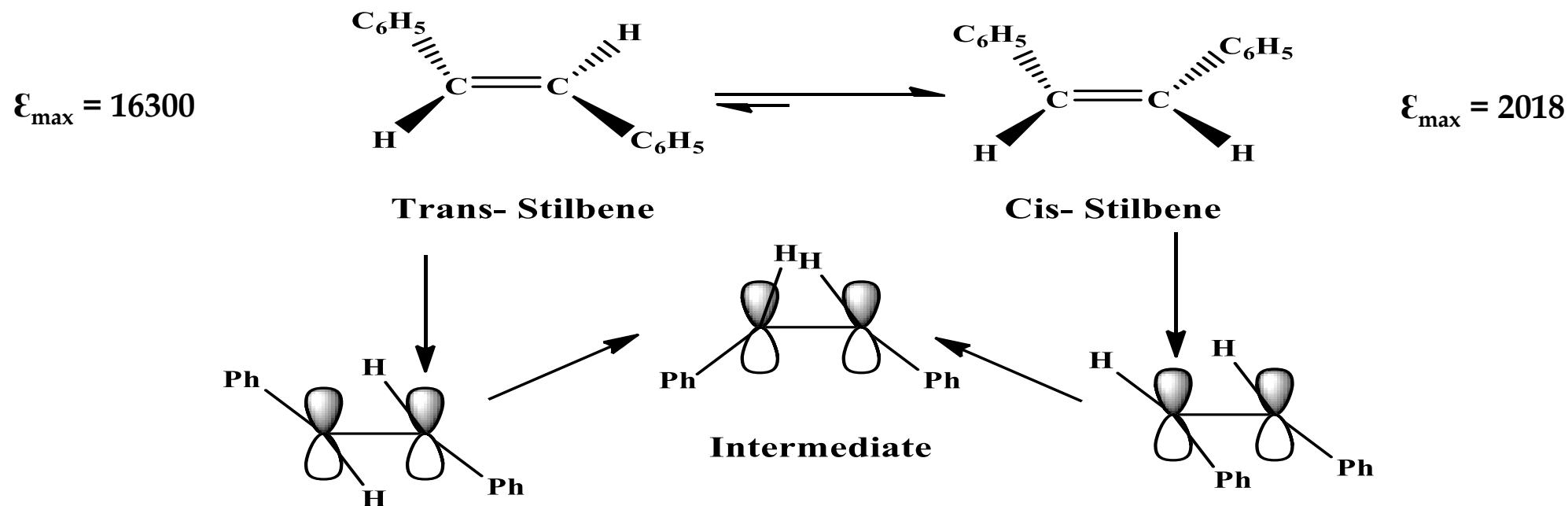


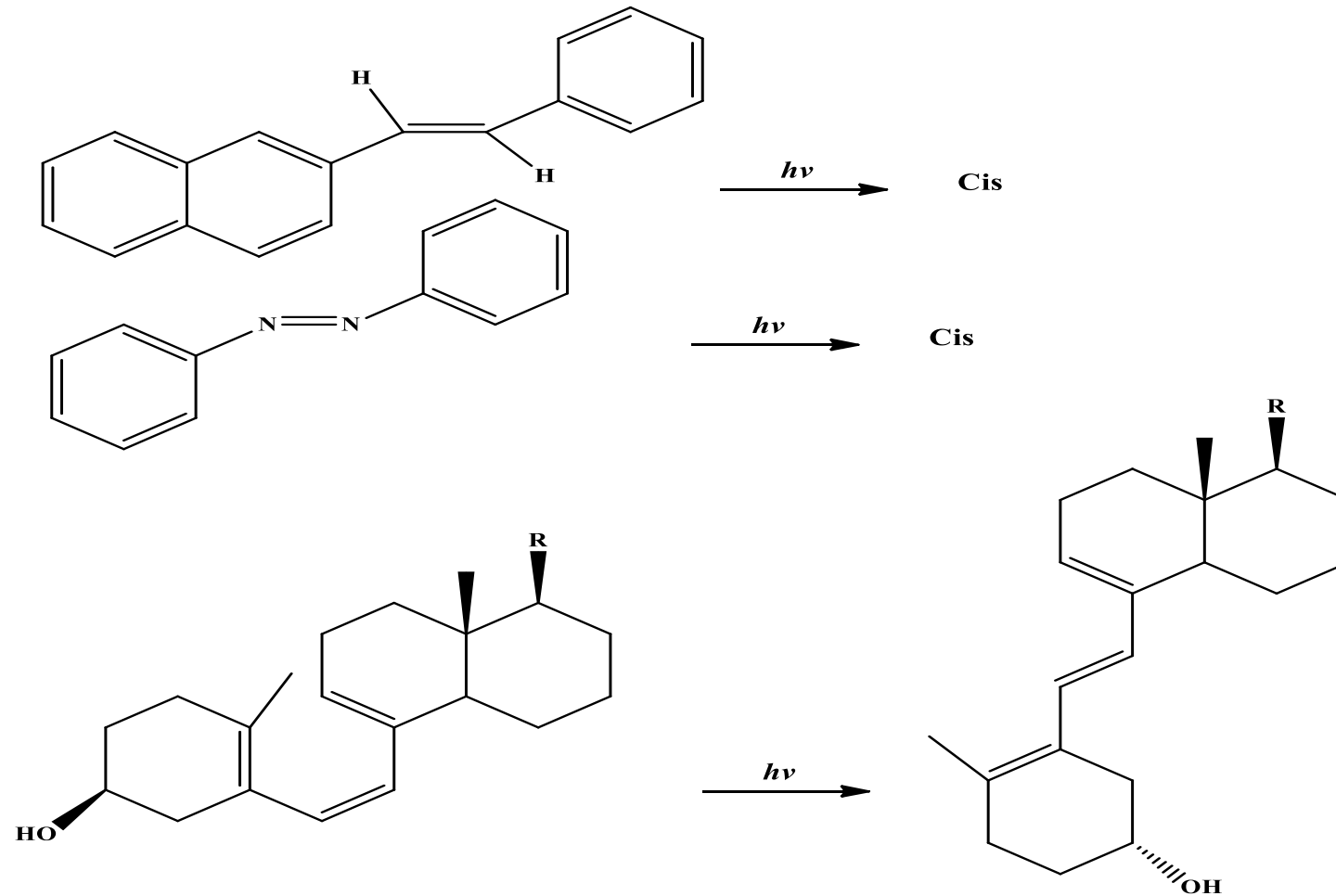
Cis-Trans Isomerization Reaction



معمولا در این واکنش ها هیچ کدام (سیس یا ترانس)، به صورت خالص به دست نمی آیند یکی از دلایل این است که هر دوتای این ترکیبات حدودا در یک طول موج جذب دارند و به هم تبدیل می شوند.

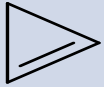
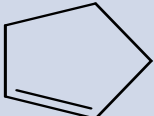
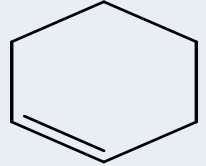
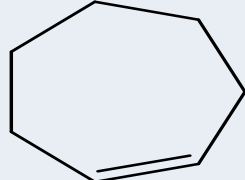
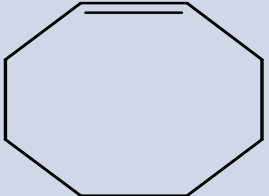
علت اینکه واکنش بیشتر به سمت راست پیش می رود این است که ترکیب ترانس بیشتر نور را جذب می کند.

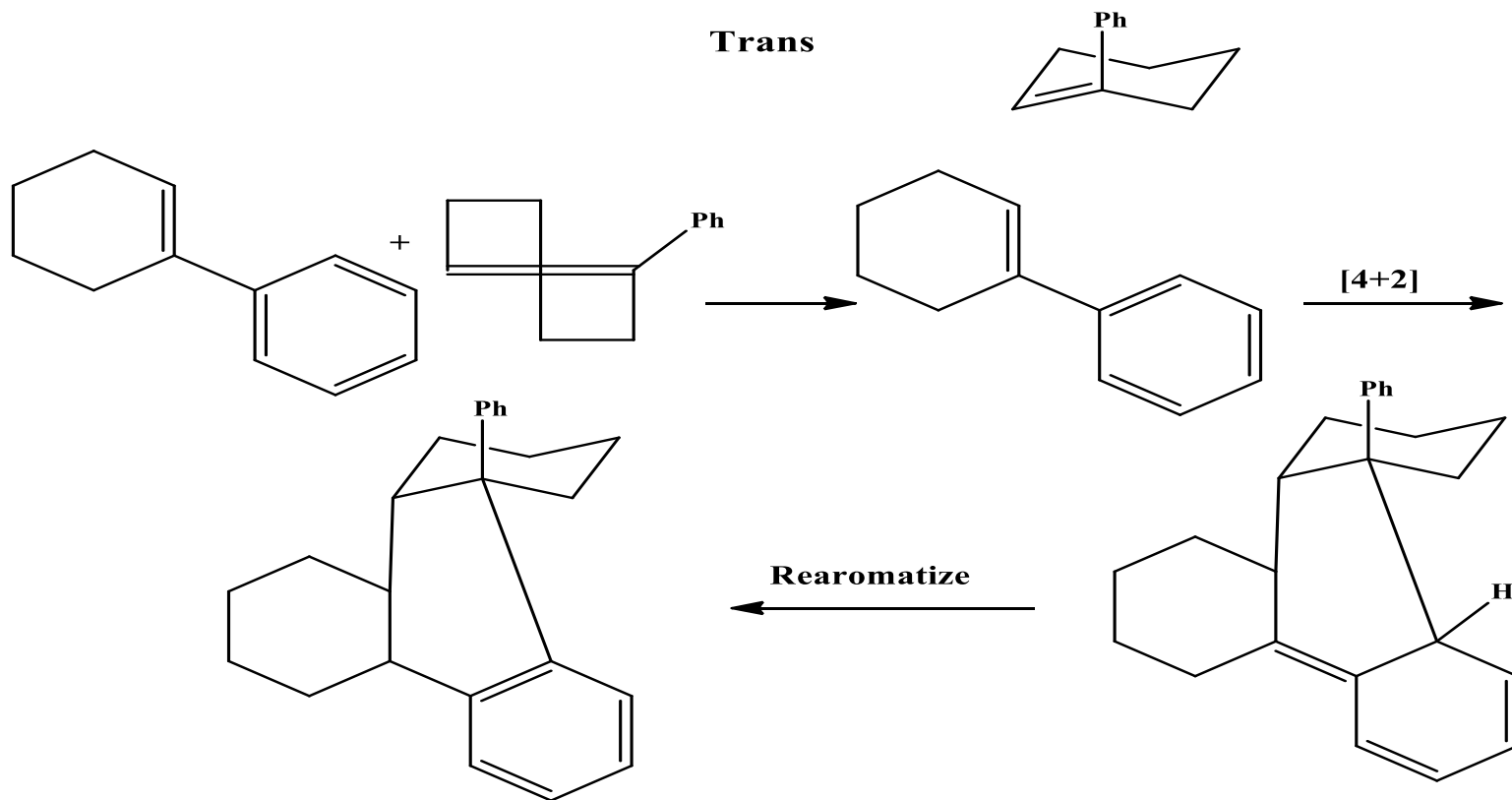
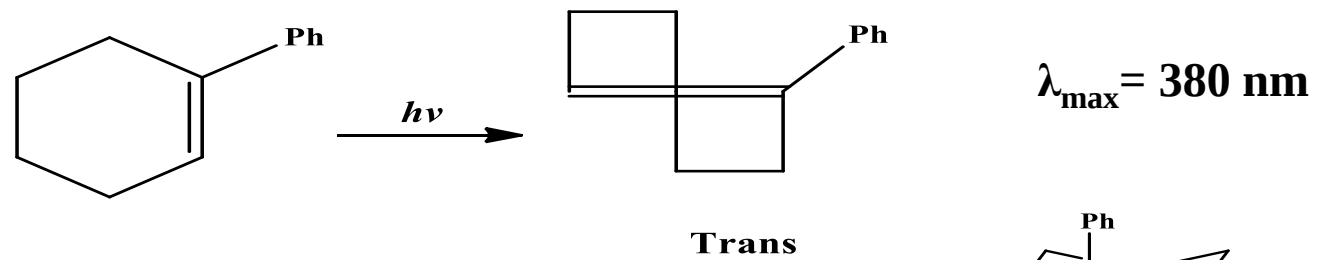
نمونه هایی از Cis-Trans Isomerization

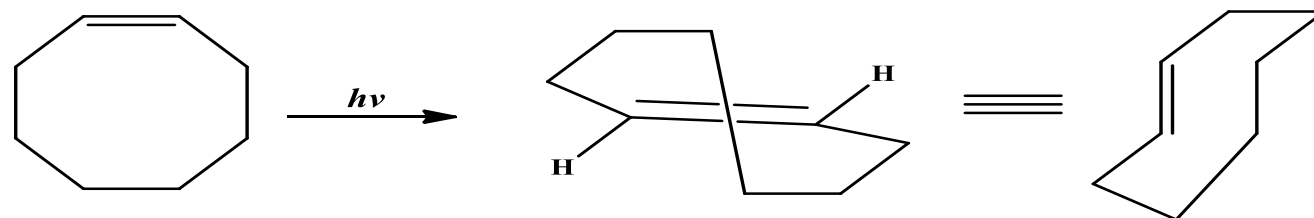
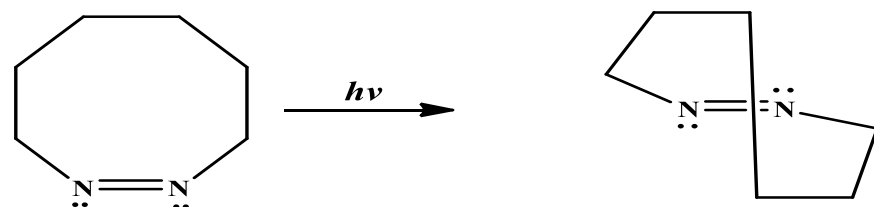
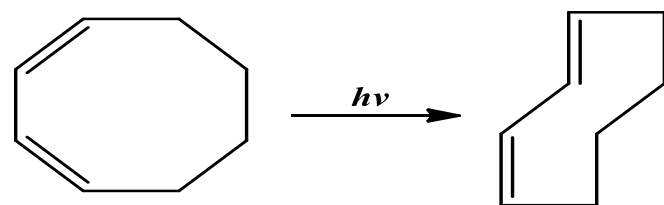
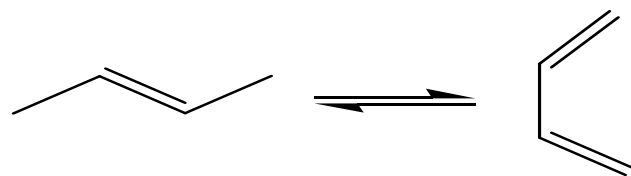


Cyclic Compounds

بعضی از ترکیبات حلقوی می توانند ایزومریزاسیون سیس و ترانس داشته باشند و بعضی دیگر نمی توانند.

Compound	Cis	Trans
	*	_____
	*	_____
	*	_____
 	*	*
	*	*

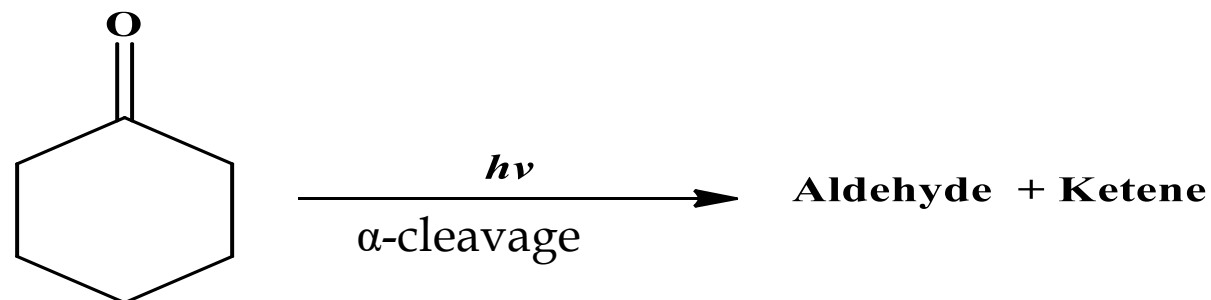




حلقه های کوچک به دلیل فشارزاویه ای که در سیستم به وجود می آید نمی توانند ایزومری شدن سیس و ترانس را انجام دهند.

The nature of excited state

محصولات حاصل از α -cleavage بوسیله حضور خاموش کننده های T مثل 1 و 3-بوتادی ان حذف می گردند. بنابراین حالت فعال باید T باشد.



❖ عوامل موثر در این واکنش ها:

1. اندازه ی حلقه و محل استخلاف در نوع محصول به دست آمده از این واکنش اثر دارند، مثلاً مقدار کتن یا آلدهید را کم یا زیاد می کنند.
2. طول عمر حالت تریپلت تنها به وسیله ی واکنش تریپلت تعیین می شود.

$$\Phi_A^0/\Phi_A = 1 + k_q\tau[Q]$$

Φ_A^0 = بدون حضور خاموش کننده

Φ_A = در حضور خاموش کننده

τ = طول عمر حالت تریپلت

این معادله را معادله ی **Stern-Volmer** می گویند که معیار و ملاکی برای تعیین نوع محصول و طول عمر حالت تریپلت است.

*Rate Data for the Formation of Alkenals from Cyclic Ketones by Type I
Cleavage*

Ketone ^a	Φ_{-K} ^b	Φ_A	$k_q\tau, M^{-1}$	$(1/\tau) \times 10^{-8}, ^c$ sec ⁻¹
Cyclopentanone	0.28	0.24	47	1.1
Cyclohexanone (CH)	0.24	0.09	152	0.33
3-Methyl-CH	0.083	0.033	209	0.25
3,5-Dimethyl-CH	0.033	0.005	206	0.24
3,3,5-Trimethyl-CH	0.024	0.002	200	0.25
2-Methyl-CH	0.50	0.42	10.6	4.7
2-Phenyl-CH	0.51	0.04	15.2	3.3
2,6-Dimethyl-CH	0.55	0.40	5.4	9.3
2,2-Dimethyl-CH	0.52	0.41	2.8	18.0

^a Photolysis in benzene solution at 313 nm.

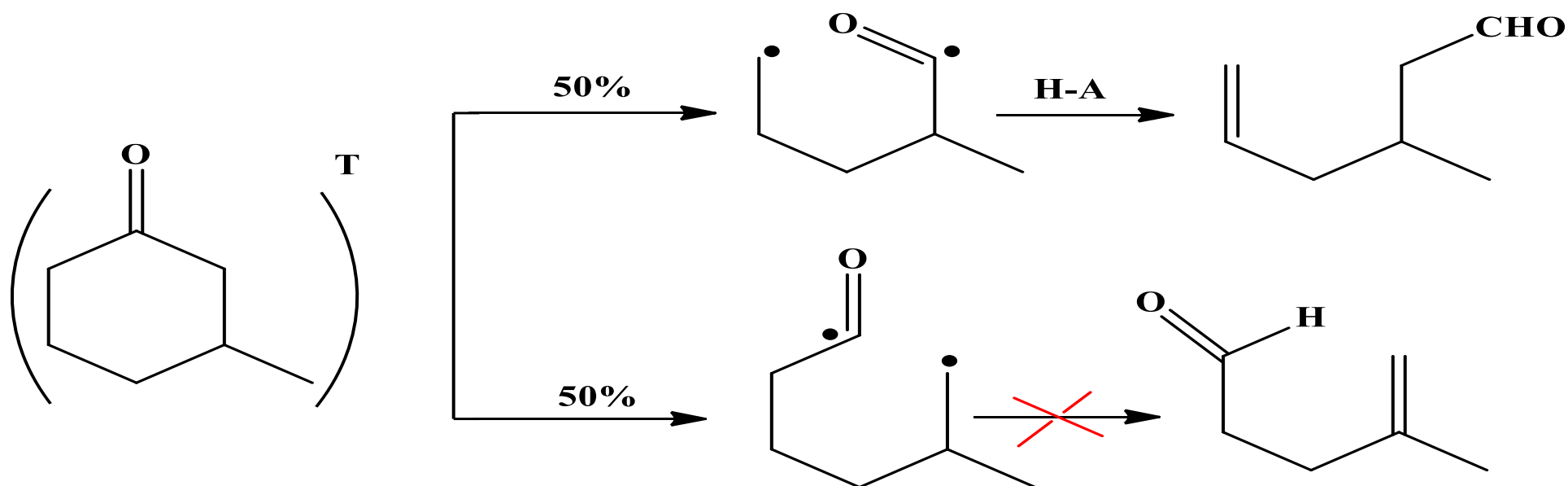
^b Quantum yield for the disappearance of ketone.

^c Calculated assuming $k_q = 5 \times 10^9 M^{-1} \text{ sec}^{-1}$ in benzene solution.

نکات جدول:

1. راندمان کوانتومی برای استخلاف های α بیشتر از استخلاف های β و ترکیبات بدون استخلاف است. در واقع استخلاف های α توانایی شکستن α را بالا می برند چون رادیکال های حاصل را پایدار می نمایند.
2. استخلاف های β راندمان کوانتومی را نسبت به خود سیکلوهگزان کاهش می دهند، اگرچه طول عمر حالت های تریپلت ترکیبات با استخلاف β به هم نزدیک بوده و همگی مشابه طول عمر سیکلوهگزانون هستند، نهایتاً این چنین نتیجه گیری می شود که اثر استخلاف های β باعث می شود که مقدار جفت شدن رادیکال ها نسبت به تشکیل محصول کاهش یابد.

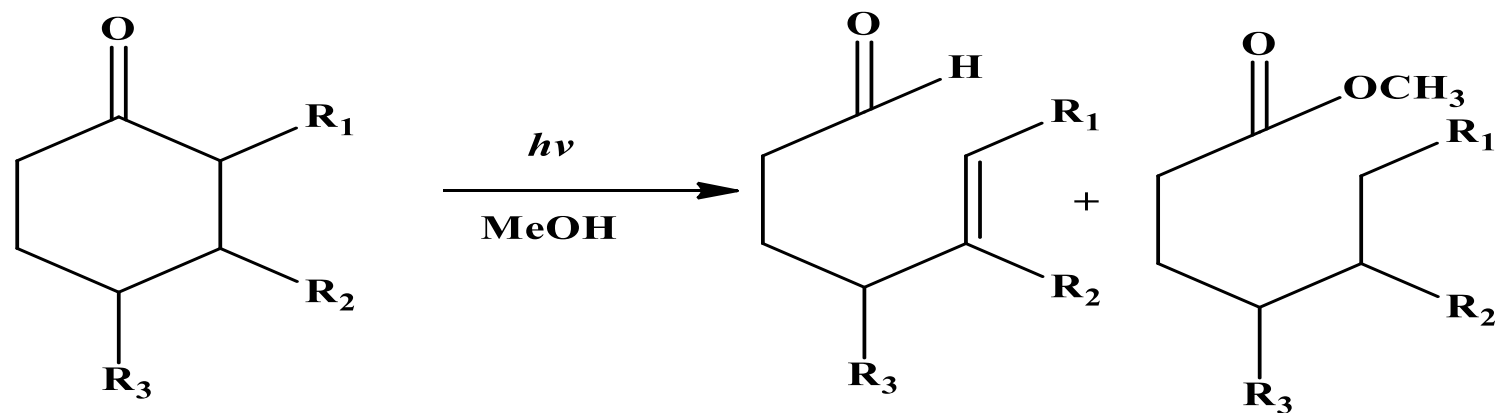
توجیه دیگر:



در مورد مسیر دوم، به علت امکان چرخش، شرایط برای انتقال هیدروژن سخت می شود و این محصول را نخواهیم داشت.

اندازه ی مقادیر $1/T$ نشان می دهد که فرض اصلی که زوال بدون تابش تریپلت (پدیده ی غیرتابشی) به حالت پایه در این واکنش ها مهم نیست، درست است. چون حالت های تریپلت کتون های آلیفاتیک معمولی دارای ثابت های سرعتی برای زوال بدون تابش با درجه ی 10^5 sec^{-1} هستند، در اینجا طول عمر برای واکنش های نوع I حدود 10^{-8} sec (ثابت سرعت برای تشکیل محصول برابر 1×10^8 می باشد) است که کمتر از طول عمر لازم برای زوال بدون تابش، یعنی 10^{-5} sec است.

✓ مقدار k_p برای سیکلوپنتانون بزرگتر از سیکلوهگزانون است که نشانگر این است که رهایی از فشار و کشش ممکن است فاکتور مهمی در سرعت از نوع شکستن نوع I باشد یا به عبارت دیگر راندمان کوانتومی از بین رفتن سیکلو پنتانون بیشتر از سیکلوهگزانون است.



Photolysis	Ratio of alkenal/ester obtained from ketene
Cyclohexanone	1.6
2-Alkylcyclohexanone	2.5
3-Alkylcyclohexanone	0.4
4-t-Butylcyclohexanone	0.18

❖ استخلاف در موقعیت γ مثل موقعیت β باعث کاهش راندمان کوانتومی تشکیل آلکنال از سیکلوهگزانون می شود، مشتقاتی که شامل گروه بزرگ t-Bu در موقعیت 4 باشند، آلکنال کمی می دهند.

Effect of γ -Substituents on Alkenal Formation from Cyclohexanones

Ketone	Φ_A	$k_q\tau^c$	$(1/\tau) \times 10^{-8},$ sec ⁻¹
Cyclohexanone (CH)	0.09 ^a	450	0.11 ^d
4-Methyl-CH	0.07 ^b	> 100	< 0.66 ^e
4- <i>t</i> -Butyl-CH	0.0 ^b	> 100	< 0.66 ^e

^a In benzene solution.

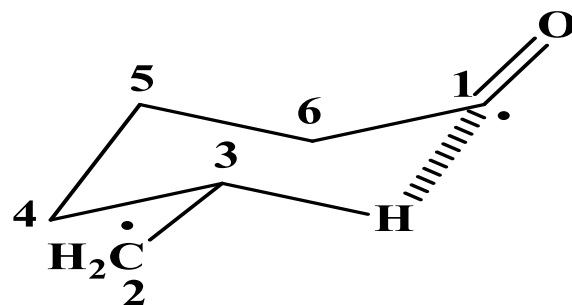
^b In cyclohexane.

^c With 1,3-pentadiene as quencher.

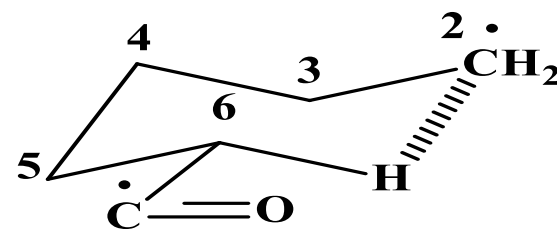
^d Assuming $k_q = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ for benzene.

^e Assuming $k_q = 6.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ for cyclohexane.

این اختلافات براساس حالت های عبوری برای آلکنال و تشکیل کتن فهمیده می شود.



Alkenal formation



Ketene formation

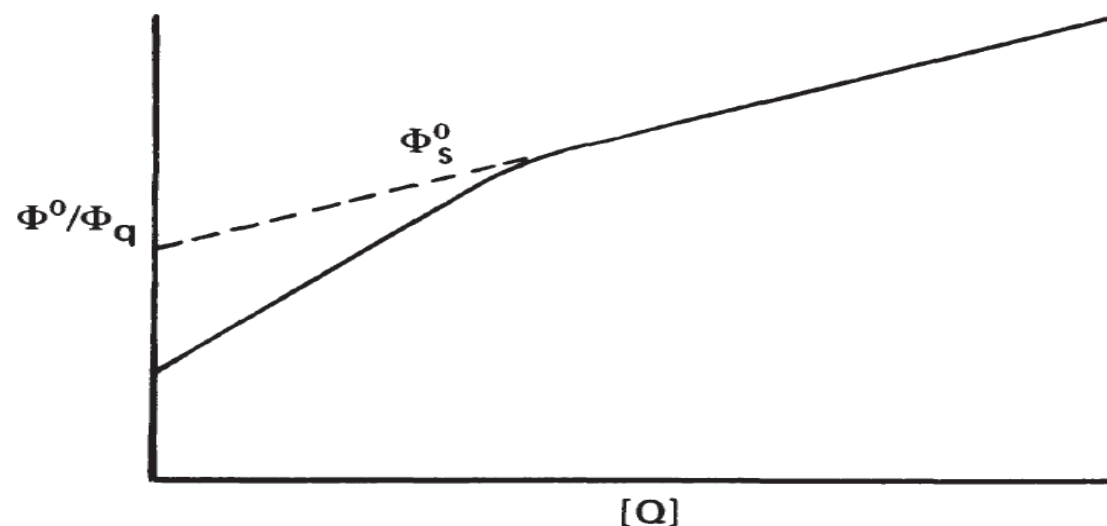
❖ ورود استخلاف آلکیل در موقعیت 2 یا α ، تاثیرات متقابل **Skew** نامناسبی را در حالت عبوری برای تشکیل کتن ایجاد می کند. این تاثیر برای تشکیل آلکنال کم است، در نتیجه نسبت آلکنال به استر باید در موقعیت 2 افزایش یابد.

❖ در موقعیت 3، گروه استخلافی آلکیل باید در موقعیت محوری باشد تا منجر به آلکنال شود.

❖ اگر استخلاف در موقعیت 4 باشد، تاثیرات متقابل **Skew** را در هردو حالت عبوری وارد می کند، اگرچه در حالت عبوری آلکنال این تاثیرات متقابل از نوع آلکیل-آکیل خواهد بود در حالیکه در حالت عبوری کتن از نوع آلکیل-هیدروژن است.

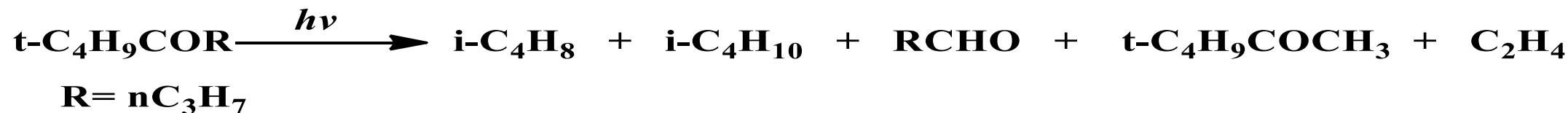
کدام یک از حالت های S یا T در α -Cleavage ترکیبات حلقوی سیکلو آلکانون ها سریعتر عمل می کند؟

دیده شده که ترکیب 2و2و5و5-تترا متیل سیکلو پنتانون شکستن نوع I را دنبال می کند. این شکستن در غلظت های بالای 1و3- پنتادی ان خاموش نمی شود. یعنی شکستن اتفاق می افتد. در حضور 1و3-پنتادی ان تنها قسمتی از واکنش خاموش می شود. یعنی Φ^0/Φ_q برحسب [Q] در ابتدا خطی است و شیب آن در غلظت های پائین [Q] تند است. هنگامی که [Q] زیاد می شود کاهش تدریجی در شیب اتفاق می افتد تا یک ناحیه خطی نهائی بدست آید. شیب اولی در [Q] کم به خاموش شدن T معمولی نسبت داده می شود. نتیجه می شود که شکستن نوع I از هر دو حالت های T, S این مولکول حاصل می شود. در واقع به علت انحراف از خطی بودن این نتیجه بدست آمده است که هر دو دخالت دارند. شکستن نوع II بطور عمده از حالت S حاصل می شود.



بی استیل $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ خاموش کننده S است و 1و3-پنتادی ان خاموش کننده T است.

آیا در این واکنش ها امکان بدست آوردن هم زمان محصولات از طریق هردو واکنش های نوع I , II وجود داد؟
بله

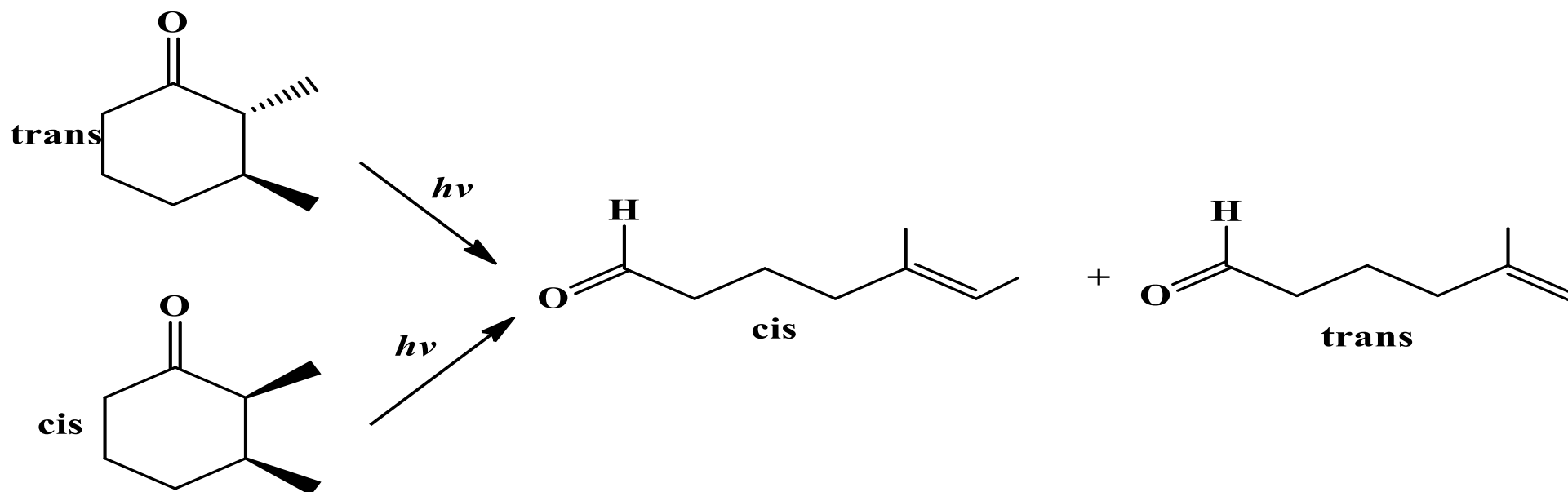


چه دلیلی وجود دارد که حالت واسطه بی رادیکالی مجزا در شکستن نوع I حاصل می شود؟

از طریق محصولات بدست آمده از واکنش های زیر پی به حالت واسطه بی رادیکالی می برند.

1. Combination
2. Disproportionation

واکنش زیر نمونه دیگری است.

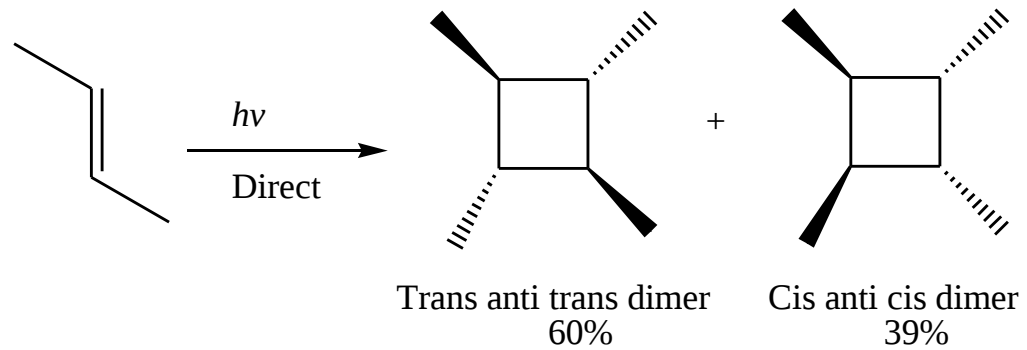
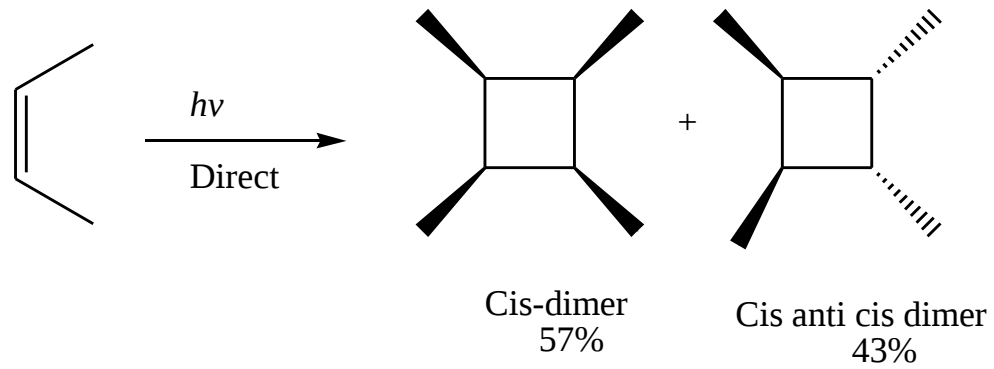
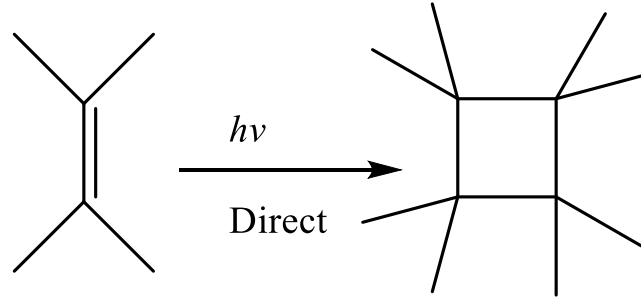


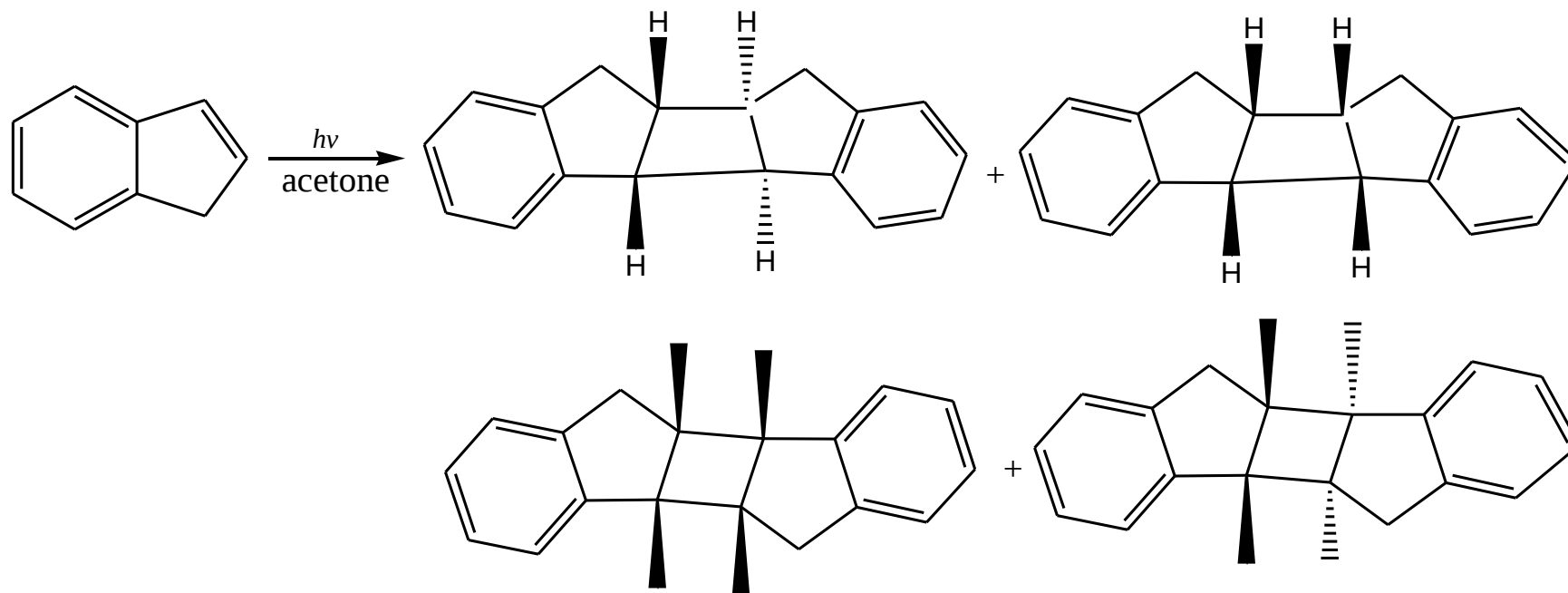
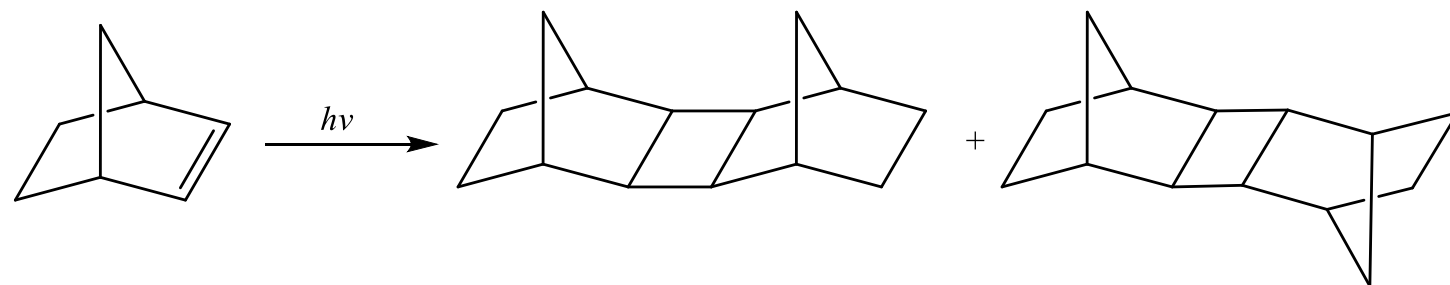
Dimerization Reactions:

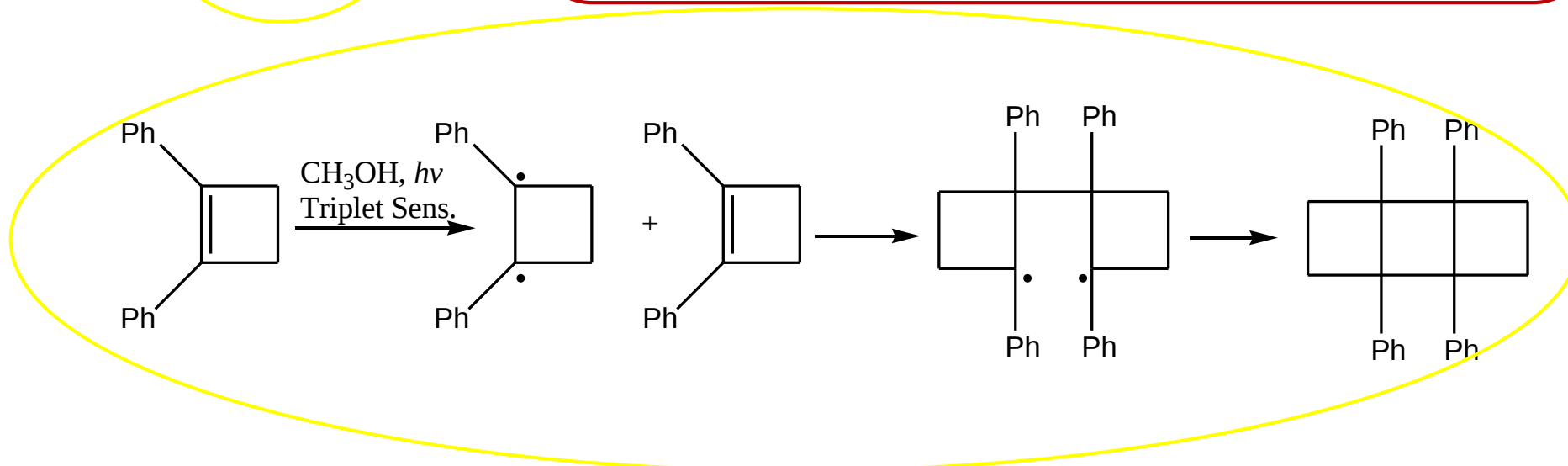
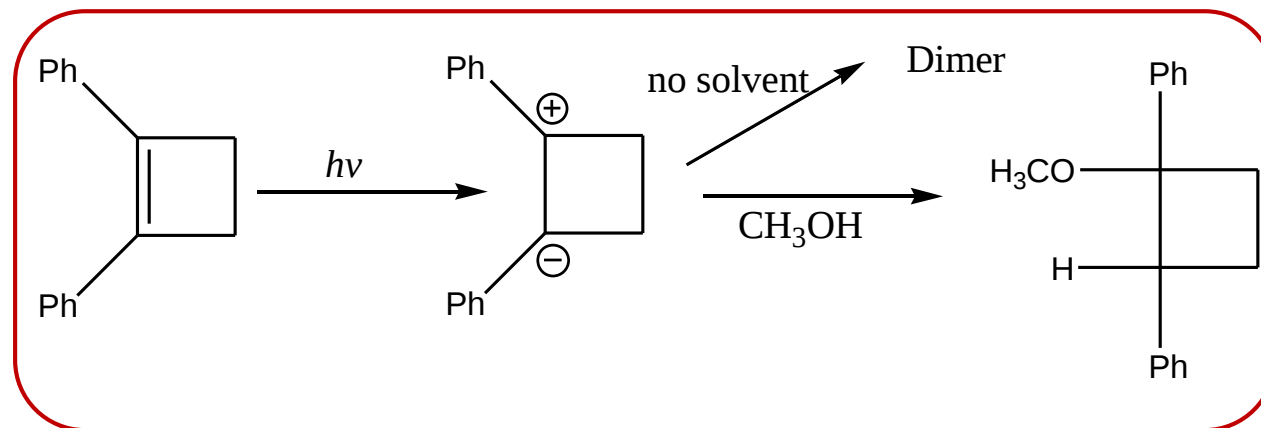
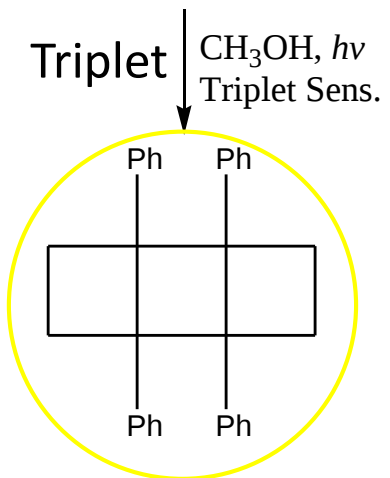
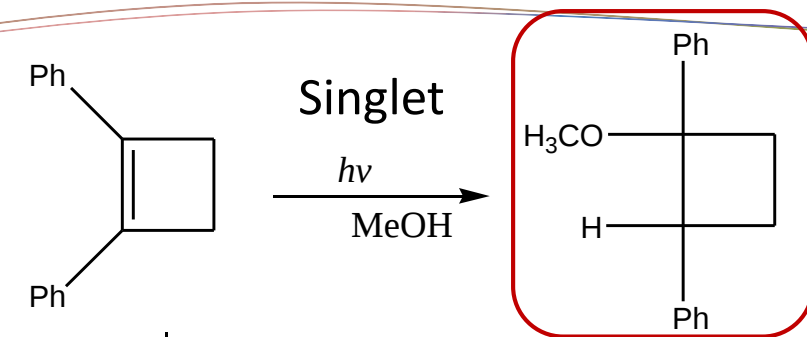
- این واکنش ها افزایشی از نوع $\pi-\pi^*$ هستند.
- این واکنش ها هم می توانند درون مولکولی و هم می توانند بین مولکولی باشند.
- این واکنش ها می توانند به صورت Photoisomerization of Benzene باشند.
- این واکنش ها می توانند به صورت Photocycloaddition of Aromatic Compounds باشند.

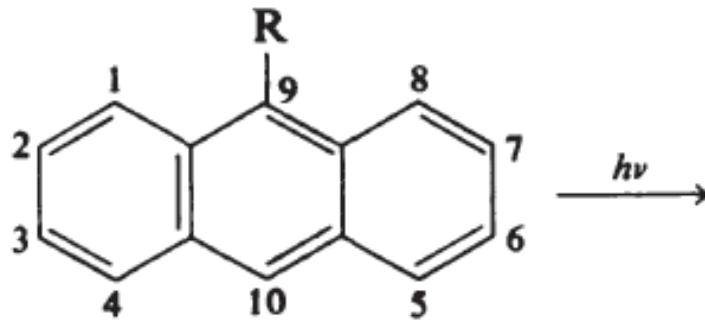
Dimerization Of Alkenes:

- اتیلن در طول موج زیر 200 nm دimer می شود.
- اما ترکیبات اتیلنی دارای استخلاف، به طول موج های بالاتری نیاز دارند و دنبال کردن واکنش فوتوشیمیایی آنها دقیق تر و راحت تر است.

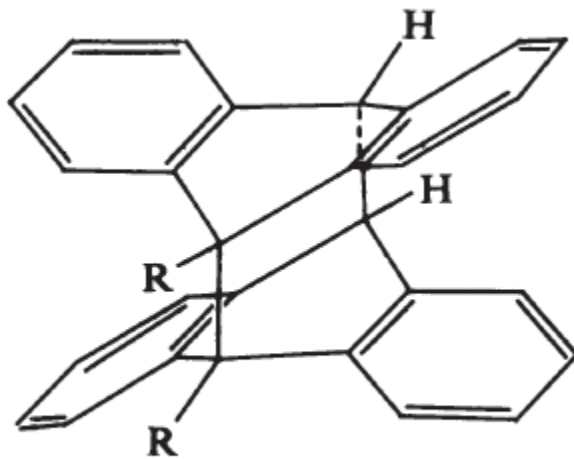






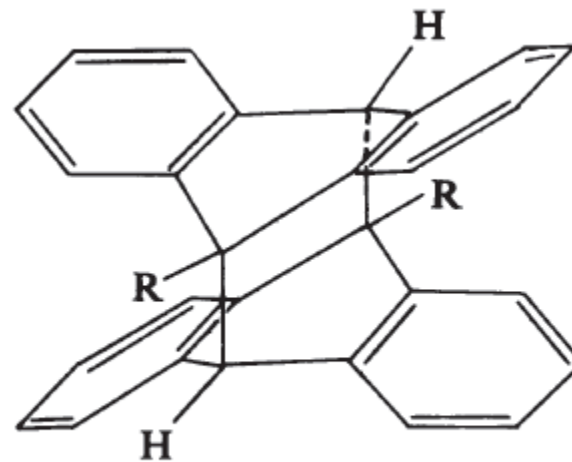


□ در دایمر سر به دم چون استخلاف ها در موقعیت 9,9' در دو جهت مخالف هم هستند ممان دو قطبی همدیگر را خنثی می کنند و باعث می شود ممان دو قطبی دایمر سر به دم صفر شود.



Head-to-head dimer

μ not equal to 0



Head-to-tail dimer

$\mu = 0$

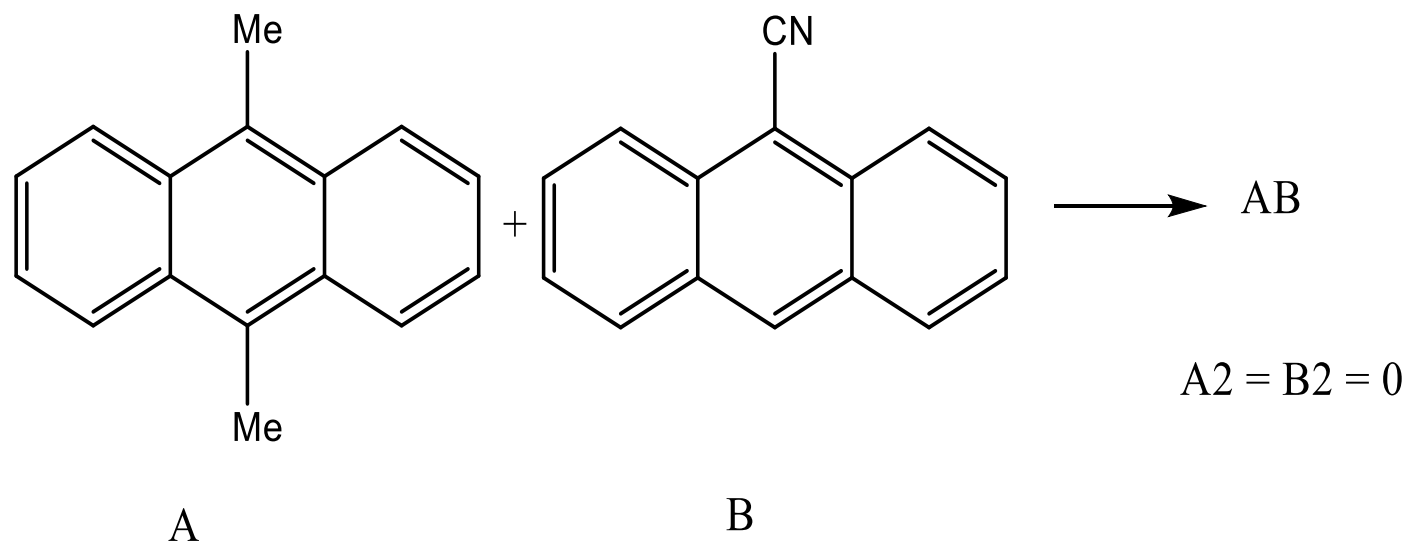
□ در دایمر سر به سر به دلیل قرار گرفتن استخلاف ها در یک جهت, ممان دو قطبی آن ها با هم جمع می شود در نتیجه ممان دو قطبی دایمر سر به سر به طور قابل توجهی بزرگتر از صفر می باشد.

□ از روی ممان دوقطبی محصول می توان فهمید که دیمر ساختار سر به سر دارد یا سر به دم. بیشتر محصولات ساختار سر به دم دارند. به عنوان مثال وقتی 9-کلرو یا 9-برموآنتراسن تحت تابش نور قرار می دهیم محصول به ترتیب دارای ممان دو قطبی 0.36 و 0.60 است. چون ممان دو قطبی خیلی کمتر از مقدار مورد انتظار برای دیمر سر به سر این مشتقات (3.8D) است، پس نتیجه می گیریم که ساختار دیمر این مشتقات به صورت سر به دم می باشد.

□ وجود استخلاف ها در موقعیت های 1 و 2 باعث می شود دیمر شدن نسبت به ترکیبات غیر استخلافی موثرتر صورت گیرد.

در حالتی که تقارن استخلاف ها وجود داشته باشد, راندمان کم خواهد بود.

حتی محصول B_2 نیز بدست نمی آید.



The effect of substituents

اگر استخلاف ها در آنتراسن در موقعیت های 9 و 10 باشد دایمر بدست می آید (استخلاف های مزو) مثل موارد زیر دایمر می دهند.

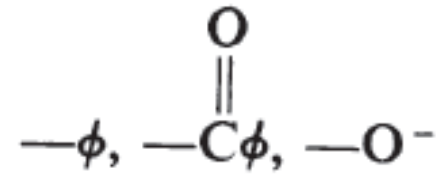
Meso substituents yielding dimers:

$-\text{Me}$, $-\text{Et}$, $-\text{nPr}$, $-\text{iPr}$, $-\text{nBu}$, $-\text{cyclohexyl}$, $-\text{CH}_2\phi$, $-\text{OMe}$, $-\text{OH}$,

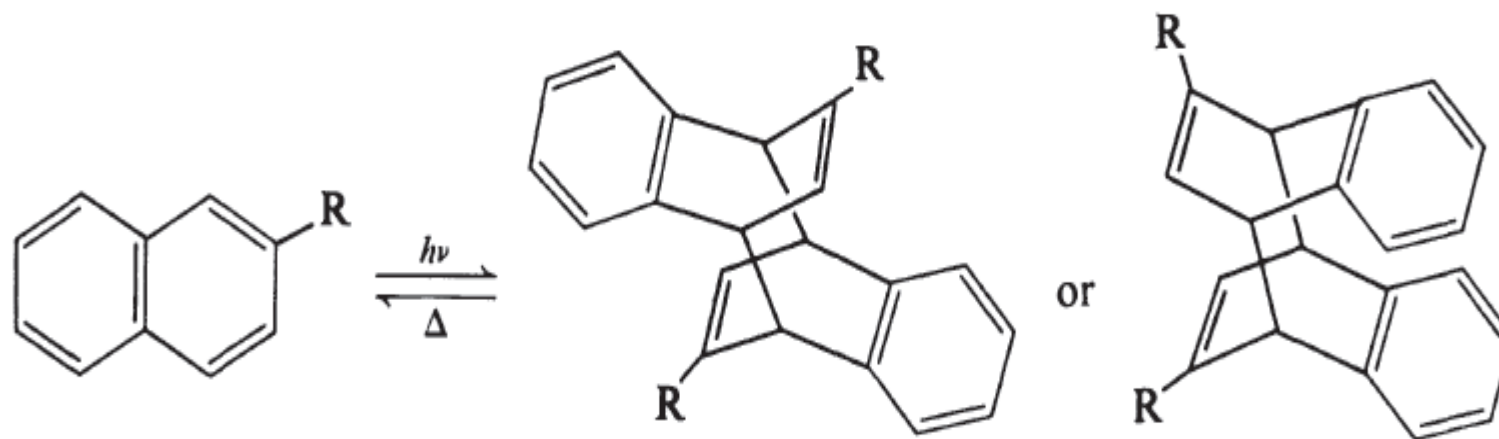
$-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COH}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OCCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

اما اگر استخلاف Ph , PhCO , O^- باشد، دایمر بدست نمی آید.

Meso substituents not yielding dimers:

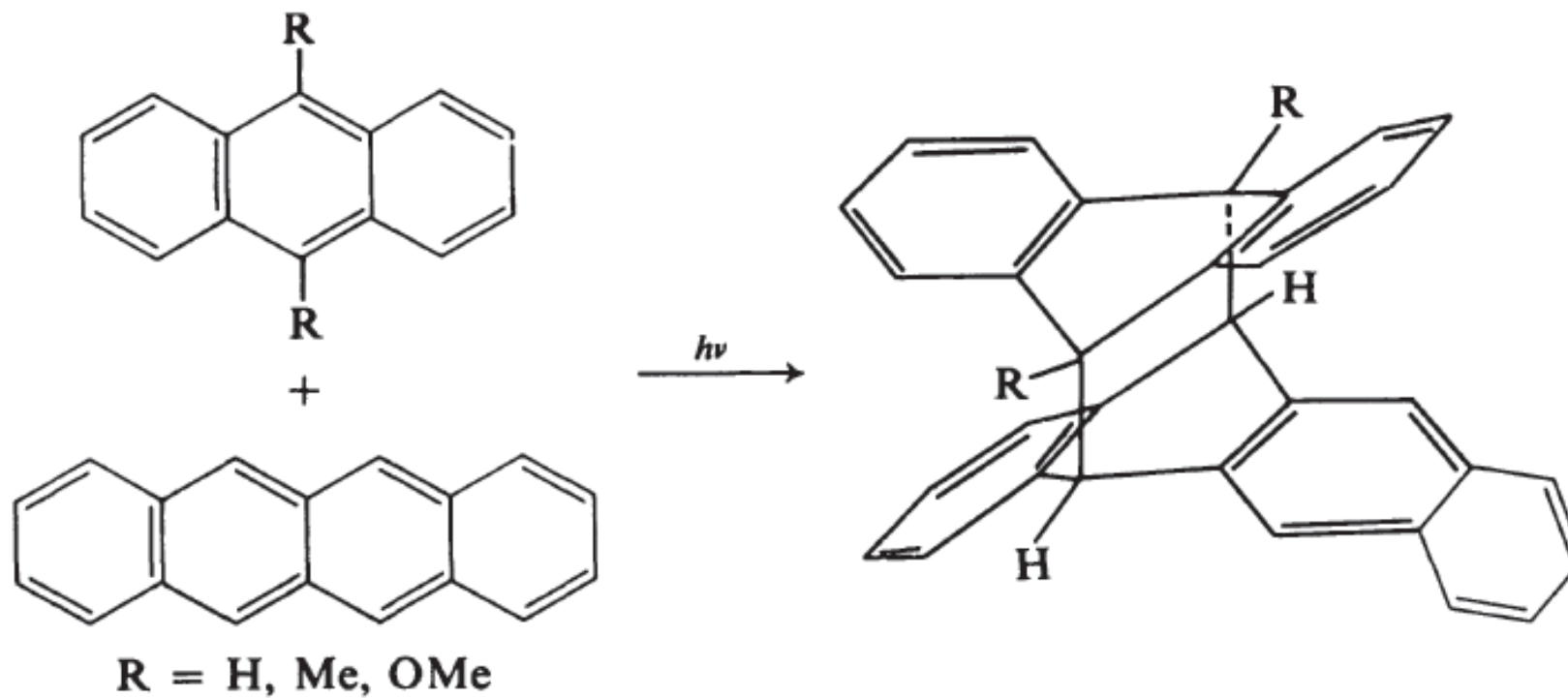


در اینجا اثر موثر اثر الکترونی است و اثر ممانعت فضائی تعیین کننده نیست.

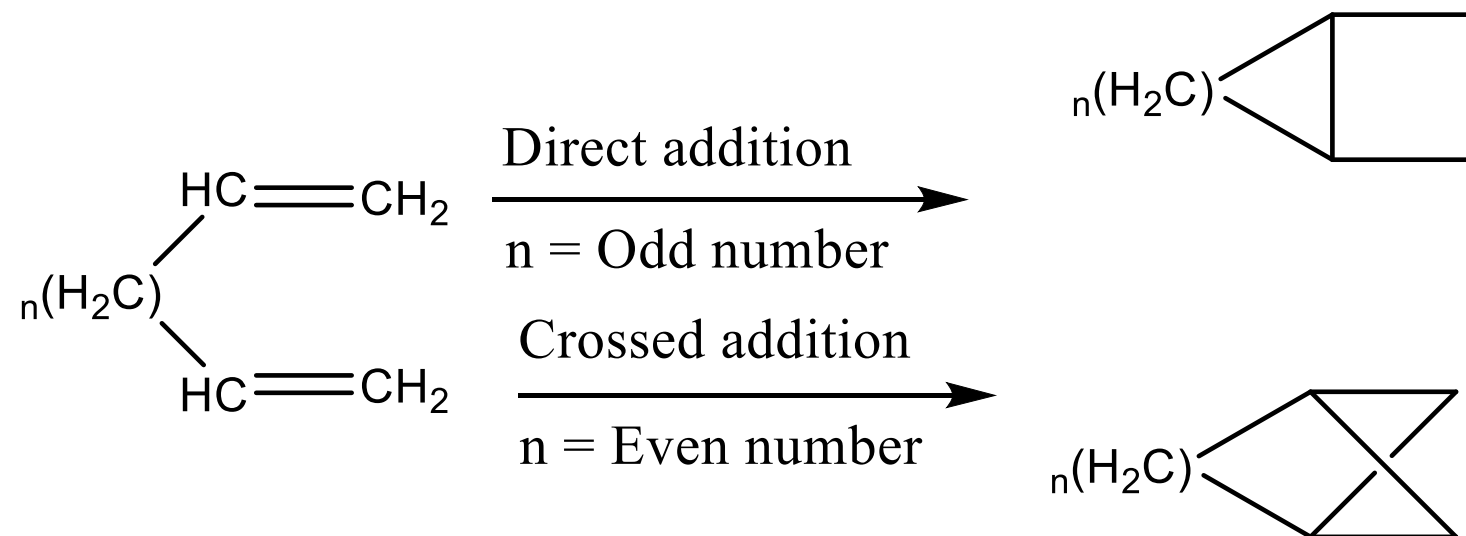


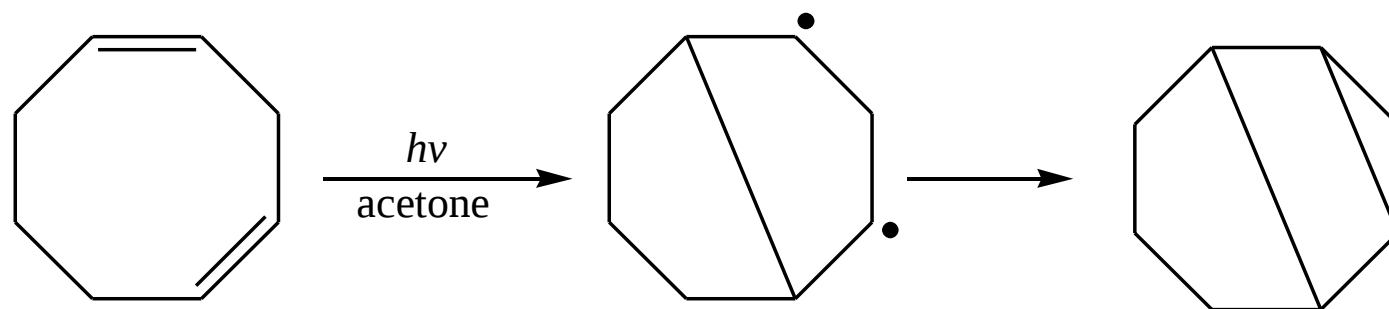
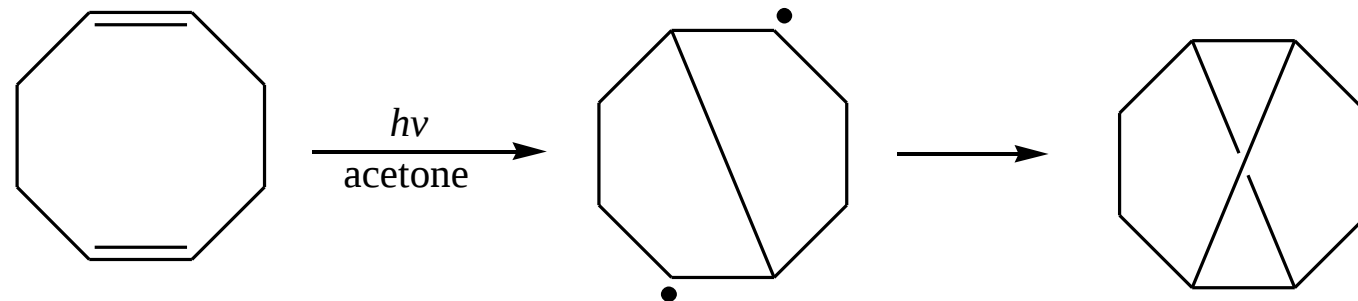
$R = \text{OCH}_3, \text{OCH}_2\text{CH}_3, \text{CN}$

اگر در فوتولیز دو مونومر متفاوت برداریم در این صورت محصول ضربدری محصول عمده ی واکنش خواهد بود.

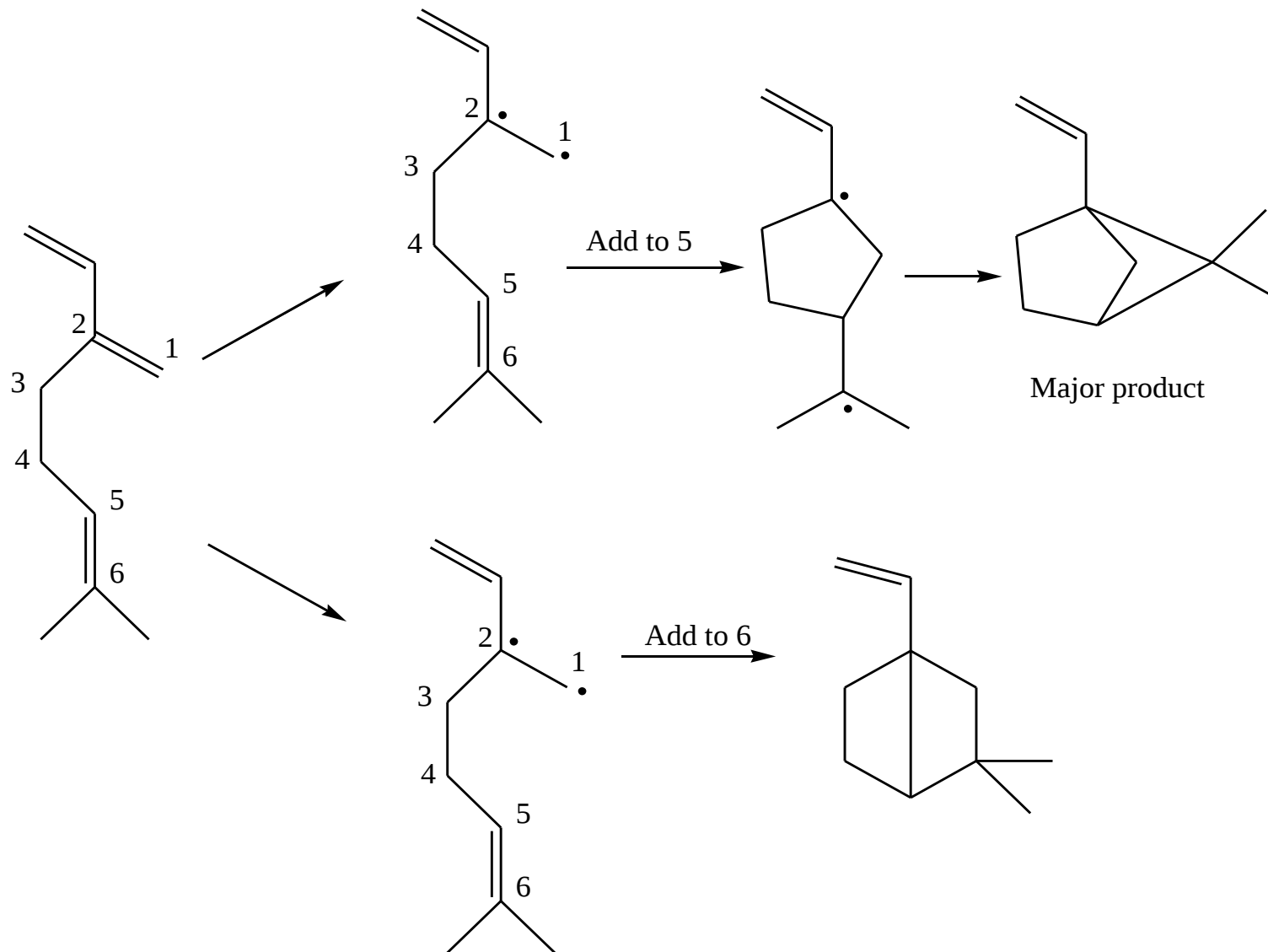


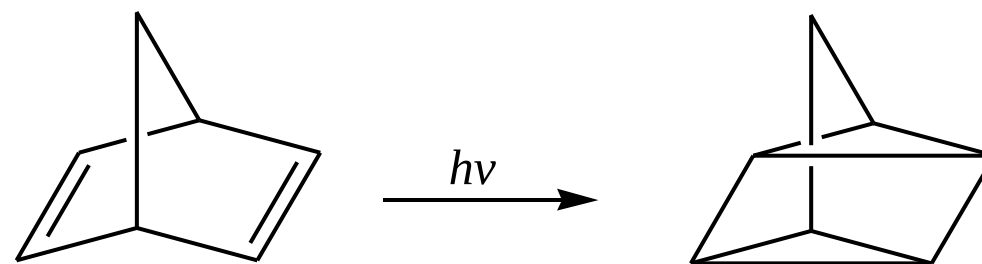
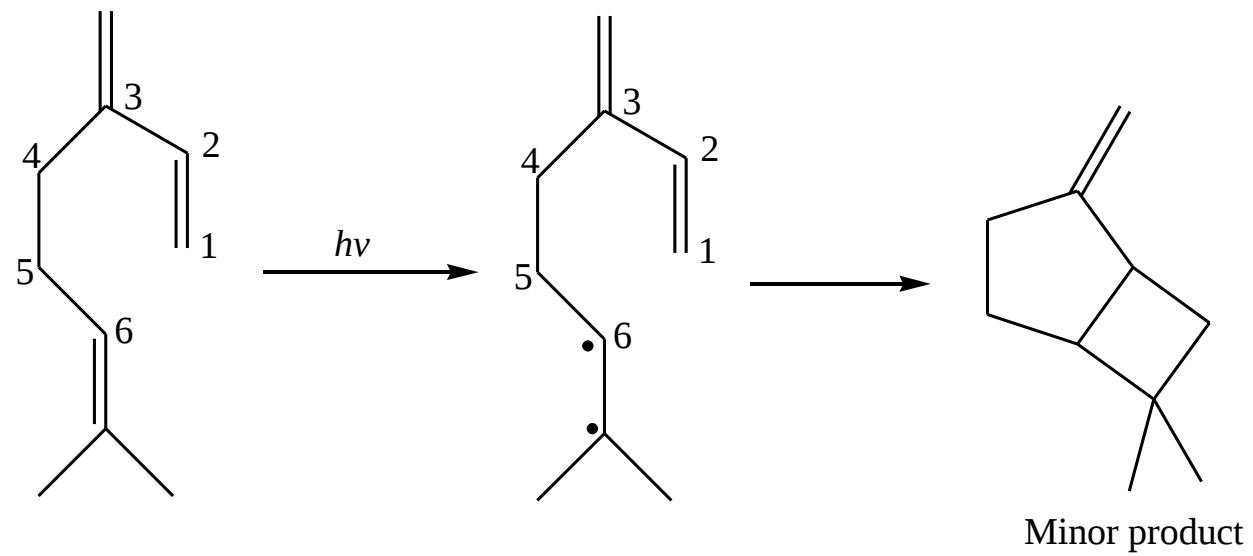
Intramolecular Dimerization of Alkenes

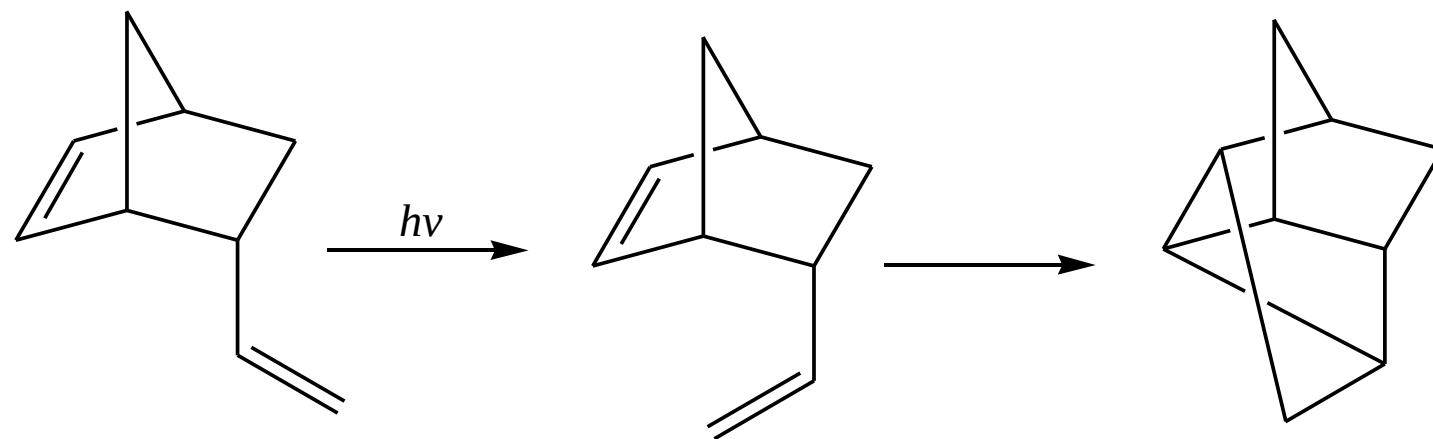
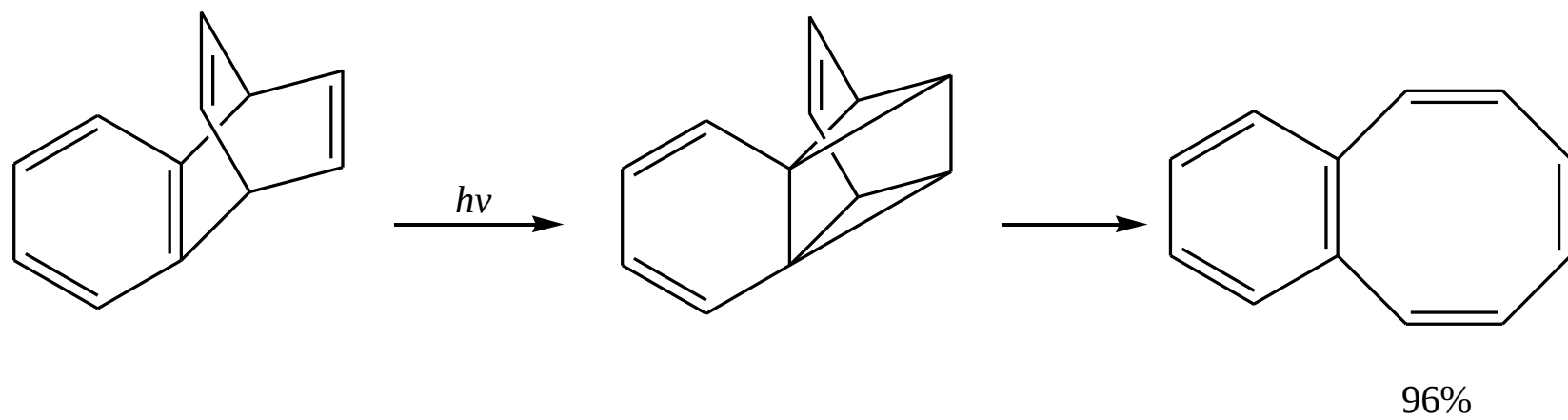




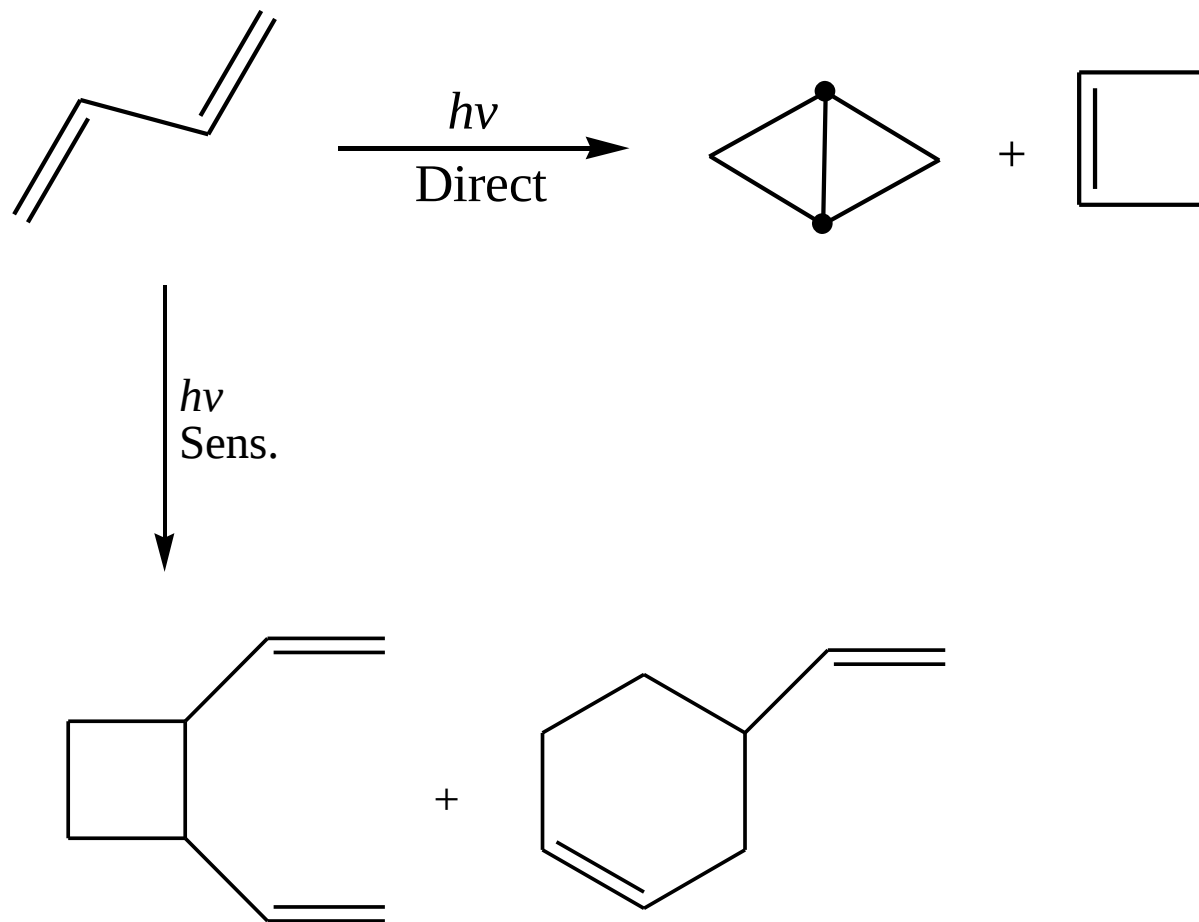
قانون 5 : محصول اصلی, نتیجه ی افزایش رادیکال 1 به 5 است.



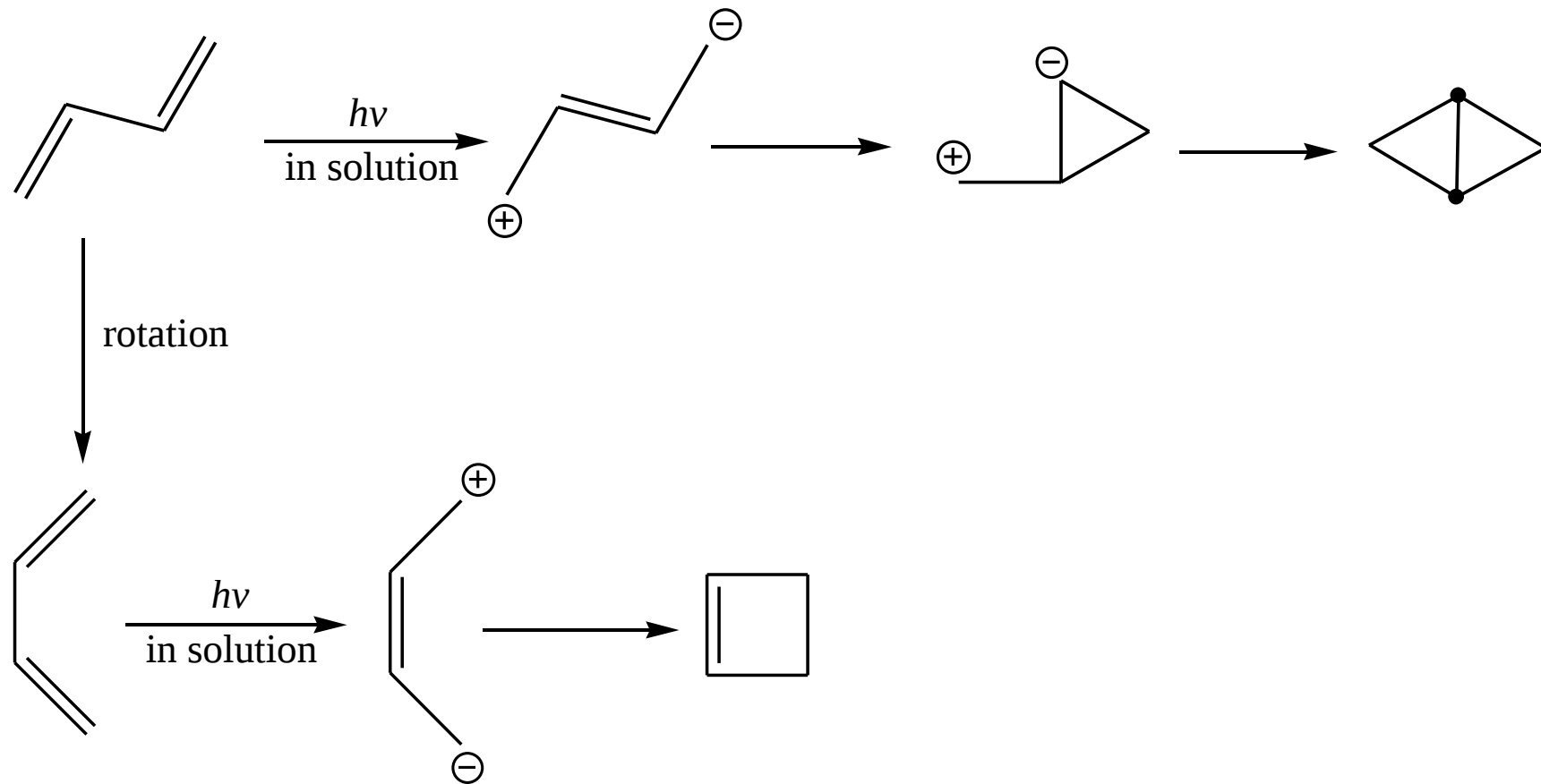


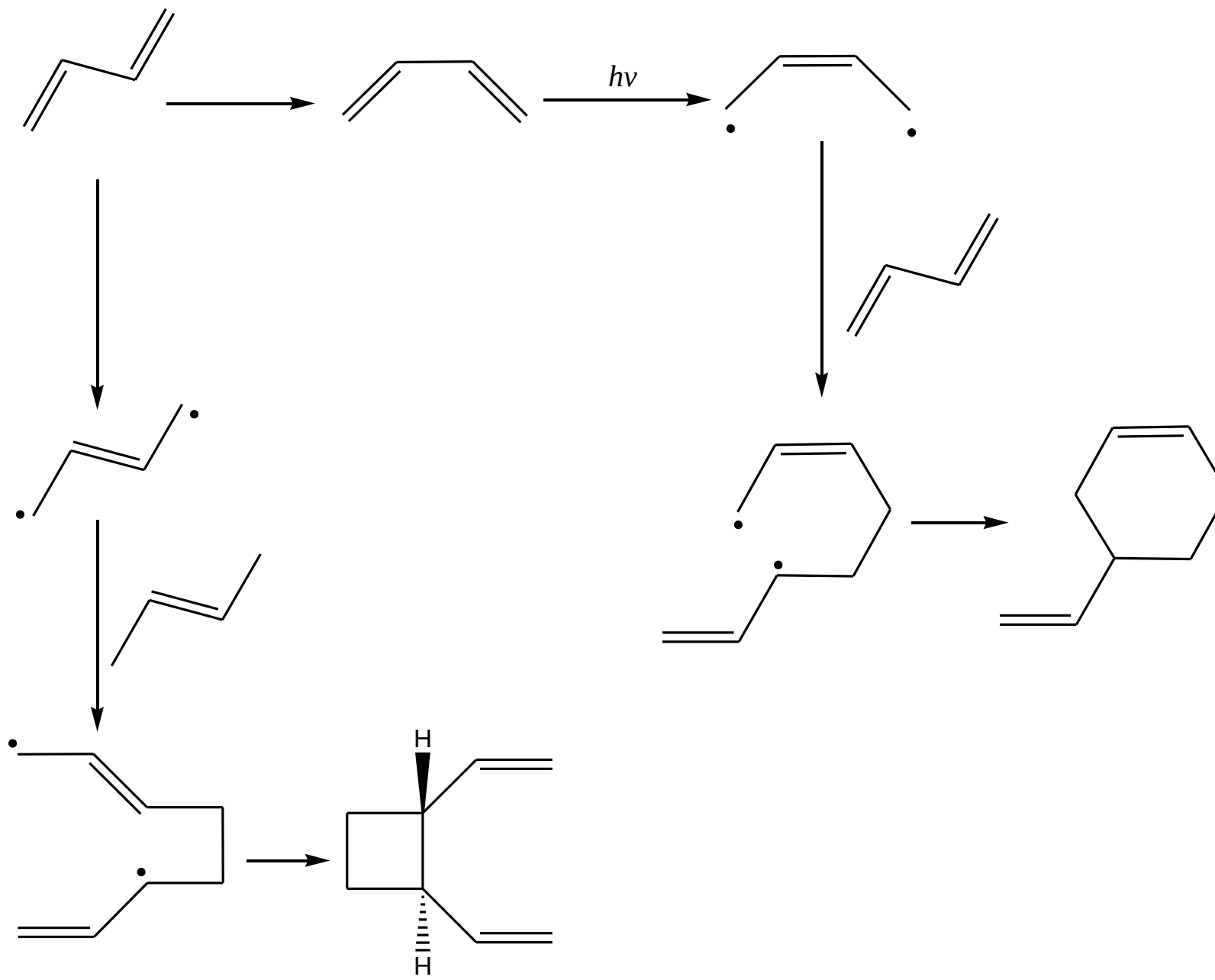


Intramolecular addition of conjugated dienes

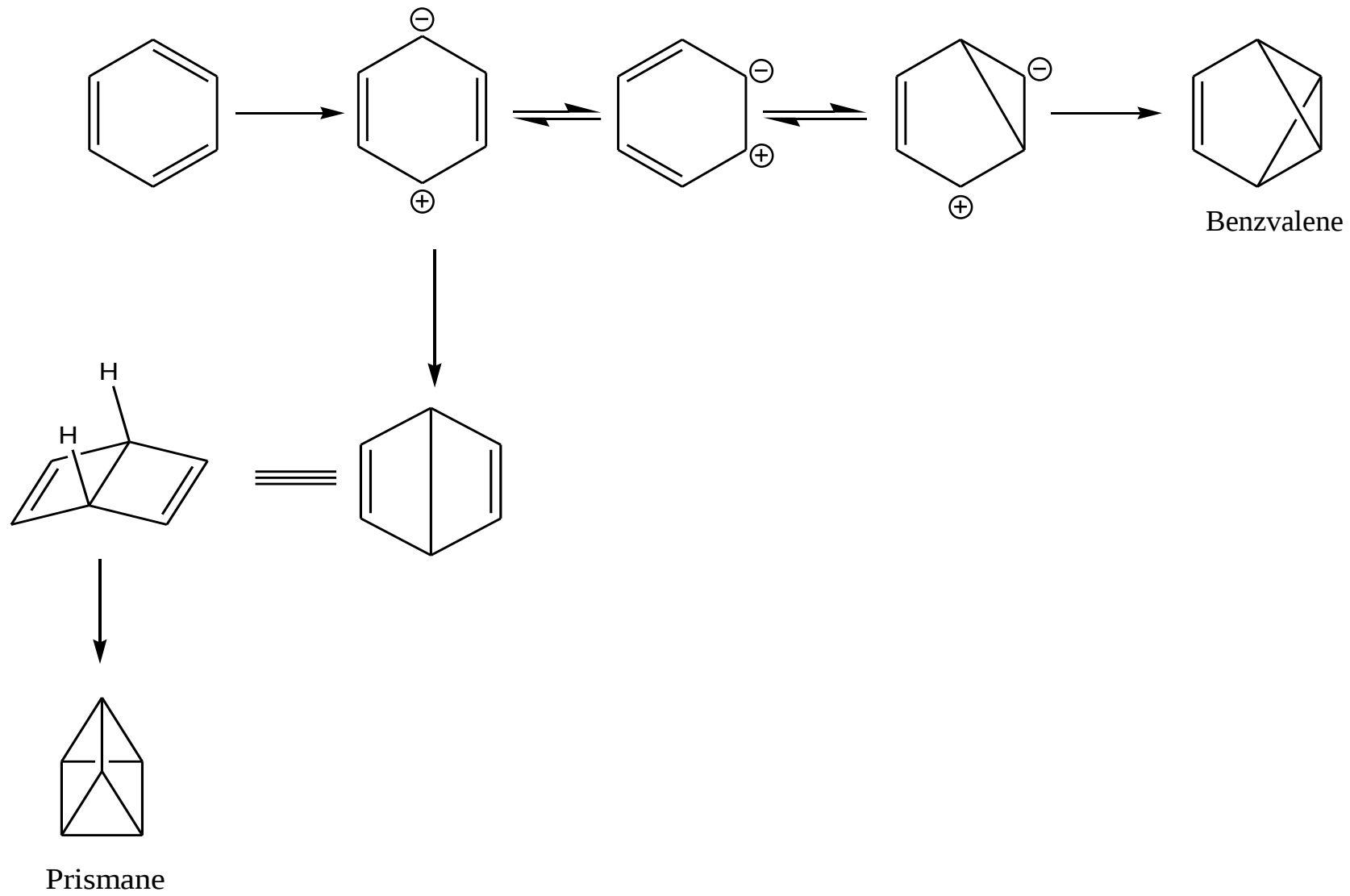


مکانیسم

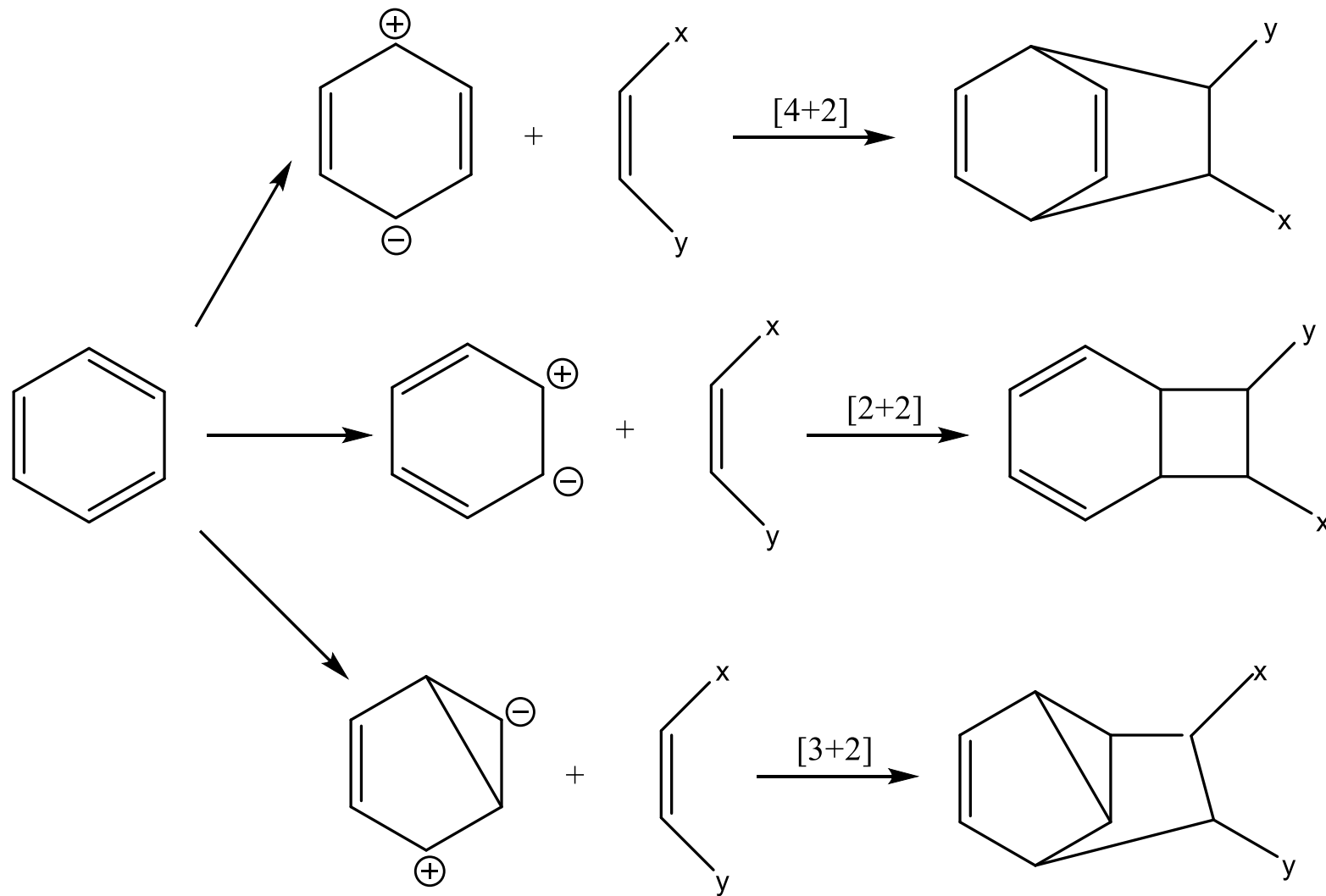




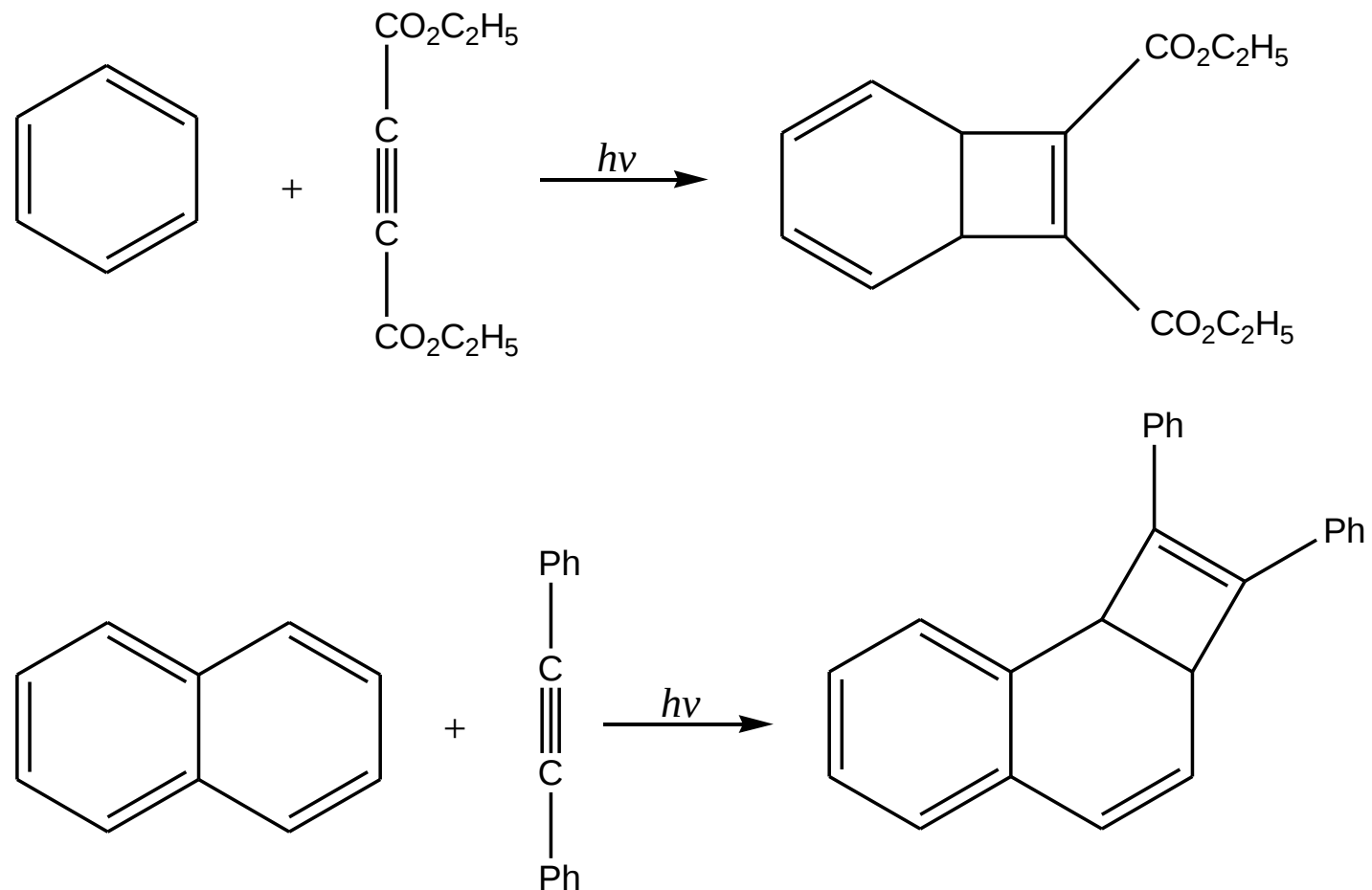
Photoisomerization of Benzene



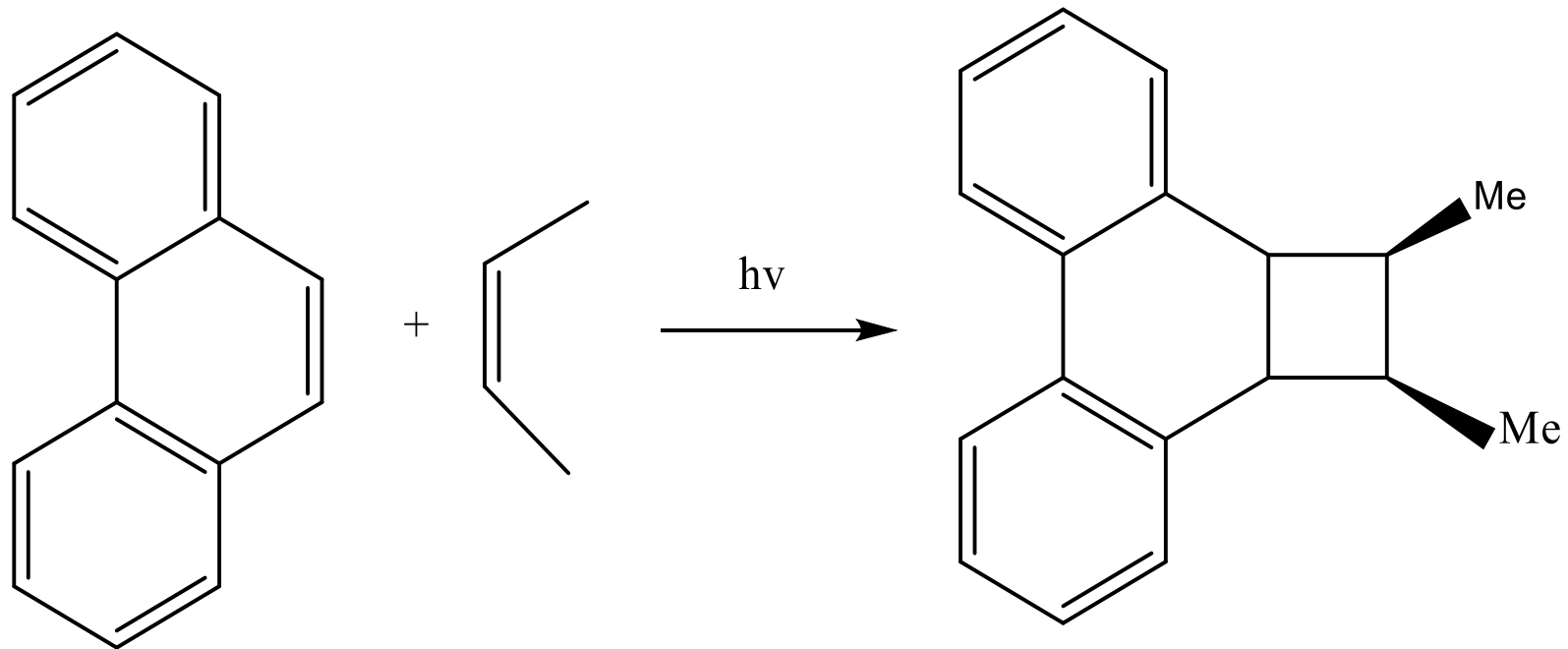
Photocycloaddition of Benzene



آنتراسن فقط واکنش [4+2] انجام می دهد وبقیه واکنش [2+2] می دهند.



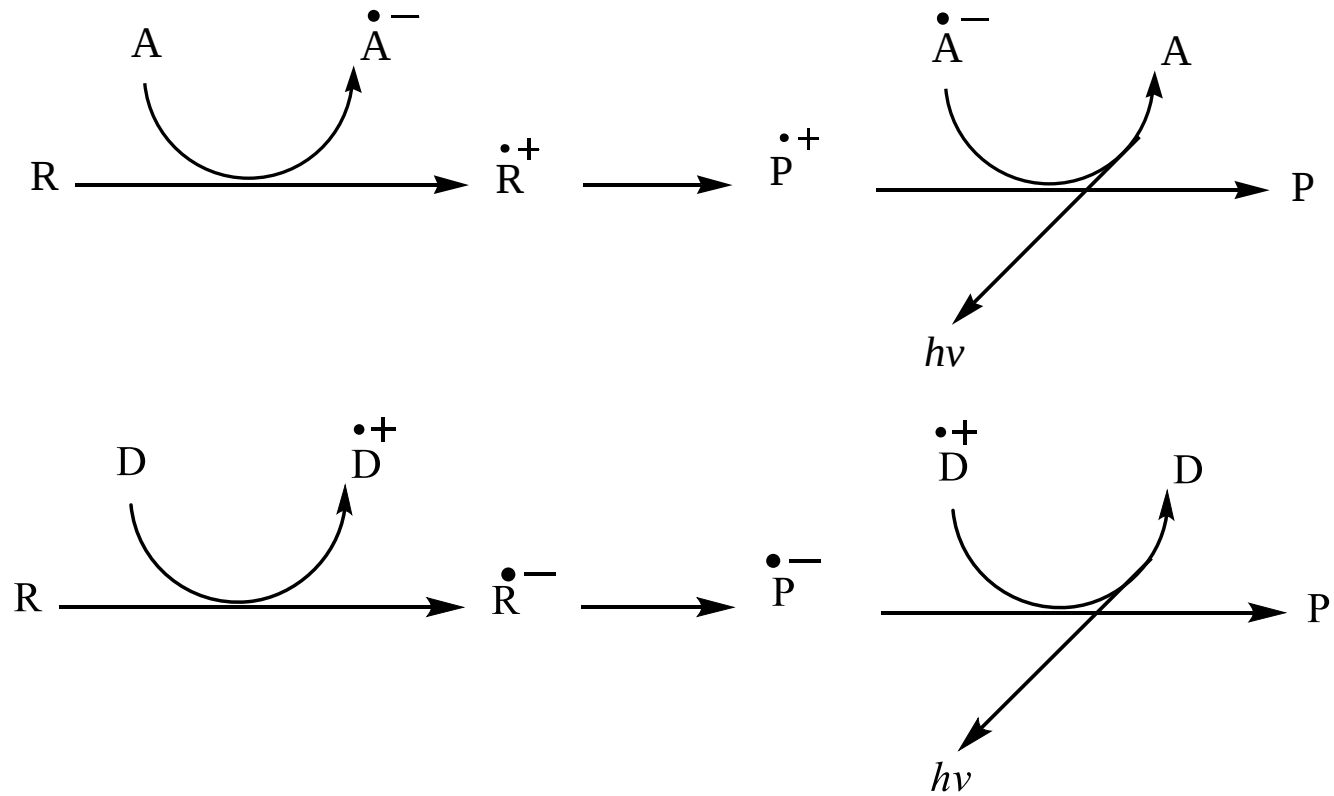
Stereospecific reaction



Phenanthrene

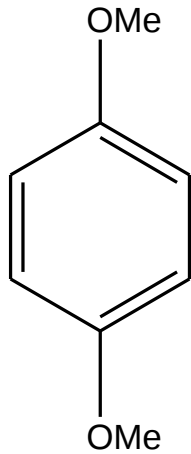
معرف برای این واکنش ارزان است . فقط به یک لامپ نیاز دارد.

Photosensitization electron transfer reactions

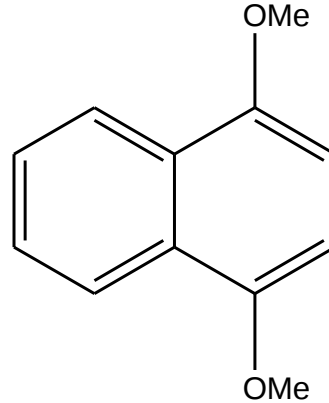


در اینجا ماده اولیه را برانگیخته نمی کنیم بلکه D و یا A برانگیخته می شود.

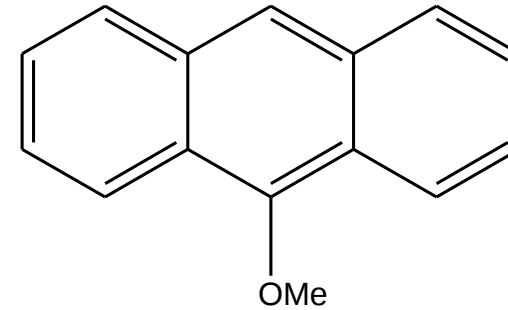
ترکیباتی که می توانند به عنوان Donor عمل کنند



$\lambda < 350 \text{ nm}$

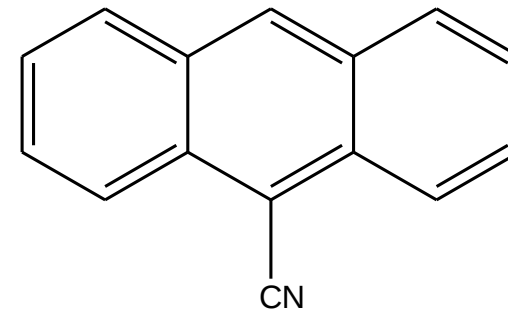
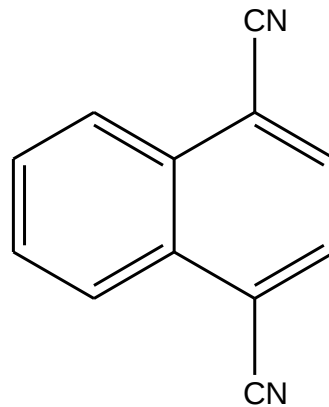
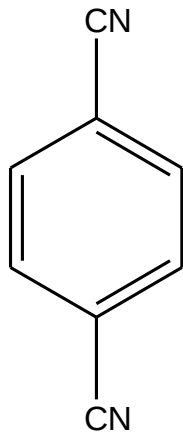


$\lambda = 350 \text{ nm}$

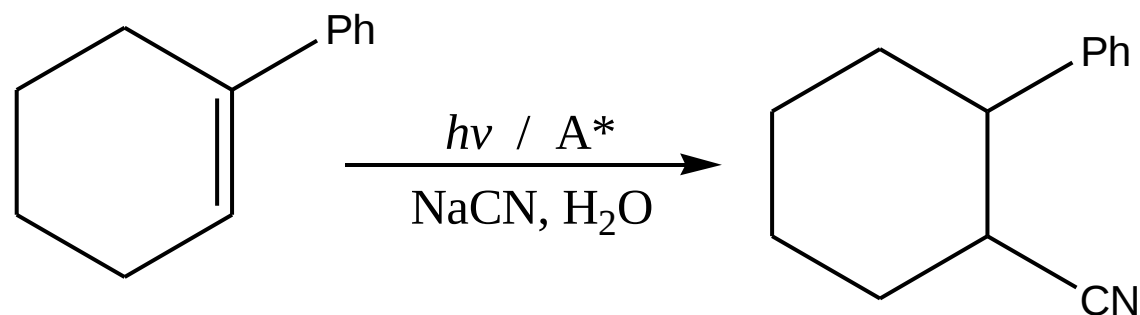
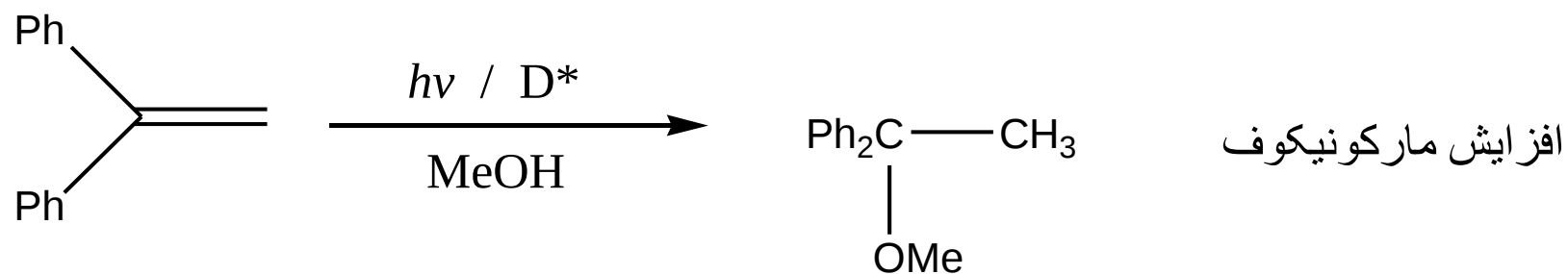
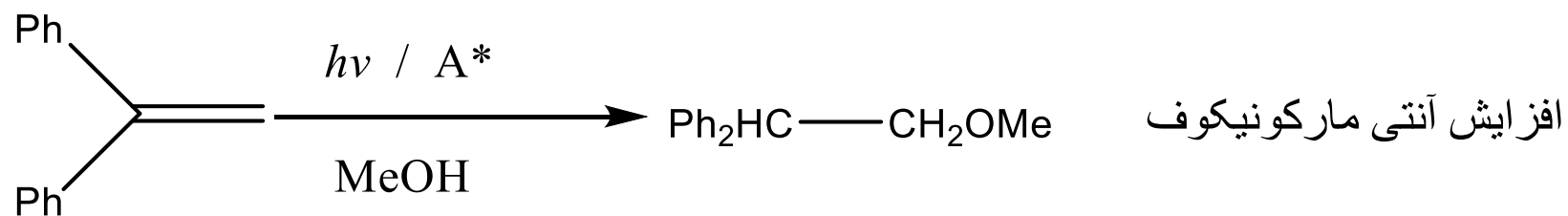


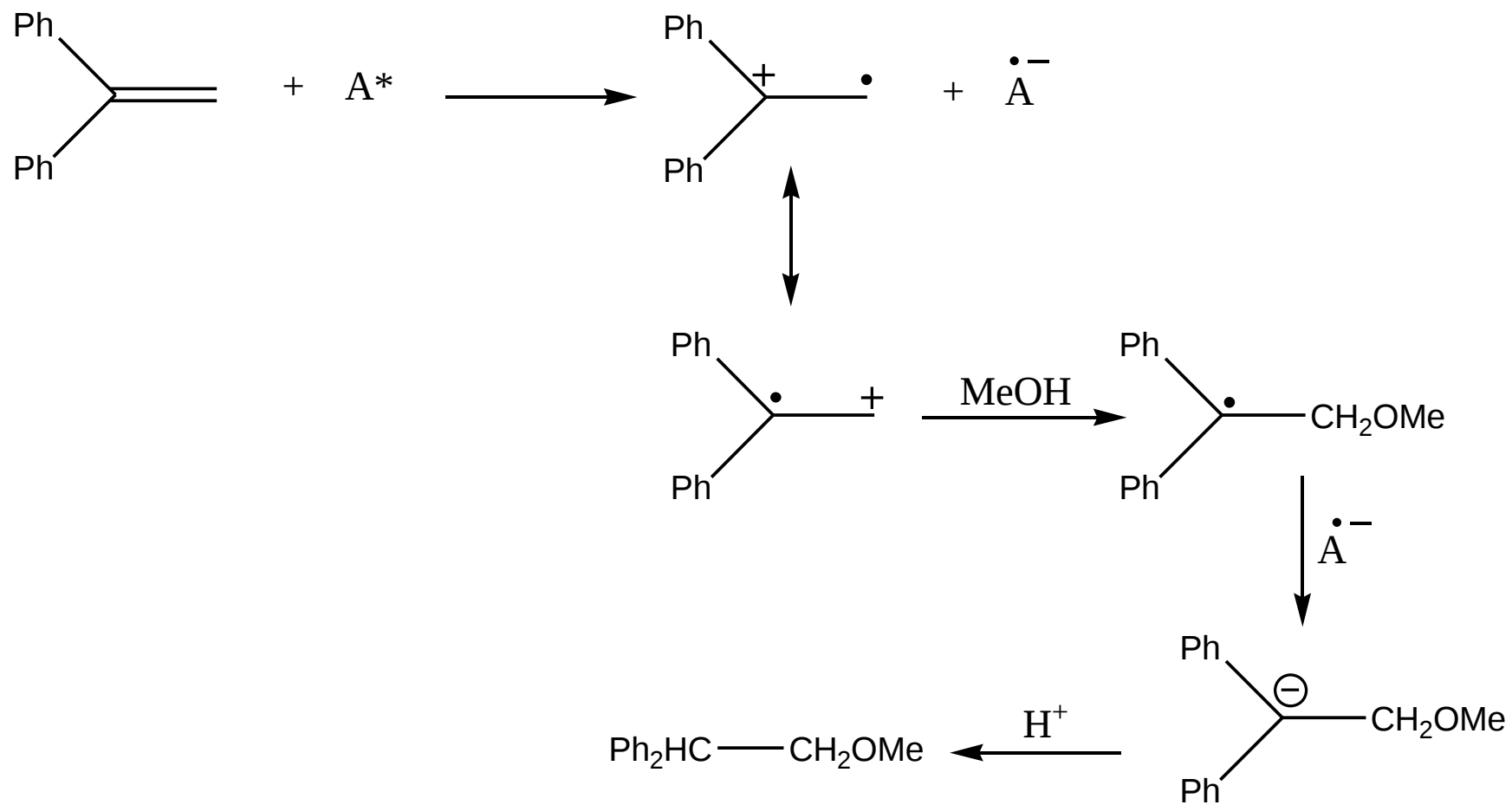
$\lambda > 350 \text{ nm}$

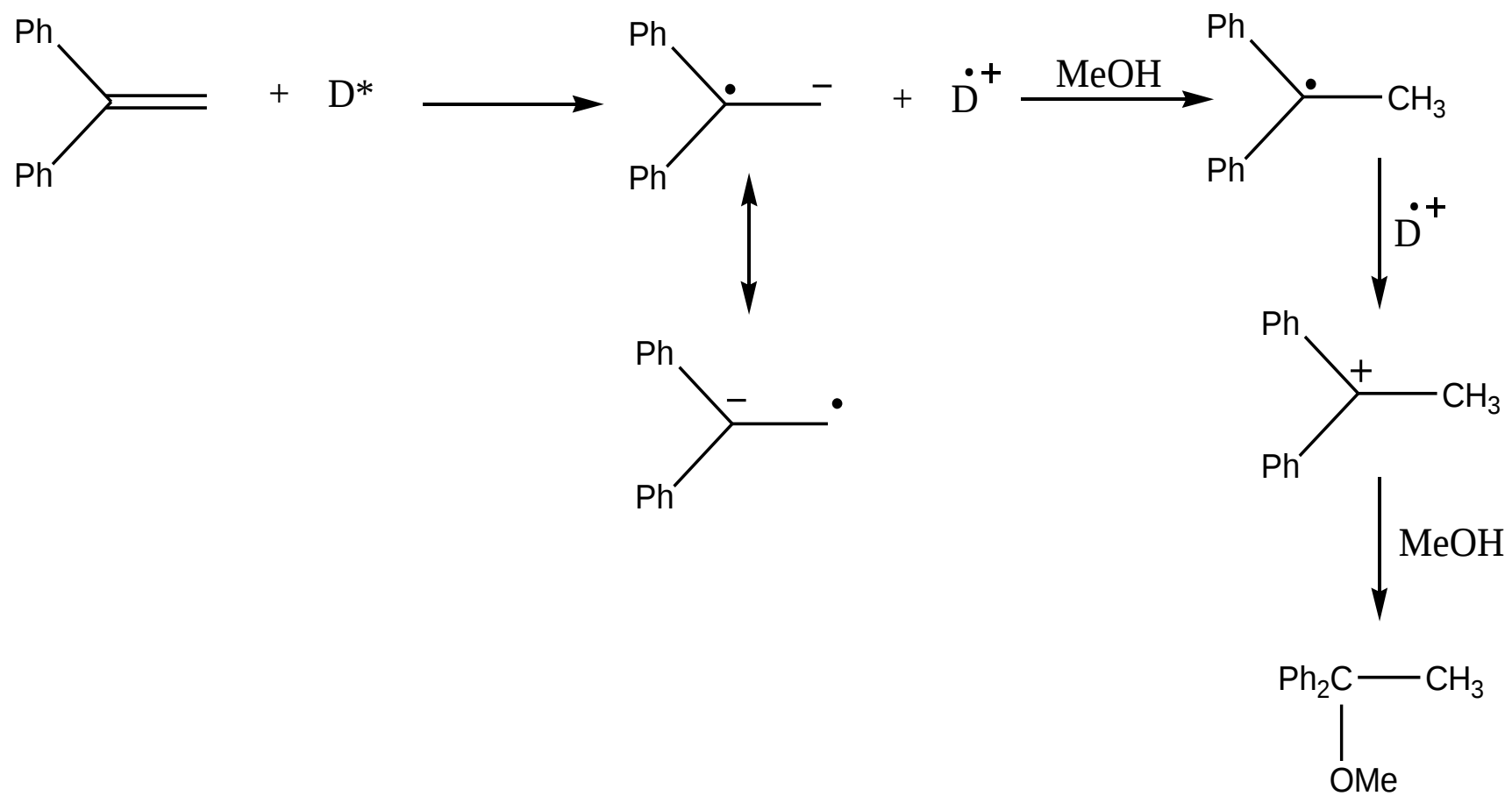
ترکیباتی که می توانند به عنوان Acceptor عمل می کنند (ترکیباتی که دارای گروه های کشنده ی الکترون هستند)



استفاده از D ویا A محصولات را متفاوت می کند.



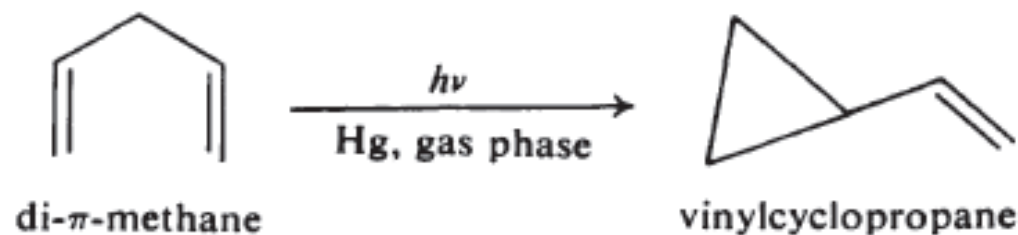




The Di- π -Methane Photorearrangement

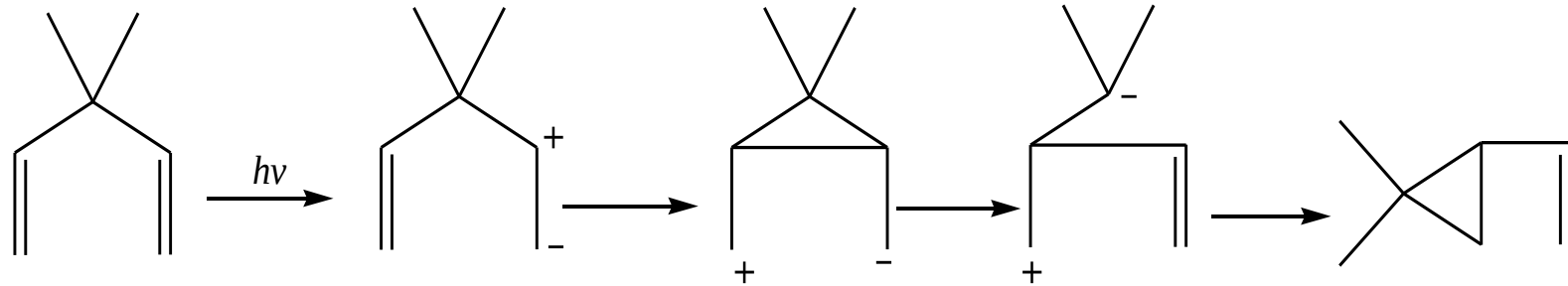
این واکنش، نوعی واکنش نوآرایی در اثر نور است.

این واکنش ها در سیستم های زیر انجام می شوند، که به این واکنش ها Zimmermann DPM Rearrangement گفته می شود که از طریق حالت برانگیخته ی سینگلت و یا تریپلت انجام می شوند.

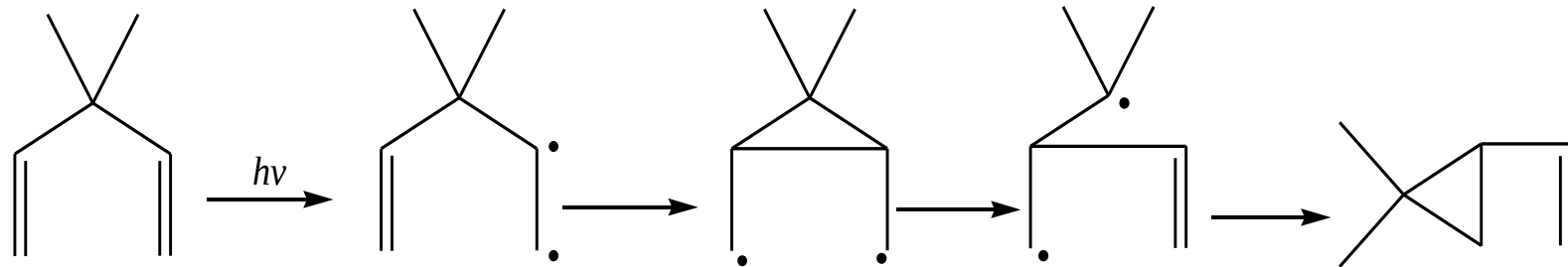


سیستم های آلکنی که توسط یک کربن با هیبریداسیون sp^3 از هم جدا شده اند می توانند واکنش نوآرایی DPM را انجام دهند.

1. اگر واکنش از طریق سینگلت پیش برود مسیر Zwitterionic را خواهیم داشت:

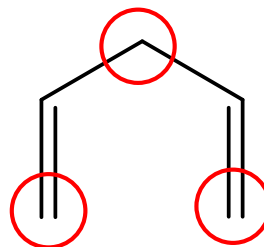


2. اگر واکنش از طریق تریپلت پیش برود مسیر Biradical را خواهیم داشت:

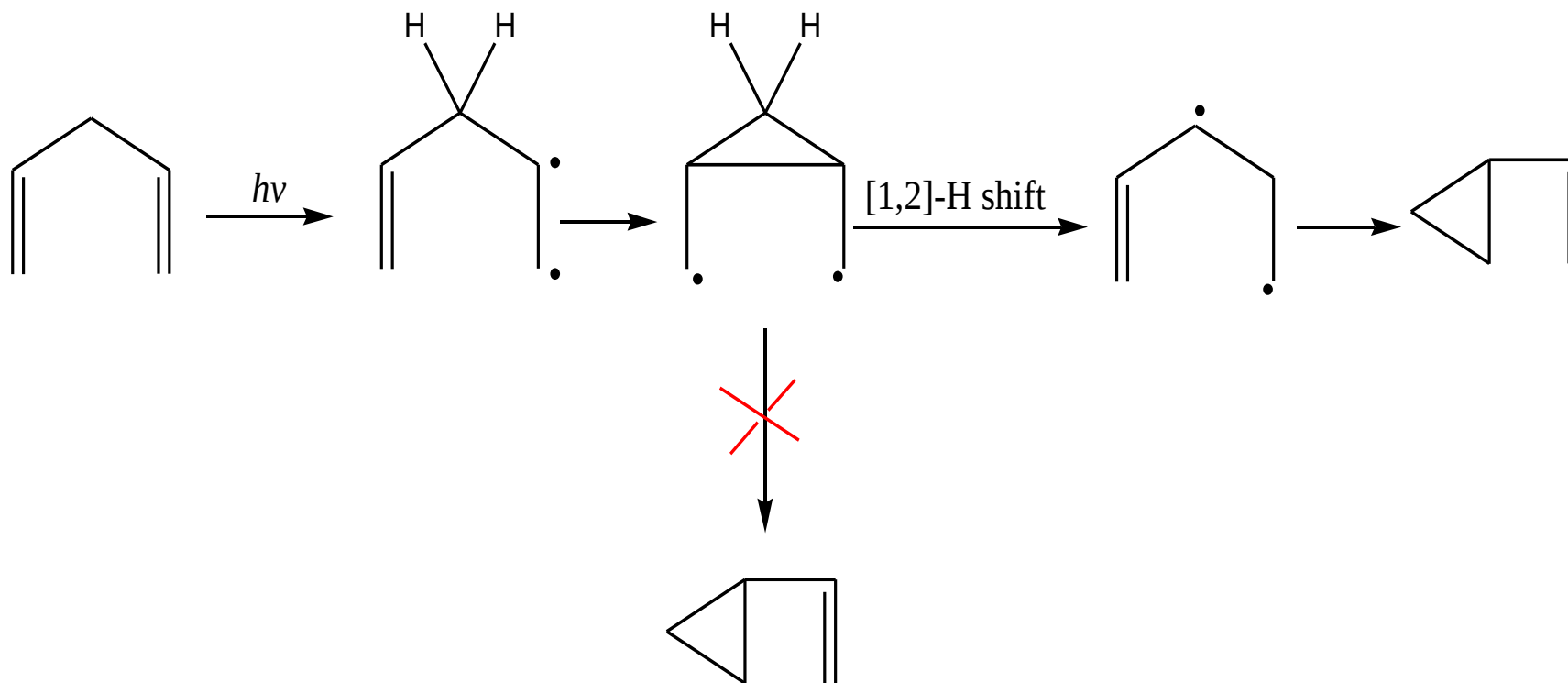


در بیشتر مواقع واکنش از طریق تریپلت پیش می رود. برای اطمینان از پیشرفت واکنش از طریق تریپلت از Sensitizer استفاده می کنند.

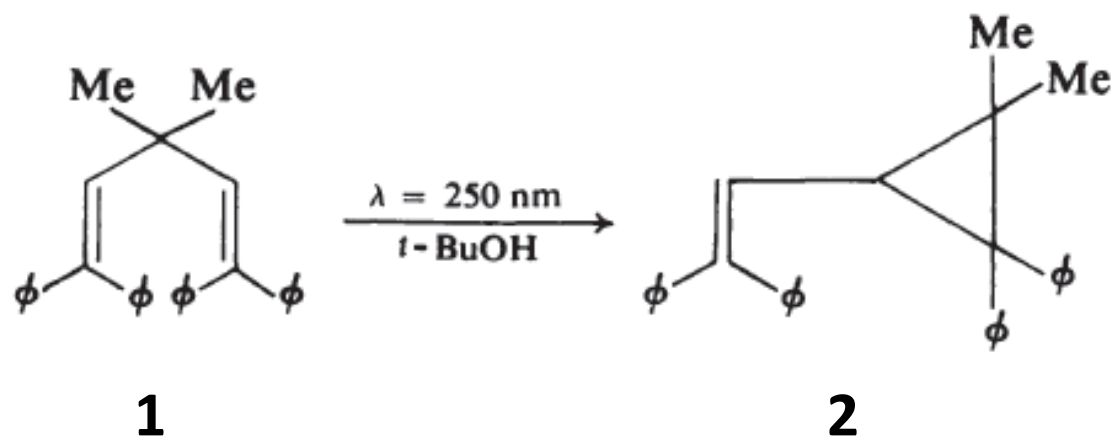
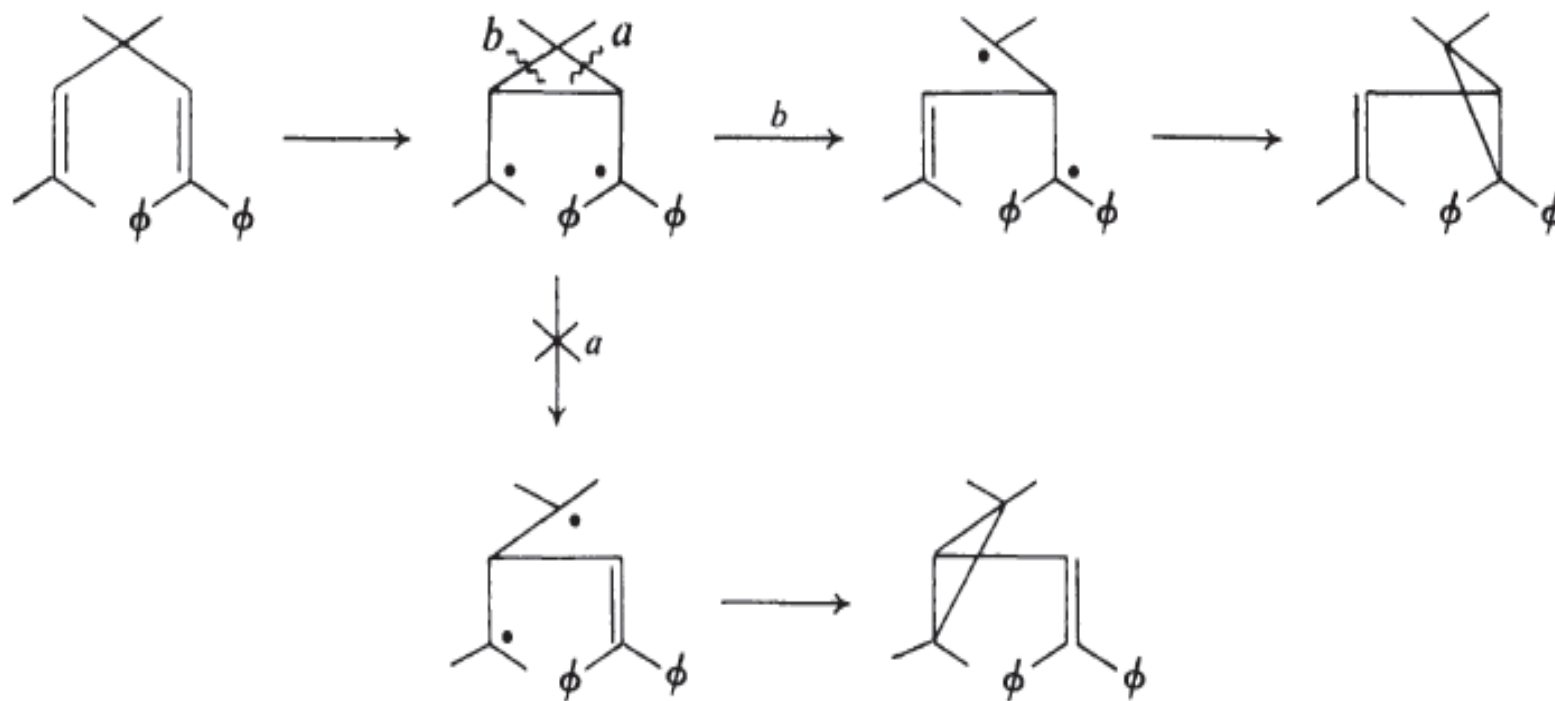
می توان در موقعیت های نشان داده شده در ساختار، استخلاف قرار داد:

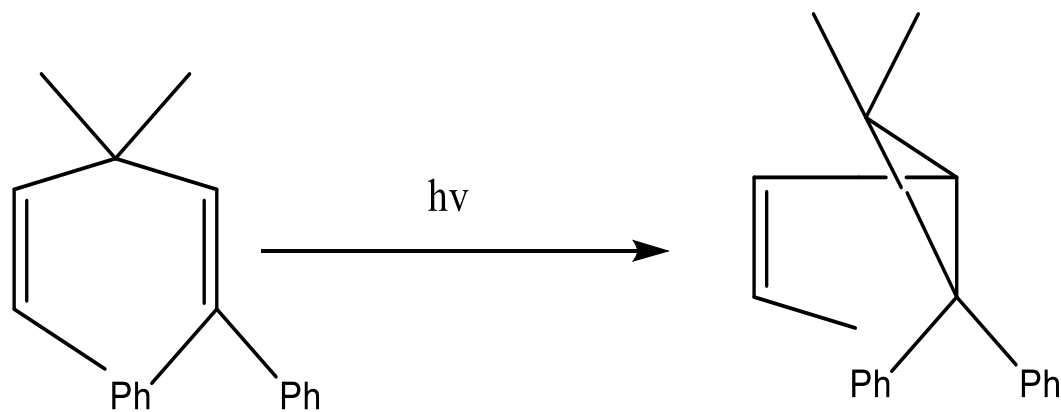


اگر روی کربن SP^3 استخلاف داشتیم مسیر واکنش، DPM خواهد بود و در غیر اینصورت به صورت زیر خواهد بود.



no DPM mechanism





Regioselective reactions

