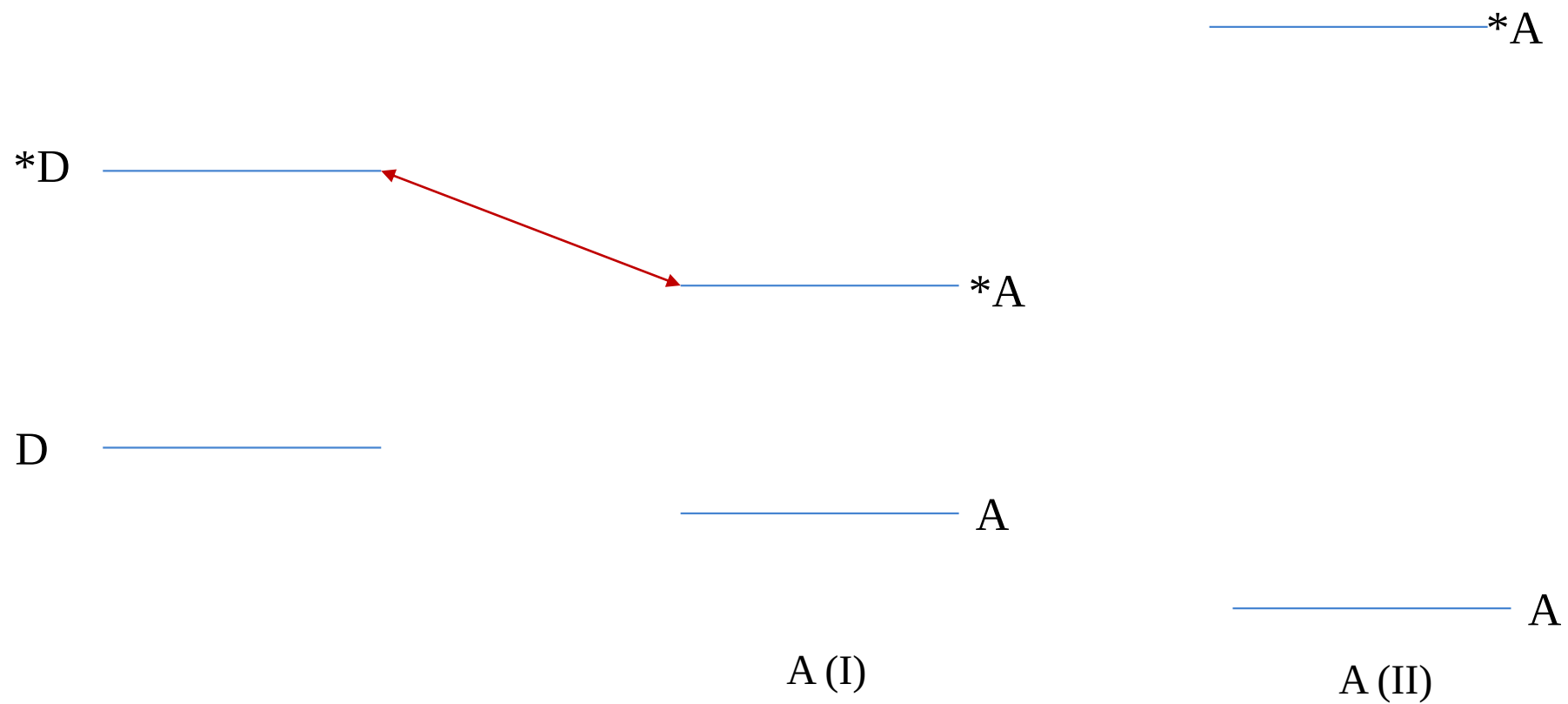


دو مولکول می توانند دیفیوز کنند یا با هم برخورد کنند. اگر سرعت نفوذ بیشتر از سرعت برخورد باشد، بر خورد صورت نمی گیرد. هم چنین اگر سرعت نفوذ بیشتر از سرعت انتقال انرژی باشد، انتقال انرژی صورت نمی گیرد.

برای اینکه انتقال انرژی رخ دهد، باید $k_{ET} > k_{Diffusion}$ باشد.

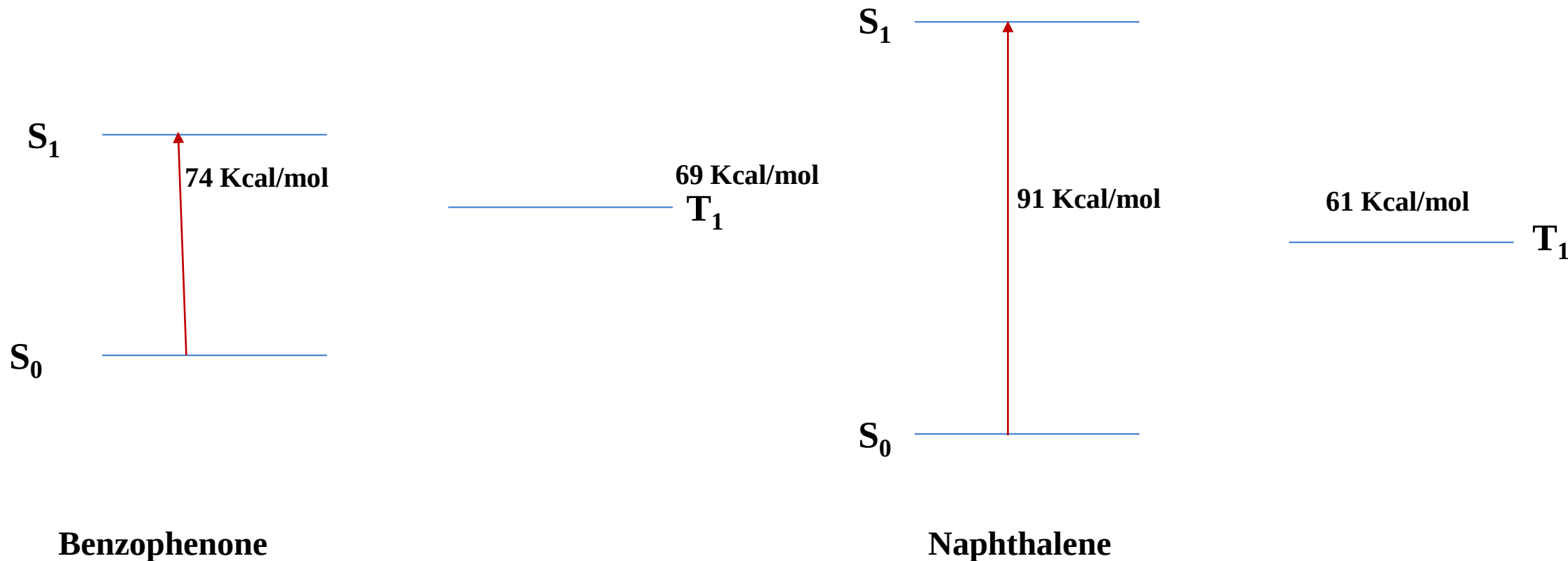
$$k_{ET} = 10^9 - 10^{14} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{Diffusion} = 10^{14} \text{ In normal conditions}$$



در مورد A(II) انتقال انرژی نداریم چون سطح انرژی A^* بالاتر از D^* است و از نظر ترمودینامیکی انتقال انرژی صورت نمی گیرد.

به کمک این واکنش های انتقال انرژی می توان پیش بینی کرد که آیا در واکنشی که اتفاق افتاده انتقال از طریق سینگلت انجام شده یا تریپلت و یا هر دو. به عبارت دیگر می توان فهمید که حالت برانگیخته چه بوده است.



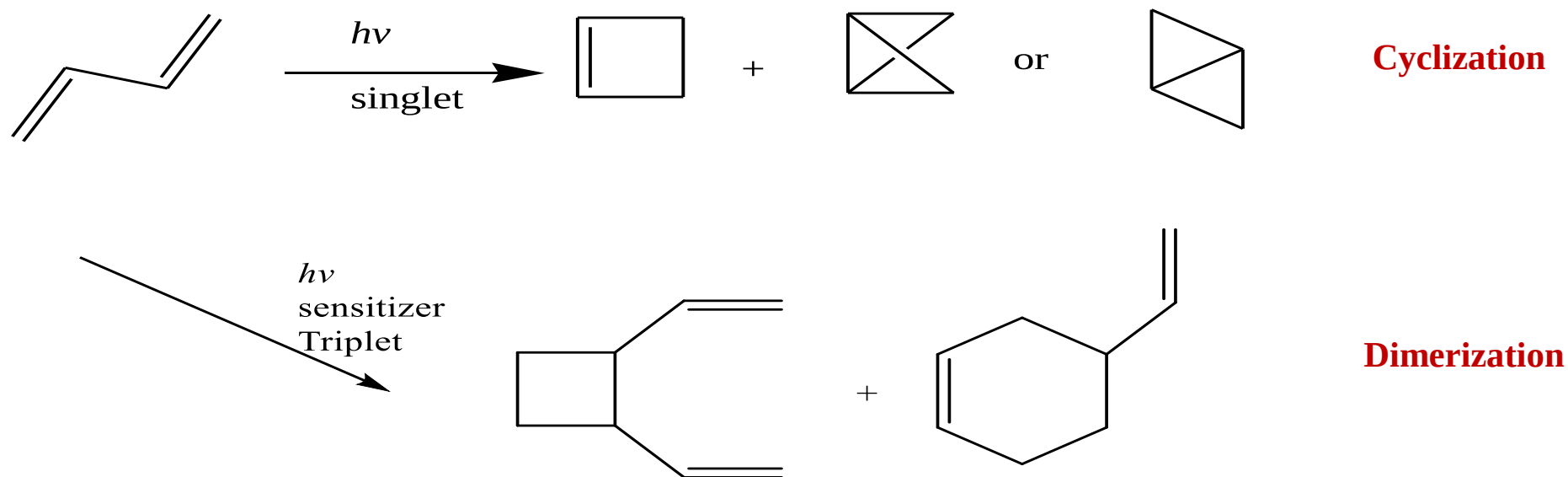
1. سطح انرژی بنزوفنون باید بالاتر از نفتالن باشد تا انتقال انرژی صورت بگیرد که در این مورد چون سطح T_1 نفتالن 4 Kcal/mol پایین تر از T_1 بنزوفنون است، بنابراین انتقال انرژی صورت می گیرد.
2. اختلاف سطوح S_1 و T_1 در نفتالن یا در سیستم های π - π^* زیاد است بنابراین در این سیستم ها ISC کم اتفاق می افتد و حالت سینگلت بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد.

نحوه ی تعیین حالت برانگیخته در سیستم های دارای انتقال انرژی

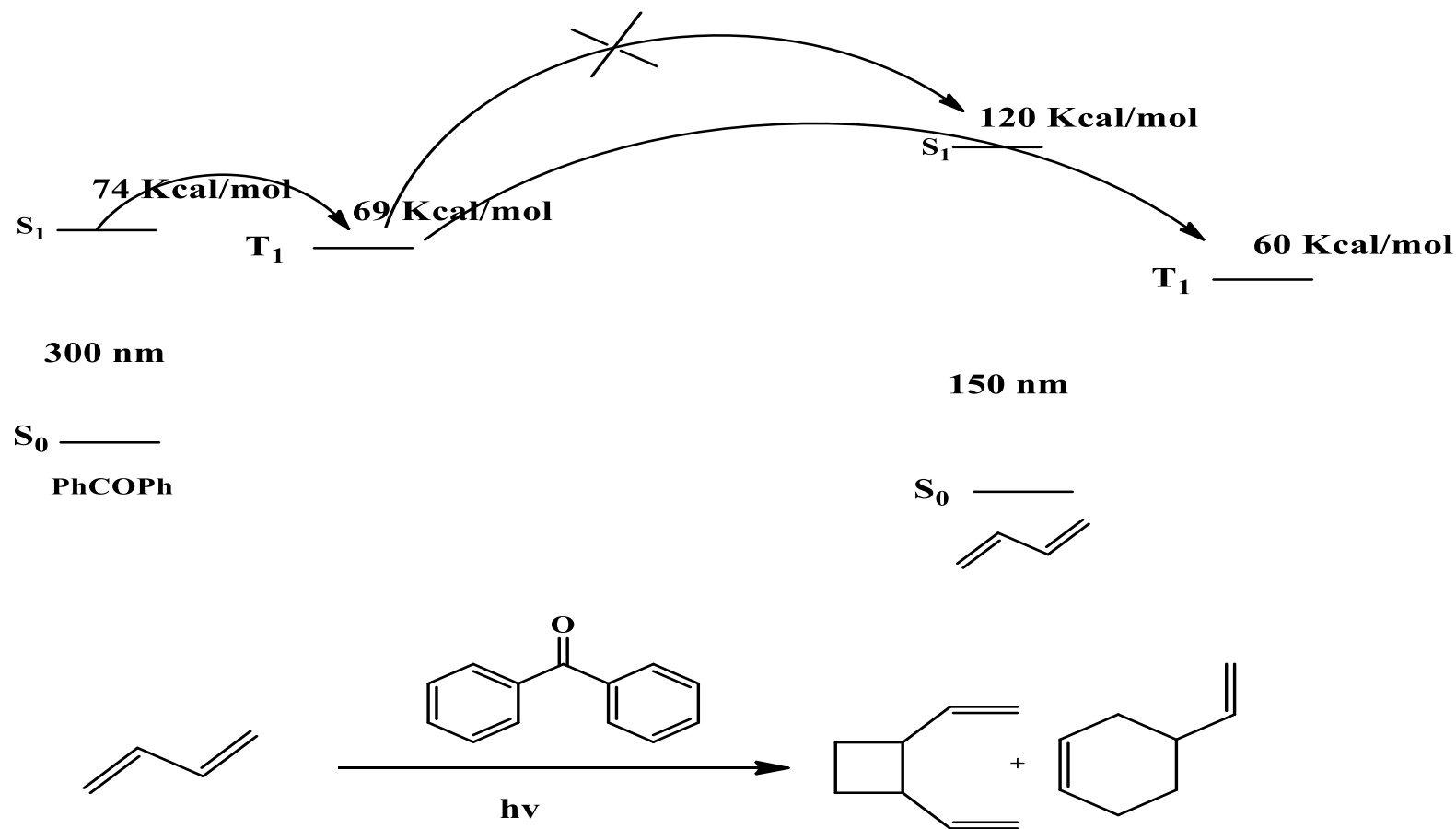
- اگر ترکیب برانگیخته (مثلا بنزوفنون) حالت تریپلت داشته باشد، حال اگر نفتالن روی آن اضافه کنیم انتظار می رود بنزوفنون خاموش شود و تبدیل به محصول نشود که در این صورت نتیجه می گیریم که حالت برانگیخته ی ماده ی اولیه تریپلت بوده است.
- اگر در چنین واکنشی انتقال انرژی انجام شد و عملاً 50% واکنش خاموش شد و 50% بقیه تبدیل به محصول شد در این صورت آن 50% که خاموش نشده و تبدیل به محصول شده حالت سینگلت را دارد.
- اگر خاموش کننده در سیستم اضافه شد اما هیچ گونه تغییری در سیستم رخ نداد و محصول بدست آمد، در این صورت حالت برانگیخته سینگلت بوده است.
- این موضوع یکی از مهمترین کاربردهای انتقال انرژی است.
- روشن است که انتقال انرژی در اینجا از حالت T انجام می شود که به مقدار 8 کیلو کالری بر مول گرما را است. این انرژی از دست رفته بصورت غیر تابشی است.

اگر از بنزوفنون به عنوان حساس کننده استفاده کنیم، طول موج مورد نیاز برای تحریک آن 300 nm است در حالیکه اگر خود بوتادی آن تحت تاثیر قرار گیرد، طول موج مورد نیاز 150 nm است. بنابراین در طول موج 300 nm فقط بنزوفنون تحریک می شود و بوتادی آن تحت تاثیر قرار نمی گیرد.

چون **شکل هندسی و انرژی** سینگلت و تریپلت باهم فرق دارد پس پیش بینی می شود محصولات این واکنش ها هم با هم فرق کند.



در آلکن‌ها فاصله S و T، زیاد است و اکثر واکنش‌ها از طریق S انجام می‌شود. اگر بخواهیم محصول دایمر را داشته باشیم باید از مسیر T برویم. در حالیکه گفتیم اختلاف T, S زیاد است و دی آن از طریق S واکنش می‌دهد. لذا باید از Sensitizer استفاده کنیم. در اینجا T₁ بوتادی آن برانگیخته می‌شود.



Sensitizer

برانگیختن مولکول حالت پایه به وسیله ی انتقال انرژی از نمونه ی برانگیخته ی دیگر را Sensitization می گویند و مولکولی که باعث می شود انتقال انرژی انجام بگیرد Sensitizer نام دارد.

Quenching

غیرفعال شدن نمونه های برانگیخته توسط نمونه های دیگر در حالت پایه را Quenching می گویند.

در بسیاری از موارد، اولفین های آلیفاتیک و دی ان ها فرایند ISC را از حالت های برانگیخته ی سینگلت و تریپلت انجام نمی دهند که تحت چنین شرایطی استفاده از Sensitizer بسیار سودمند است.

Sensitizer نباید واکنش شیمیایی انجام دهد. به این دلیل از بنزوفنون استفاده می شود و از استوفنون که خود واکنش می دهد استفاده نمی شود.

به این واکنش که از **Sensitizer** استفاده می شود واکنش **Sensitization** گویند. در واقع بر انگیختن مولکول حالت پایه بوسیله انتقال انرژی از نمونه های برانگیخته دیگر را **Sensitization** گویند. **Sensitizer** فقط انتقال دهنده انرژی است.

دومین کاربرد انتقال انرژی, سنتز دیمر آلکن ها می باشد.

اگر به بوتادی ان نور تابانده شود, S آن واکنش داده و محصول تک مولکولی می دهد.

فرآیند انتقال انرژی الکترونی مفید است چون در بسیاری از موارد، این روش انتقال انرژی تنها راه برای تشکیل حالت های تحریک شده معین است.

به عنوان مثال اکثر اولفین های آلیفاتیک و دی ان ها فرآیند عبور بین سیستمی را از حالت های برانگیخته S , T خودشان انجام نمی دهند.

تابش بنزوفنون در حضور 1 و 3-پنتا دی ان منجر به تشکیل سریع یک مخلوط تعادلی از ایزومرهای سیس و ترانس می شود. تابش مستقیم دی ان به طول موج های کوتاه تری از نور نیاز دارد و منجر به ایزومریزاسیون کافی سیس و ترانس نمی شود.

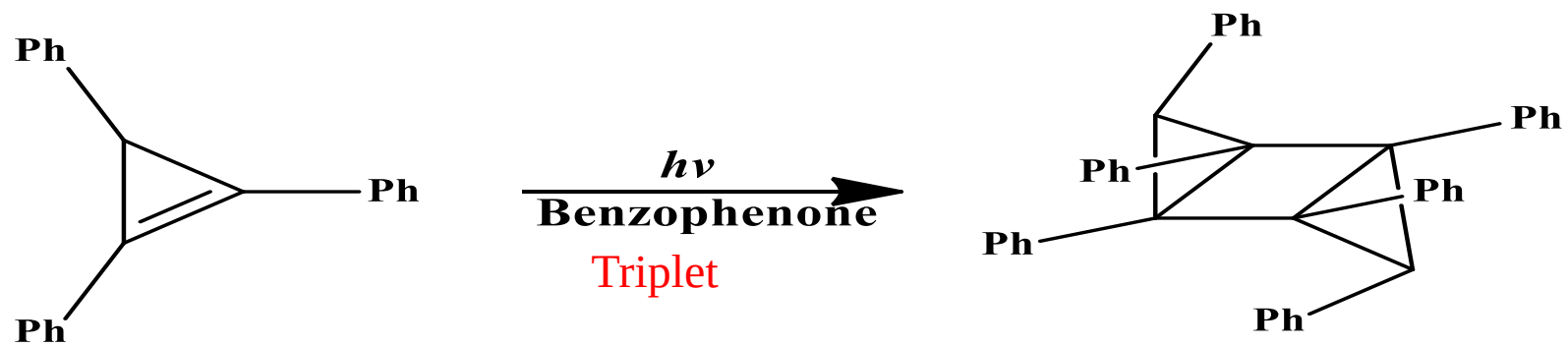
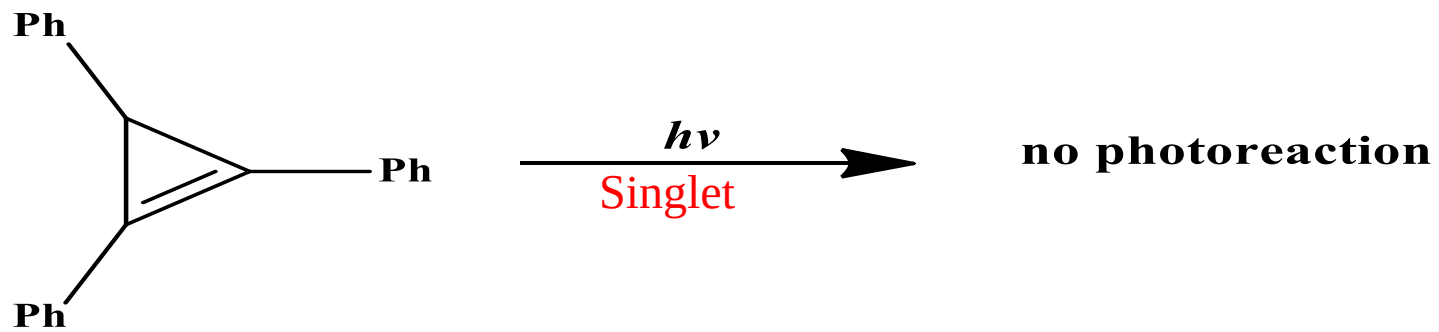
درست است که عمل انتقال انرژی به سادگی انجام می شود، اما این بدین معنی نیست که هر بر خوردی موجب انتقال انرژی می گردد، بلکه این حقیقت که واکنش در محلول انجام می شود تا مولکول های D , A در کنار هم به مدت نسبتاً طولانی در قفس حلال بمانند و برخورد نمایند.

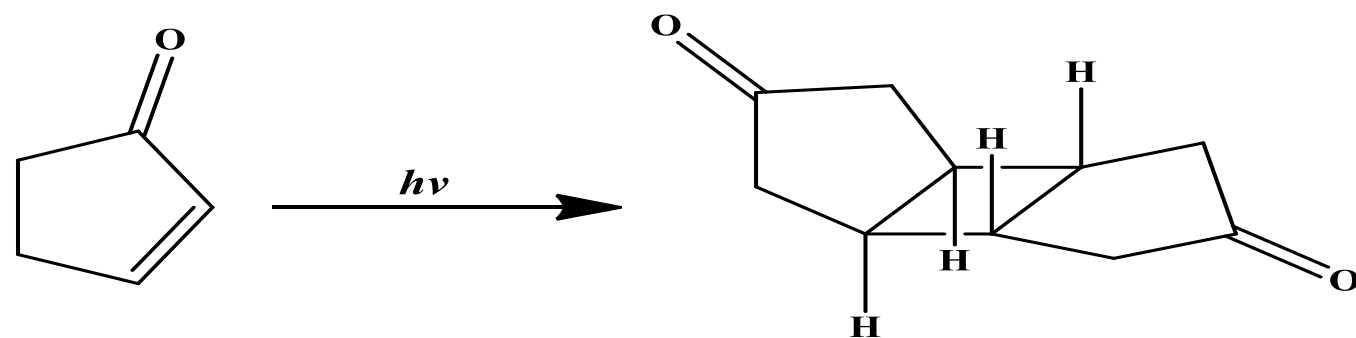
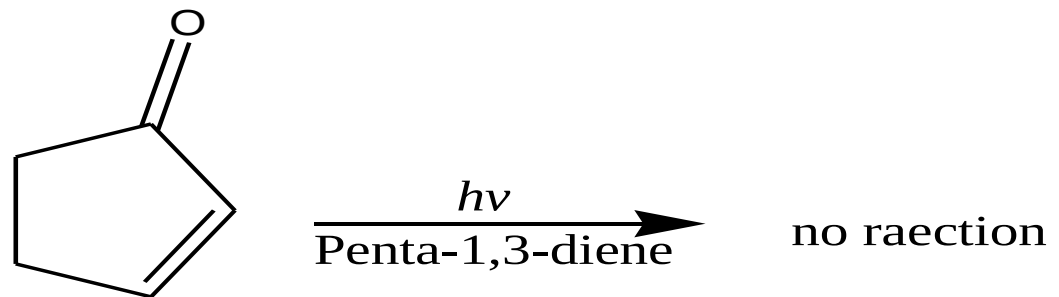
از Phtosensitization زمانی استفاده می شود که بازده کوانتومی ISC کم یا صفر باشد.

انتقال انرژی حالت برانگیخته در محلول های سیال در دمای اتاق هم می تواند انجام شود به شرطی که انرژی حالت دهنده ی تریپلت، 4 Kcal/mol از حالت تریپلت پذیرنده بالاتر باشد.

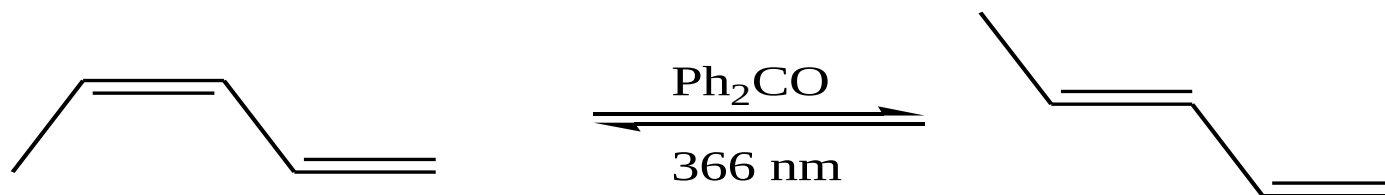
Triplet energy of some sensitizers

Compound	E_T (Kcal/mol)	ISC efficiency
Propiophenone	74.6 $n-\pi^*$	100
Benzophenone	69.0	100
Anthracene	42.0 $\pi-\pi^*$	75
Fluorene	67.6	31





تحت تاثیر Photosensitizer واکنش فوتوشیمیایی زیر می تواند انجام شود و ایزومریزاسیون اتفاق افتد.



اگر به ترکیب سیس مستقیماً نور بتابانیم نیاز به انرژی بیشتری داریم ضمن اینکه فرایند ایزومریزاسیون هم به اندازه ی کافی انجام نمی گیرد.

چه ترکیباتی برای دنبال کردن واکنش خود نیاز به Photosensitizer دارند؟

1. در مواردی که دسترسی به حالت تریپلت ماده ی مورد نظر وجود نداشته باشد، مثلاً در آلکن ها که اختلاف سینگلت و تریپلت در آنها زیاد است.

2. ترکیباتی که در آنها ISC صفر است یا بسیار کم است.

Exciplex

حالت برانگیخته از یک کمپلکس است که از طریق تجمع دو نمونه ی مختلف یکی در حالت برانگیخته و دیگری در حالت پایه ایجاد می شود.

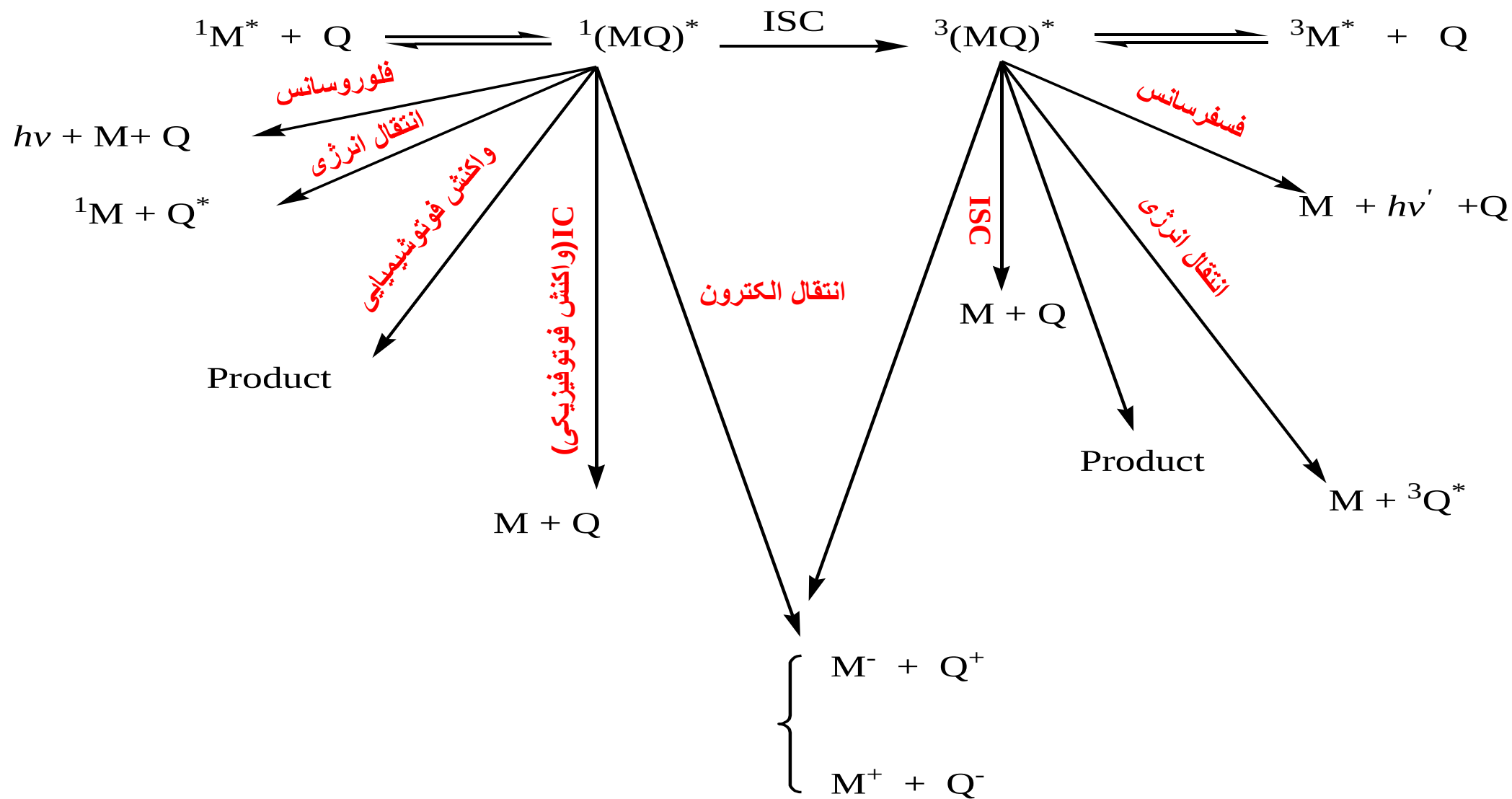


در این حالت عملاً شدت فلورسانس کم می شود چون این واکنش، خودش یک واکنش رقیب برای فلورسانس است.

Eximer

حالت برانگیخته از یک کمپلکس است که از طریق تجمع دو نمونه ی یکسان یکی در حالت برانگیخته و دیگری در حالت پایه ایجاد می شود.

Relaxation Pathways in Exciplexes



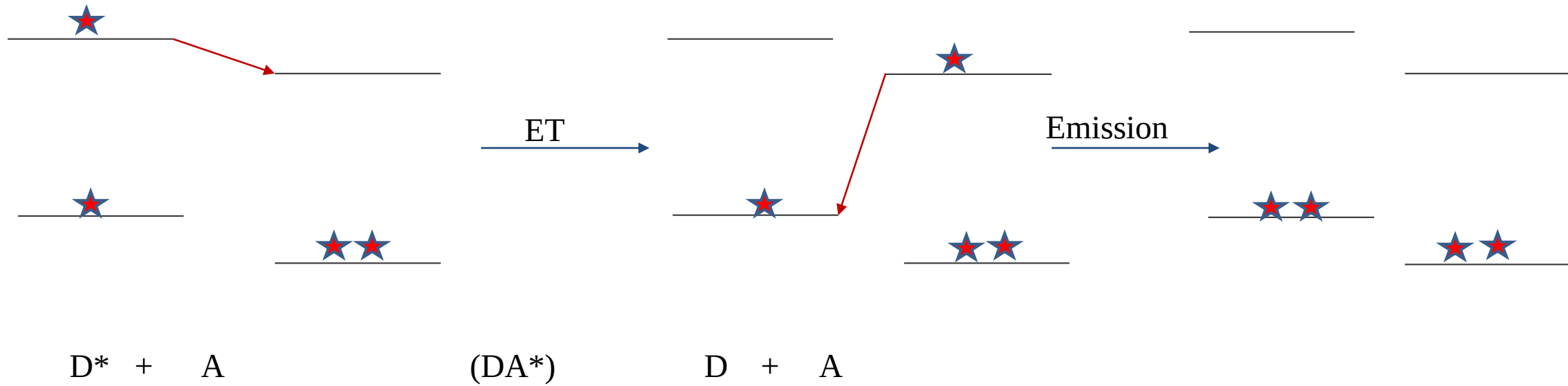
Concentration Quenching

موقعی که در سیستمی افزایش غلظت جسم حل شونده را داریم، این افزایش غلظت همراه با کاهش شدت فلورسانس مولکول است که به این پدیده **Concentration Quenching** می گویند.

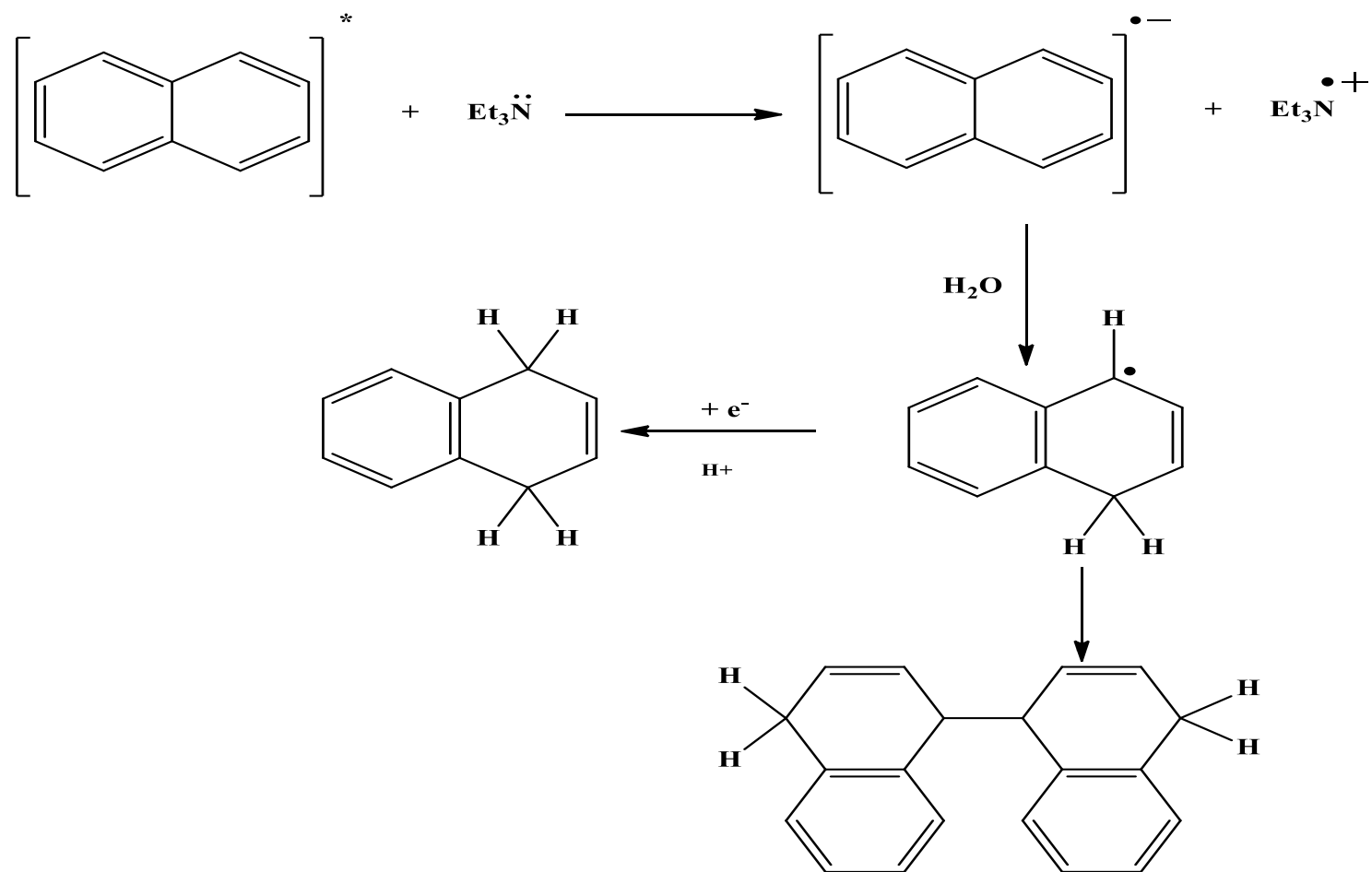
در چنین مواردی این قبیل خاموش شدن ها، غالباً به همراه ظهور نشر جدید در طول موج های بلندتر است که شدت آن با افزایش غلظت زیاد می شود یعنی هرچه غلظت بیشتر شود شدت نشر بیشتر می شود.

به عنوان مثال فلورسانس بنفش **Pyrene** ، در محلول رقیق به تدریج به وسیله ی فلورسانس آبی جایگزین می شود، هنگامی که غلظت **Pyrene** زیاد شود یعنی، عملاً تغییر رنگ می دهد که این همان پدیده ی **Concentration Quenching** است.

سیستم Exciplex از نظر اوربیتال مولکولی

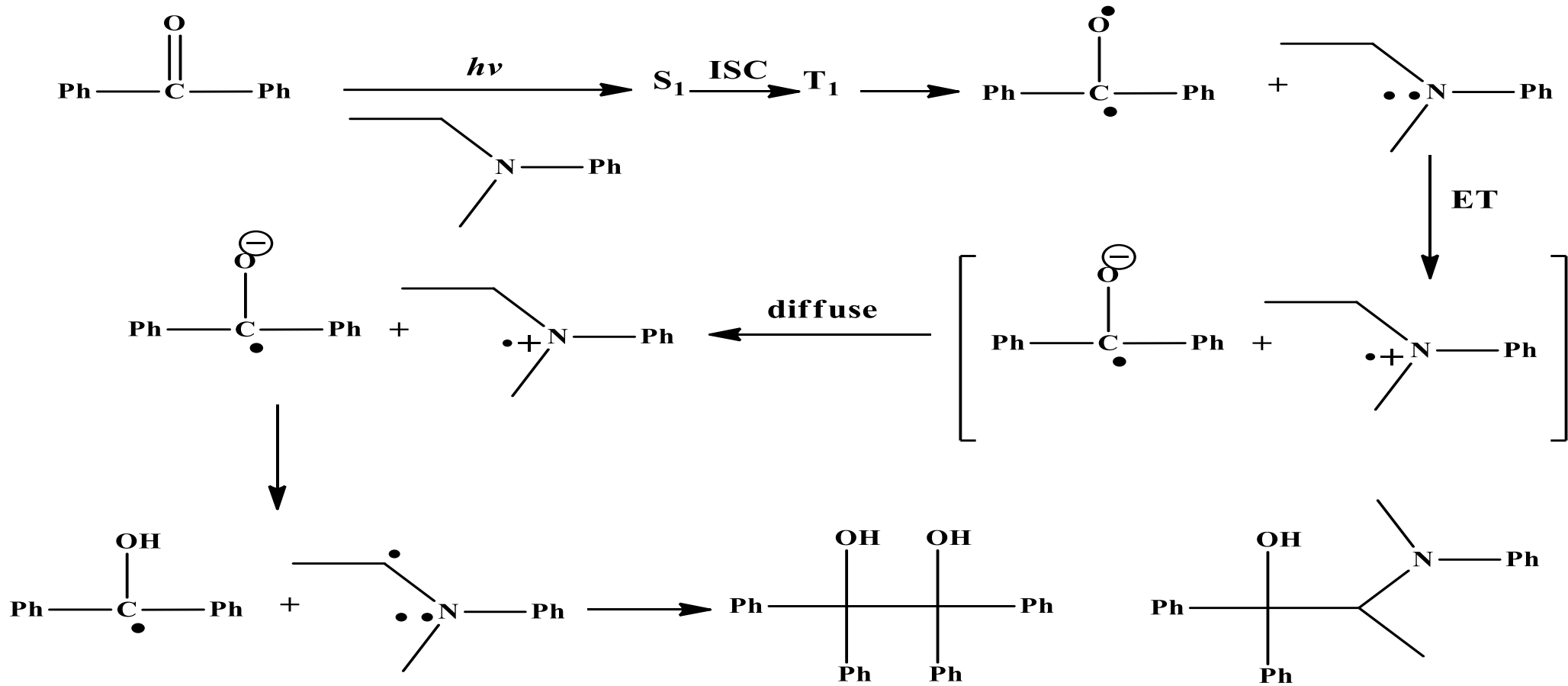


MO treatment of exciplex formation and emission (Donor Excited)



نشر به وسیله ی یک Exciplex ترکیب هیدروکربنی آروماتیک، بایک آمین در حلال ها با افزایش قطبیت حلال نه تنها به طرف انتقال به ناحیه ی قرمز پیش می رود بلکه شدت آنها نیز کاهش می یابد و در حلال هایی با ثابت دی الکتریک بالا مثل استونیتریل به صفر نزدیک می شود.

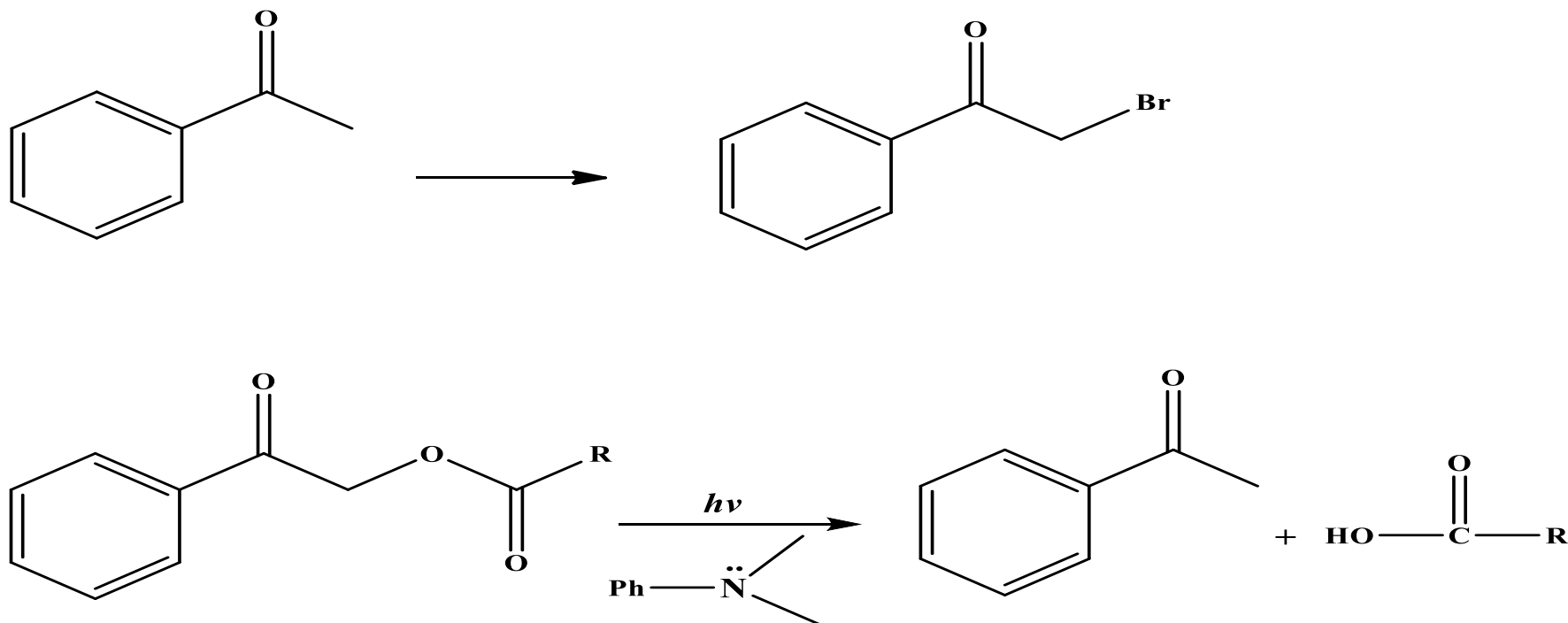
Electron transfer reaction of $n\pi^*$



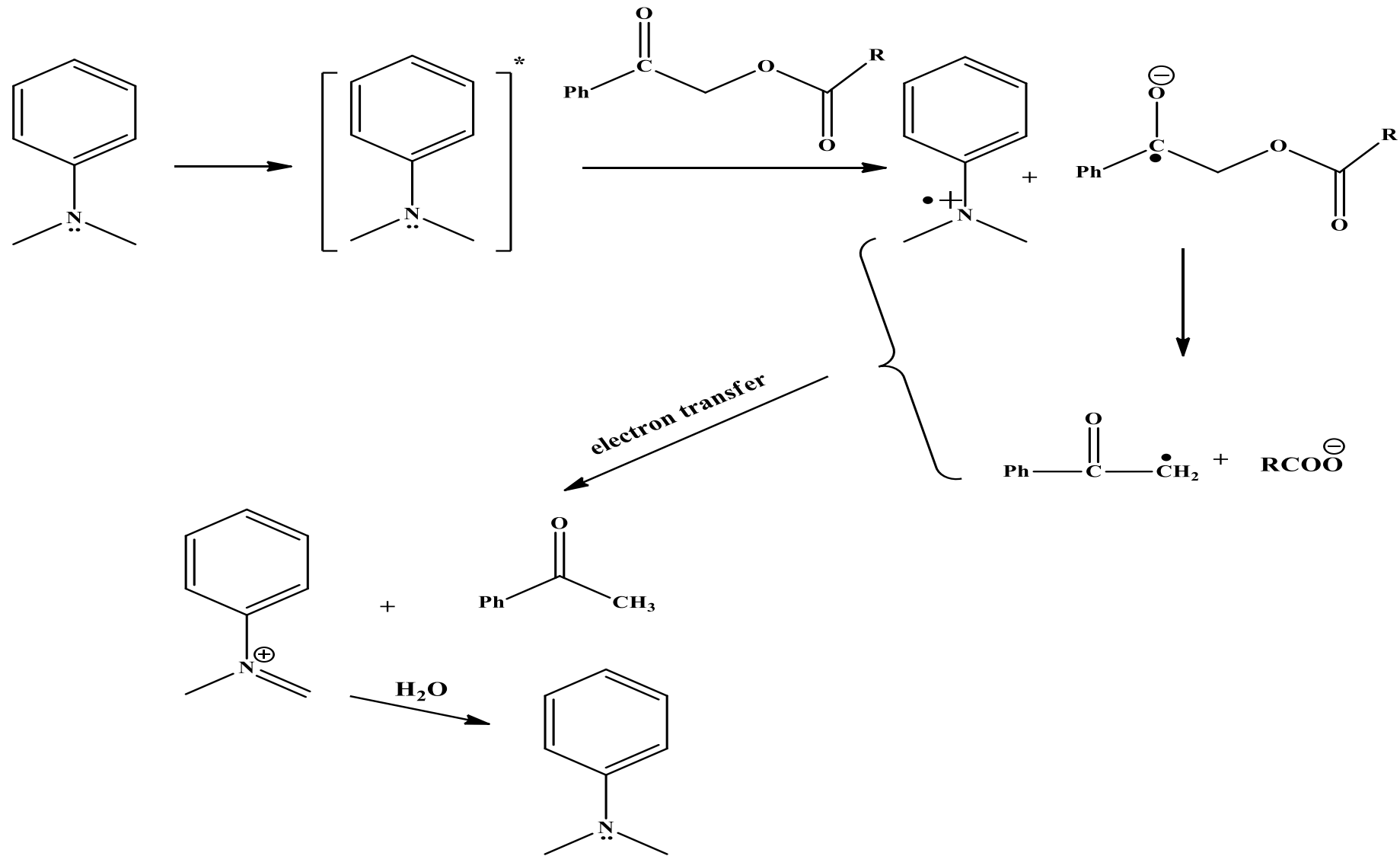
Major Product

کاربرد واکنش های انتقال الکترون :

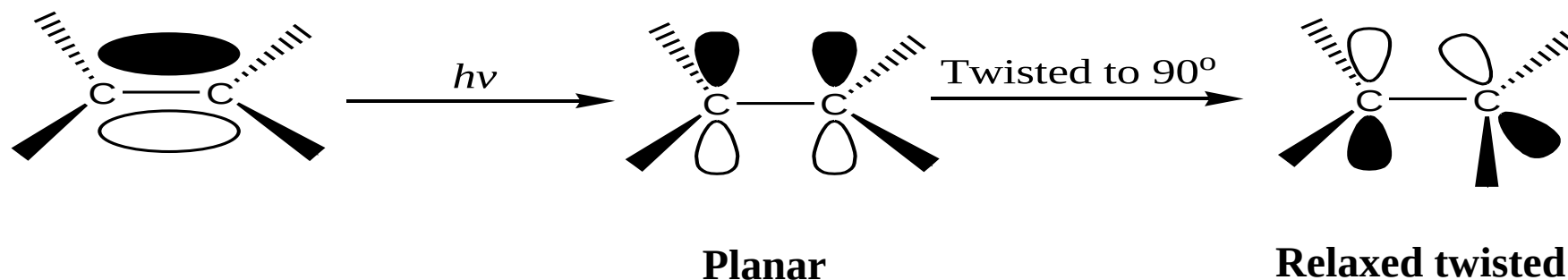
از واکنش های انتقال الکترون عملاً برای محافظت کردن و محافظت زدایی استفاده می کنند.



Mechanism:



Photochemistry of $\pi\pi^*$ System:



برای اینکه به فرم Twisted در بیاید و تاب بخورد تا امکان هم پوشانی نداشته باشد، عملاً 2 Kcal/mol انرژی نیاز دارد در حالیکه این انرژی، انرژی زیادی نیست، پس امکان تاب خوردن وجود دارد.

بنابراین در مورد سیستم های π الکترونی می توانیم در نظر بگیریم که این ها به صورت دی رادیکال باشند به صورتی که اوربیتال ها با هم موازی نیستند و حالت Twisted به خود گرفته اند.

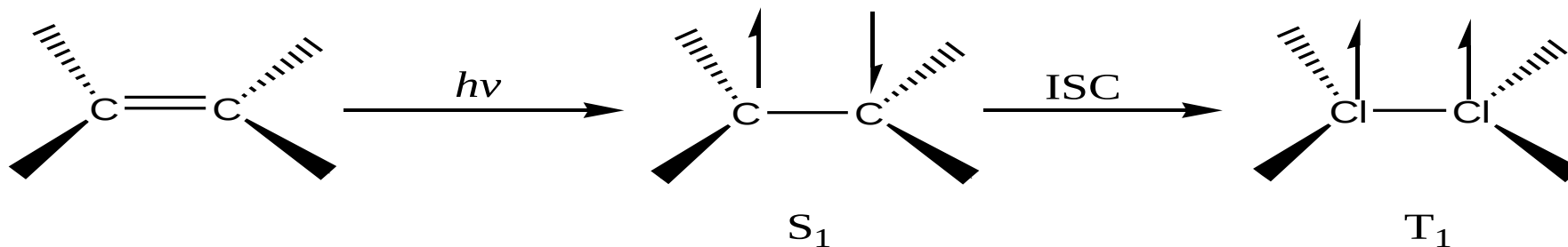
Alkenes, dienes, aromatic compounds,.....

شکل هندسی **Twisted** در حالت های برانگیخته T, S با کمترین انرژی کمک می کند که نیروی دافعه الکترون-الکترون کمترین باشد.

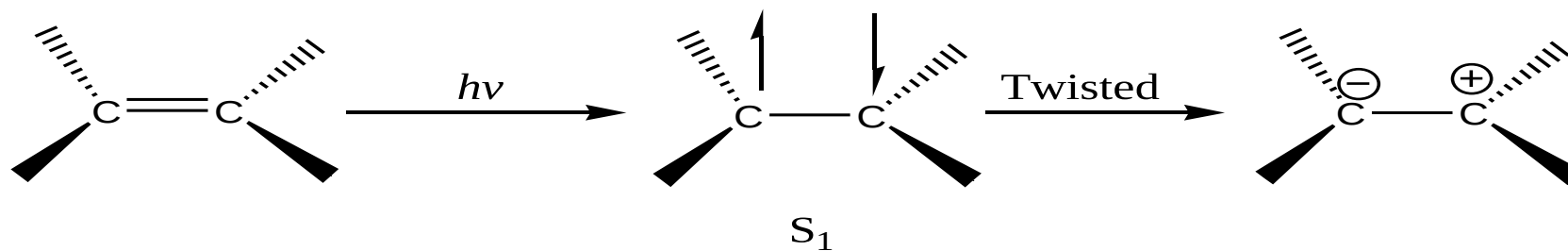
ایزومری شدن می تواند از هر دو حالت های برانگیخته T, S انجام شود.

در حالت S شیمی Zwitter ionic وجود دارد و در حالت T ، شیمی رادیکال.

Cis-trans isomerization واکنش غالب است.



بسته به اینکه حالت برانگیخته سینگلت باشد یا تریپلت، نوع واکنش تغییر می کند.



اگر حالت سینگلت داشته باشیم پس از چرخاندن، الکترون از یک کربن به دیگری منتقل می شود و شانس به وجود آمدن پیوند وجود ندارد. به عبارت دیگر در واکنش های مربوط به سینگلت، حالت Zwitterionic یا دوقطبی تعیین کننده است.

شیمی سینگلت: Zwitterionic Chemistry

Singlet Reactions:

1. Dimerization
2. Cis-Trans isomerization
3. Carbanion Reactions
4. Carbocation Reactions
5. Rearrangement Reactions and

شیمی حالت تریپلت: Biradical Chemistry

- Triplet Reactions:
 1. Cis-Trans Isomerization
 2. Dimerization
 3. Hydrogen abstraction
 4. α -Cleavage و β -Cleavage
 5. Addition reactions
 6. Energy Transfer Reactions
 7. Electron Transfer Reactions

چه واکنش های از **حالت S** حاصل می شوند؟

1. Cis-trans isomerization
2. Dimerization

بیشتر واکنش ها از حالت S حاصل می شوند.

