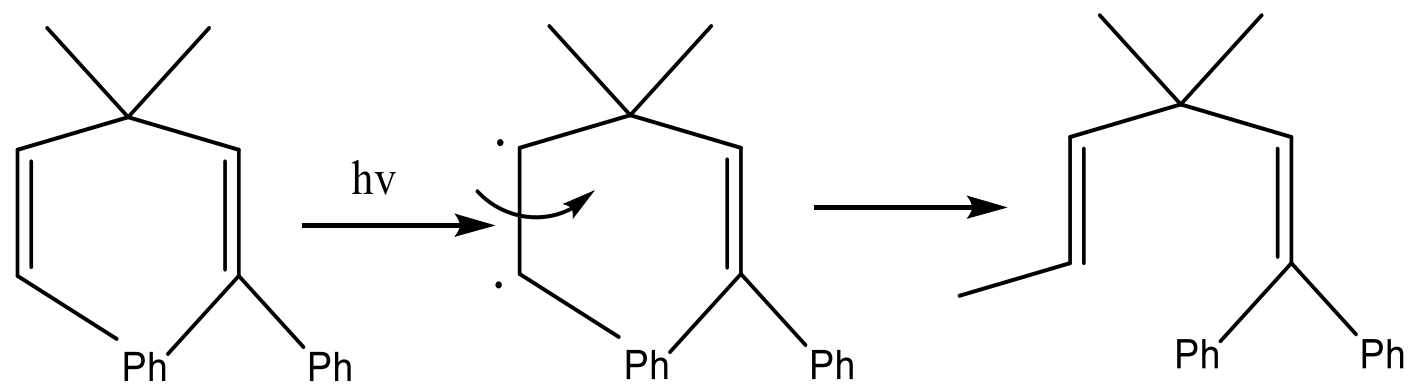


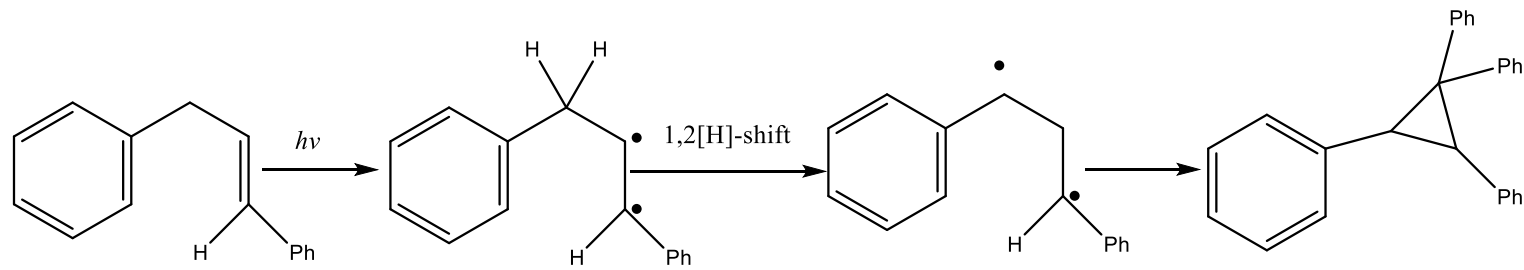


Free rotation

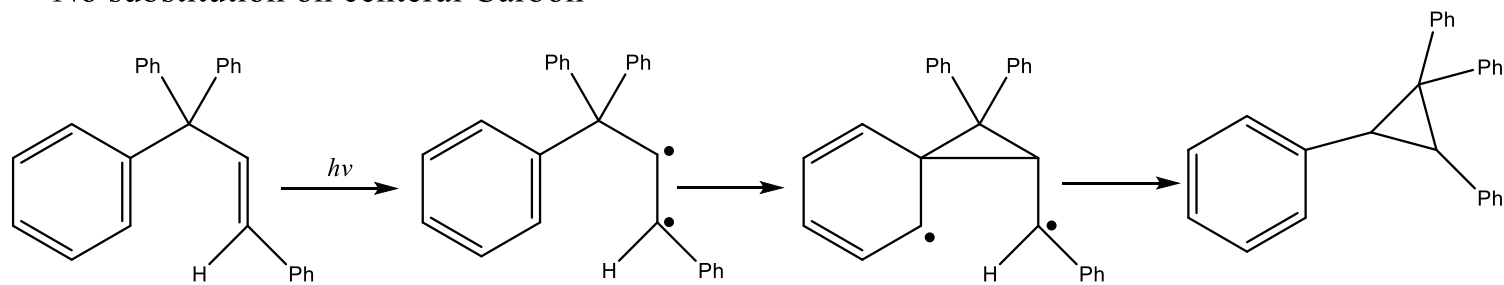
اگر واکنش در حضور Sensitizer انجام شود هر دو ترکیب مخلوط سیس و ترانس بدست می آید.

تلاش برای سنتز نوآرایی در حضور بنزوفنون پروپیوفنون و کلروبنزن با شکست مواجه شده و Φ از محصول 2 برای این موارد به ترتیب 0.0047 و 0.0103 و 0.0096 بدست آمده است. اگر چه واکنش مورد نظر انجام نمی شود، اما ترکیب 1 می تواند انتقال انرژی مثلاً از بنزوفنون داشته باشد و در عمل از احیای نوری بنزوفنون جلوگیری نماید، بدون اینکه محصول جدیدی تولید کند.

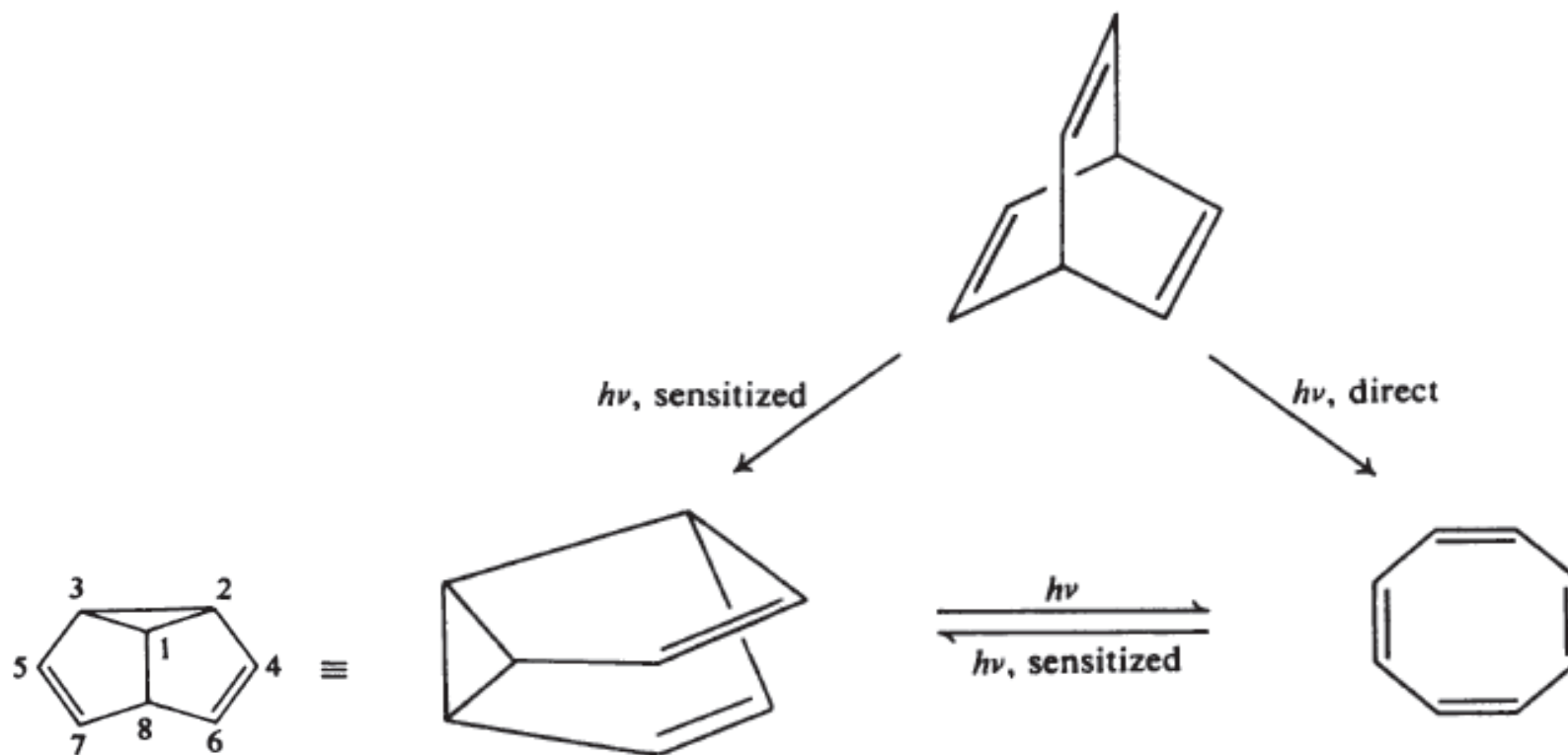
اگر چه شمای دی رادیکال نشان داده شده کمک به پیش بینی محصول از di- π -methane دارد تمام شواهد نشان می دهند که ساختمان رسم شده حالت واسطه واکنش نیست. یعنی این حالت واسطه انرژی می نیم را بر روی انرژی پتانسیل حاصل از حالت بر انگیخته ماده اولیه به حالت پایه محصول ارائه نمی کنند.

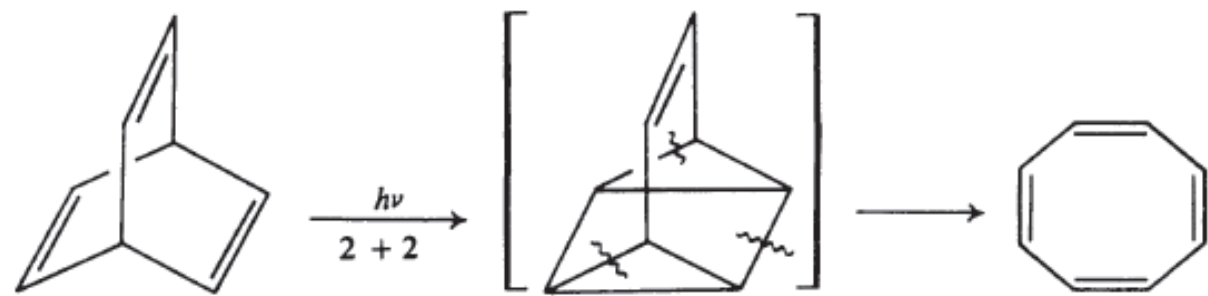
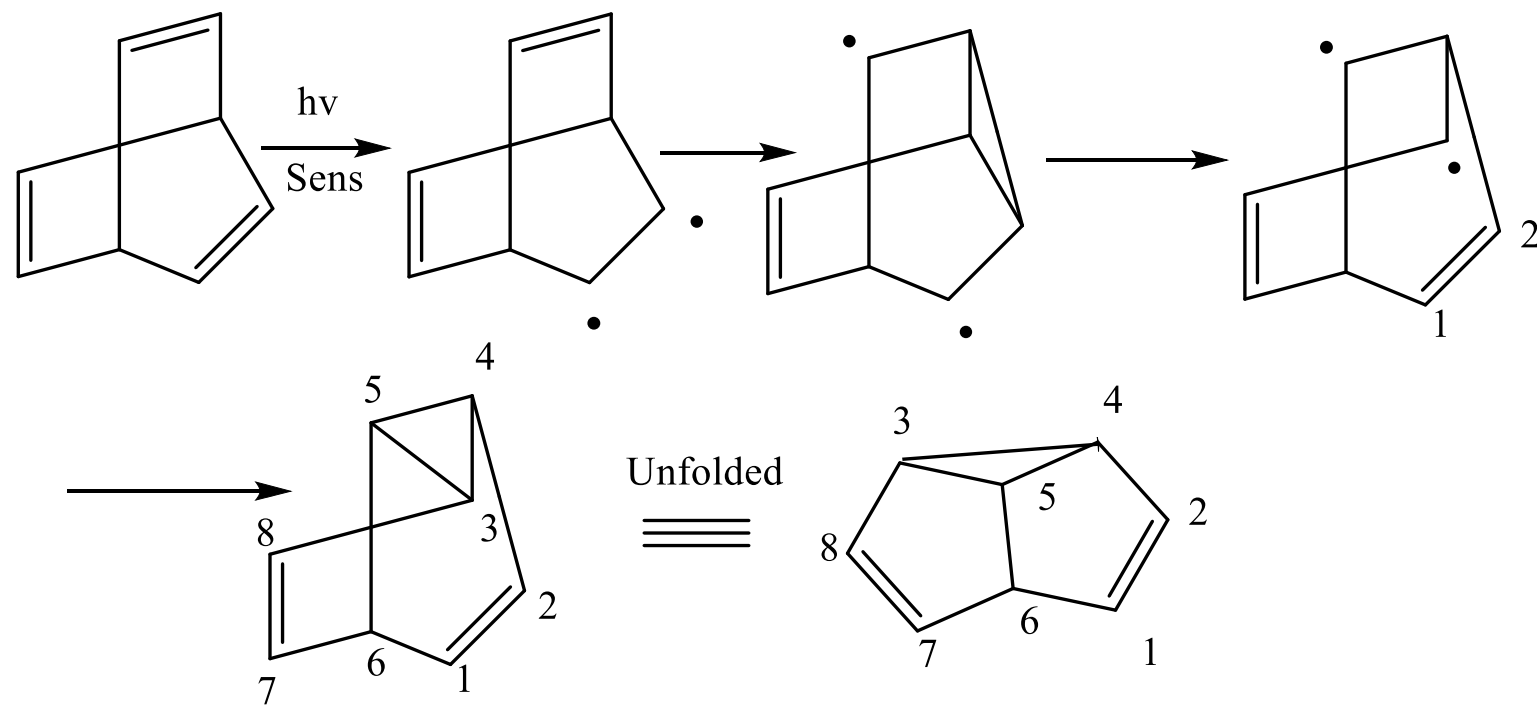


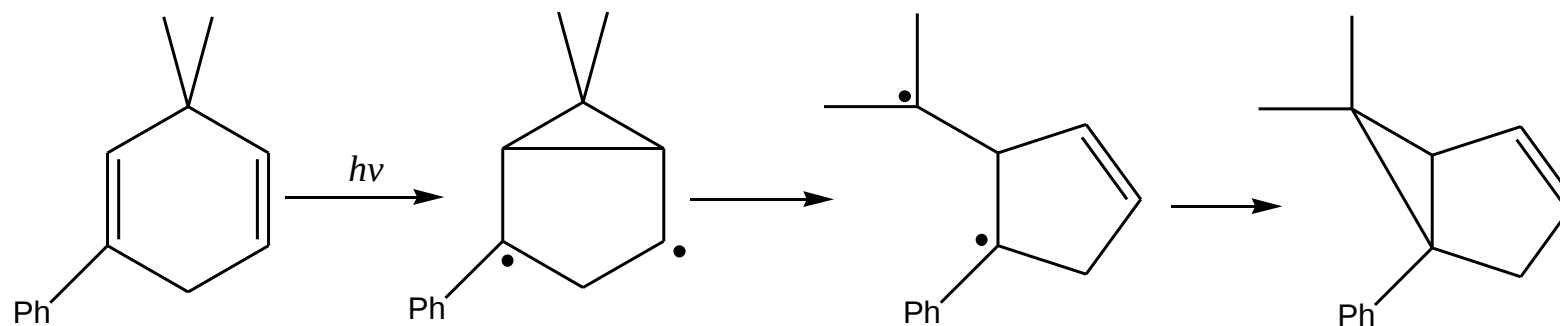
No substitution on central Carbon



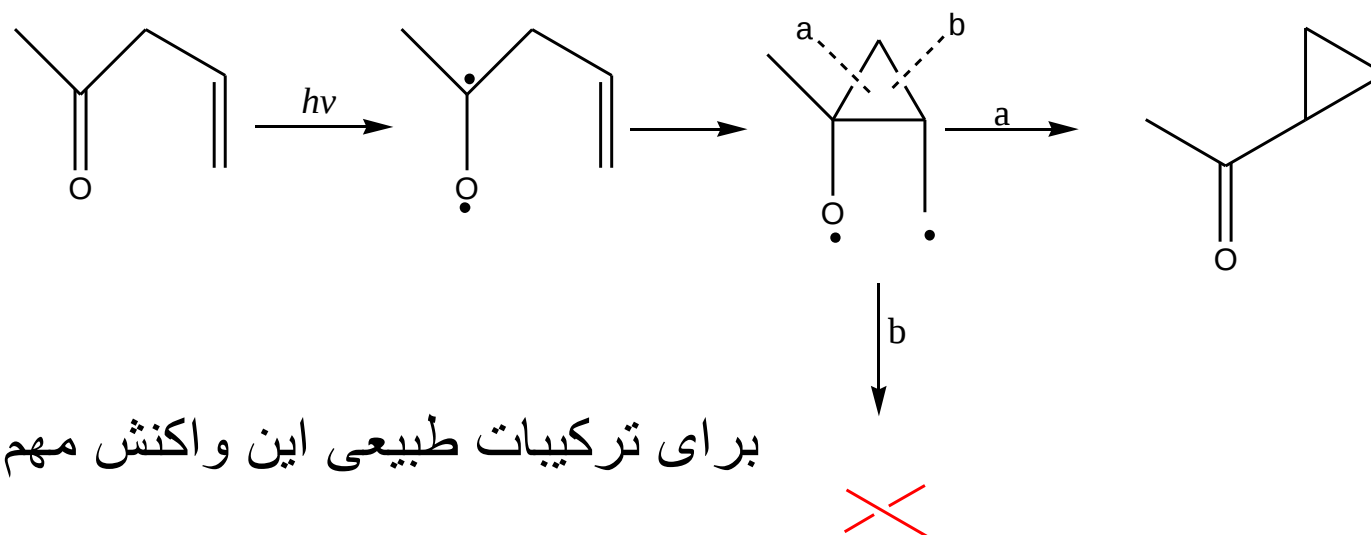
DPM occurs, since hydrogen atom shift is not possible.



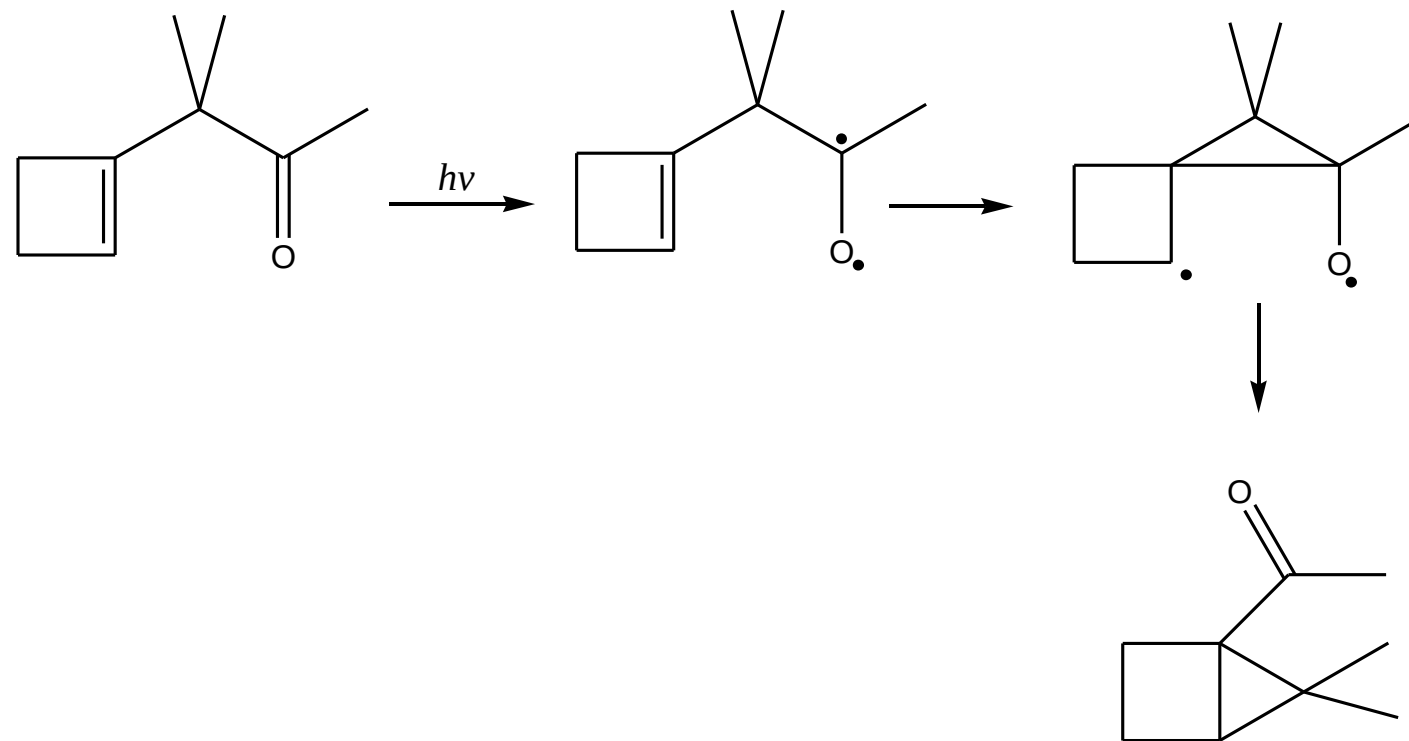


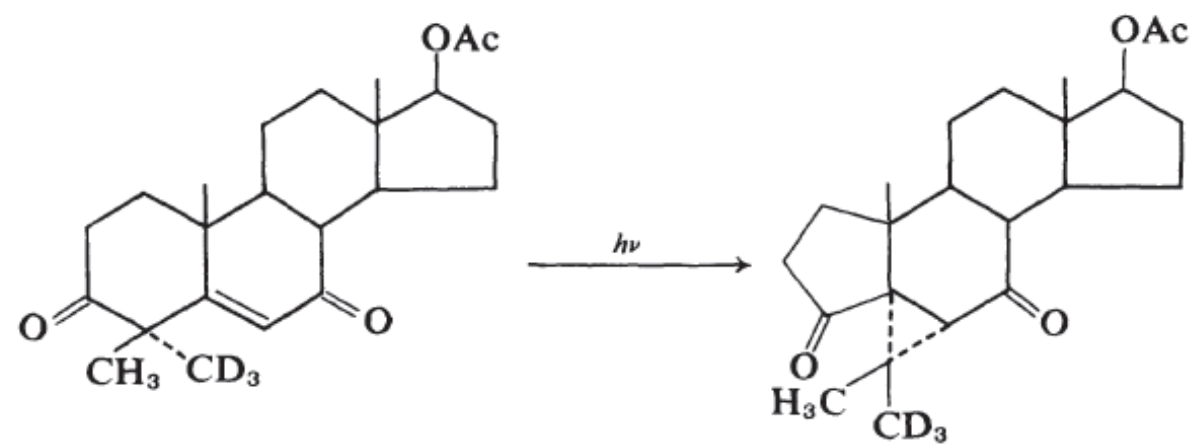
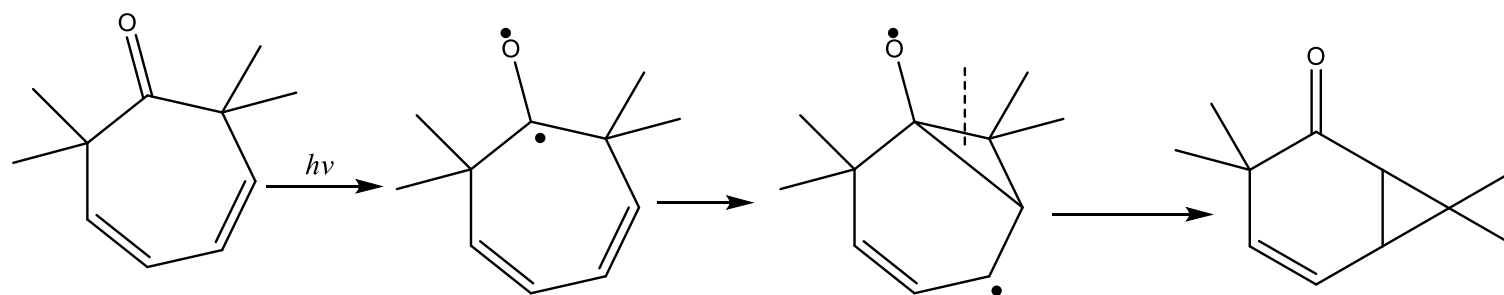


OXA-DI- π -METHANE REARRANGEMENT

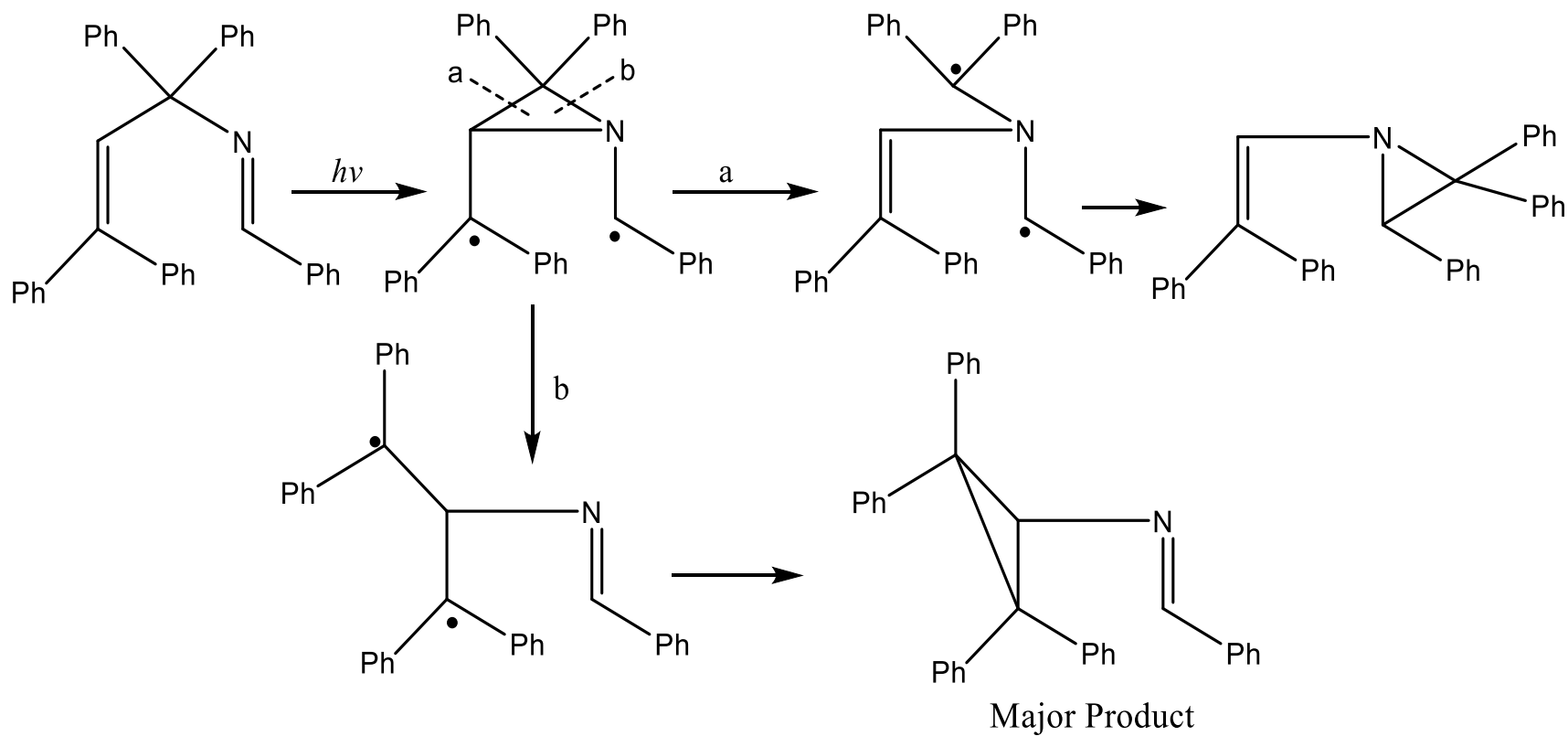


برای ترکیبات طبیعی این واکنش مهم است.

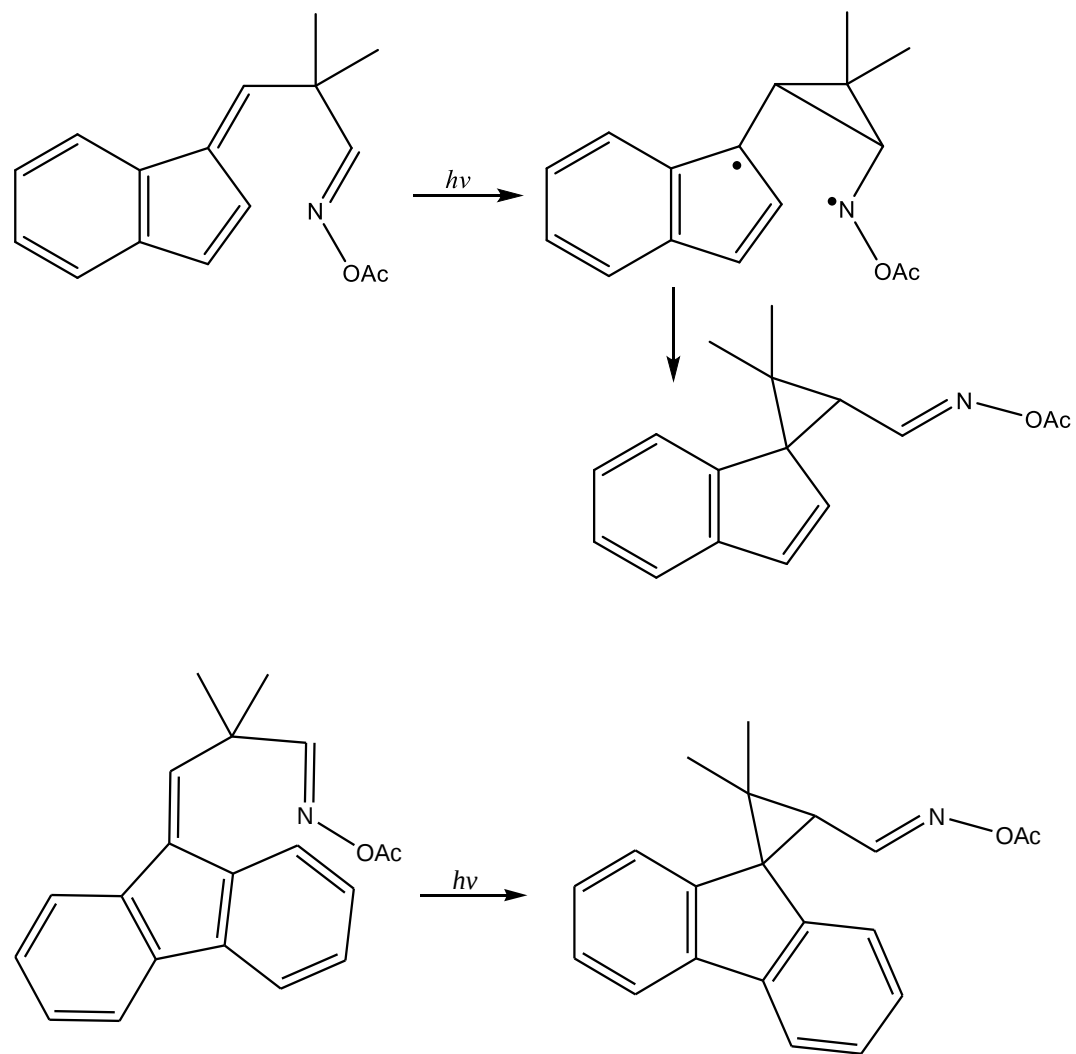




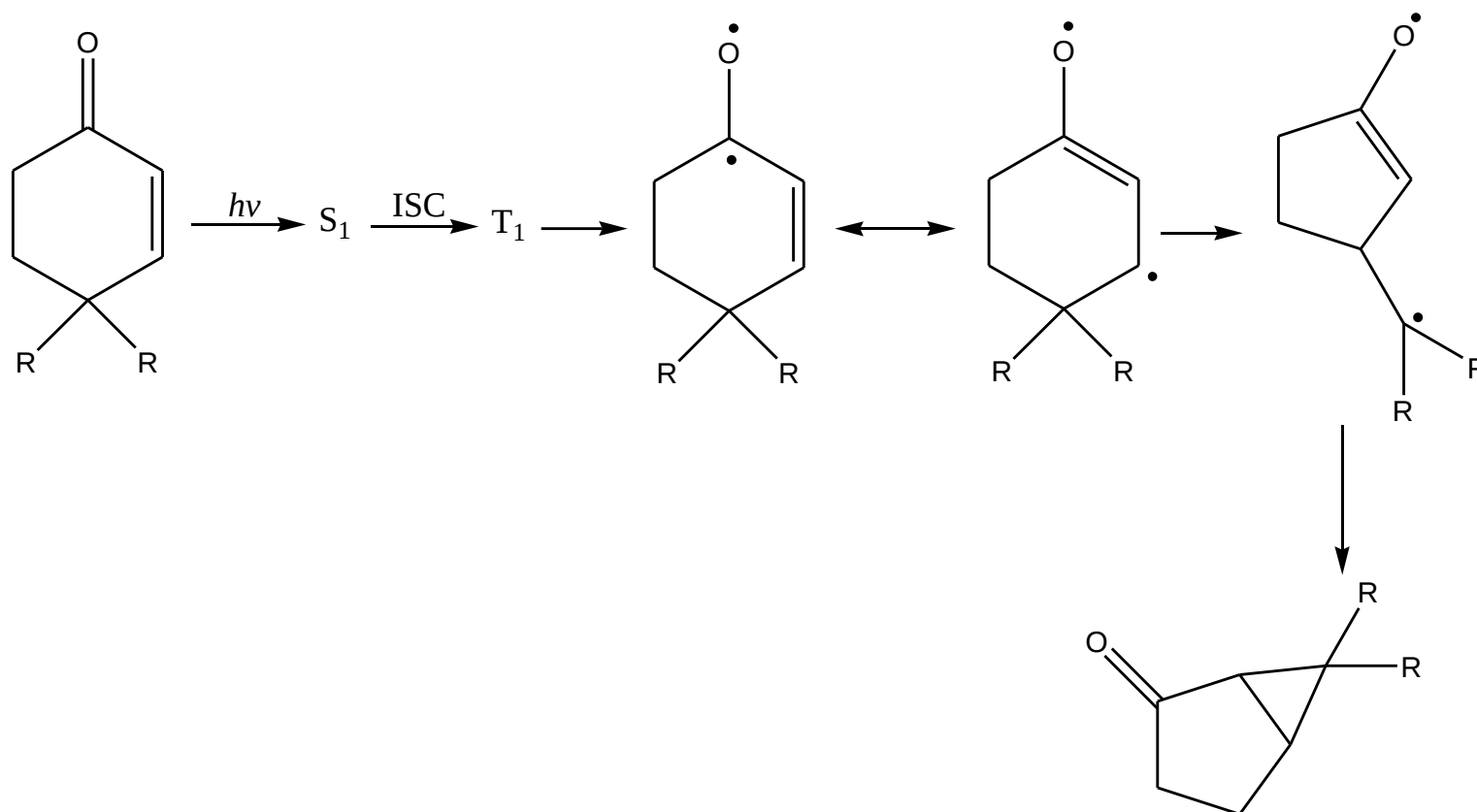
Aza DPM

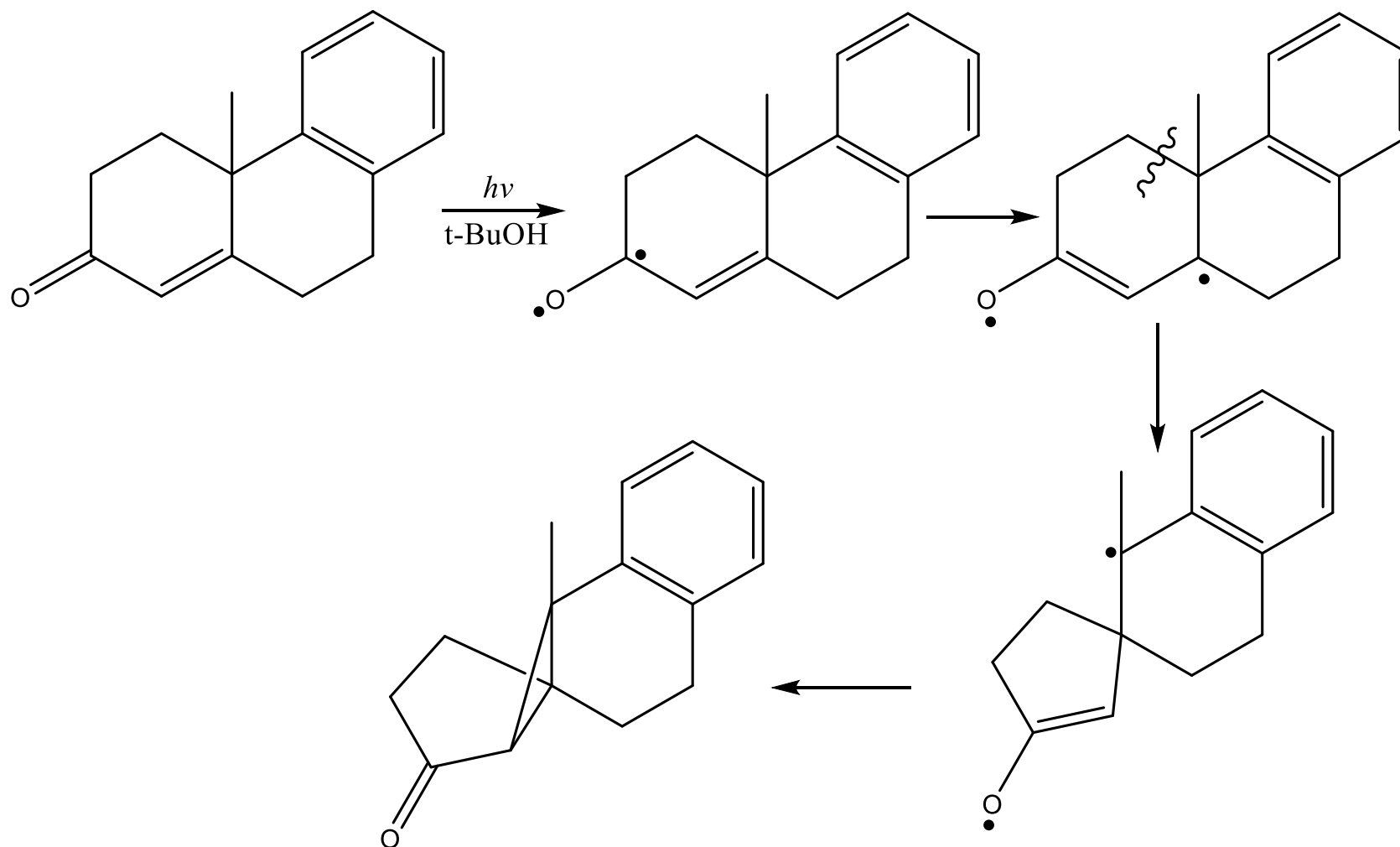


در Oxadipimethane فقط یک محصول بدست می آید، آنهم موردی که رادیکال پایدارتر باشد. در حالیکه Azodipimethane دو محصول می دهد که یکی مقدارش بیشتر است (رادیکال پایدارتر).

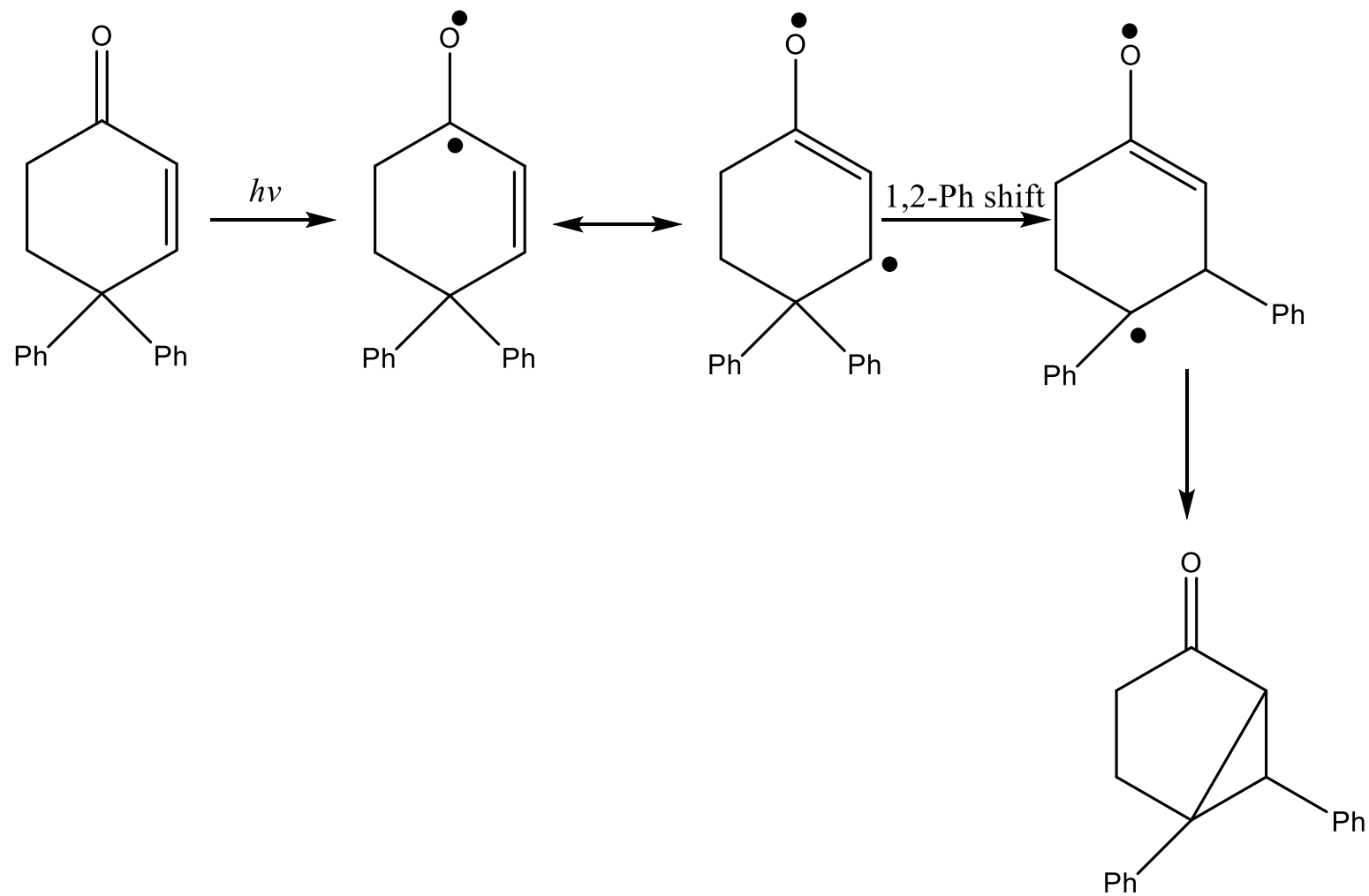


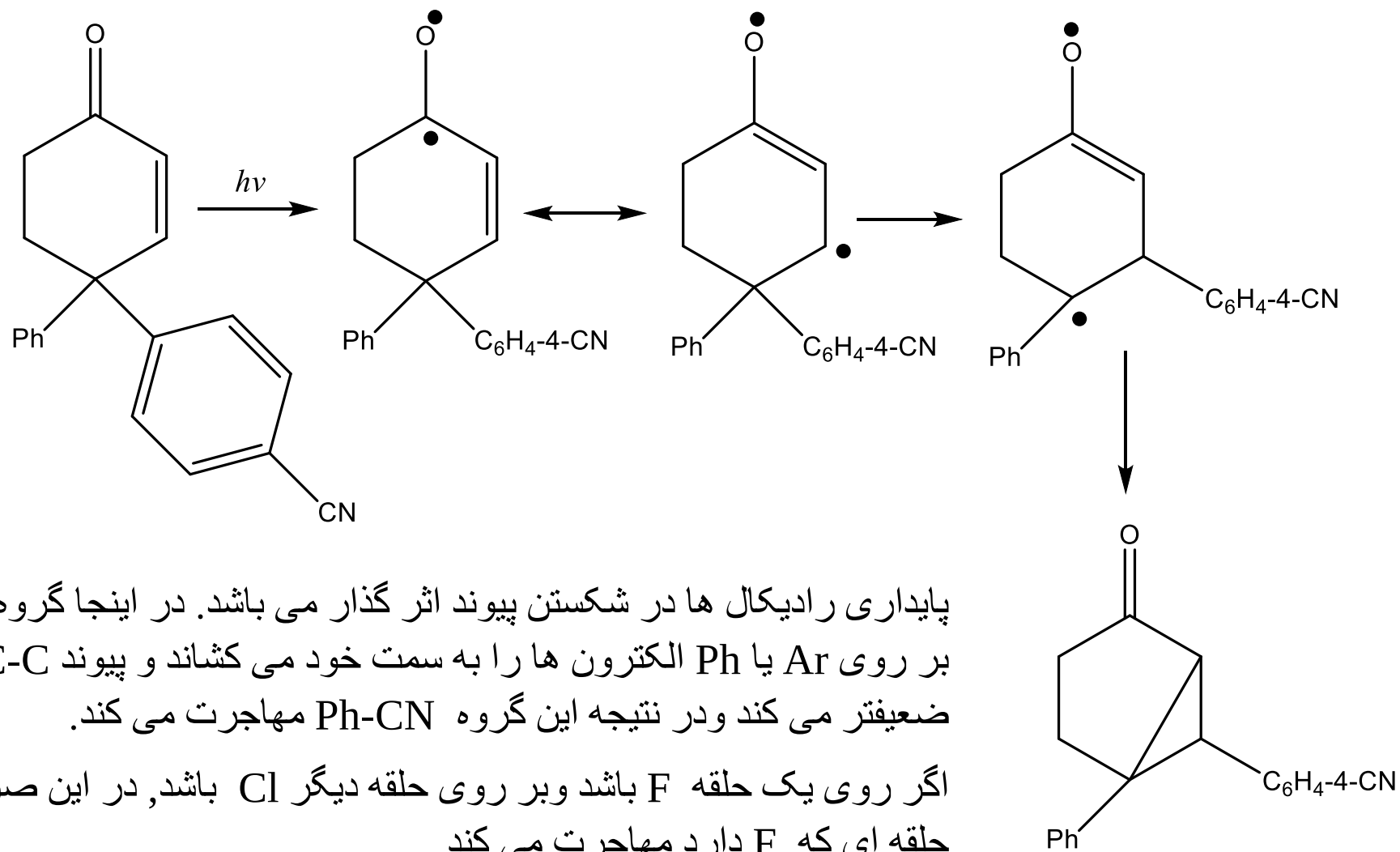
Photorearrangement of cyclohexanone



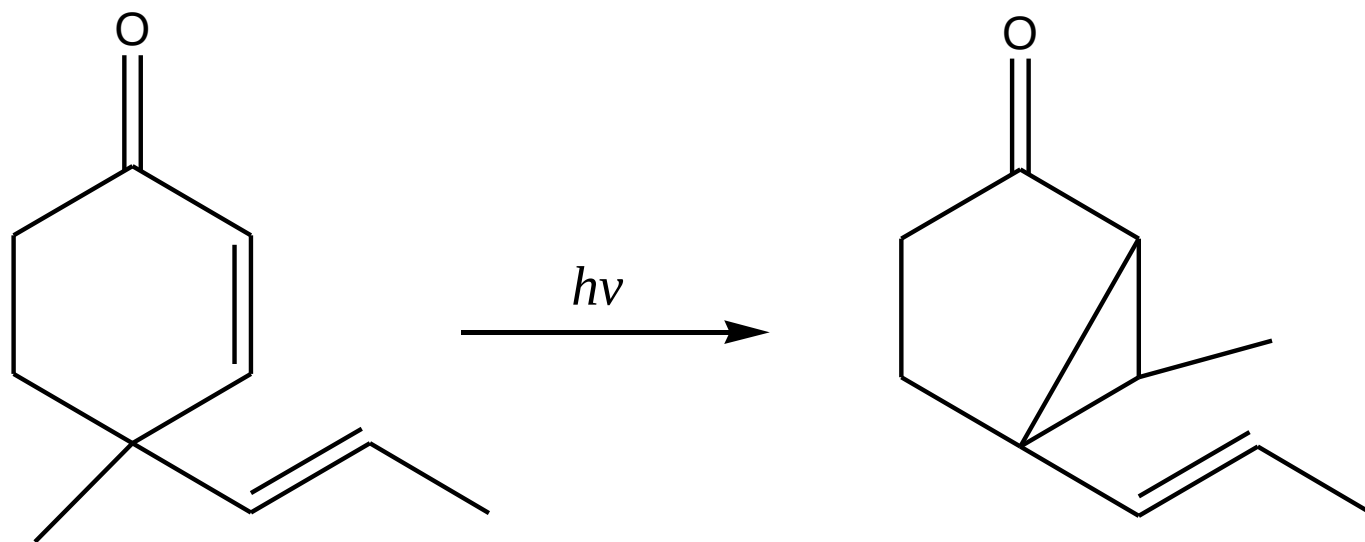


این واکنش ها را می توان به ترکیبات طبیعی تعمیم داد

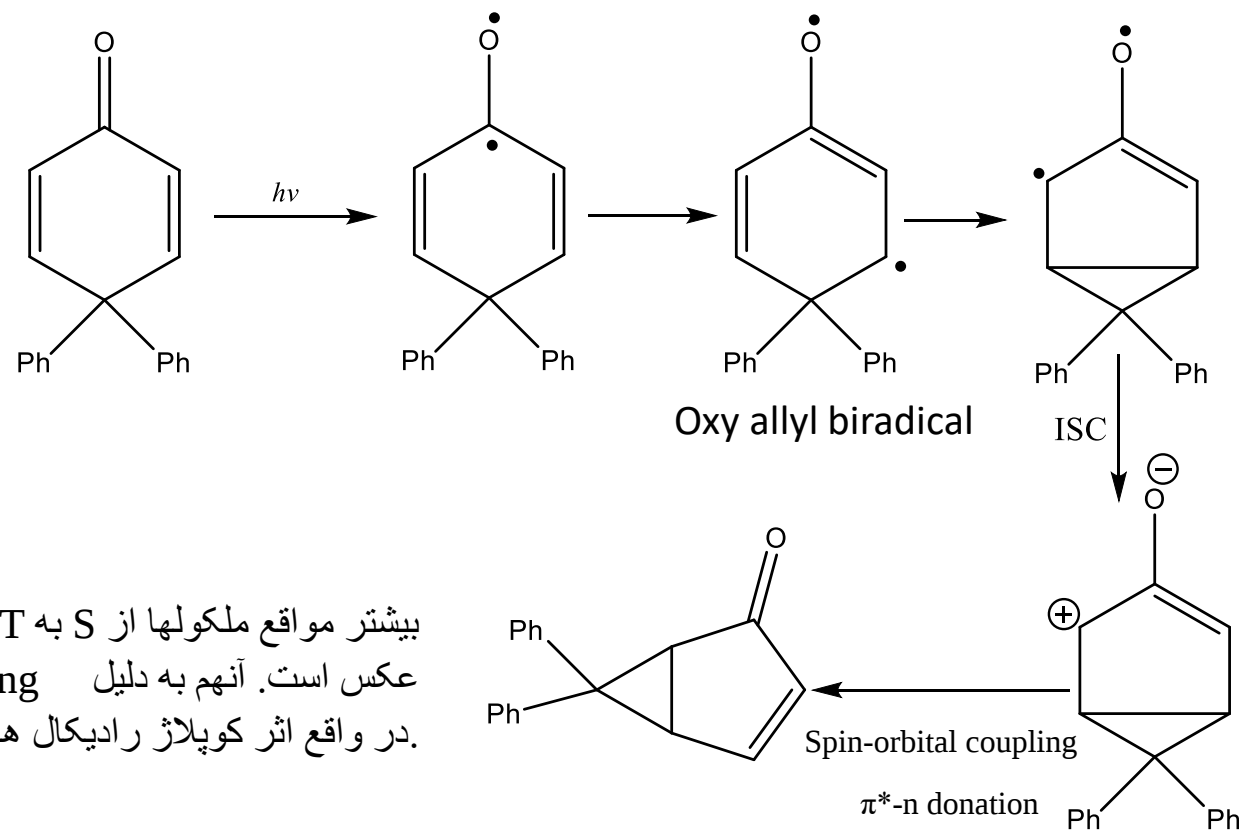




پایداری رادیکال ها در شکستن پیوند اثر گذار می باشد. در اینجا گروه CN بر روی Ar یا Ph الکترون ها را به سمت خود می کشاند و پیوند C-C را ضعیفتر می کند و در نتیجه این گروه Ph-CN مهاجرت می کند. اگر روی یک حلقه F باشد و بر روی حلقه دیگر Cl باشد، در این صورت حلقه ای که F دارد مهاجرت می کند.



Photorearrangement of dienones



بیشتر مواقع ملکولها از S به T می روند و در اینجا بر عکس است. آنهم به دلیل Spin-orbital coupling در واقع اثر کوپلاژ رادیکال ها به یون تبدیل می شوند.

این ترکیب می تواند مجدداً واکنش فتوشیمی انجام دهد. چون مشتقی از سیکلو هگزانون است.

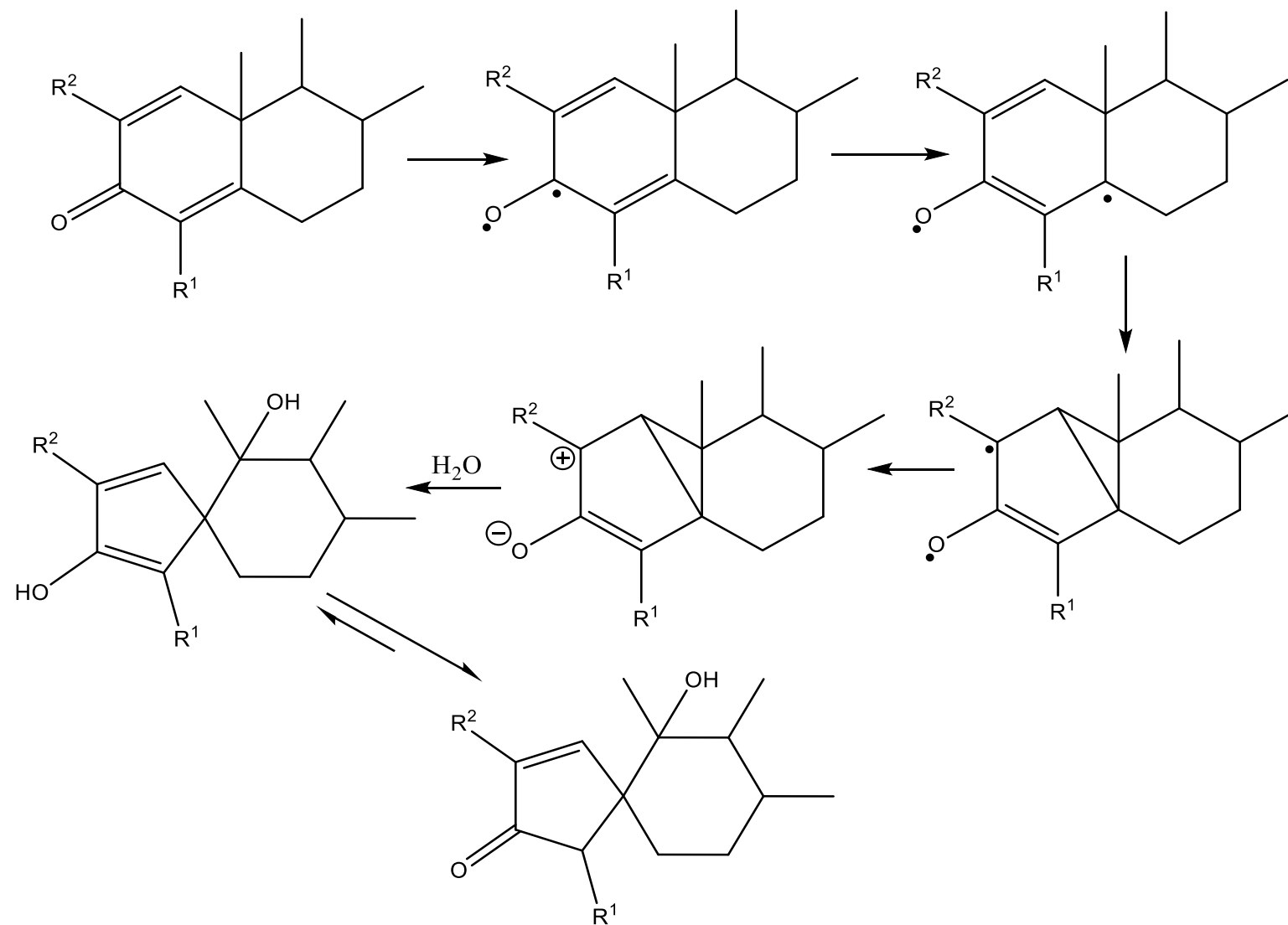
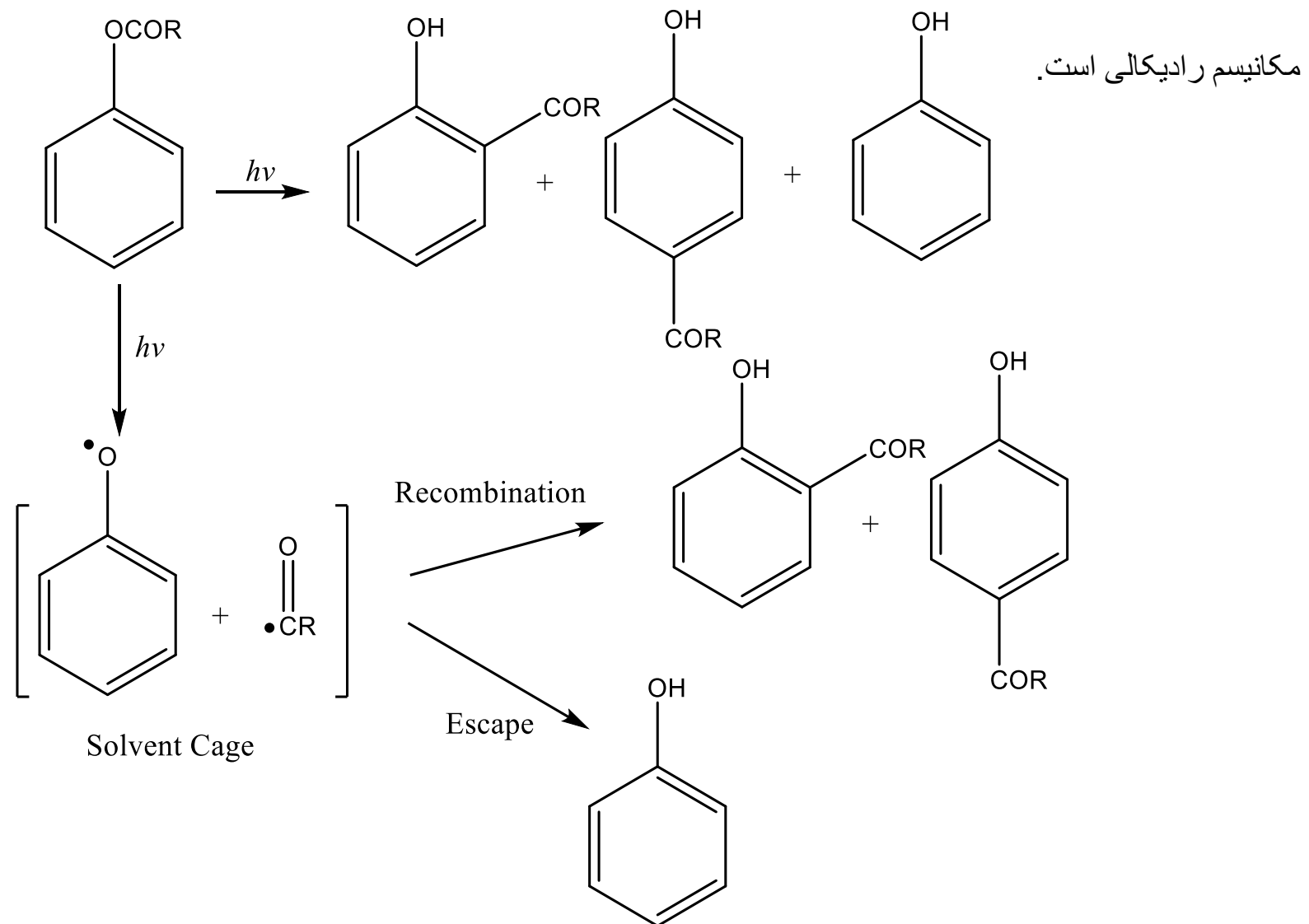


Photo-Fries Rearrangement



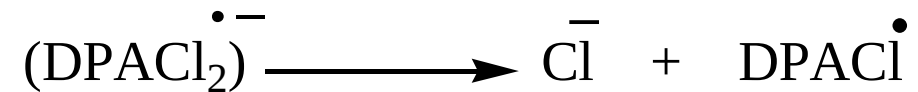
Chemiluminescence

مازاد انرژی مولکول های محصول تشکیل شده در واکنش های شیمیایی، معمولاً توسط برخورد با محیط از بین می رود. گاهی در واکنش های به شدت گرمازا انرژی واکنش به عنوان انرژی الکترونی به دام می افتد و محصولاتی در حالت برانگیخته ی الکترونی می دهد. اگر این محصول فلورسانس باشد نشر می یابد و Luminescence مشاهده می شود. این نشر القایی شیمیایی را Chemiluminescence می گویند.

بنابراین واکنش های شیمیایی که مولکول های برانگیخته ی الکترونی را به عنوان محصول می دهند Chemiluminescence می گویند به شرطی که محصول برانگیخته شده خودش را به عنوان Luminescence آشکار کند.

این واکنش ها را به طور کلی تر Chemiexcitation Reaction می گویند. کرم شب تاب و بسیاری از ماهی های دیگر ته دریا از خود Chemiluminescence نشان می دهند.

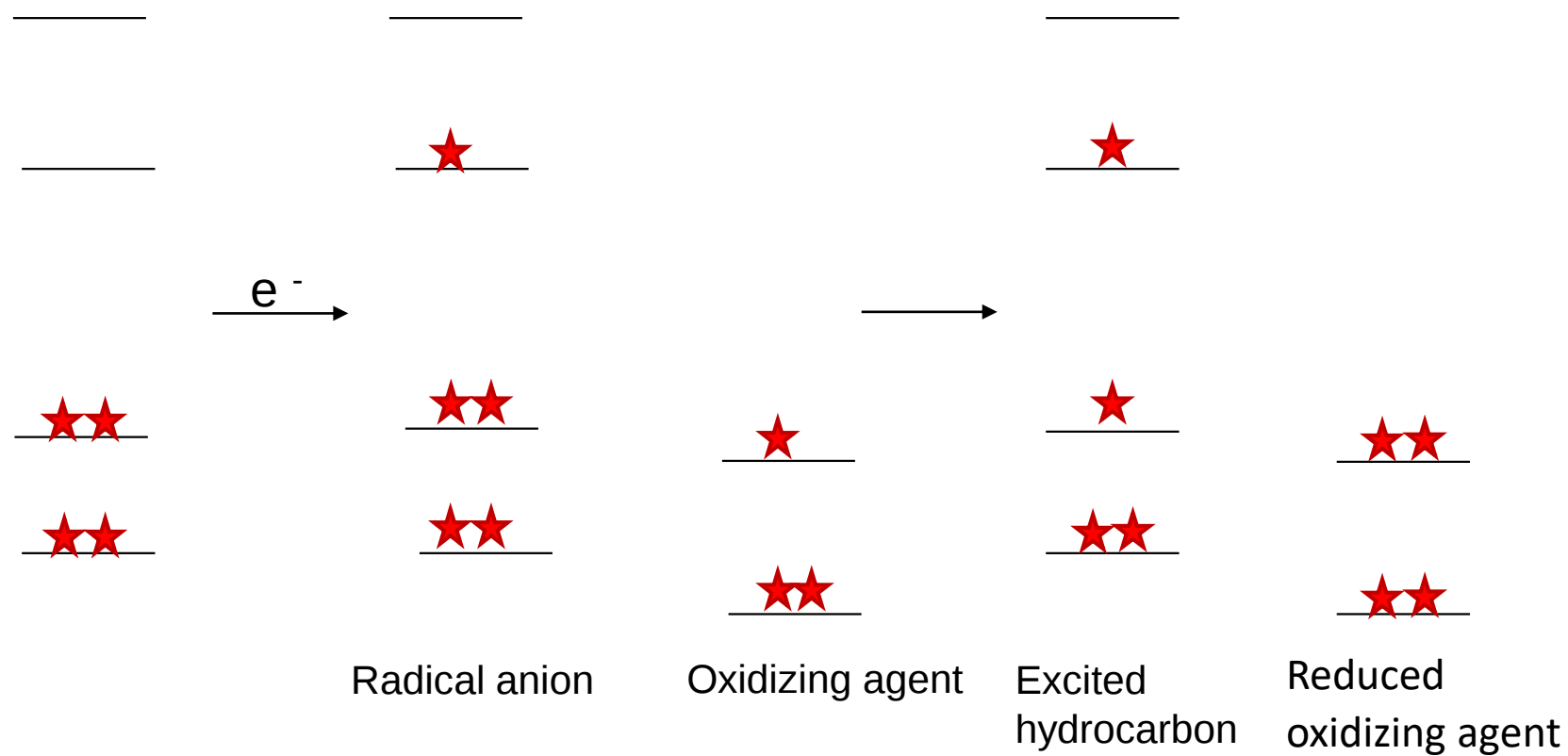
Electron Transfer Reaction



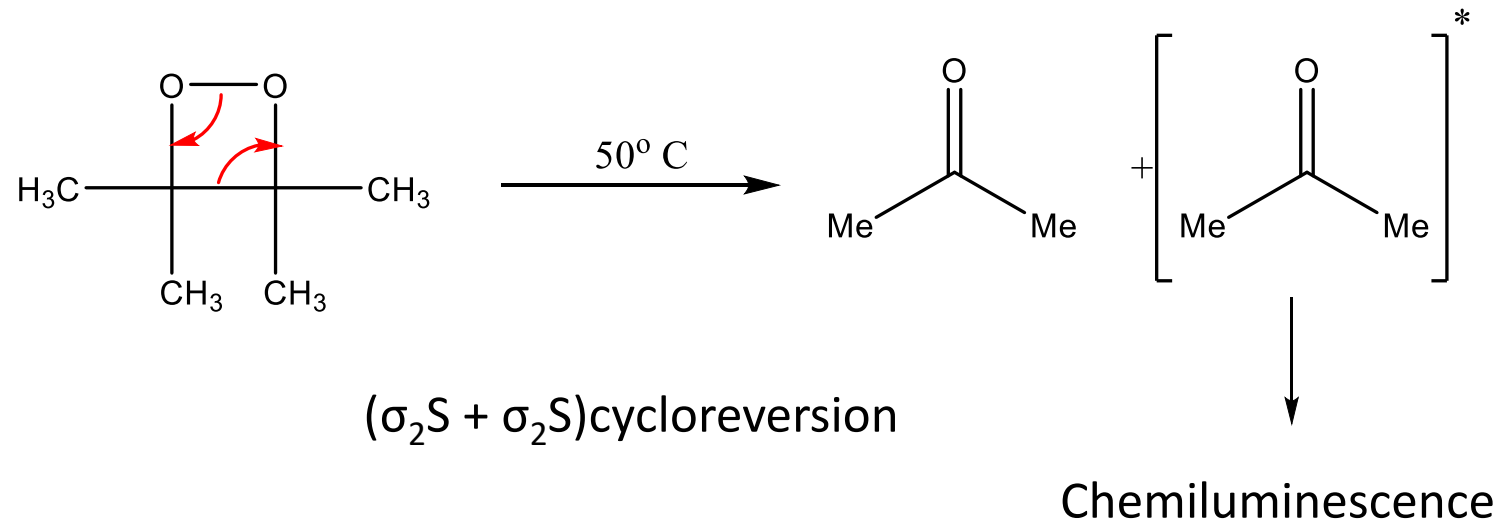
9,10-Diphenylanthracene = (DPA)

9,10-Dichloroanthracene = (DPACl₂)

بررسی از دیدگاه اوربیتال مولکولی

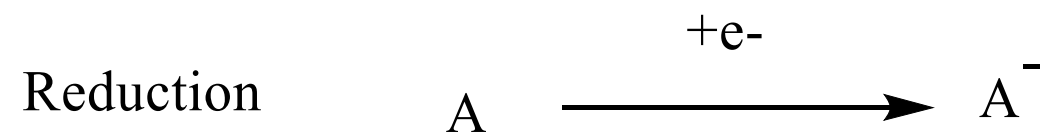
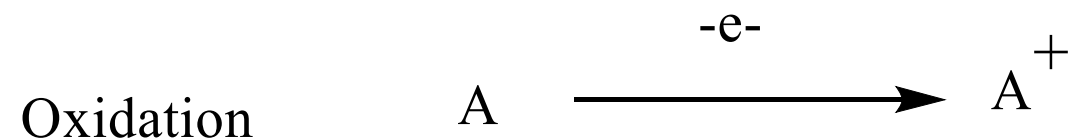


Peroxide Decomposition



در واقع منبع نور در این واکنش ها محصولی است که در حالت برانگیخته تشکیل می شود. آنهم بر اثر واکنش گرمائزائی شیمیائی نشر تابش که توسط غیر فعال شدن مولکول برانگیخته اتفاق می افتد.

Bimolecular excitation



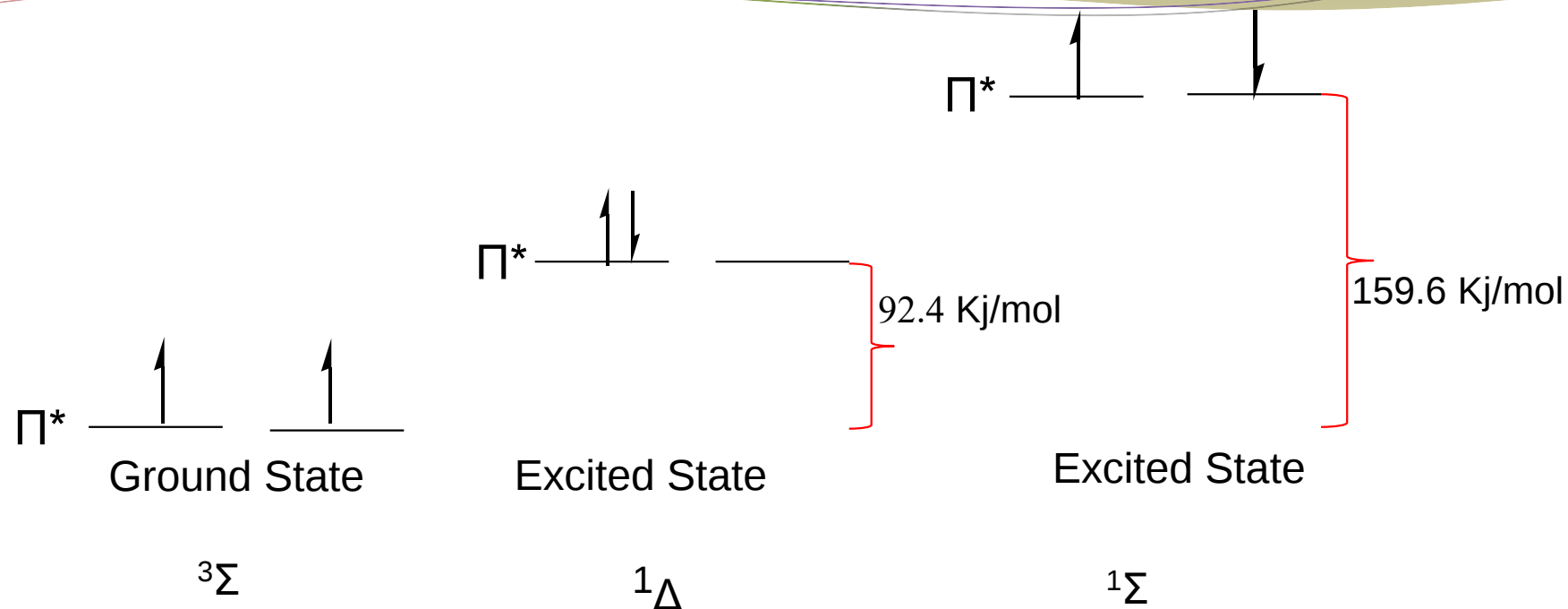
Chemiexcitation دو مولکولی غالباً بر اساس
ترکیب یون های با بار مخالف انجام می شود

Photo-Oxidation

در مواقعی که اکسیژن در محیط حضور دارد واکنش های فوتواکسیداسیون اتفاق می افتد. زمانی که اکسیژن به درون سیستم وارد می شود مسیر واکنش تغییر می کند و محصولات متعددی تولید می شود. در این واکنش ها ممکن است حالت سینگلت یا تریپلت اکسیژن وارد واکنش شود.

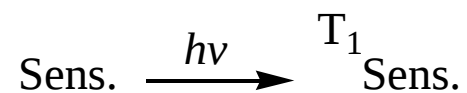
تحت شرایط فتو شیمیائی اکسیژن می تواند خود را به درون مواد اولیه وارد کند و تشکیل هیدروکسی هیدرو پر اکساید, پر اکساید ها , هیدرو پراکساید و دی اکستان دهد.

مسیری که توسط یک واکنش Photo-oxygenation بر داشته می شود, اغلب به حالت مولکول اکسیژن وارد شده بستگی دارد.



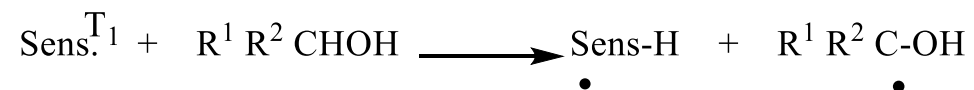
سطوح انرژی حالت های برانگیخته اکسیژن singlet دارای انرژی کافی می باشند تا در ناحیه قرمز تابش دهند. به نظر می رسد که دایمر حالت 1Δ تابش دهنده واقعی است. بطور برابر دایمر $(1\Sigma + 1\Delta)$ در 478 nm تابش می دهد. از آنجائیکه دایمر $(1\Sigma)_2$ دارای انرژی 320 KJ/mol است, پیشنهاد شده که انتقال انرژی برای نمونه های که فلوروسانس مناسب دارند, ممکن است مسئول Chemiluminescence آن سیستمها باشند که توسط اکسیژن Singlet صورت گیرد.

اکسیژن بدو طریق می تواند بدرون یک ماده اولیه وارد شود.
1. واکنش نوع I مستلزم واکنش اکسیژن $^3\Sigma$ حالت پایه با یک رادیکال است که منجر به محصول هیدروکسی هیدروپیر اکسید می شود.



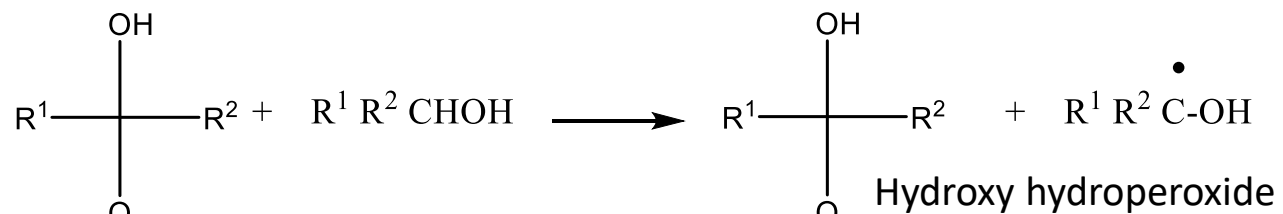
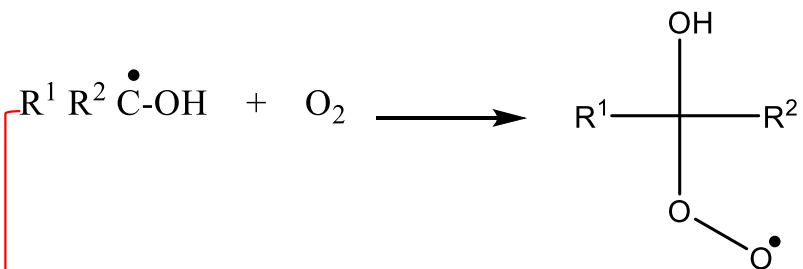
Excitation

Initiation

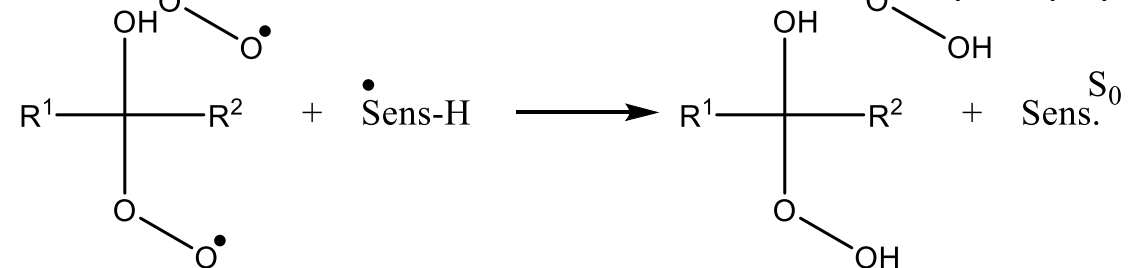


$^3\Sigma$

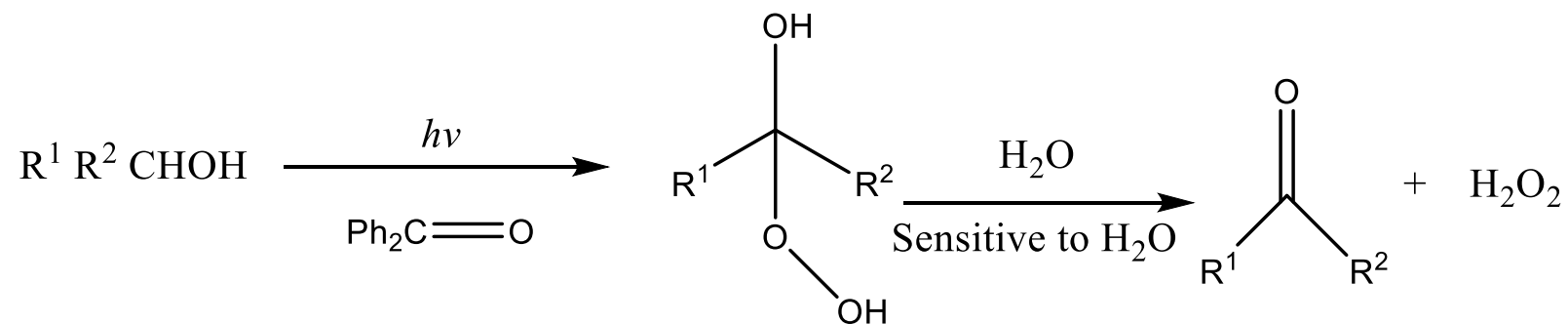
Propagation



Termination

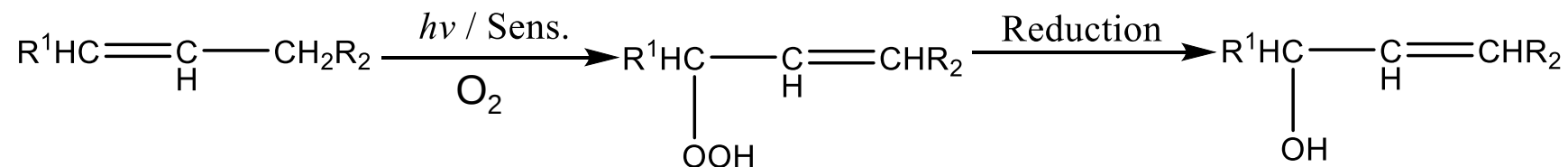


به طور کلی آنچه اتفاق می افتد به صورت زیر است:



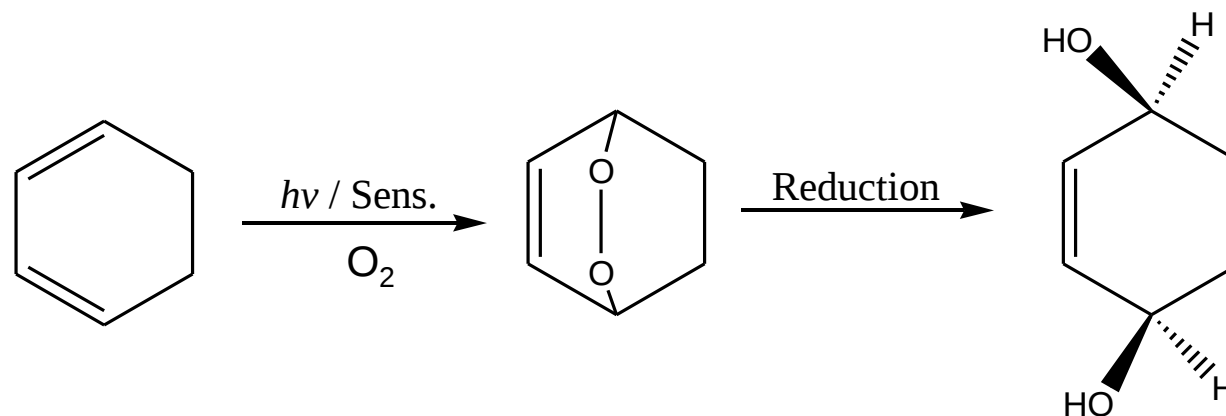
Type I Photooxidation

2.1. واکنش هایی هستند که در آن ها اکسیژن به صورت سینگلت یا Δ^1 وارد واکنش می شود.

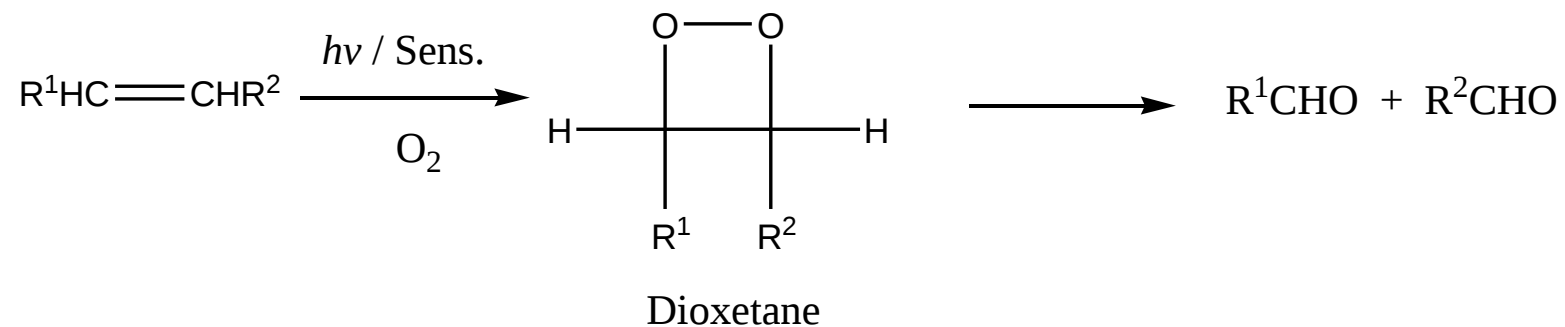


Type II Photooxidation

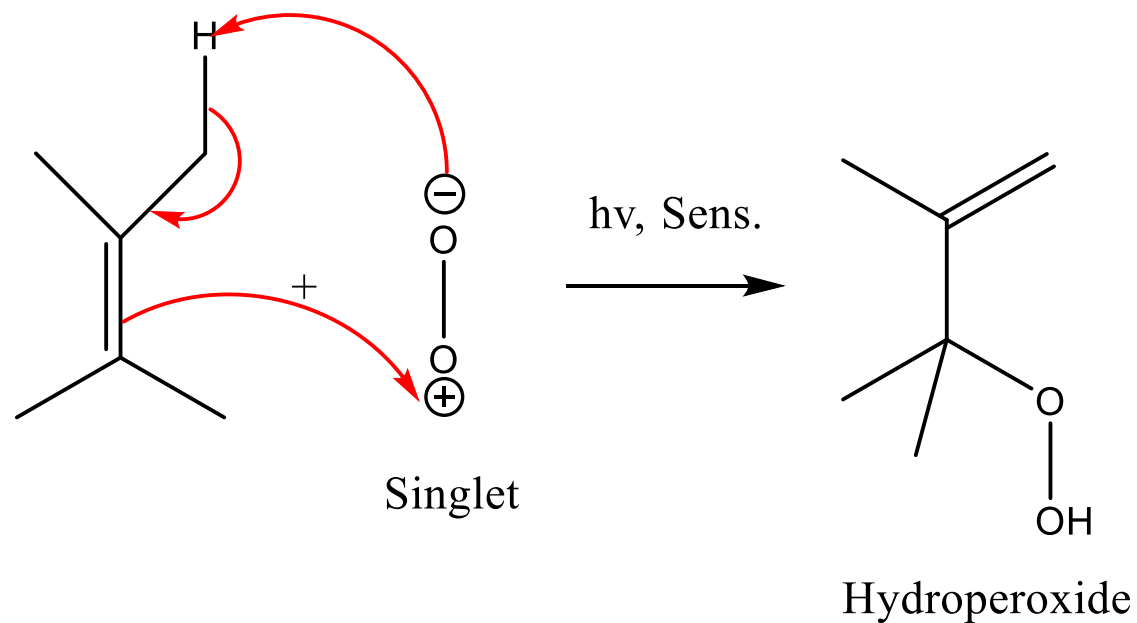
2. دسته ی دوم از واکنش های اکسیژن سینگلت، واکنش Cycloaddition می باشد.



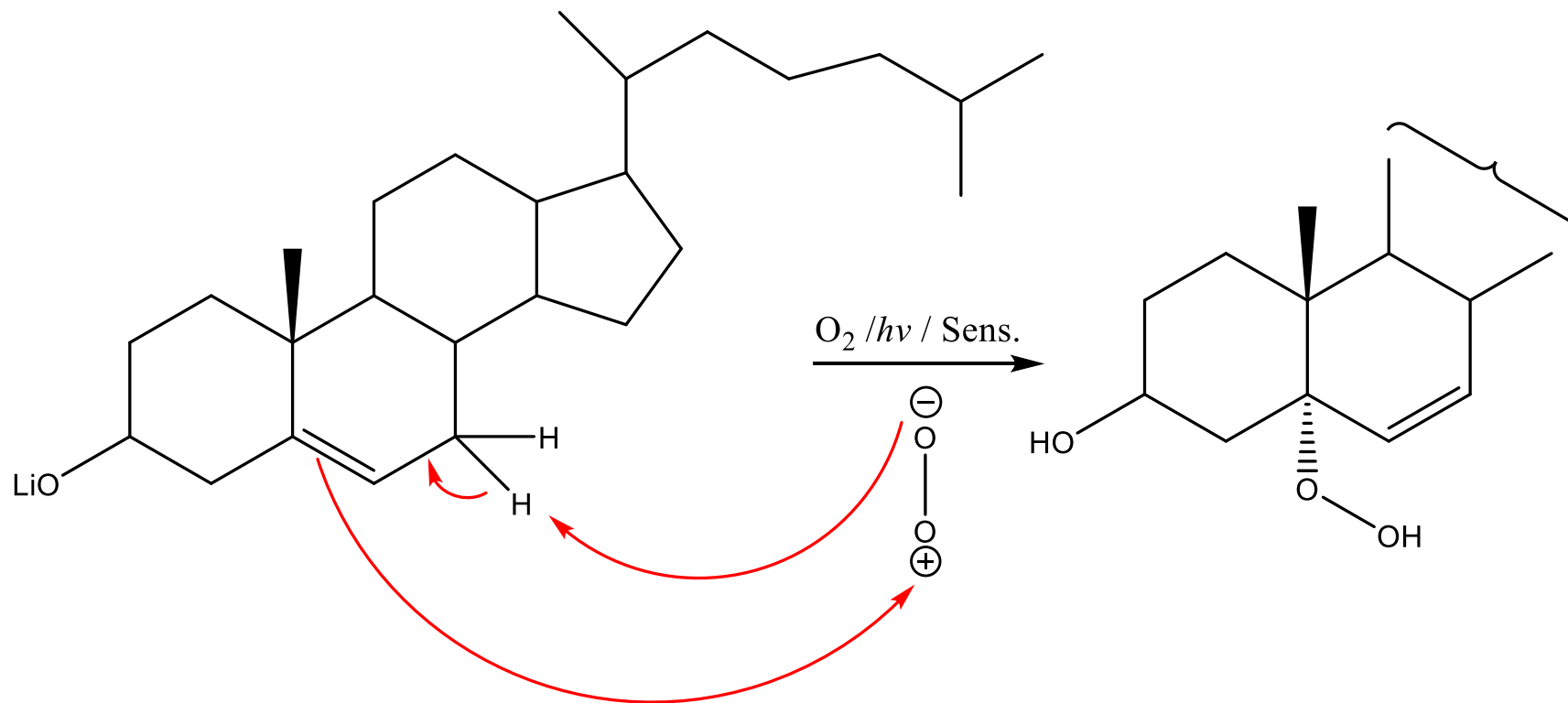
3. دسته ی سوم از واکنش های اکسیژن سینگلت، واکنش با سیستم های آلکنی است.



Methylene blue و Fluorescien, Rose bengal مواد رنگی هستند که به عنوان Sensitizer به کار برده می شوند.

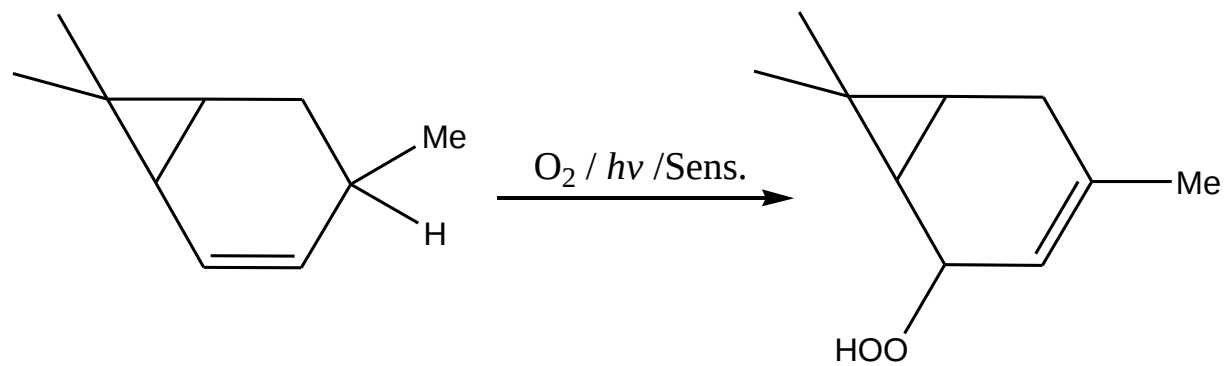
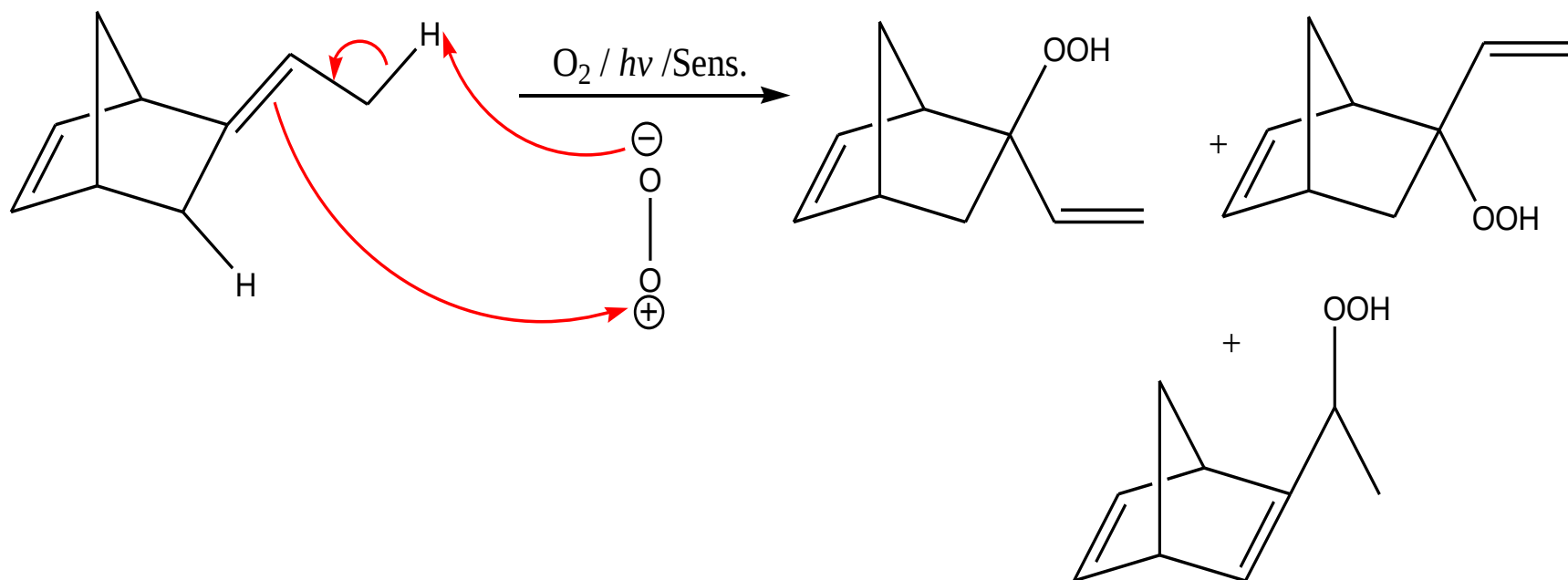


Ene reaction

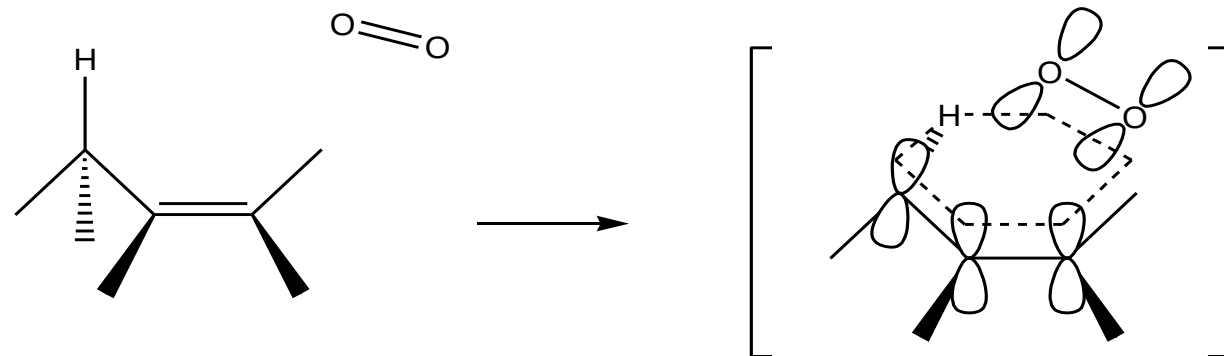


Stereospecific reaction

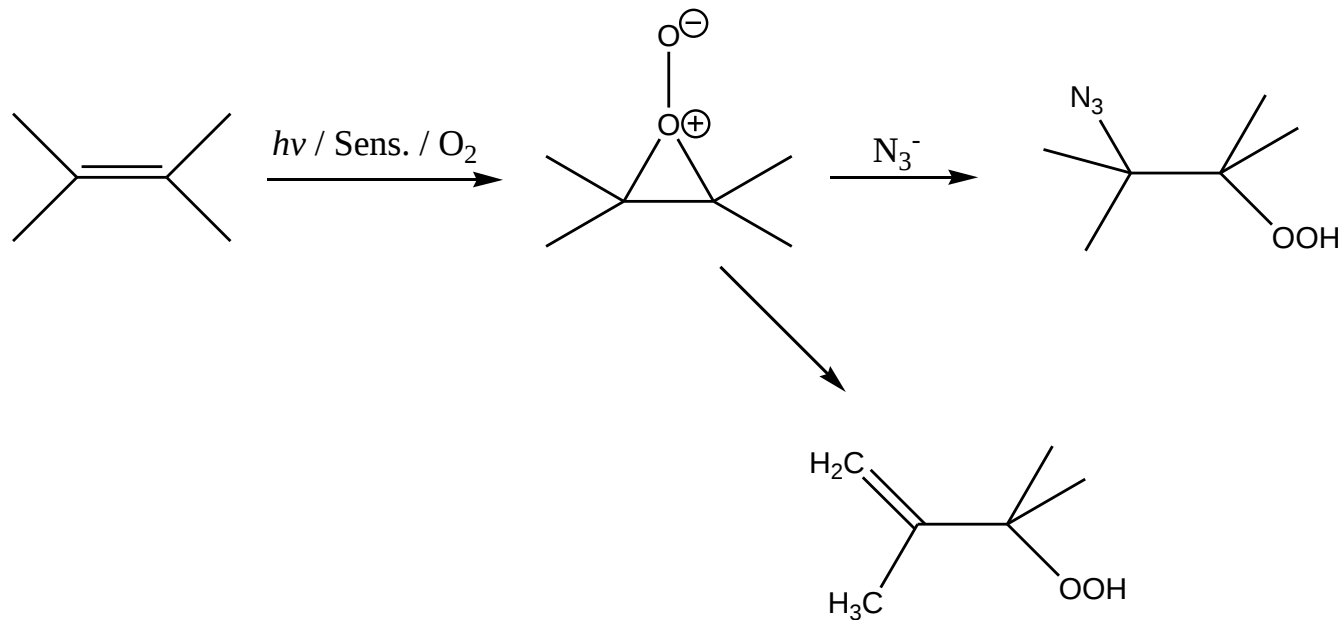
No radical involvement

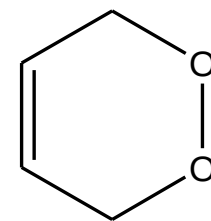
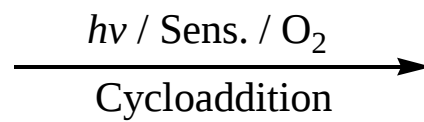
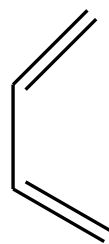
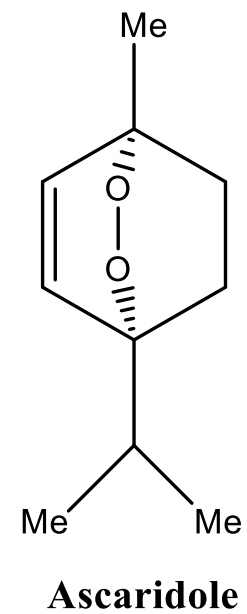
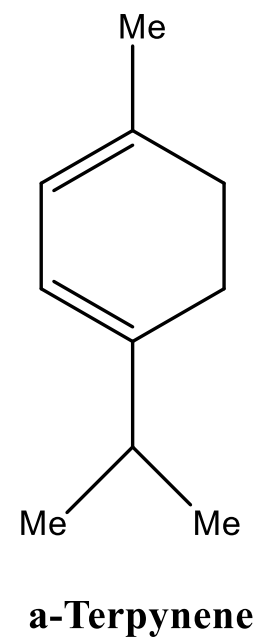


به نظر می رسد واکنش Ene به صورت تک مرحله ای (همزمان) و از طریق یک حالت گذار شش عضوی اتفاق بیفتد:

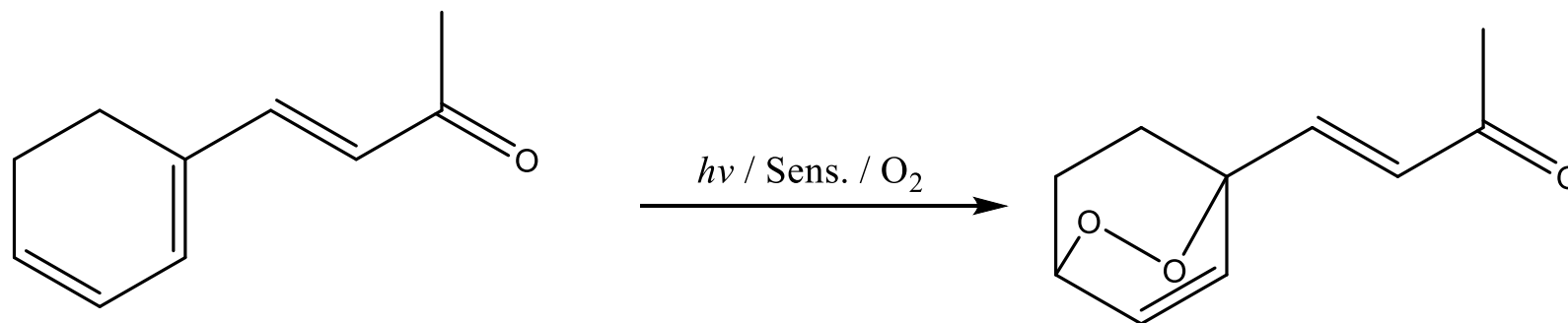
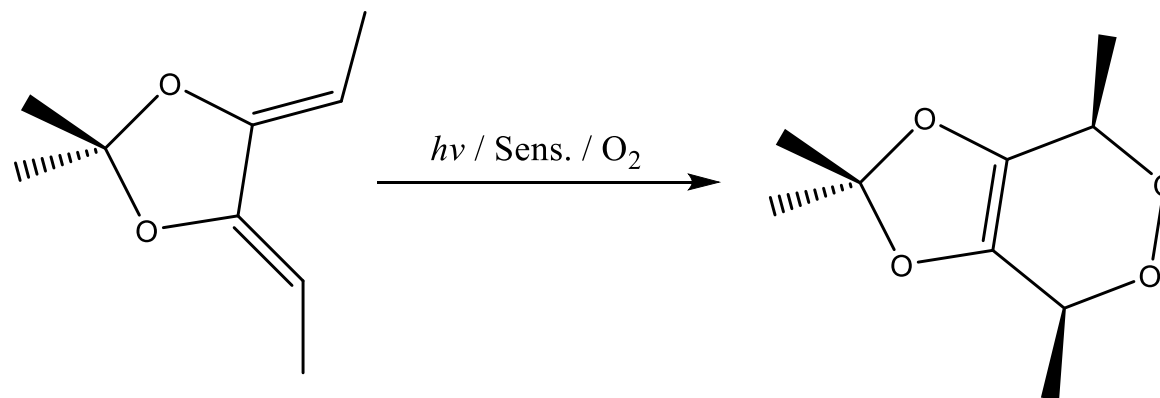


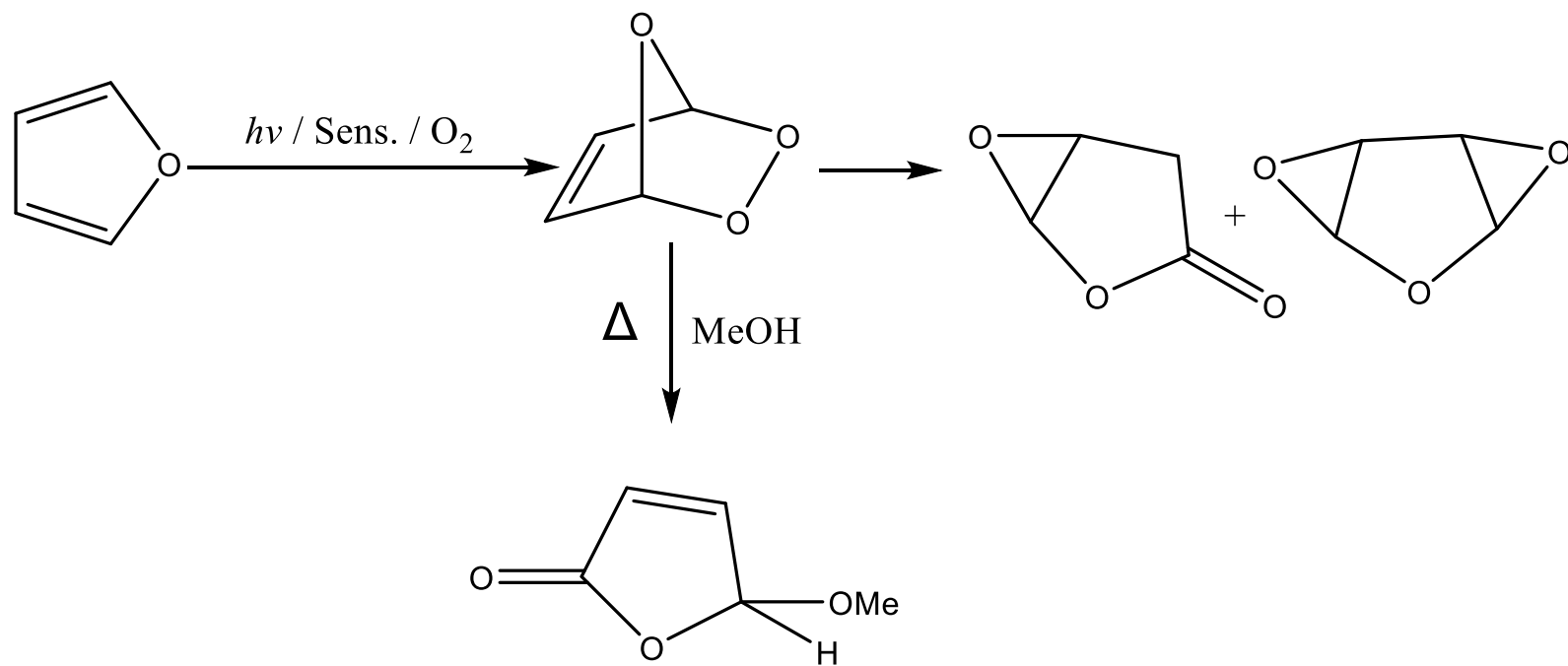
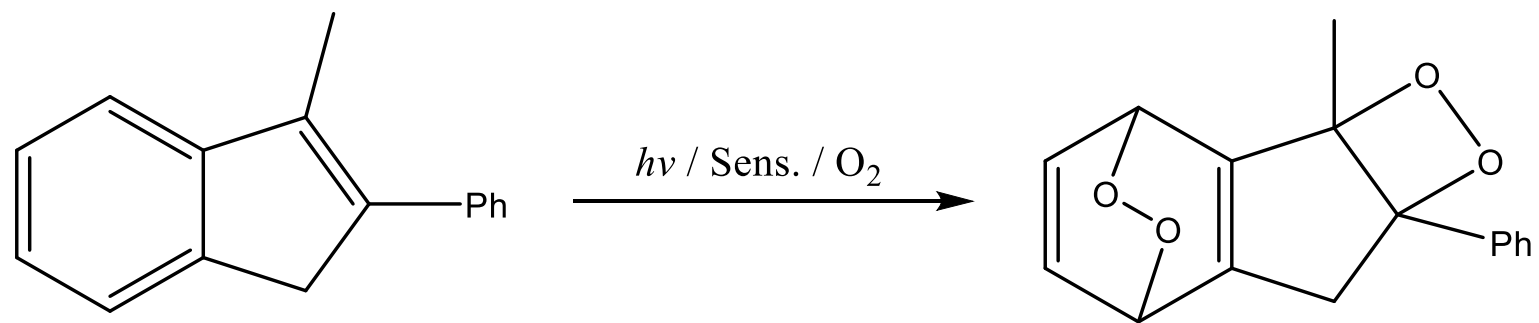
اما مشاهده ی زیر نشان داد که واکنش تک مرحله ای نیست و با مکانیسم قبل هم خوانی ندارد:

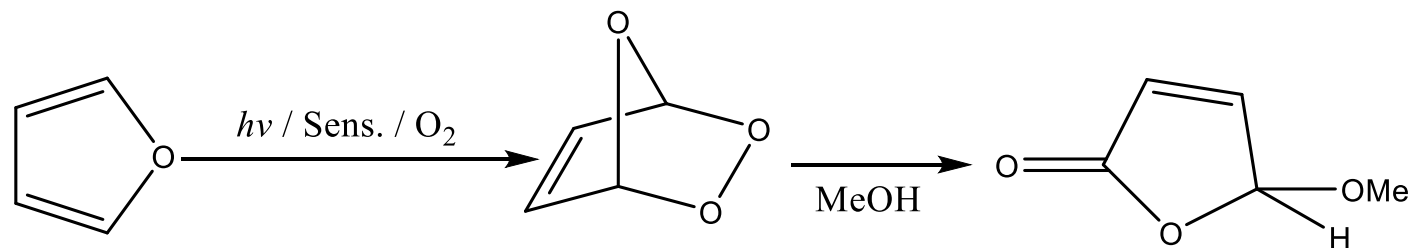




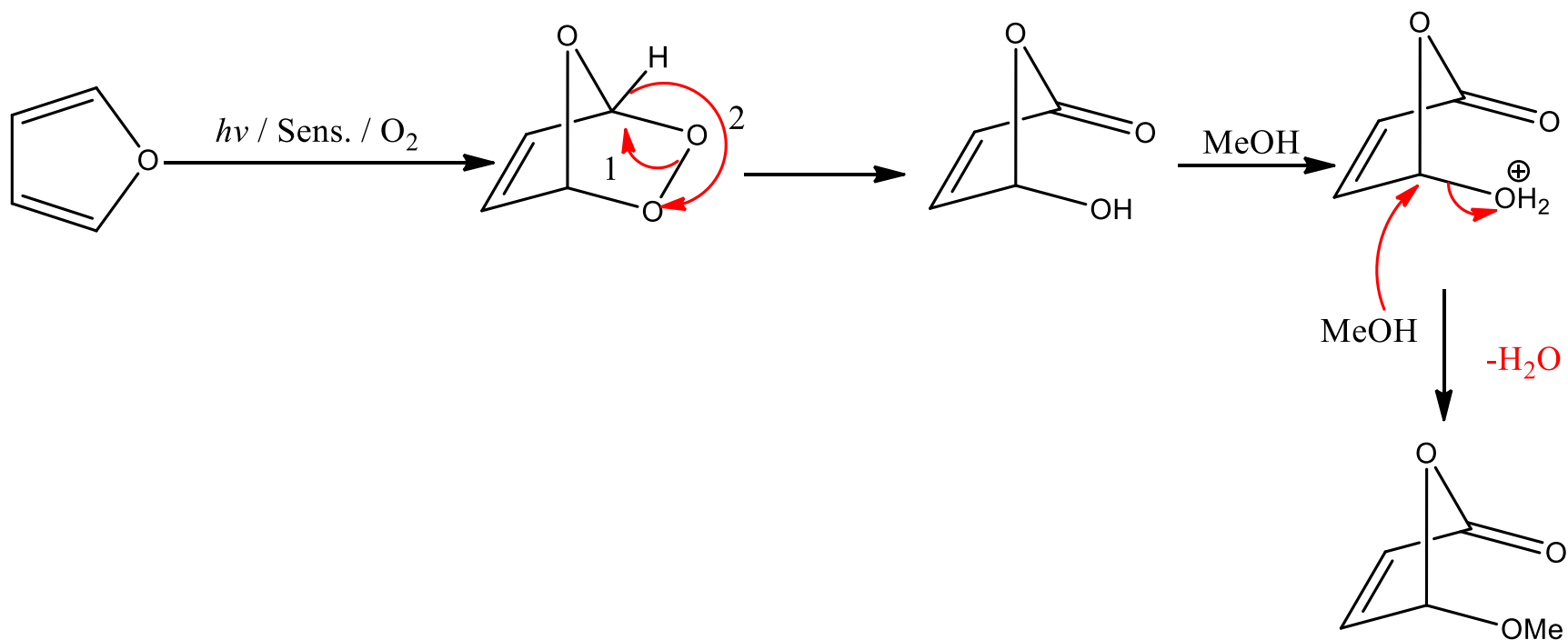
Endo peroxide

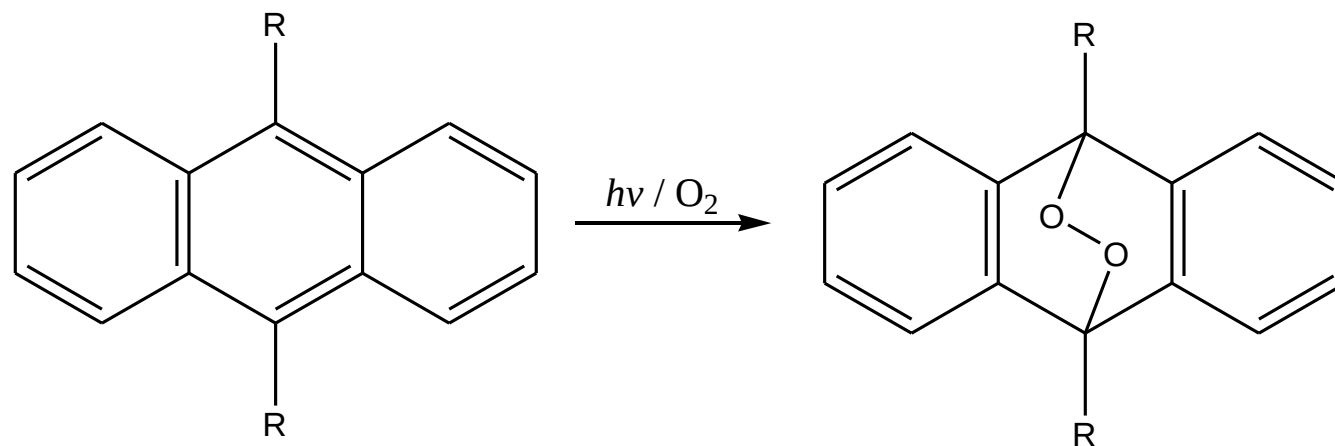
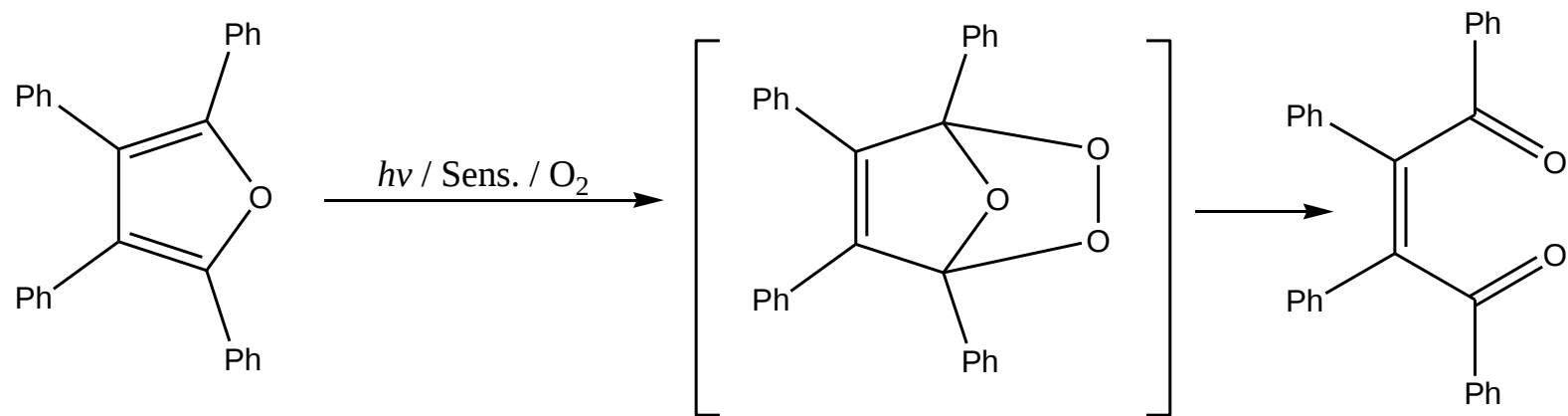




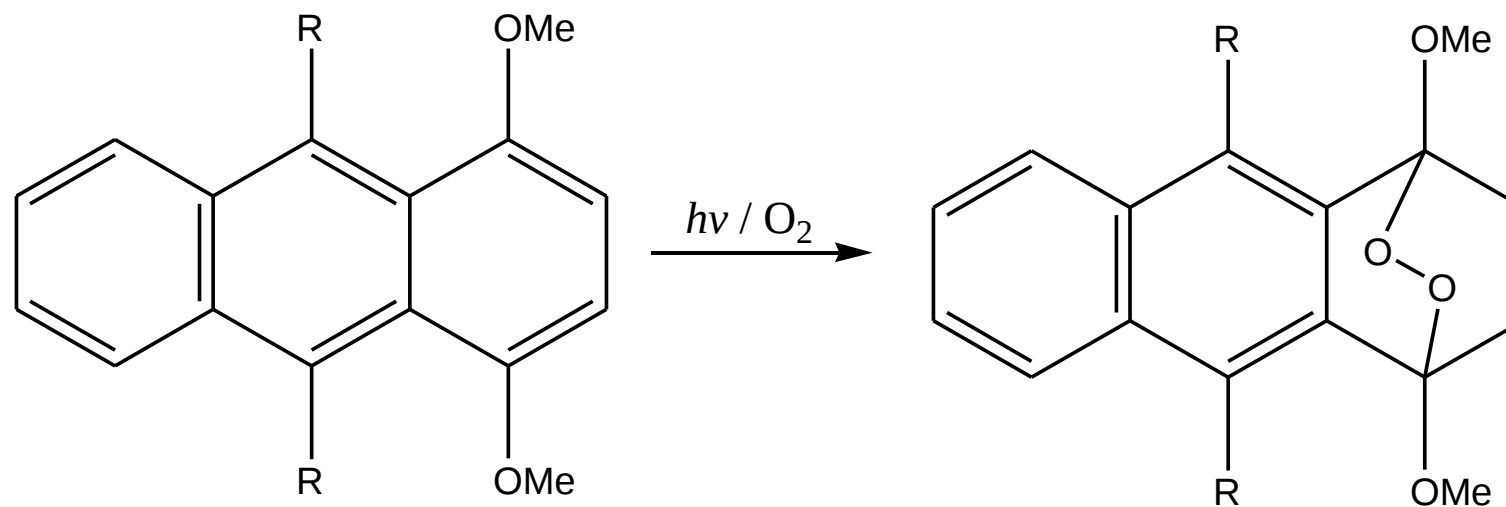


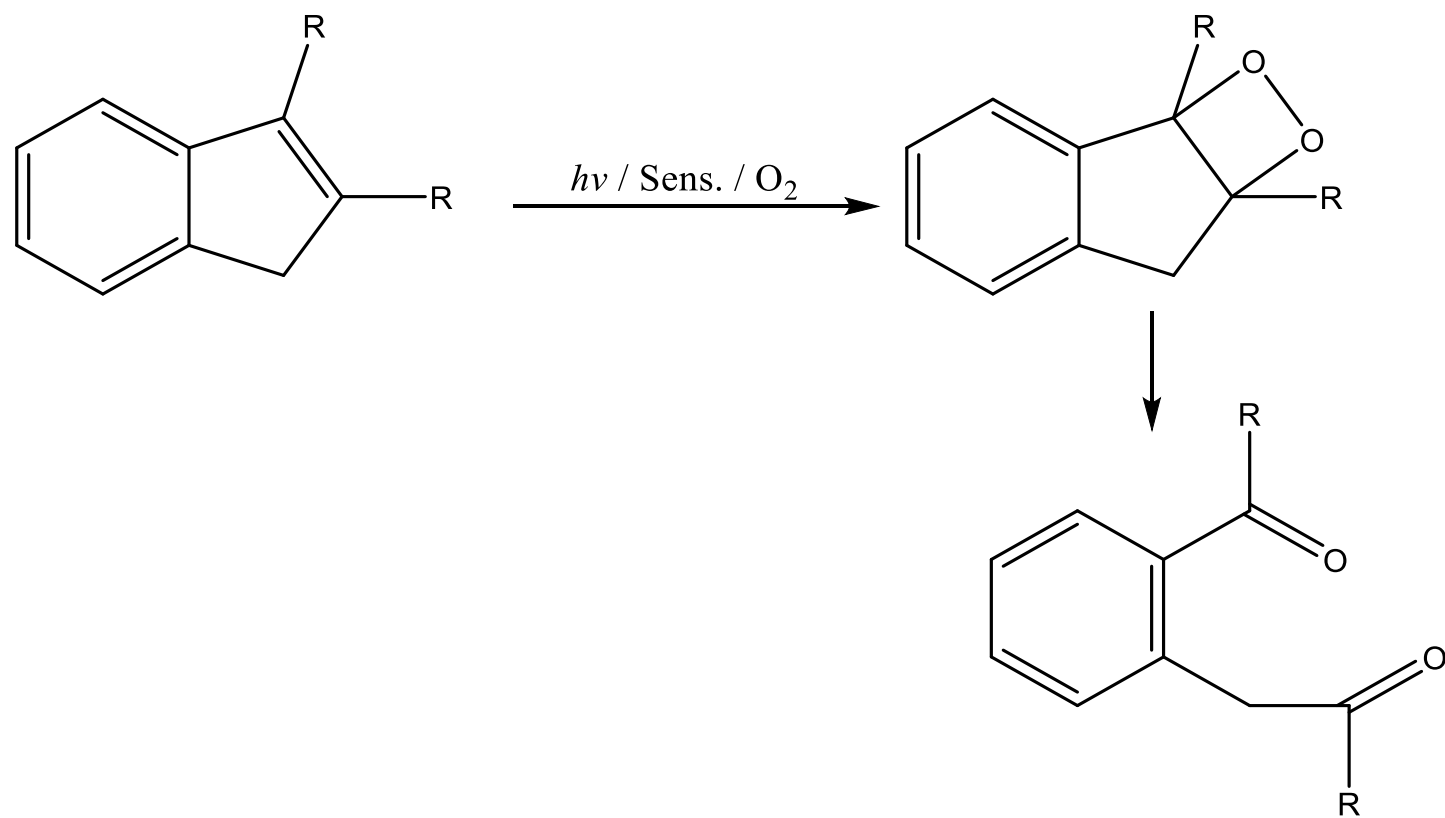
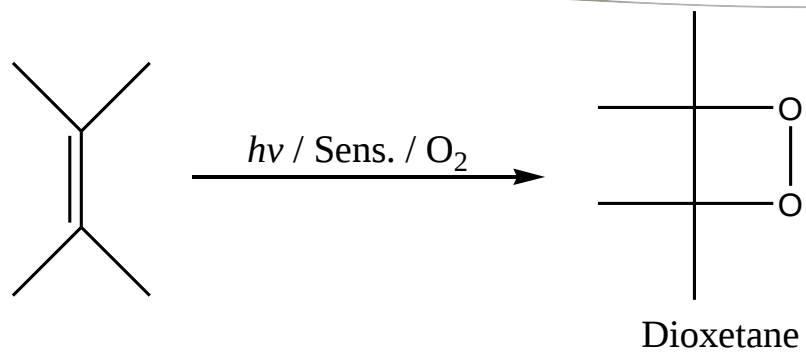
مکانیسم:

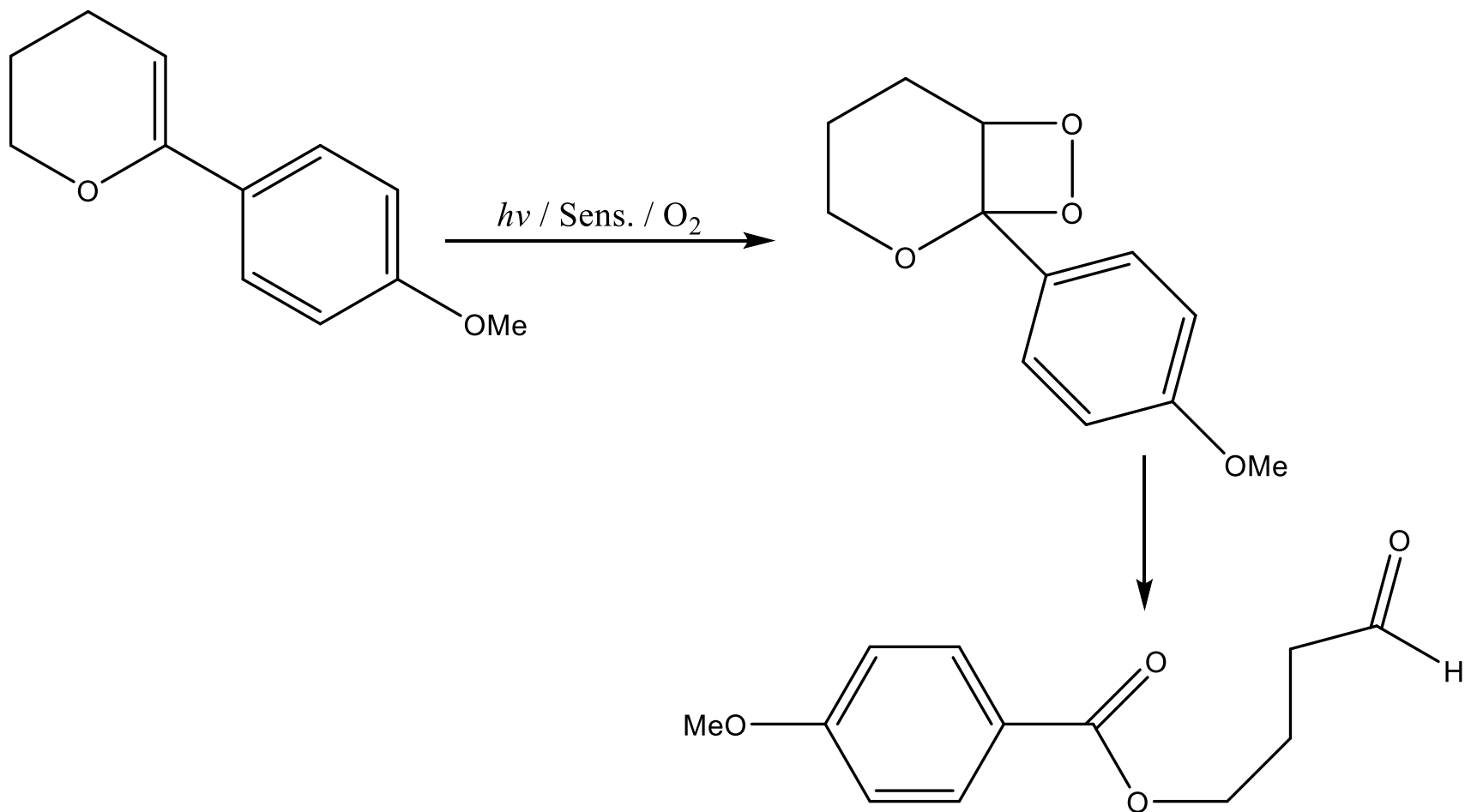




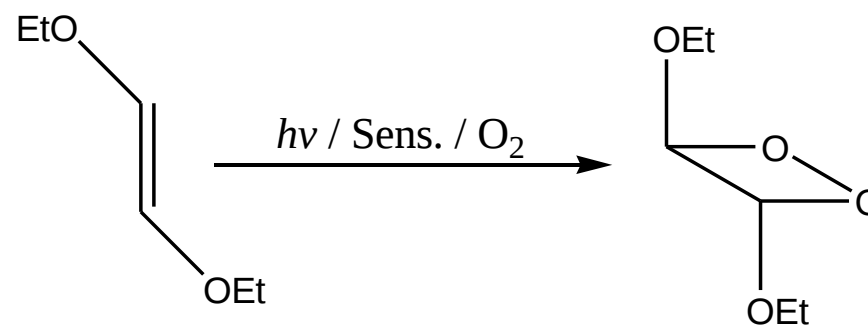
در حضور استخلاف های دهنده جهت گیری واکنش Cycloaddition تغییر می کند و به جای موقعیت 9 و 10 در موقعیت 1 و 4 واکنش انجام می شود.



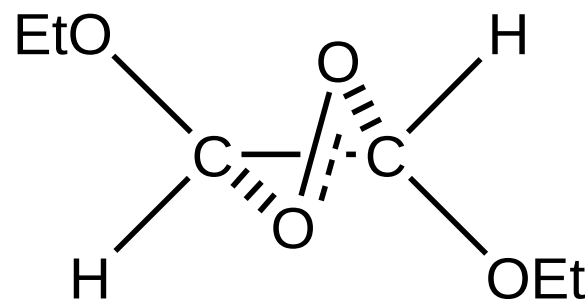


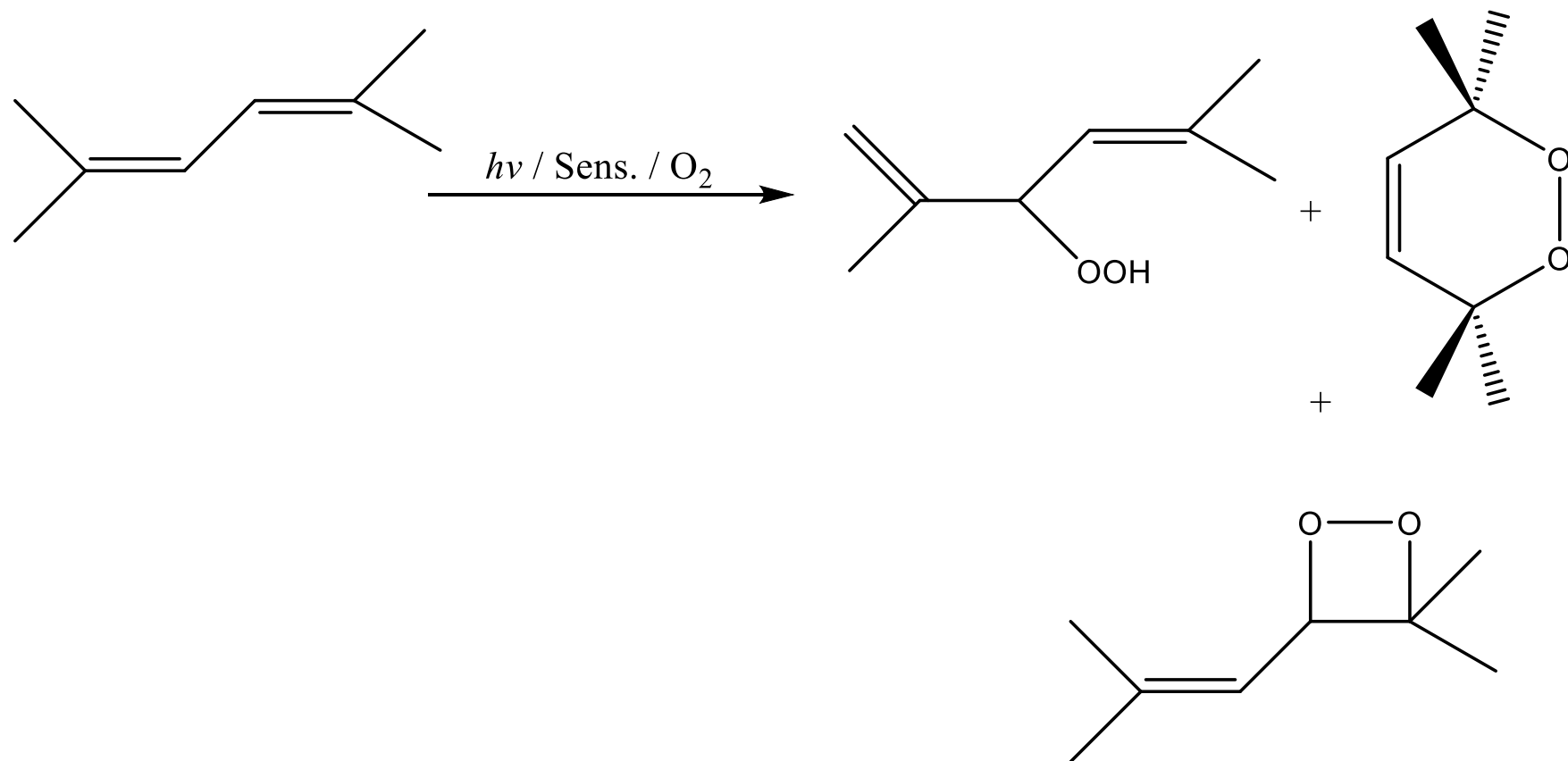


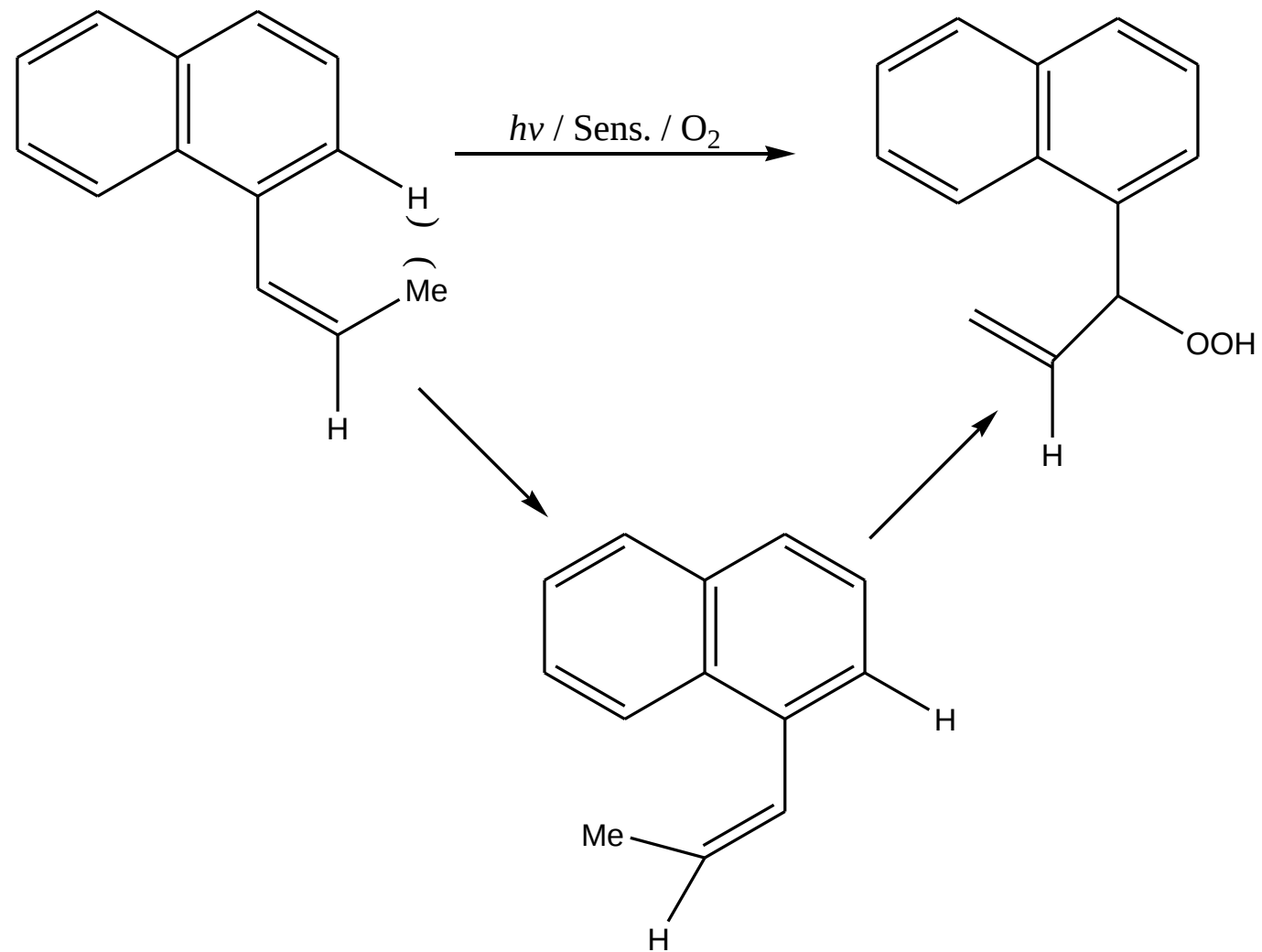
موقعی که از اولفین های غنی از الکترون استفاده کرده اند، توانسته اند دی اکستان ها را جداسازی و شناسایی کنند، بنابراین مکانیسم دی اکستان قابل قبول است.

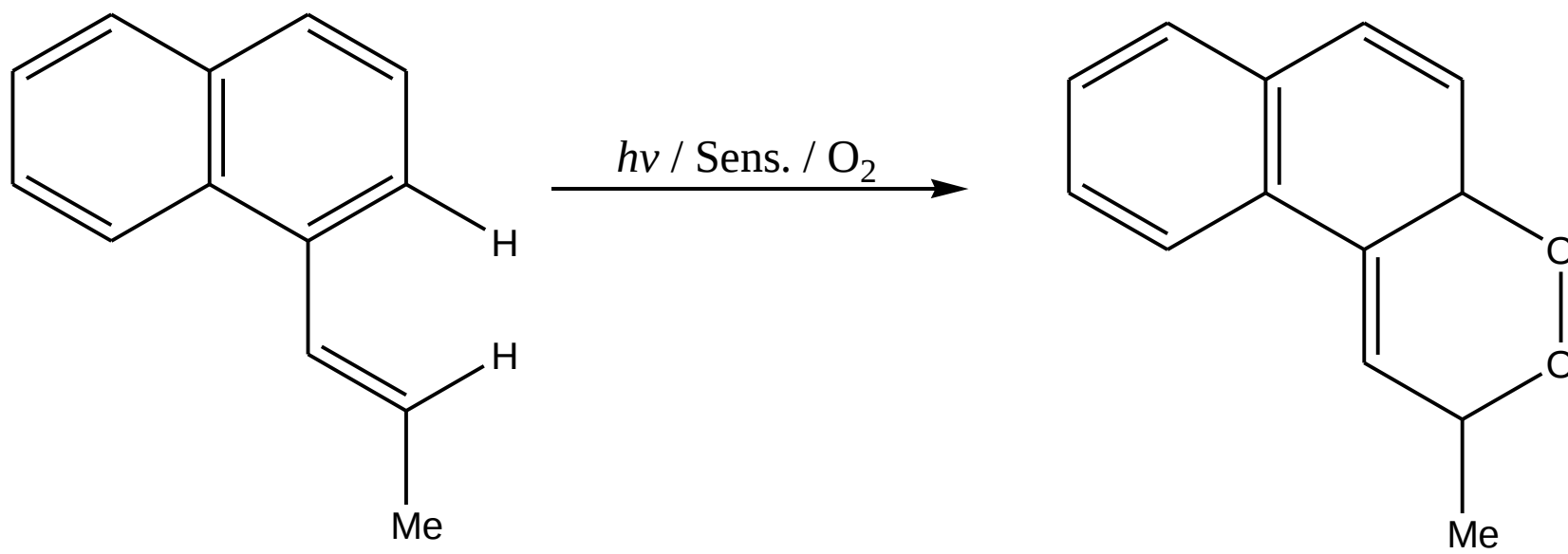


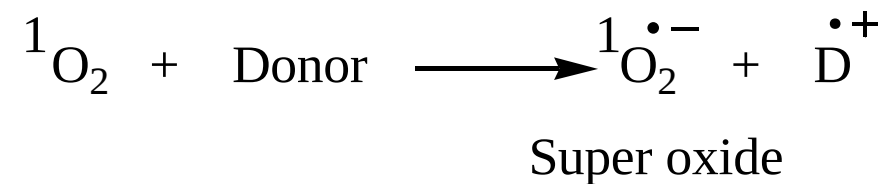
برخی معتقدند که افزایش اکسیژن به آلکن نباید مثل دیمریزاسیون آلکن باشد. در واکنش دیمریزاسیون احتمال سوپرا-سوپرا هست. بنابراین اگر این سیستم ها به صورت سوپرا-سوپرا نباشند پس باید افزایش به صورت سوپرا-آنترا انجام گیرد:







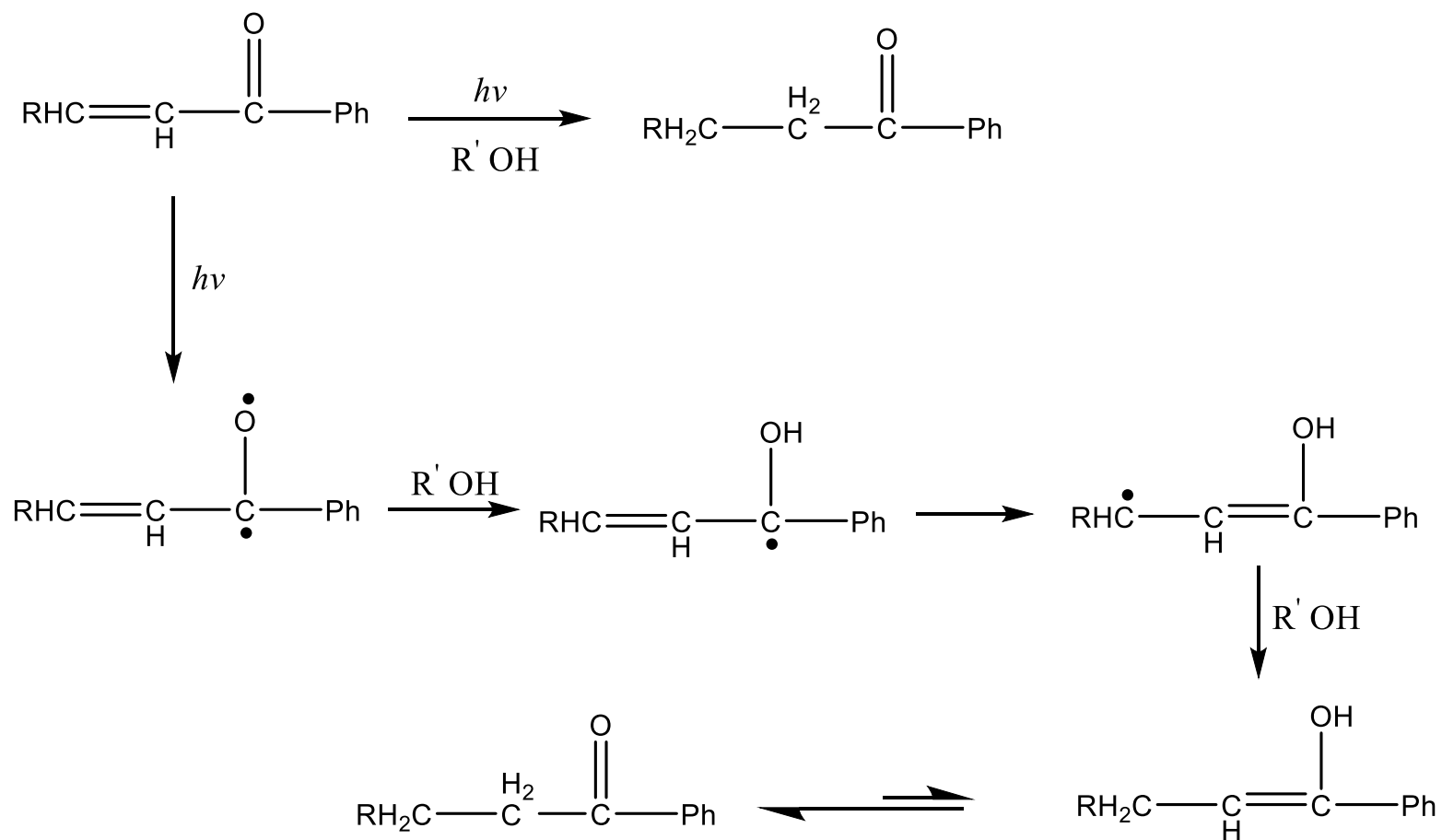




از این سوپراکسید در پزشکی تحت عنوان radiation trapy یا photodynamic trapy برای از بین بردن سلول های سرطانی استفاده می کنند.
برای این منظور باید از حساس سازهای رنگی استفاده شود.



واکنش احیای نوری



آلدهیدها در بعضی شرایط مثل کتون ها احیا می شوند:

