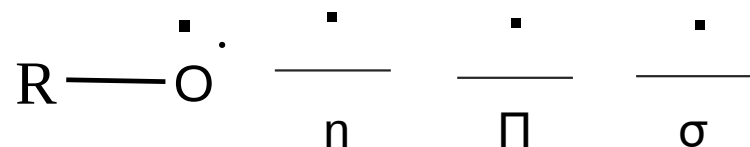
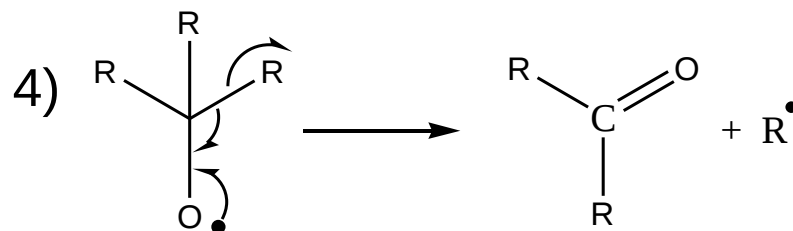
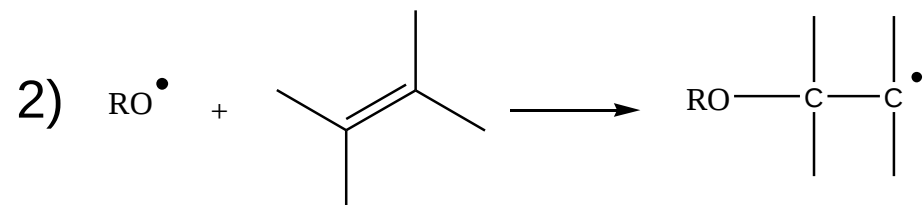


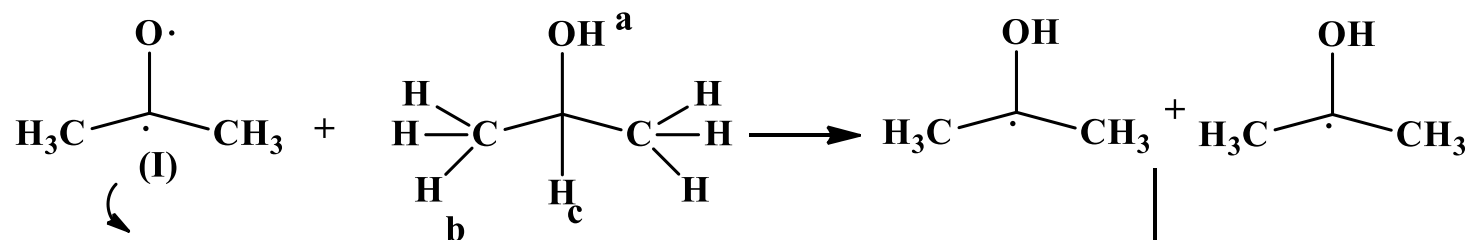
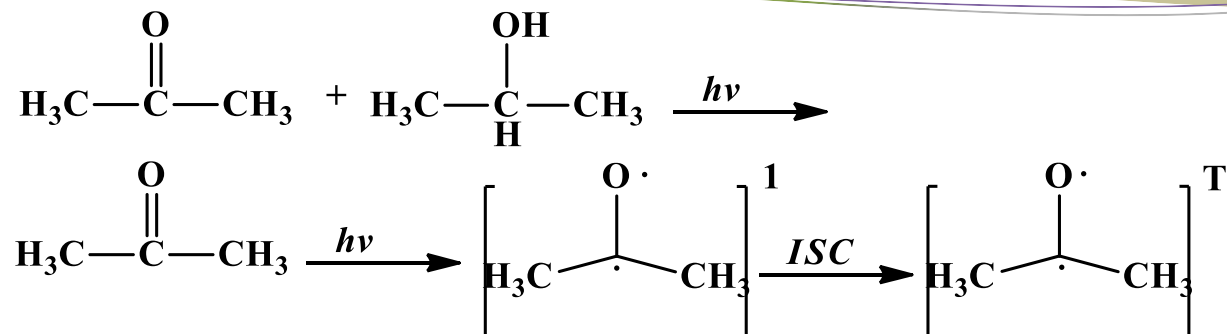
برای داشتن دید بهتری نسبت به این سیستم ها یک مدل تعریف کرده اند.
 مدل آلوکسی رادیکال ، مدل خوبی برای سیستم هایی است که دارای انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ هستند. اکسیژن موقعی که رادیکالی است الکترونگاتیو نمی باشد.



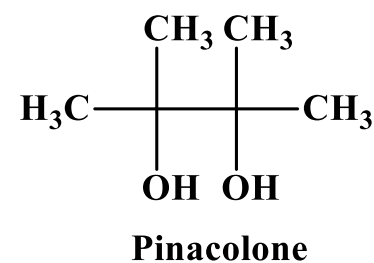
رادیکال اکسیژن می تواند از الکترون های غیرپیوندی یا از سیستم π و یا از سیستم σ الکترون بگیرد.
 بر همین اساس می توان واکنش های آلوکسی رادیکال را به صورت زیر دسته بندی کرد:



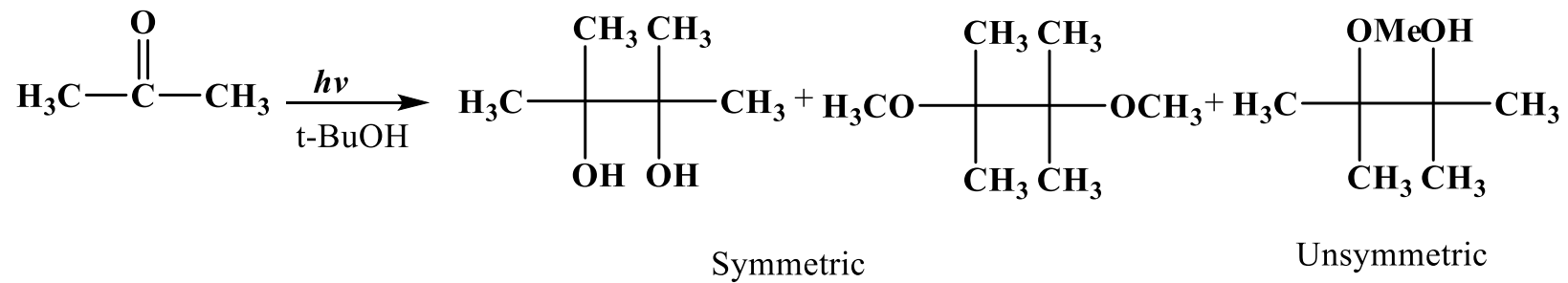
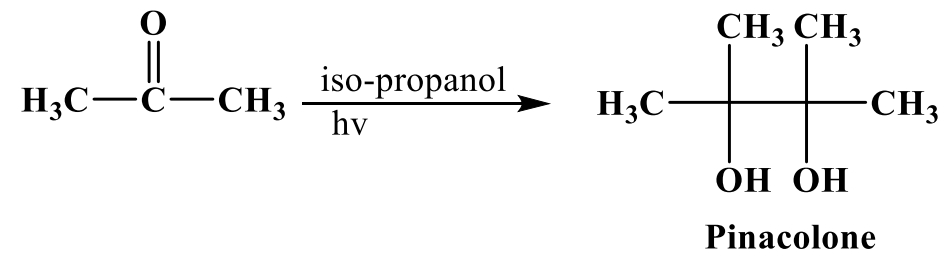
5) Energy Transfer



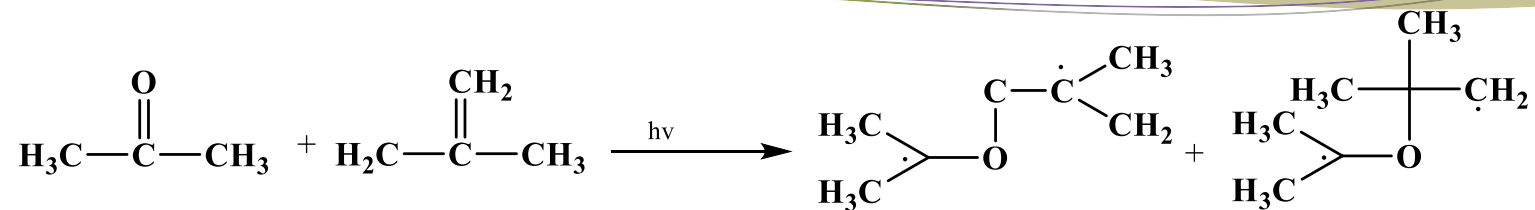
اکسیژن، هیدروژن را از حلال می گیرد
گرفتن هیدروژنهای a, b, c امکان دارد اما هیدروژن c گرفته می شود



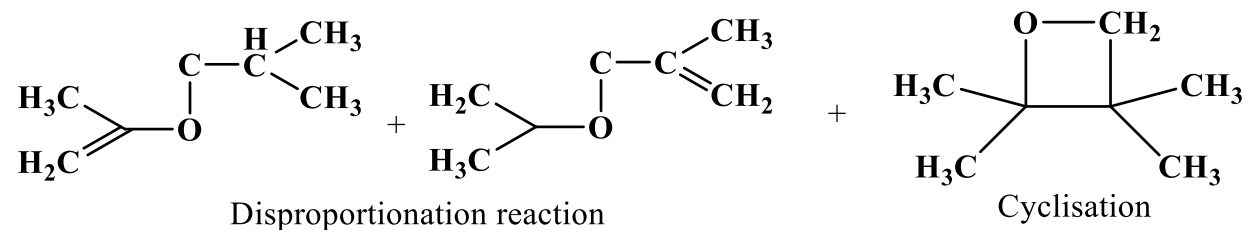
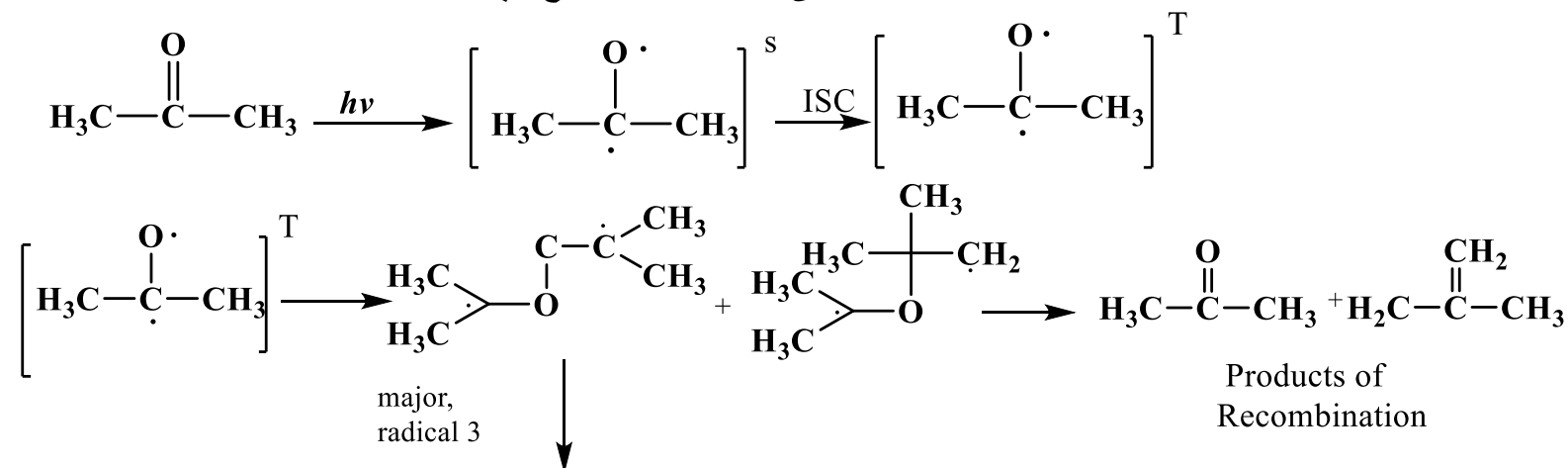
هیدروژن OH جذب نمی شود چون دوباره آلکوکسی تشکیل می شود و هیدروژن نوع سوم جذب می شود. ایزو پروپانول حلال نیست، هیدروژن می دهد



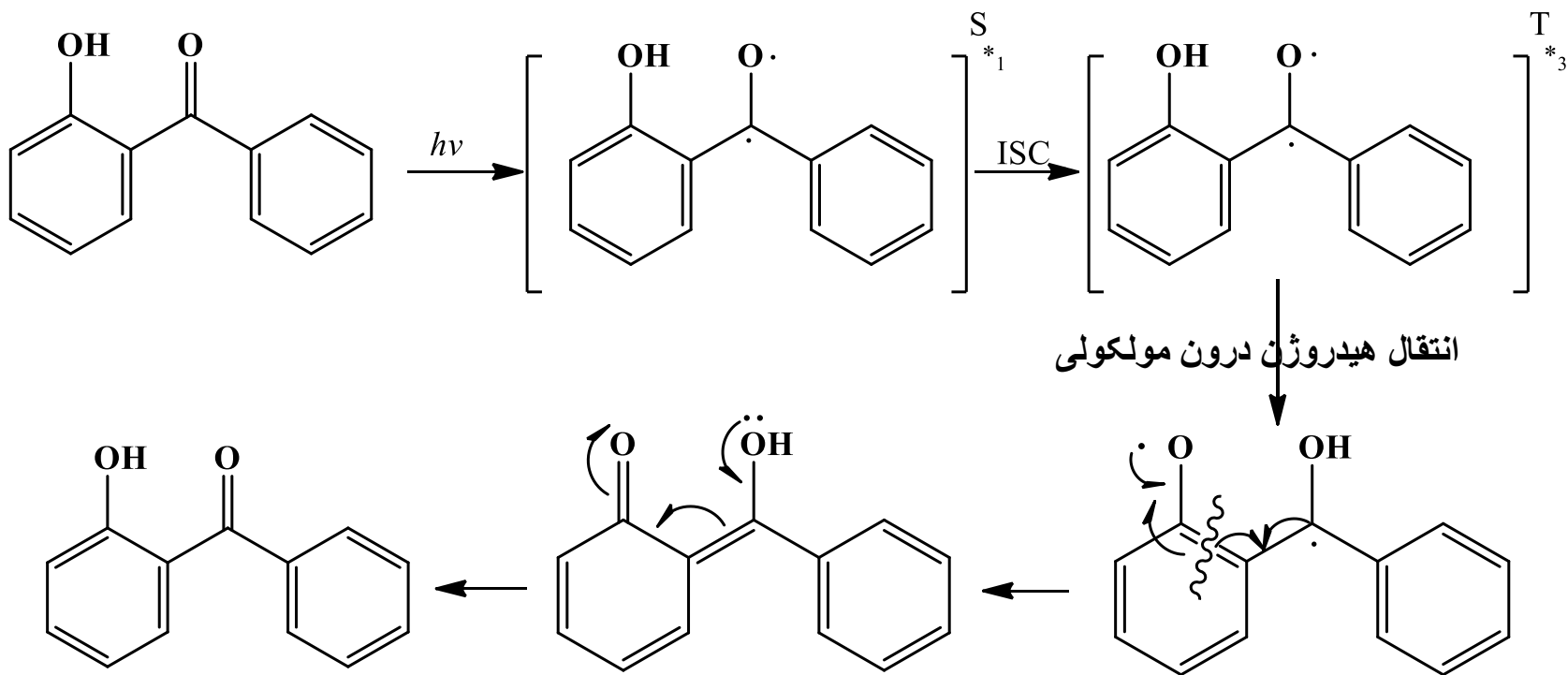
سه تا محصول می دهد



محصول غالب را می دهد. رادیکال نوع 3 پایدارتر است



فتو شیمی با اسپکتروسکوپی هم خوانی دارد و در اینجا واکنش های رادیکالی مطرح می باشد.
توجه داشته باشید که $O^\bullet$ واکنش می دهد و کربن $C^\bullet$ واکنش نمی دهد.



photostabilizer

هم چنانکه قبلاً گفته شد این ترکیب می تواند تمام نور محیط را جذب کند و نگذارد مولکول مورد نظر آسیب ببیند

- **The kinds of reactions for compounds with $n \rightarrow \pi^*$ transitions:**

- Cleavage
- Hydrogen abstraction
- Addition reaction to π -systems
- Electron transfer reaction
- Energy transfer

واکنش های Cleavage به دو دسته تقسیم می شوند:

➤ α - Cleavage

➤ β - Cleavage

واکنش های α - cleavage در مورد کتون ها وجود دارند، اما خود کتون ها انواع و اقسام متفاوتی دارند:

- Saturated acyclic ketones
- Saturated cyclic ketones
- α, β -Unsaturated ketones

واکنش های β - cleavage از دو سیستم تشکیل شده است از حالت S حاصل می شوند:

- Epoxy systems
- Cyclopropyl systems

واکنش های α - cleavage دارای انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ هستند، به این واکنش ها اصطلاحاً "Photodecarbonylation" می گویند. به این واکنش ها، واکنش های **Norrish Type I** هم می گویند که نخستین بار این واکنش ها توسط آقای Norrish مطرح شده اند.

Saturated Acyclic Ketones

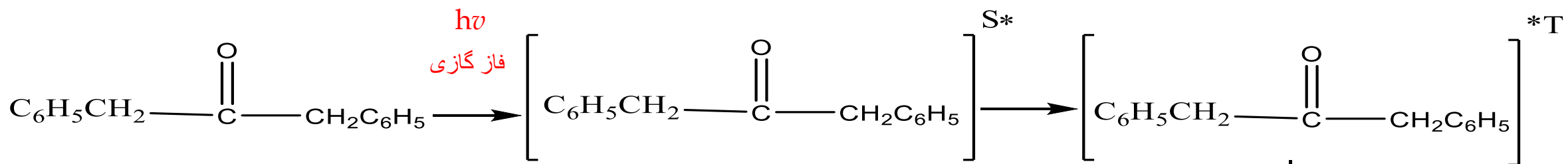
برای این دسته از ترکیبات چهار پیک در UV دیده می شود، که دارای طول موج های 155 nm ، 170 nm ، 195 nm و 280 nm می باشند. معمولاً نور با طول موج 280 nm نوری است که برای انتقال $n \rightarrow \pi^*$ مناسب است. این انتقال، انتقال ضعیفی است اما از نوع $n \rightarrow \pi^*$ است و می تواند شروع کننده ی واکنش های ترکیبات کتونی باشد.

این واکنش ها دو قسمت دارند:

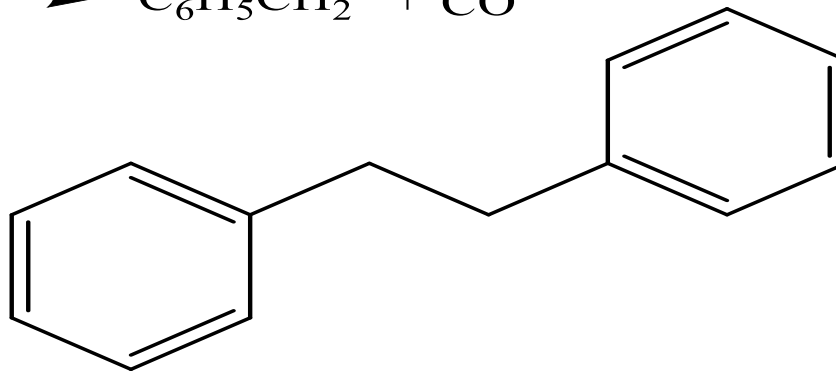
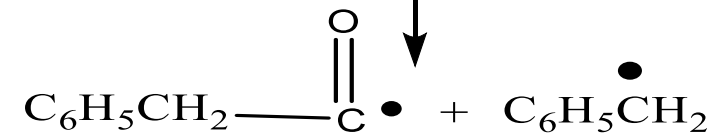
(1) فرایند اولیه (Primary Process) که بر اساس آن اولین شکستن در سیستم اتفاق می افتد

(2) فرایند ثانویه (Secondary Process)

Example 1: Symmetrical Ketones

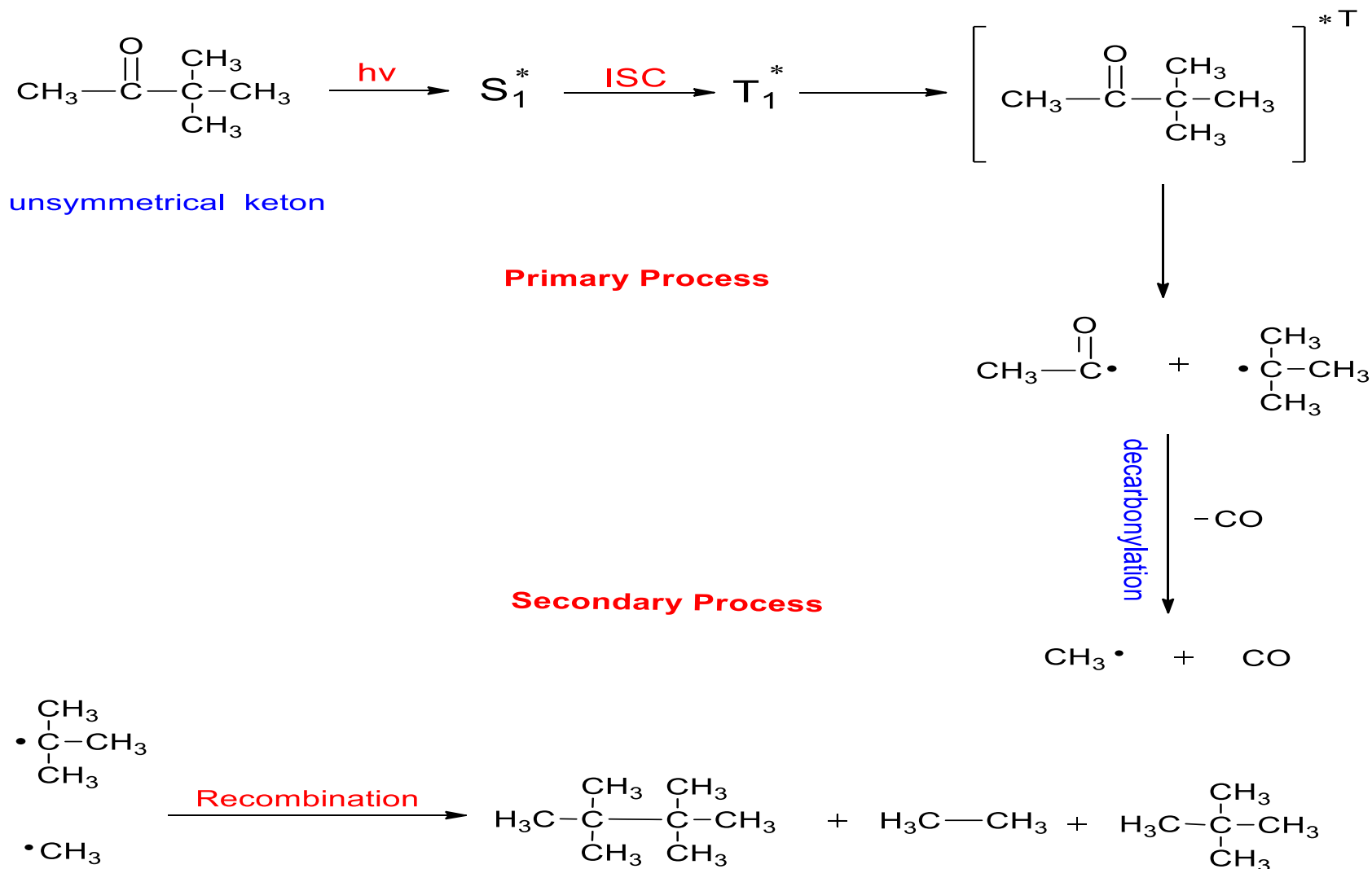


Primary Process



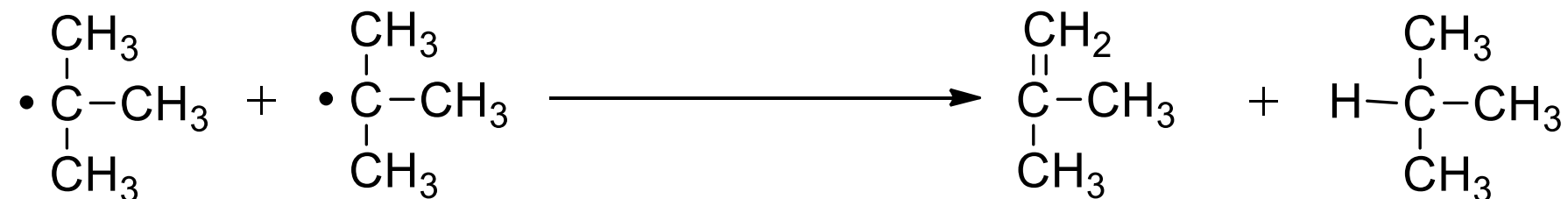
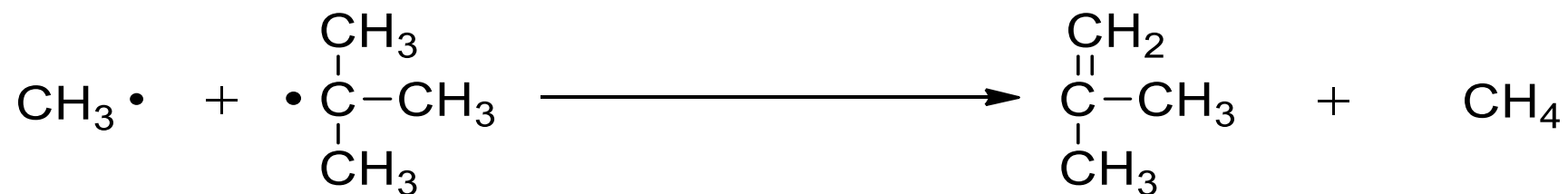
Secondary Process

Example 2: Unsymmetrical Ketones:



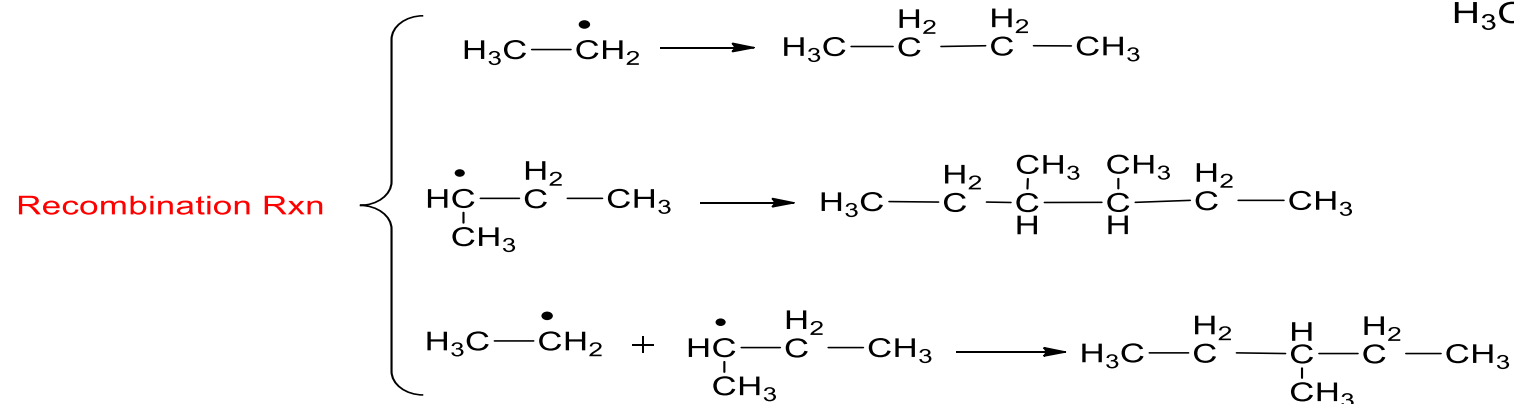
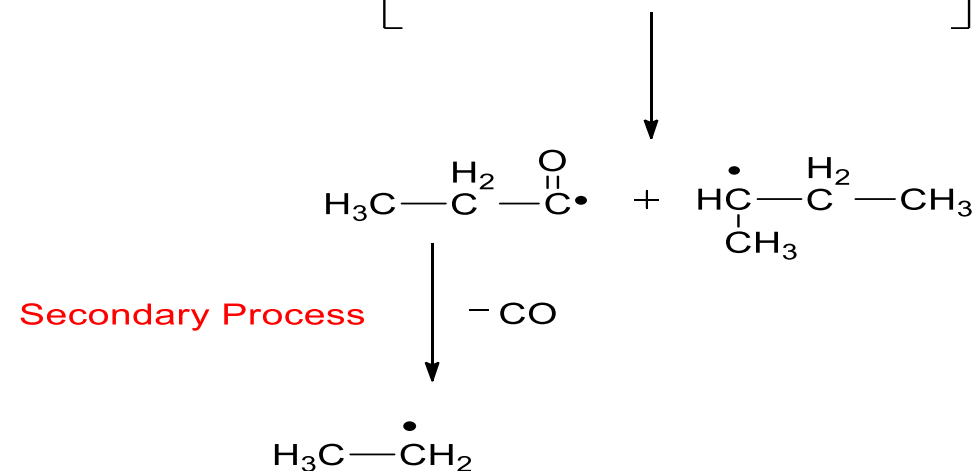
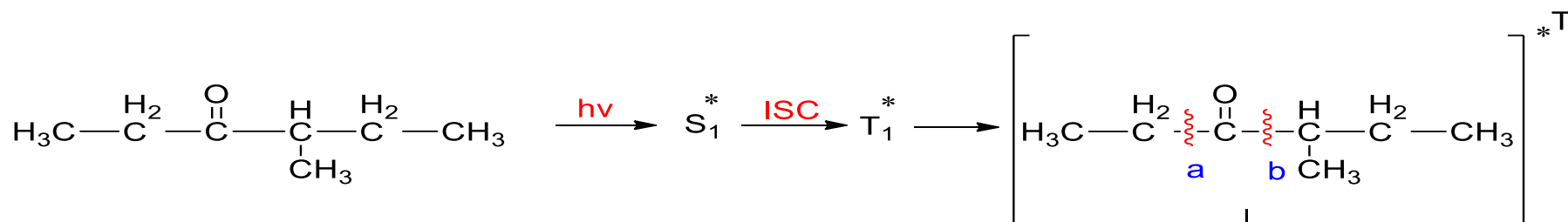
در این سیستم ها جذب هیدروژن هم ممکن است اتفاق بیفتد، به صورت زیر:

Dispropotation reaction



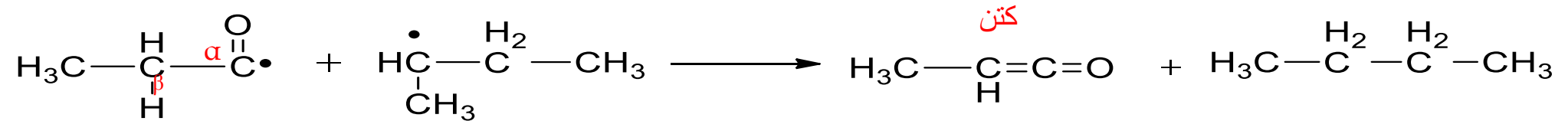
نکته: در مورد کتون های نامتقارن که امکان شکست α از دو قسمت وجود دارد، اولویت با شکستی است که رادیکال پایدارتری را تولید کند.

Example 3: Carbonyl compounds with H_β

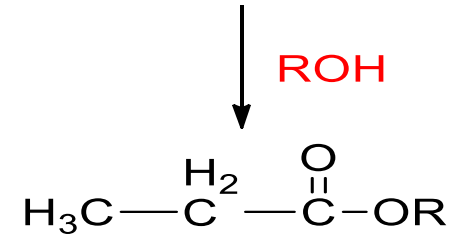


ضمناً در این سیستم ها امکان شکستن پیوند β هم وجود دارد:

hydrogen abstraction



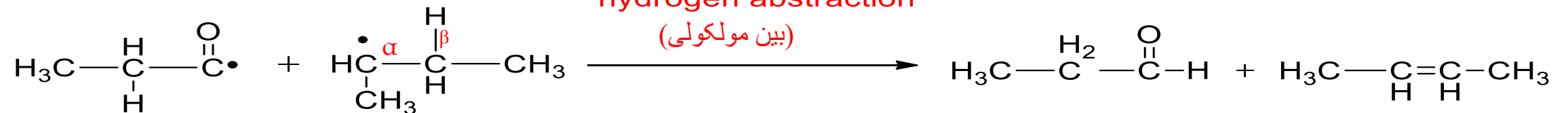
اثبات وجود کتن: استفاده از حلال الکلی



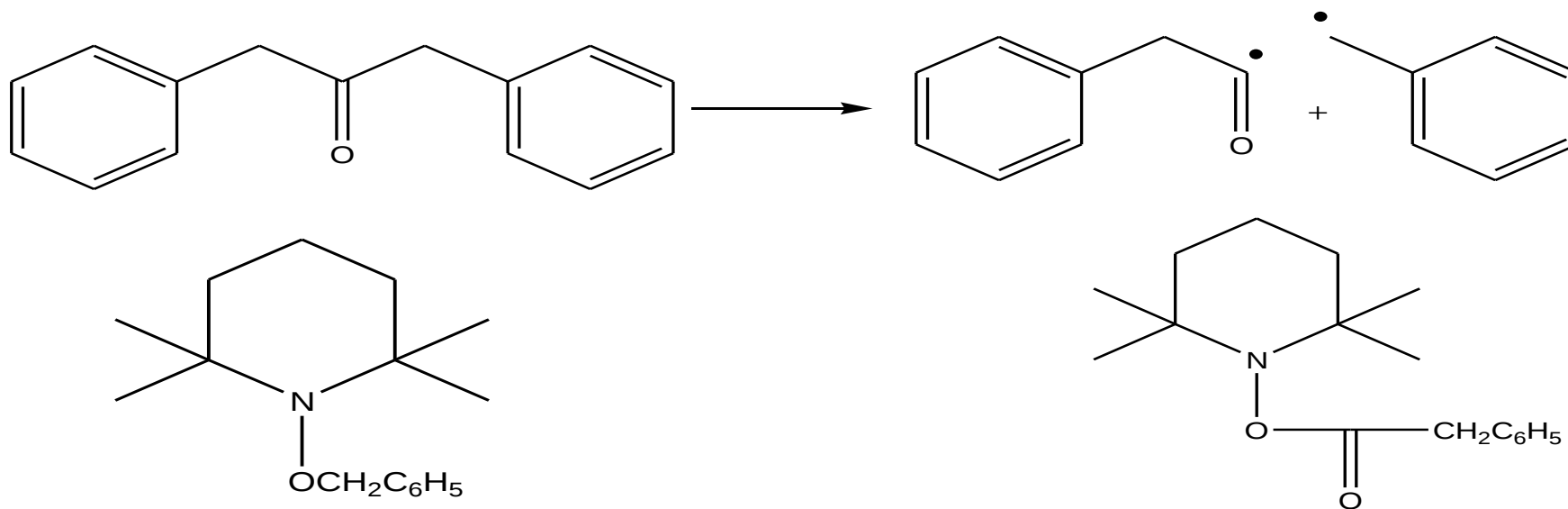
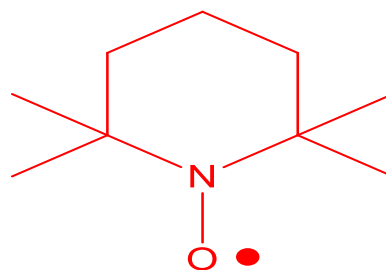
واکنش مهم دیگری که می تواند در این سیستم ها اتفاق بیفتد به صورت زیر است:

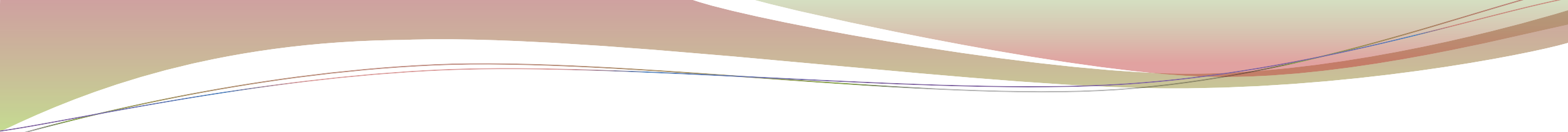
hydrogen abstraction

(بین مولکولی)

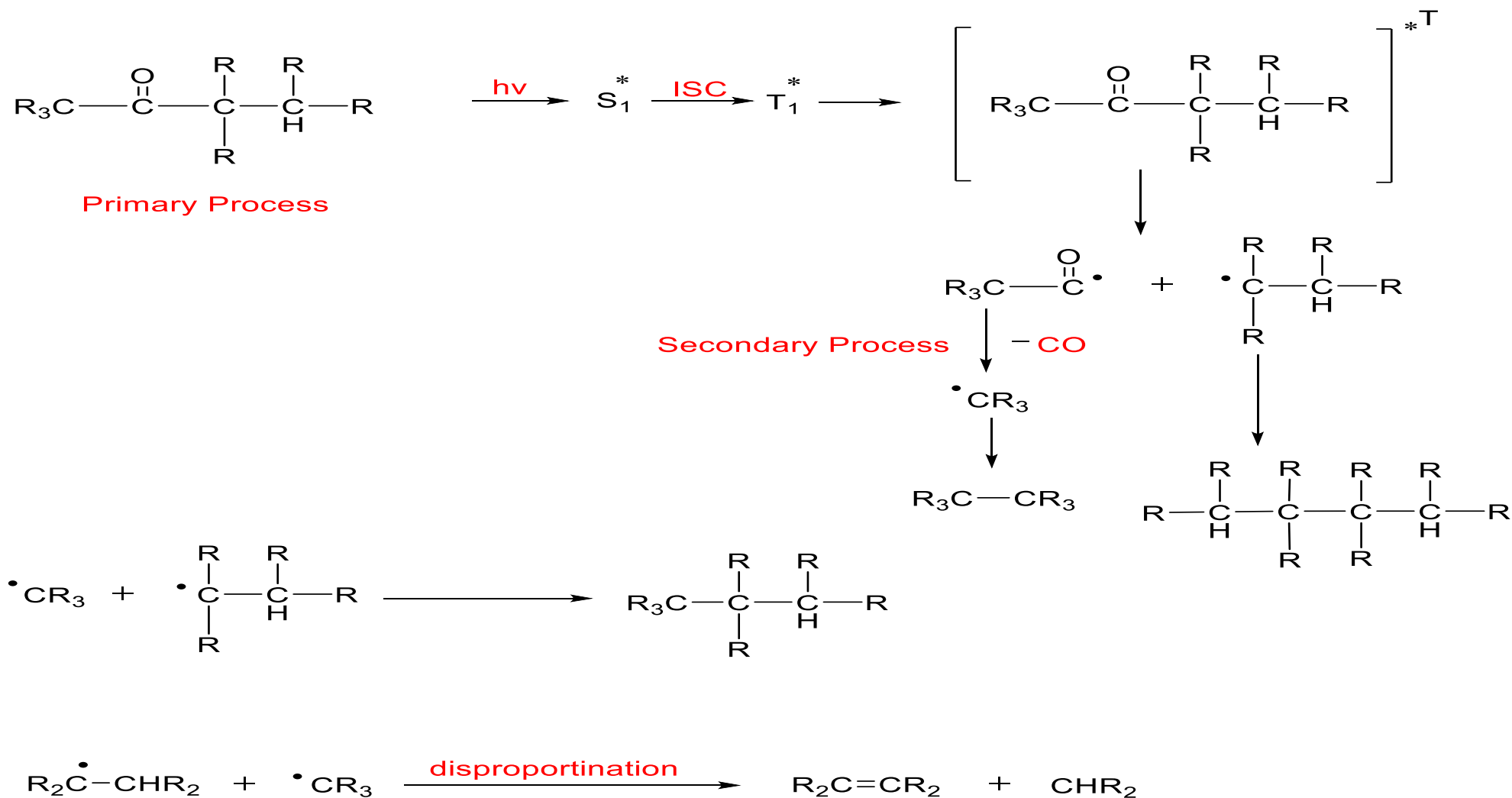


نهایتاً وقتی واکنش ها انجام می شوند ما باید بتوانیم محصولات واکنش را جداسازی و شناسایی کنیم. یکی از روش هایی که برای شناسایی برخی محصولات یا حالت های واسطه در این سیستم ها استفاده می شود، استفاده از رادیکال TEMPO است. این رادیکال پایدار است و از آن برای شناسایی رادیکال ها استفاده می شود.



- 
1. Decarbonylation
 2. Recombination
 3. Hydrogen abstraction (Intermolecular react)
 4. Crossed-product

Example 4: Ketones with no H_α



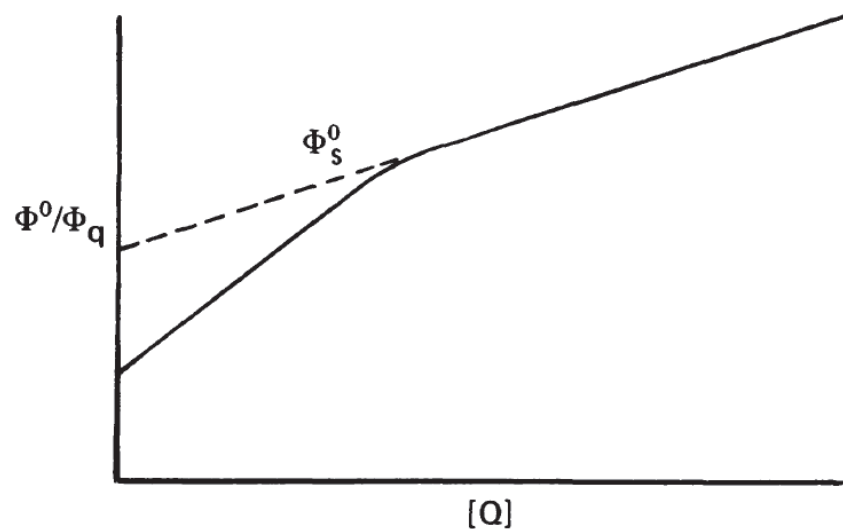
$$\Phi_A^0/\Phi_A = 1 + k_q\tau[Q]$$

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

Φ_A^0 = بدون حضور خاموش کننده

Φ_A = در حضور خاموش کننده

τ = طول عمر حالت تریپلت



از نمودار Stern-Volmer برای تعیین چندگانگی اسپین حالت برانگیخته استفاده می کنند. هنگامی که نمودار خطی است یک حالت برانگیخته مسئول انجام واکنش می باشد ولی وقتی نمودار غیر خطی است دو نوع حالت برانگیخته مسئول انجام واکنش می باشد.

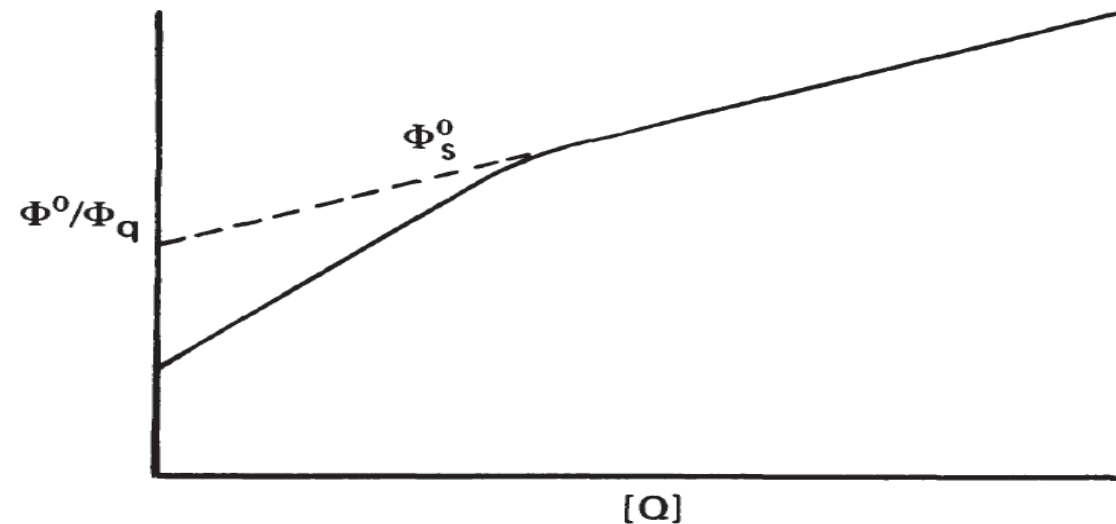
تعیین چندگانگی اسپین حالت برانگیخته شکستن α

- It has been attempted to assess the relative reactivity of the singlet and triplet states for cyclic alkanones toward α -cleavage and found that certain bicyclic ketones and 2,2,5,5-tetramethylcyclopentanone undergo type I cleavage reactions which cannot be quenched by high concentrations of 1,3-pentadiene. This implies that in these molecules α -cleavage occurs (a) entirely by the singlet state, (b) by both singlet and fast (unquenchable) triplet states, or (c) by an extremely short-lived triplet. Assuming that (b) is correct, [the triplet must have a lifetime less than 2×10^{-11} sec since it could not be quenched by 1,3-pentadiene in benzene ($k_q = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) and therefore k_t must have a lower limit of $5 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$.] The singlet lifetimes of these derivatives, on the other hand, are in the range $4.2\text{-}8.7 \times 10^{-9}$ sec; hence the upper limit for k_t is in the range $1.2\text{-}2.4 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$. Thus it appears that the triplet states of these derivatives are at least two orders of magnitude more reactive than the singlet states toward type I cleavage. The reason for this great difference in reactivity is not clear at this time.

- در شکستن α و متعاقبا کربونیل زدایی طول عمر حالت تریپلت کوتاهتر از طول عمر حالت سینگلت می باشد و طبق رابطه $\tau=1/k$ ثابت سرعت آن بیشتر از ثابت سرعت حالت سینگلت است و سریع وارد واکنش می شود. طول عمر تریپلت حتی کوتاهتر از طول عمر خاموش کننده است بطوری که به وسیله غلظت بالای خاموش کننده واکنش خاموش نمی شود. حالت تریپلت بایستی طول عمر کمتر از 2×10^{-11} داشته باشد از این رو آن نمی تواند به وسیله 1,3 پنتادی ان در حلال بنزن ($\tau=2 \times 10^{-10}$, $k_q=2 \times 10^9$) خاموش شود بنابراین k_r^t باید حداقل 5×10^{10} باشد ثابت سرعت سینگلت در حدود $4.2-2.8 \times 10^8$ می باشد. به نظر می رسد که حالت تریپلت حداقل دو مرتبه واکنش پذیرتر از حالت سینگلت می باشد.

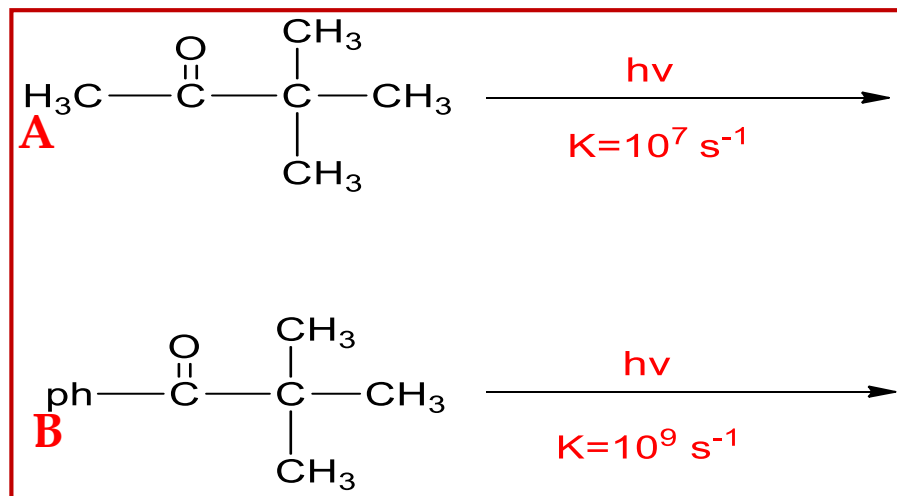
کدام یک از حالت های S یا T در α -Cleavage ترکیبات حلقوی سیکلو آلکانون ها سریعتر عمل می کند؟

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 نهایی 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.



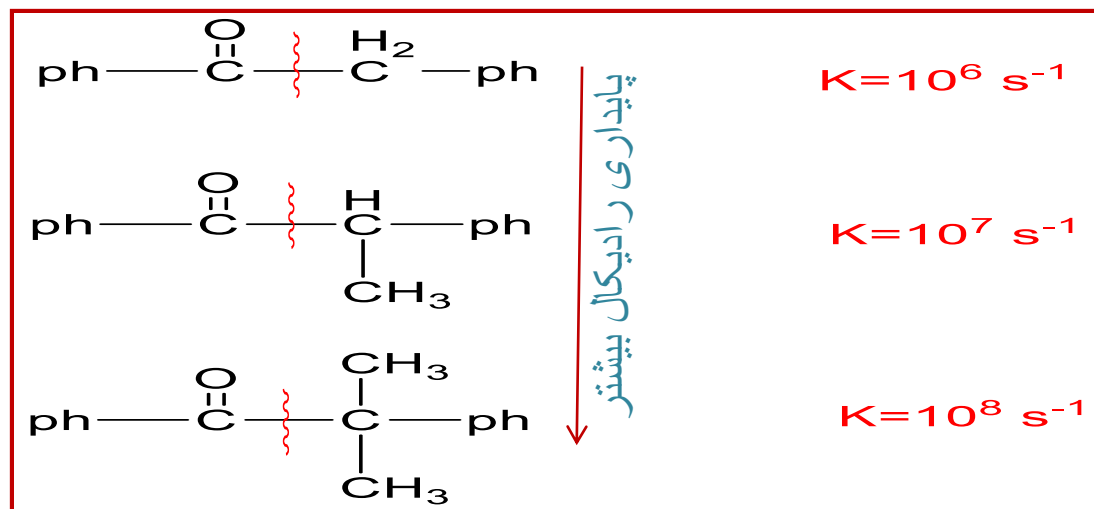
❖ بنزوفنون α -cleavage را انجام نمی دهد. در عوض به عنوان Sensitizer بکار می رود. چرا بنزوفنون α -cleavage را انجام نمی دهد؟ در اینجا تنها پایداری رادیکالها مطرح نیست. فتوشیمی تنها از پائین ترین حالت برانگیخته انجام می شود. بنابراین پائین ترین سطح حالت برانگیخته نیز مطرح می باشد. طول عمر پائین ترین حالت برانگیخته تریپلت زیاد می باشد و کربونیل زدایی را با سرعت کم انجام می دهد یعنی فرصت کافی برای انجام واکنش های رقیب را دارد و به همین دلیل به عنوان Sensitizer عمل می کند.

اولویت با واکنشی است که سریعتر انجام شود.



❖ واکنشی سریعتر است که پیوند آن سریعتر شکسته شود

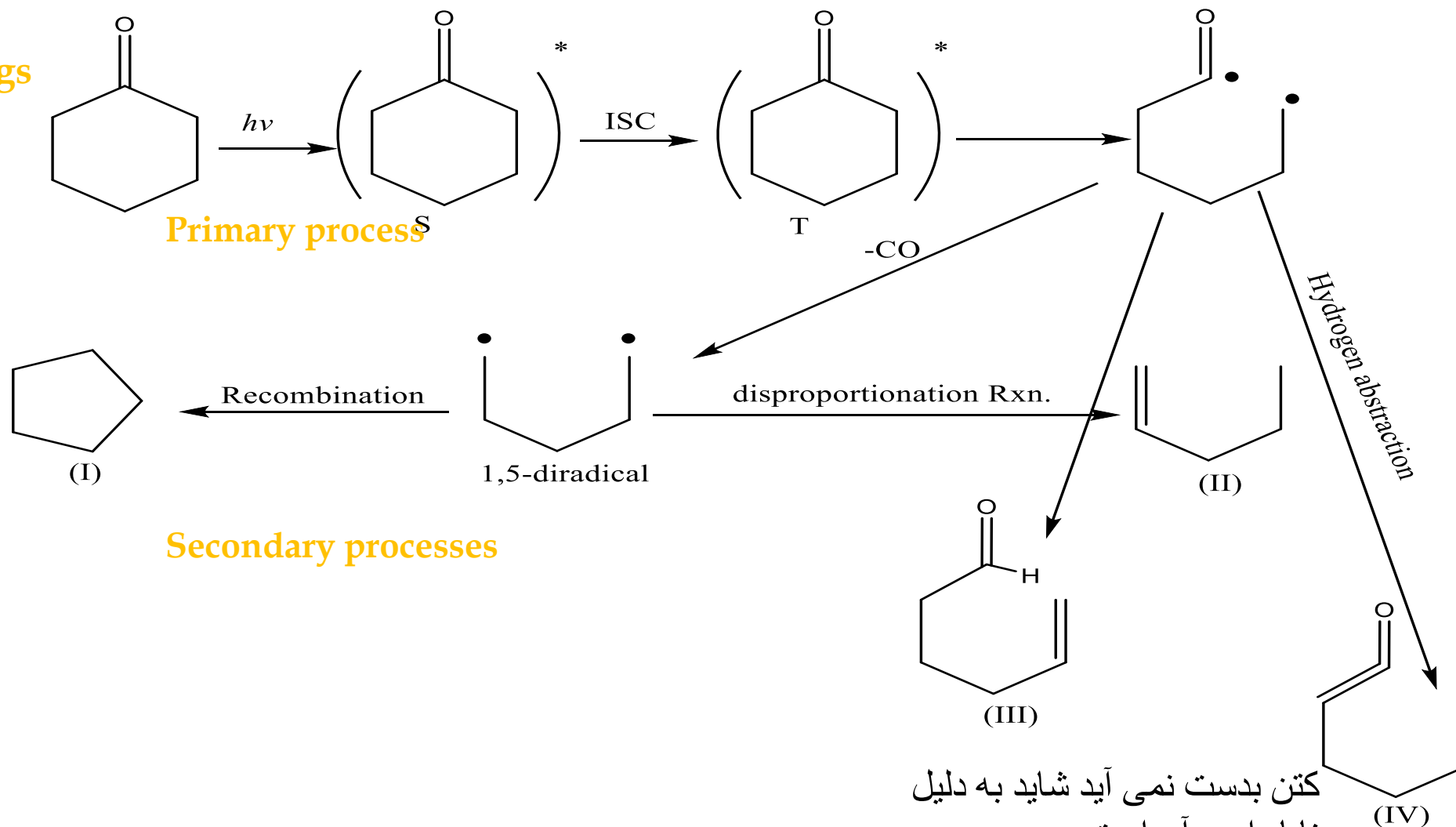
❖ پایداری رادیکال , پائین ترین حالت بر انگیزه و BDE مهم هستند.



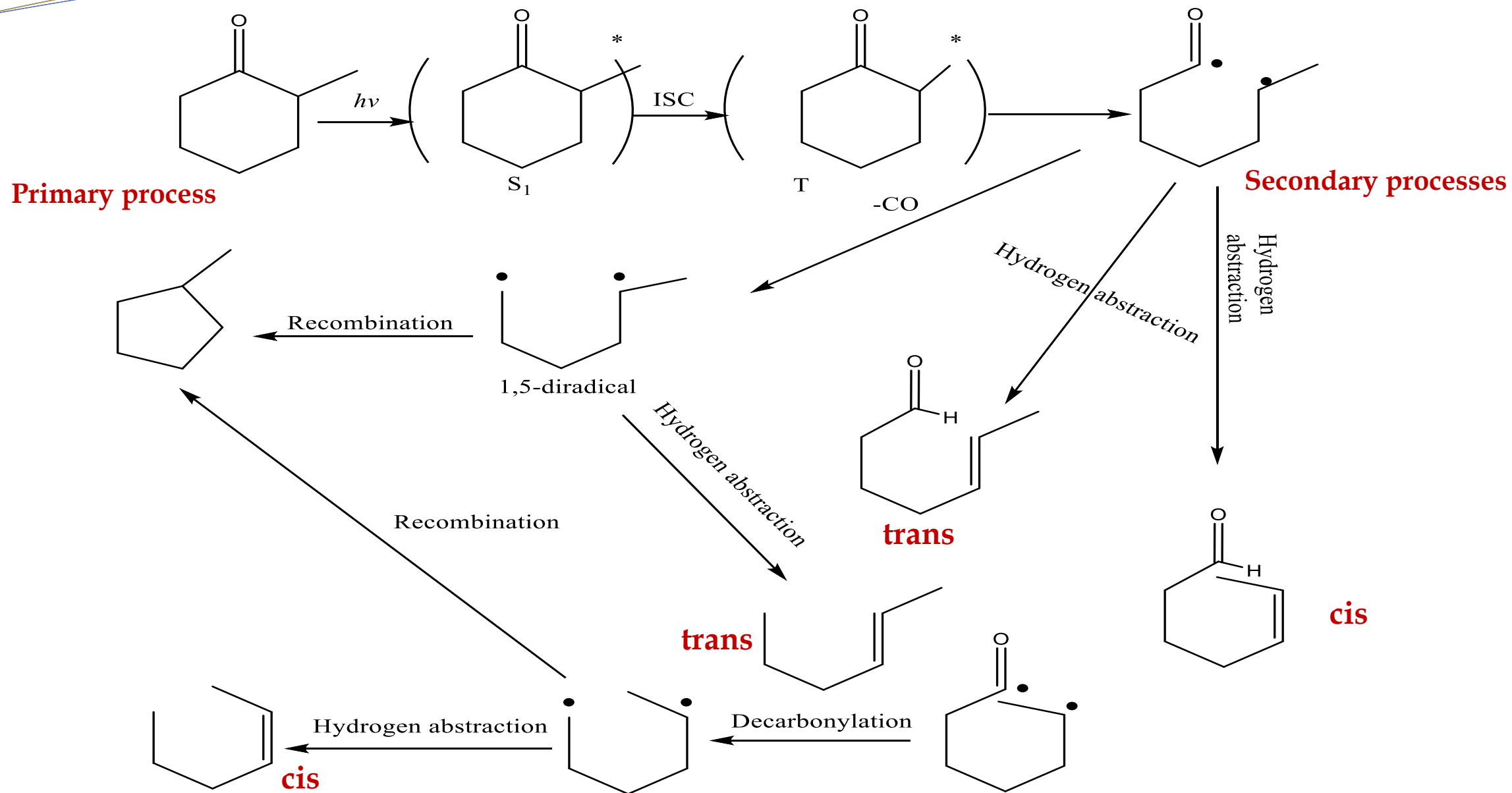
❖ در واکنش های پایین پایداری رادیکال حاصل از شکستن α مطرح است هرچه به سمت پایین می رویم پایداری رادیکال ها بیشتر می شود.

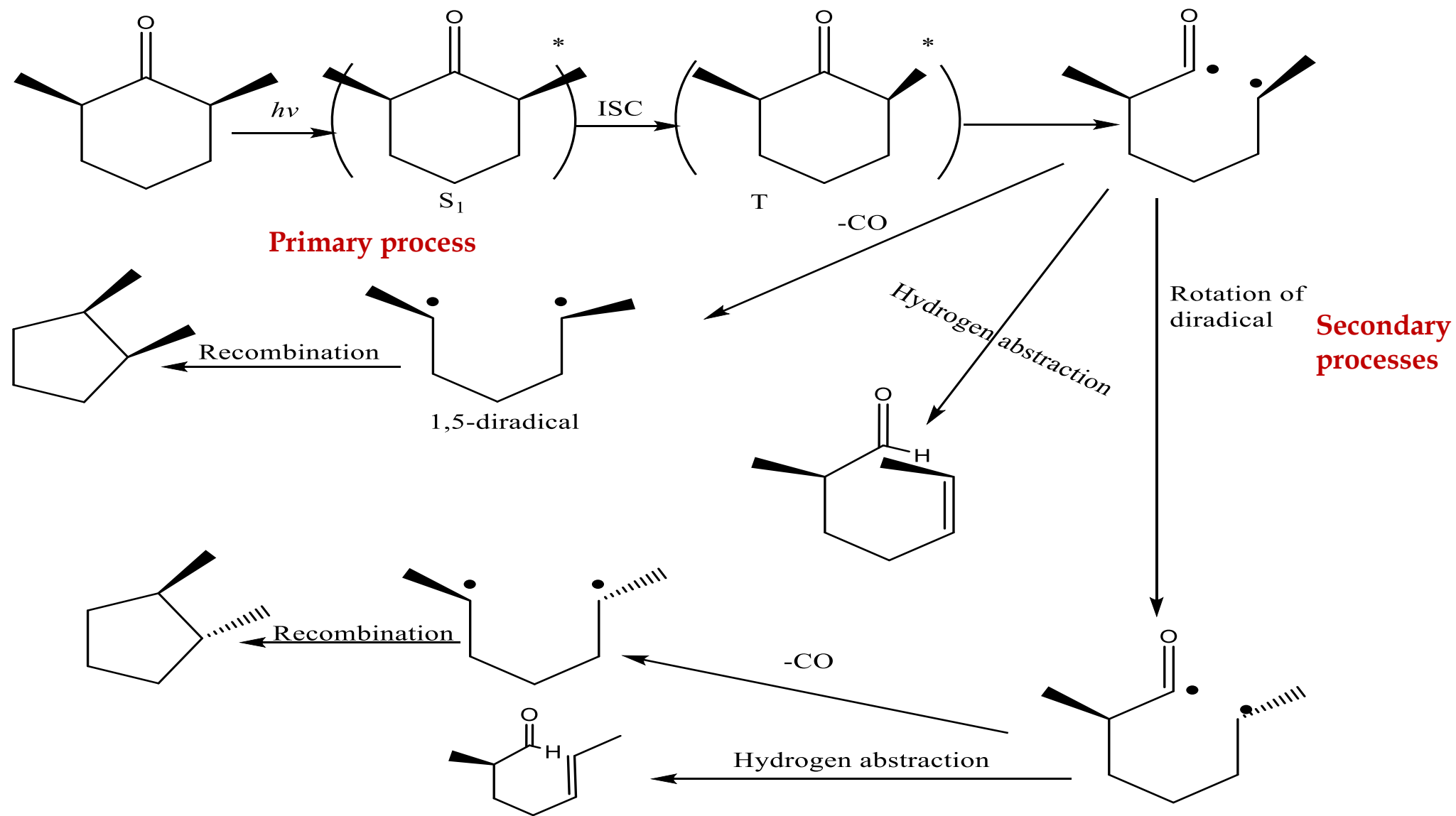
Example 5: Saturated Cyclic Ketones

6-Membered Rings



کتن بدست نمی آید شاید به دلیل
ناپایداری آن است.





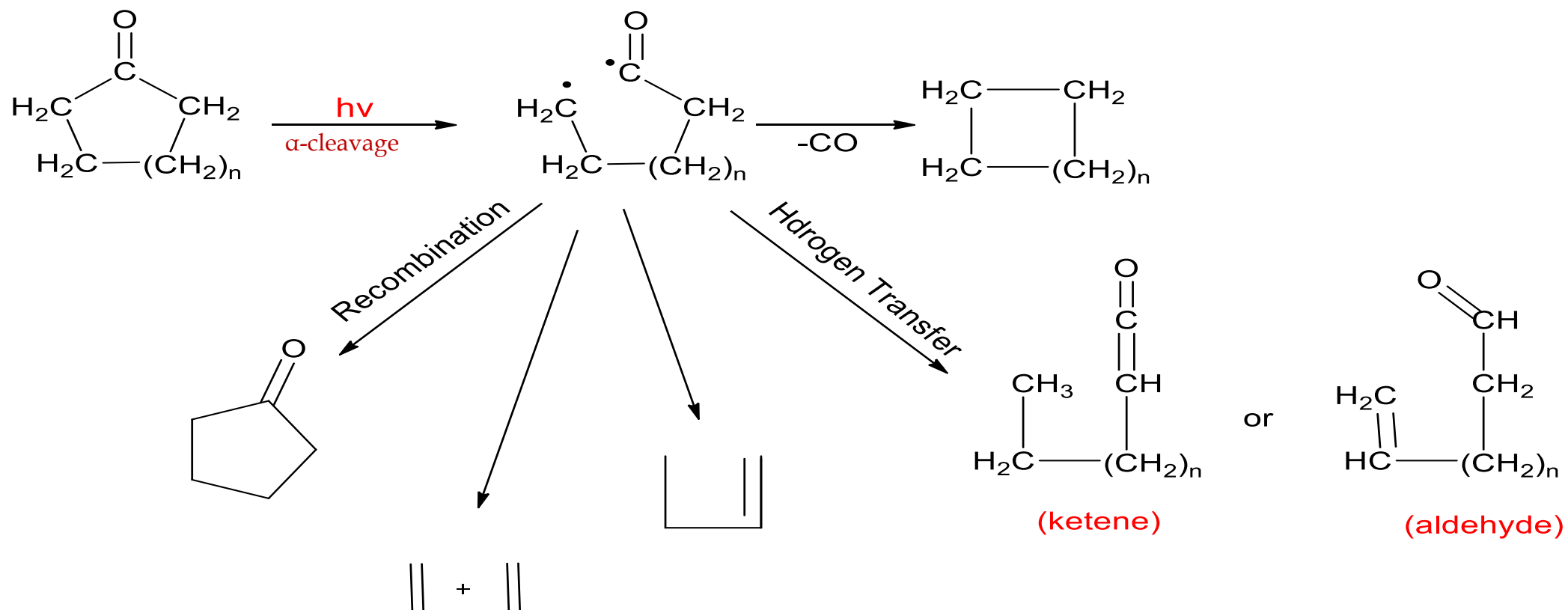
در فاز بخار سیستم آسیله پایدار است، به همین دلیل در محیط به وجود می آید و بعد در اثر **decarbonylation** محصول عمده ی واکنش را تولید می کند.

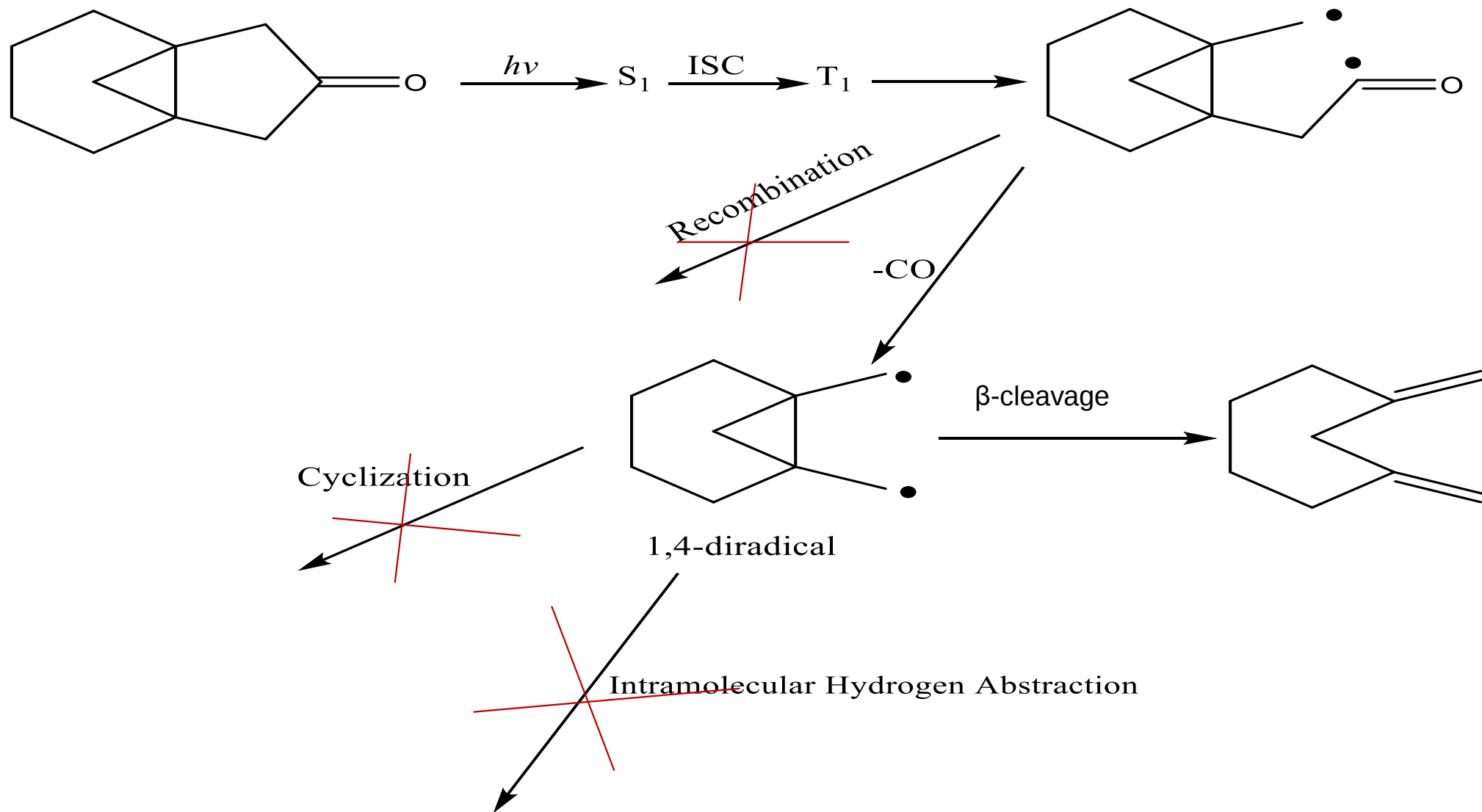
در حالیکه در فاز مایع و حلال، واکنش **Hydrogen Atom Abstraction** هم اتفاق می افتد.

به واکنش هایی که ابتدا **α -cleavage** اتفاق می افتد و بعد از آن **decarbonylation** اتفاق می افتد و نهایتاً حلقه تشکیل می شود، واکنش های **Norrish Type I** گفته می شود، بنابراین در فاز بخار، محصول واکنش، **Norrish Type I** خواهد بود.

تغییر شرایط حلال روی محصول اثر خواهد داشت.

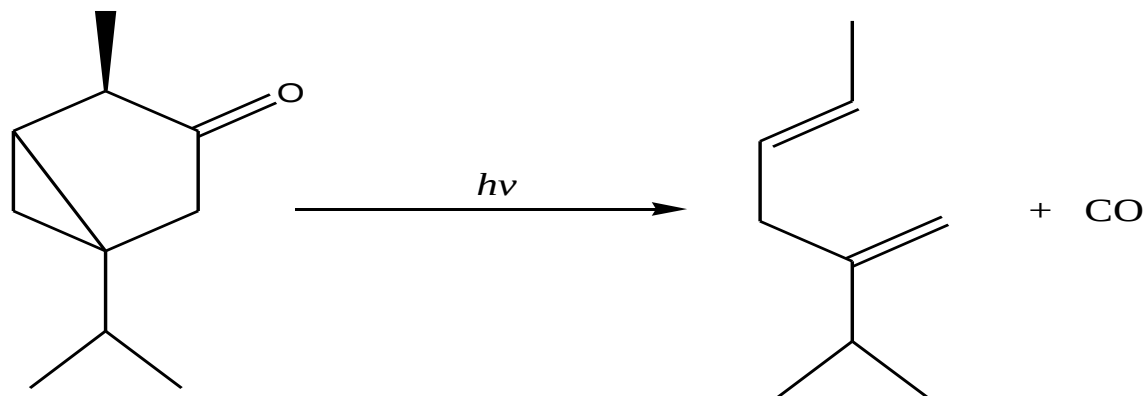
5- Membered Rings



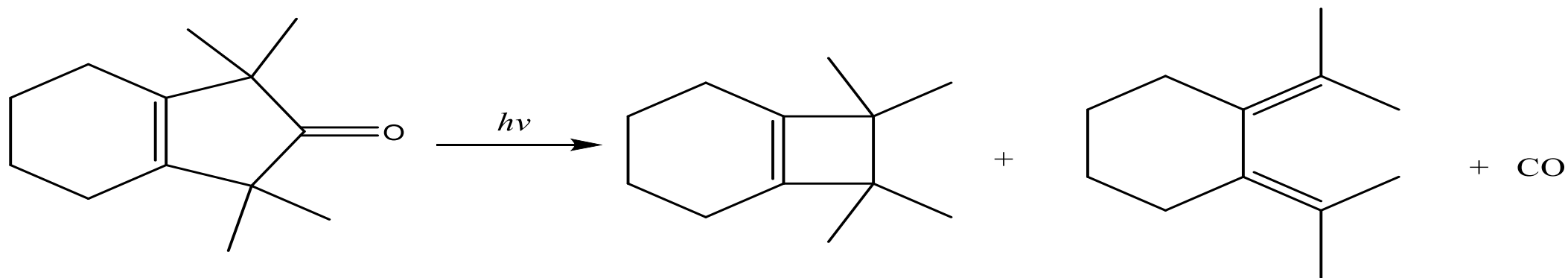


فاکتورهای تسریع کننده ی decarbonylation

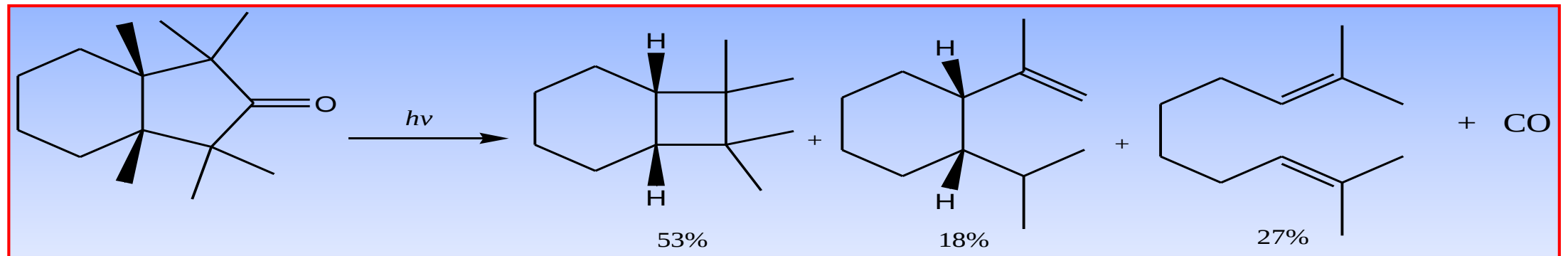
(1) قرارگیری مناسب حلقه ی سیکلوپروپان در سیستم های حلقوی

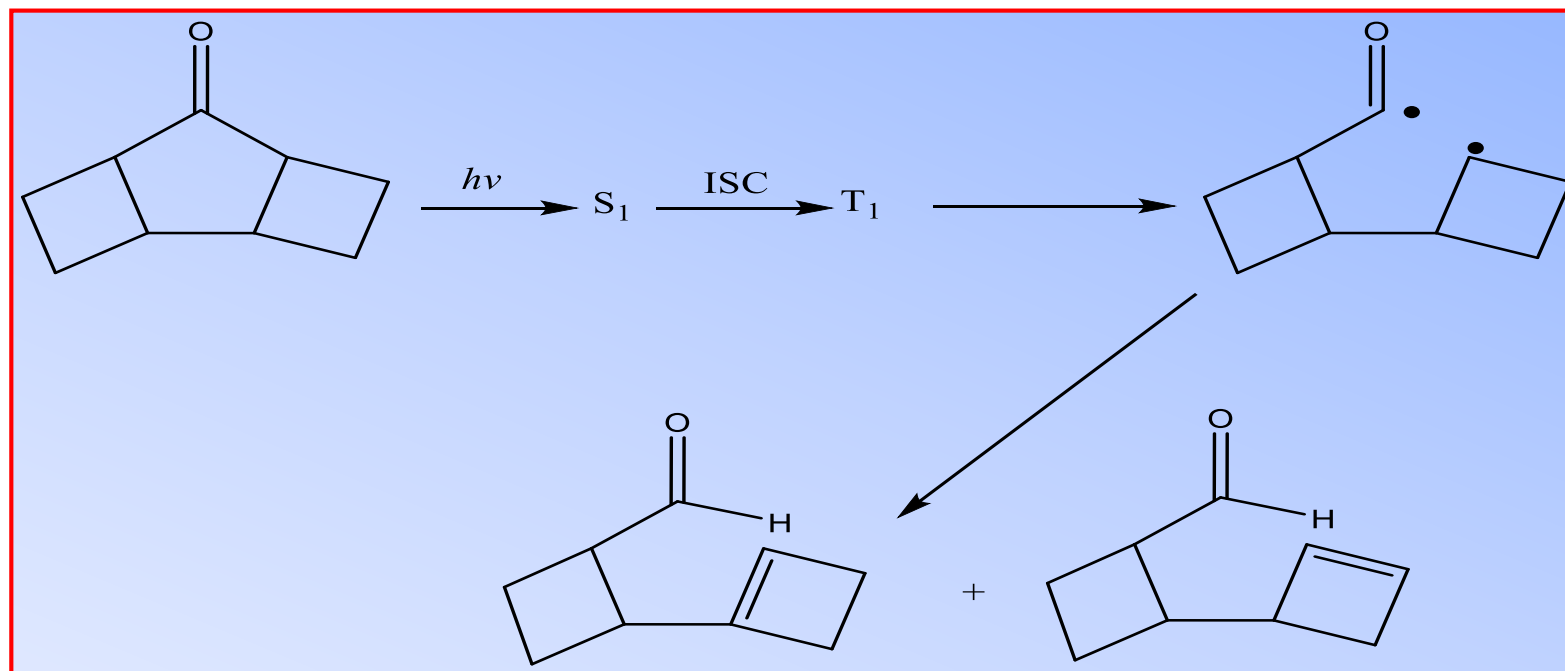


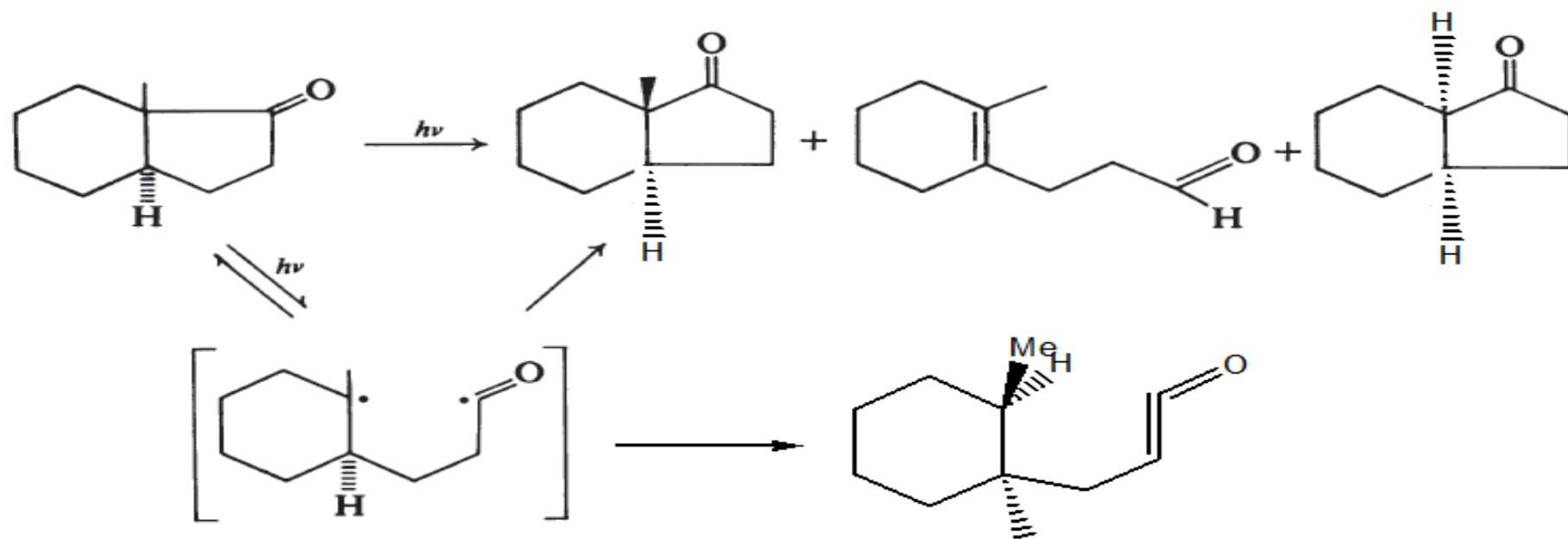
(2) وجود پیوندهای دوگانه در موقعیت β - γ در سیستم های کتونی

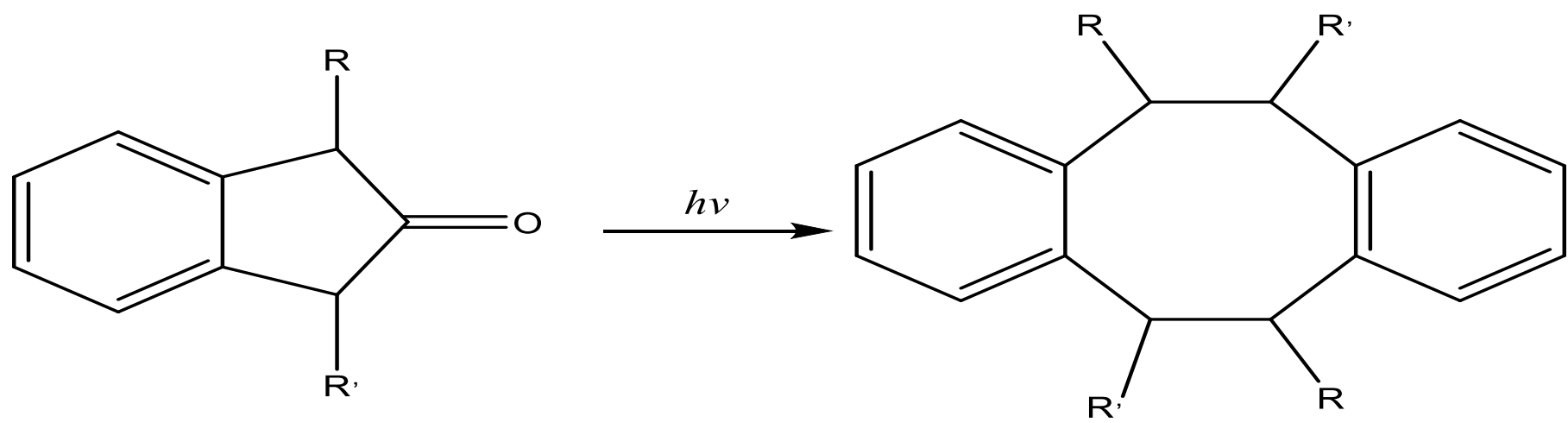


(3) وجود استخلاف ها در موقعیت α

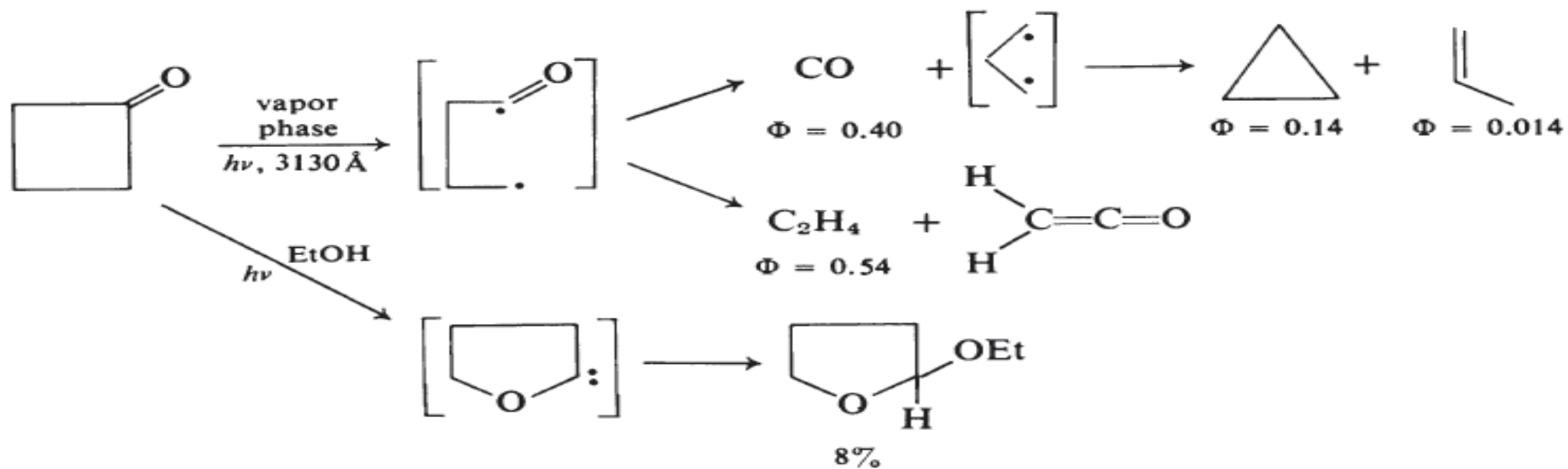


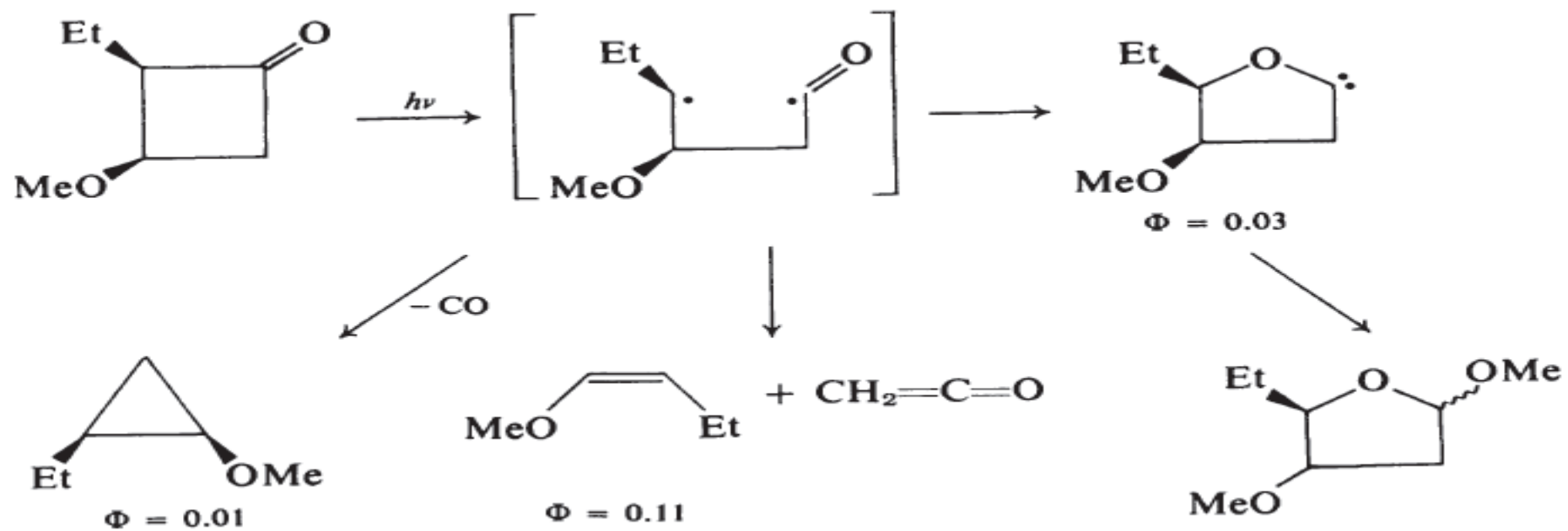


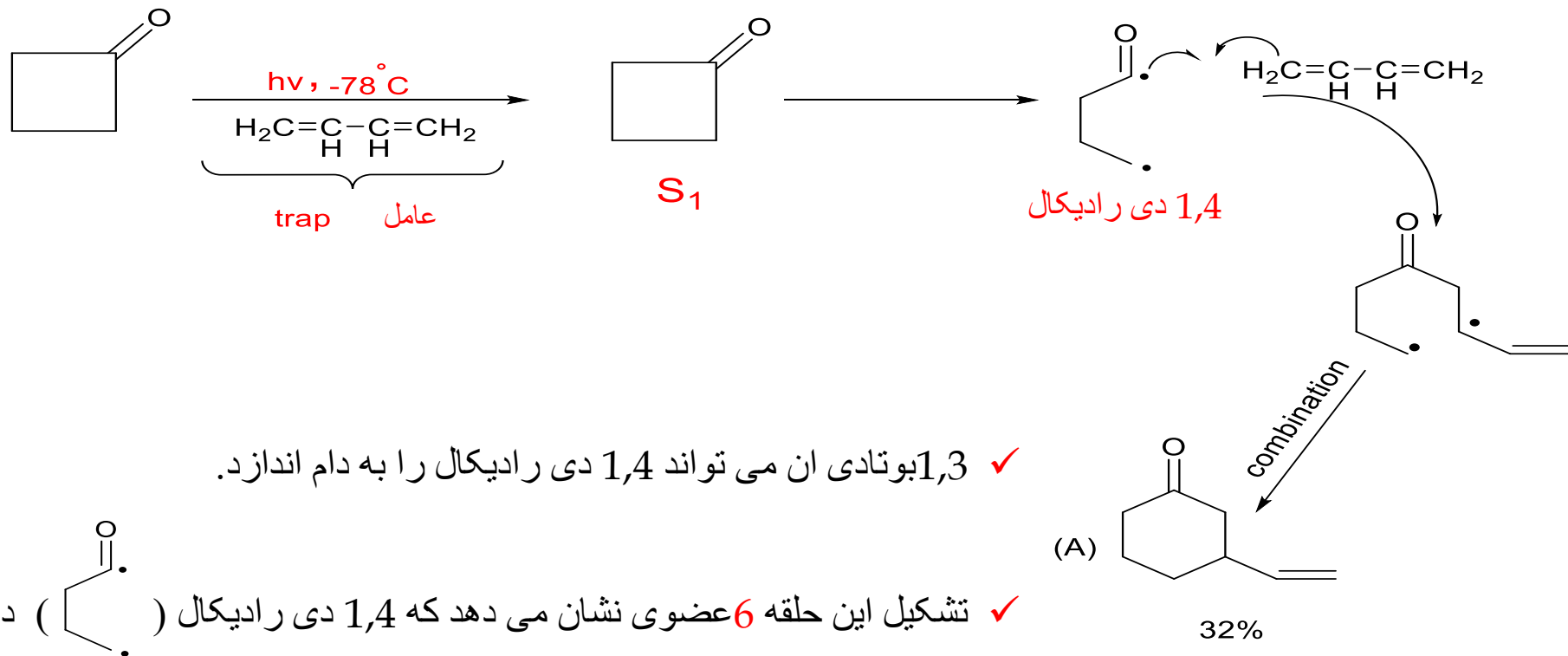




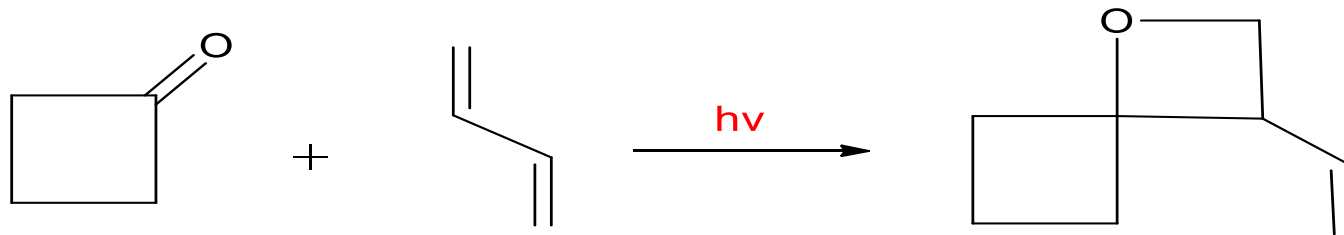
4- Membered Rings

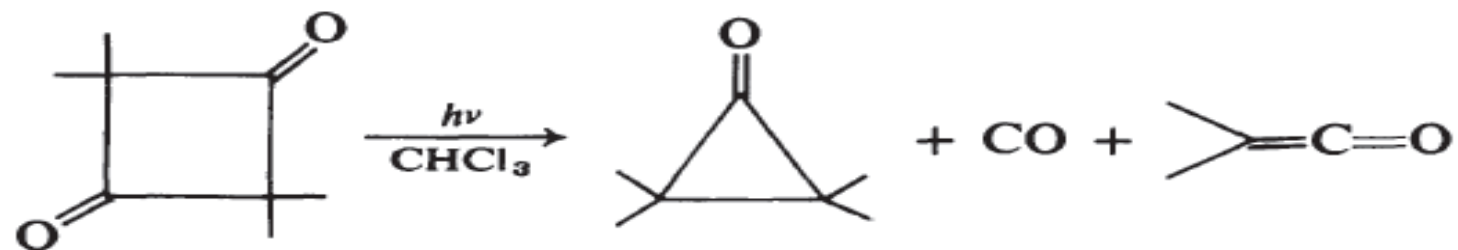
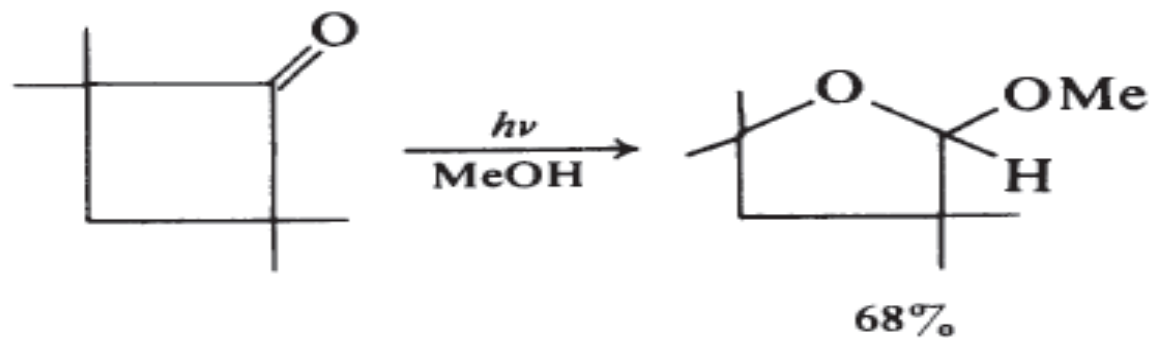
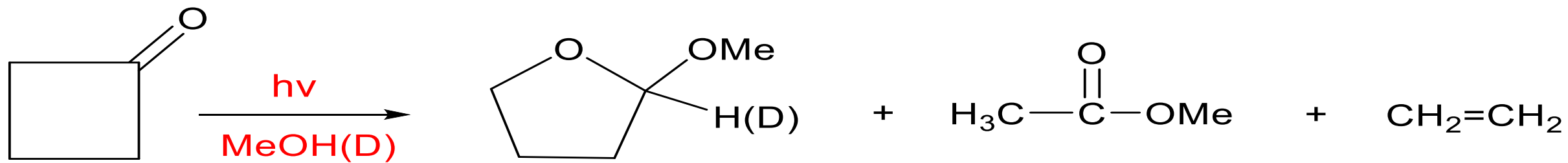


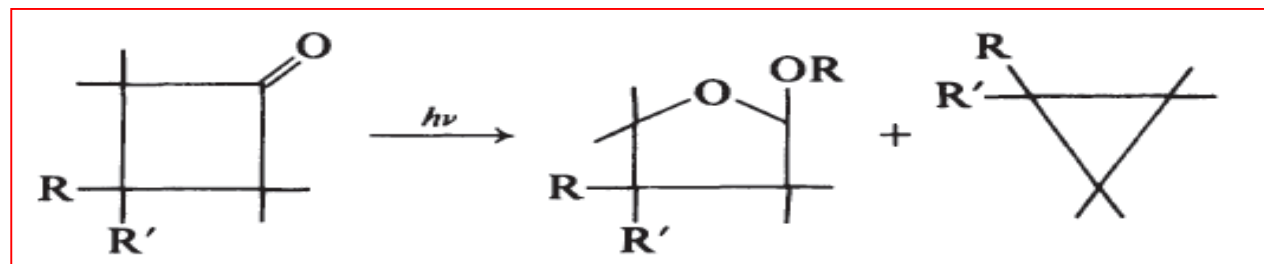
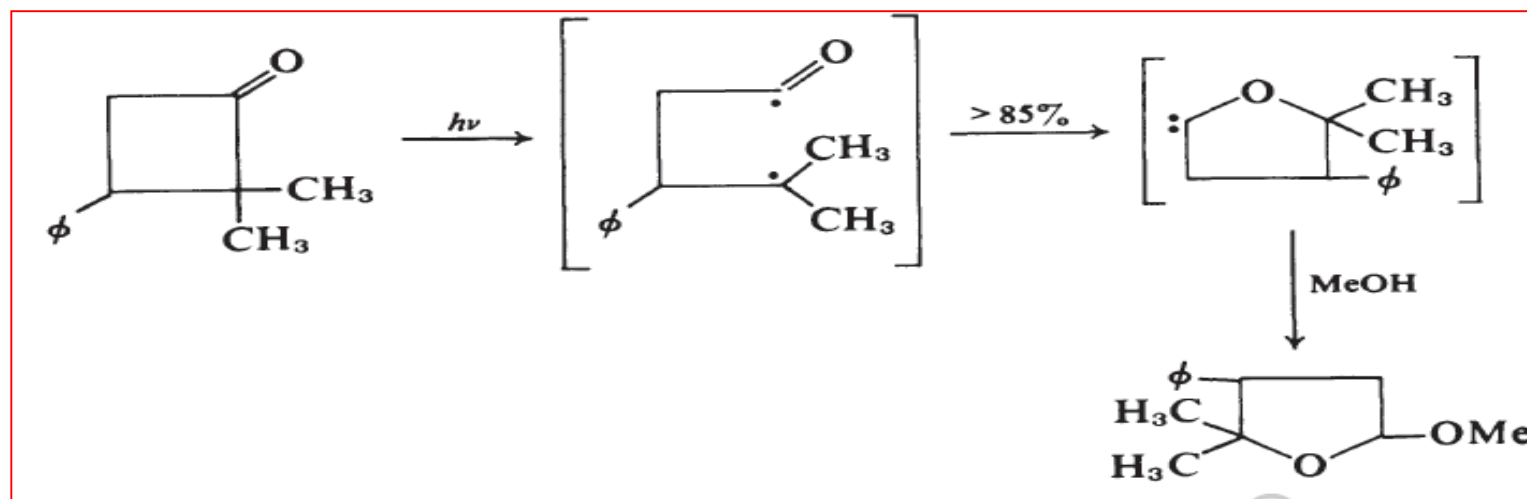
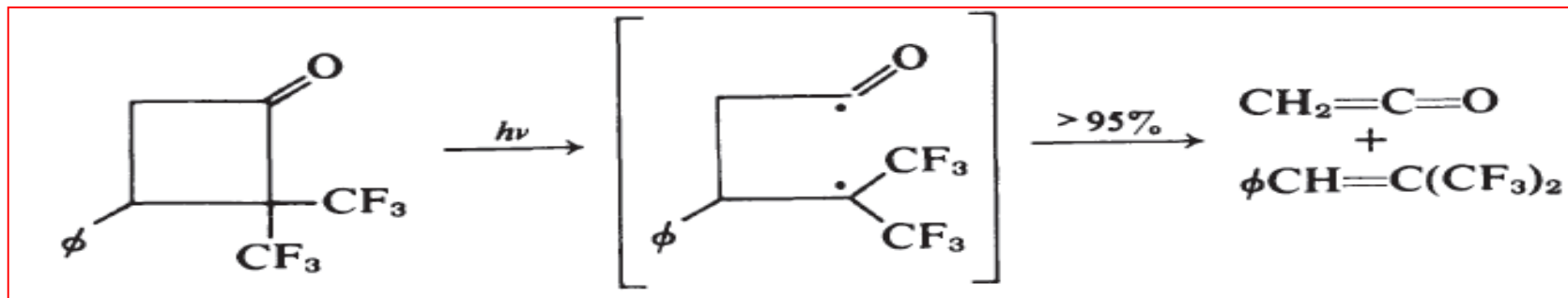




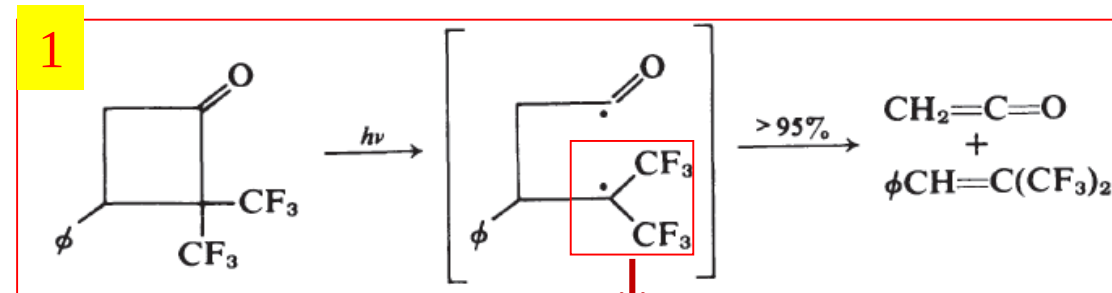
[2+2] سوپرا-سوپرا



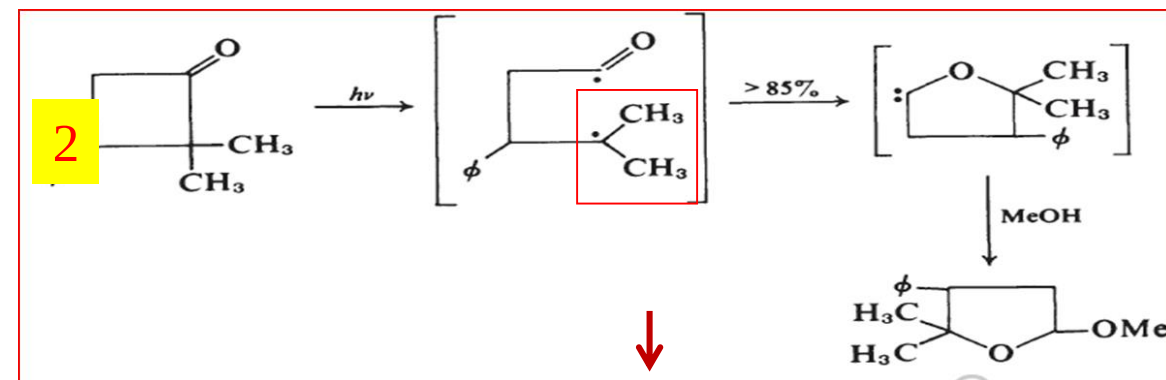




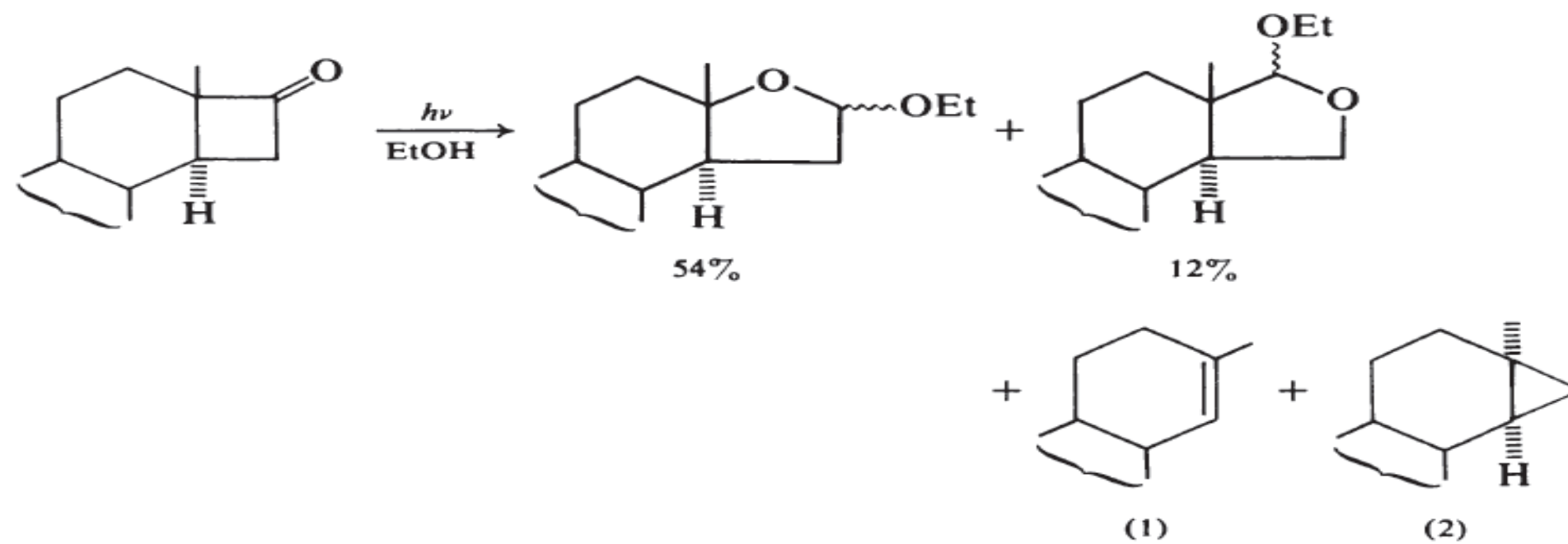
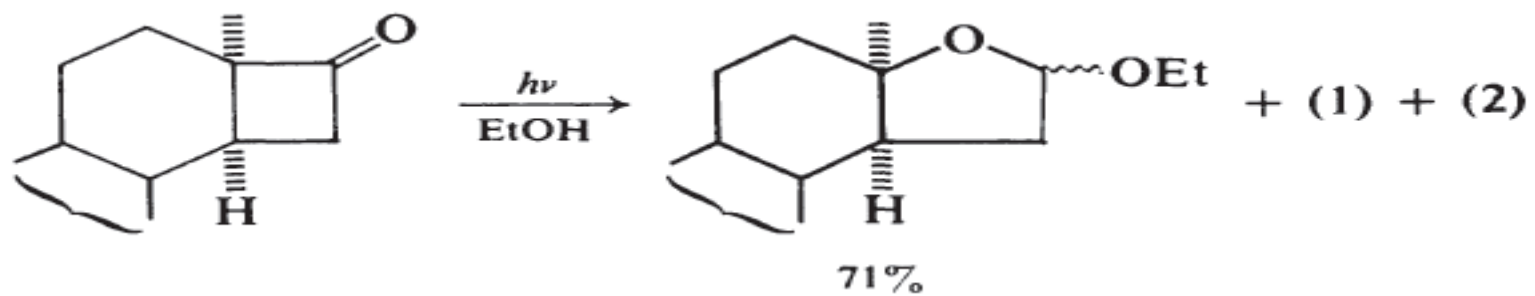
مکانیسم تشکیل کاربن به این صورت است که رادیکال الکیل نوکلئوفیل تر به رادیکال کمبود الکترون حمله می کند در اینجا مشاهده می کنیم که واکنش 1 تشکیل کاربن نداده در حالی که واکنش 2 تشکیل کاربن می دهد دلیلش می تواند این باشد که رادیکال الکیل حاصل از شکستن α بخاطر الکترون کشندگی دو گروه CF_3 قدرت نوکلئوفیلی کمتری نسبت به رادیکال الکیل در واکنش 2 دارد.



رادیکال الکیل دارای قدرت نوکلئوفیلی کم

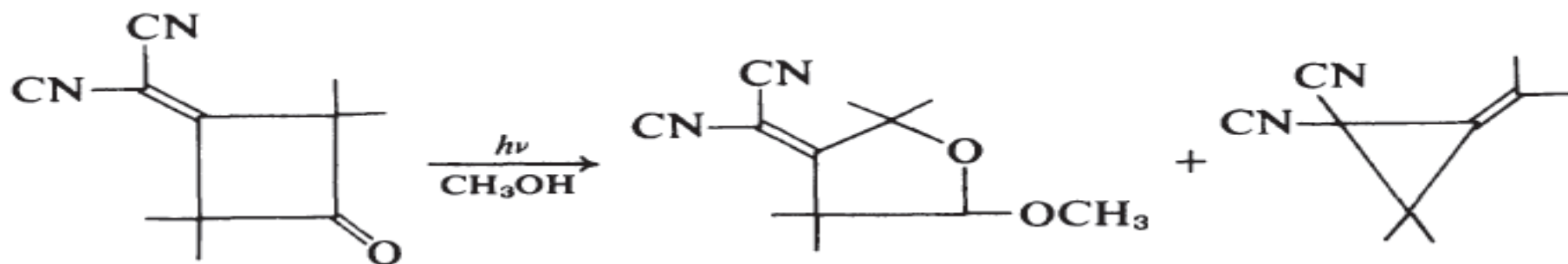


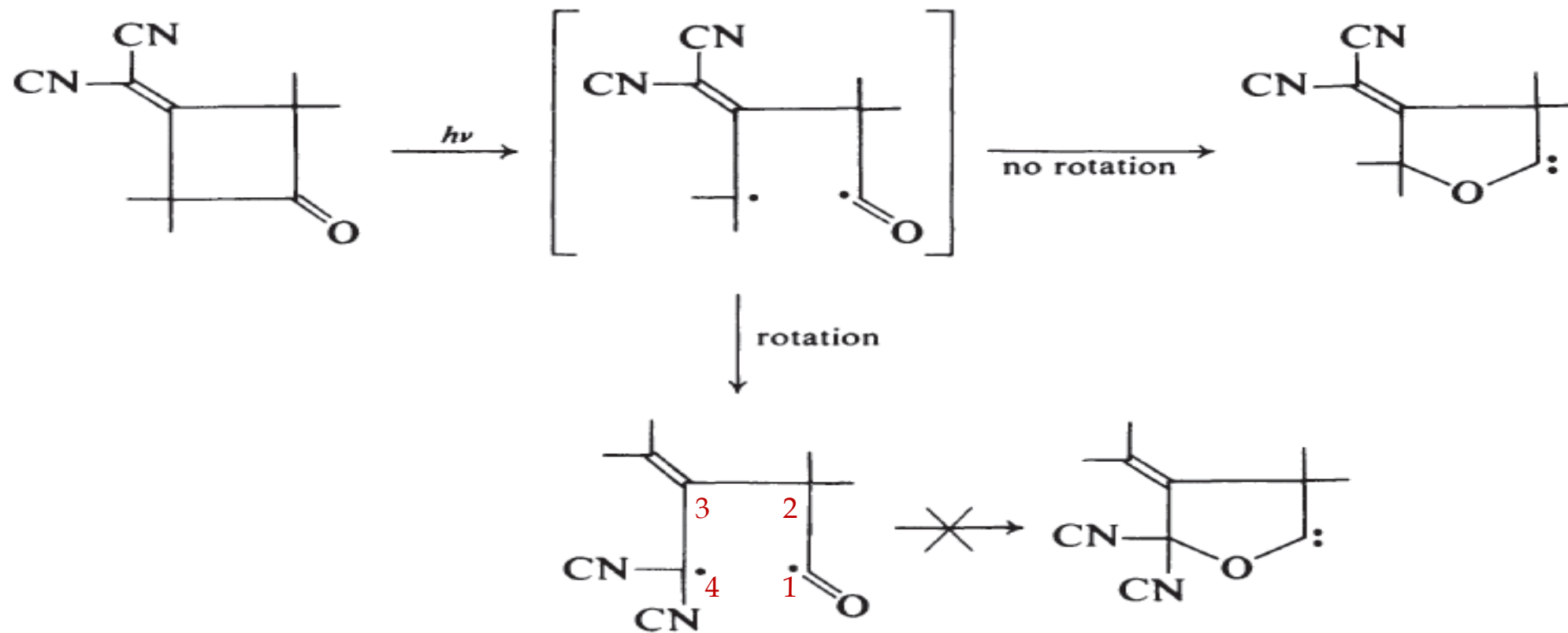
رادیکال الکیل دارای قدرت نوکلئوفیلی بیشتر



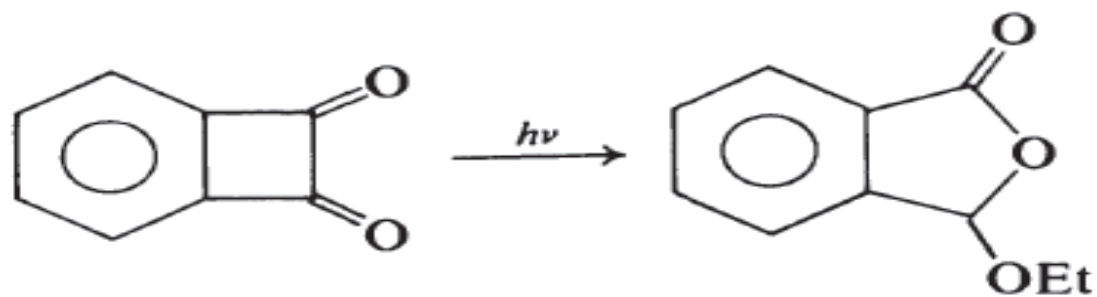
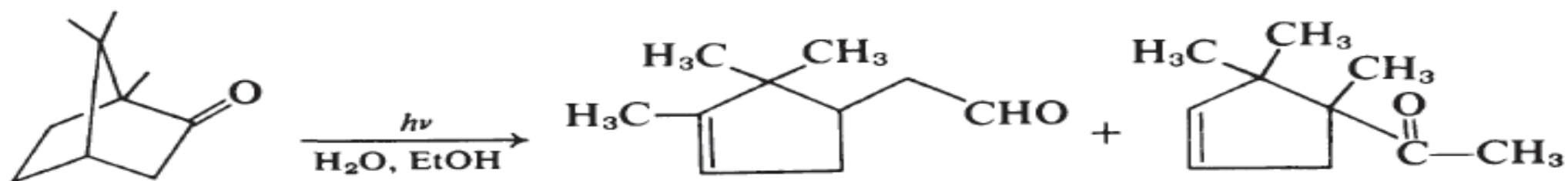
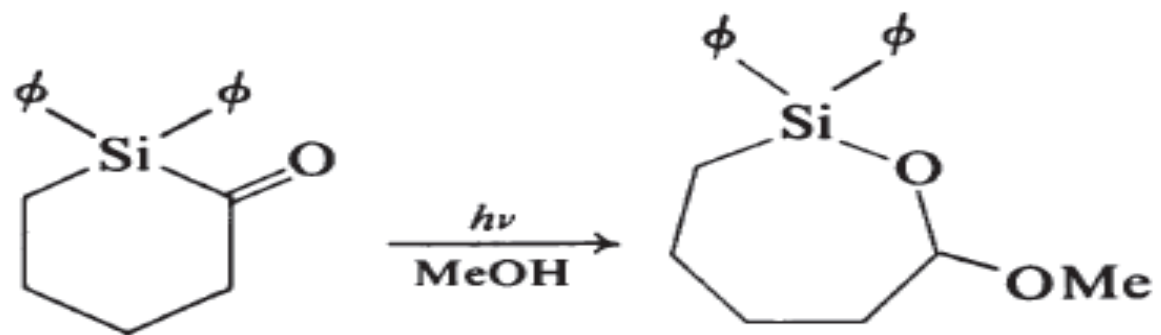
آن چه که مهم است این است که تشکیل کاربن در این واکنش ها یا باید به صورت Concerted باشد و یا خیلی سریع اتفاق بیفتد تا استرئوشیمی واکنش بتواند حفظ شود.

نکته ی دیگر این است که در این واکنش موقعی که از ترکیب ترانس استفاده می کنیم عملاً selectivity واکنش کاهش پیدا می کند (در حالت سیس 71% و در حالت ترانس 54% به دست آمده است)، شاید دلیل آن این باشد که ترکیب ترانس تحت فشار بیشتری است.

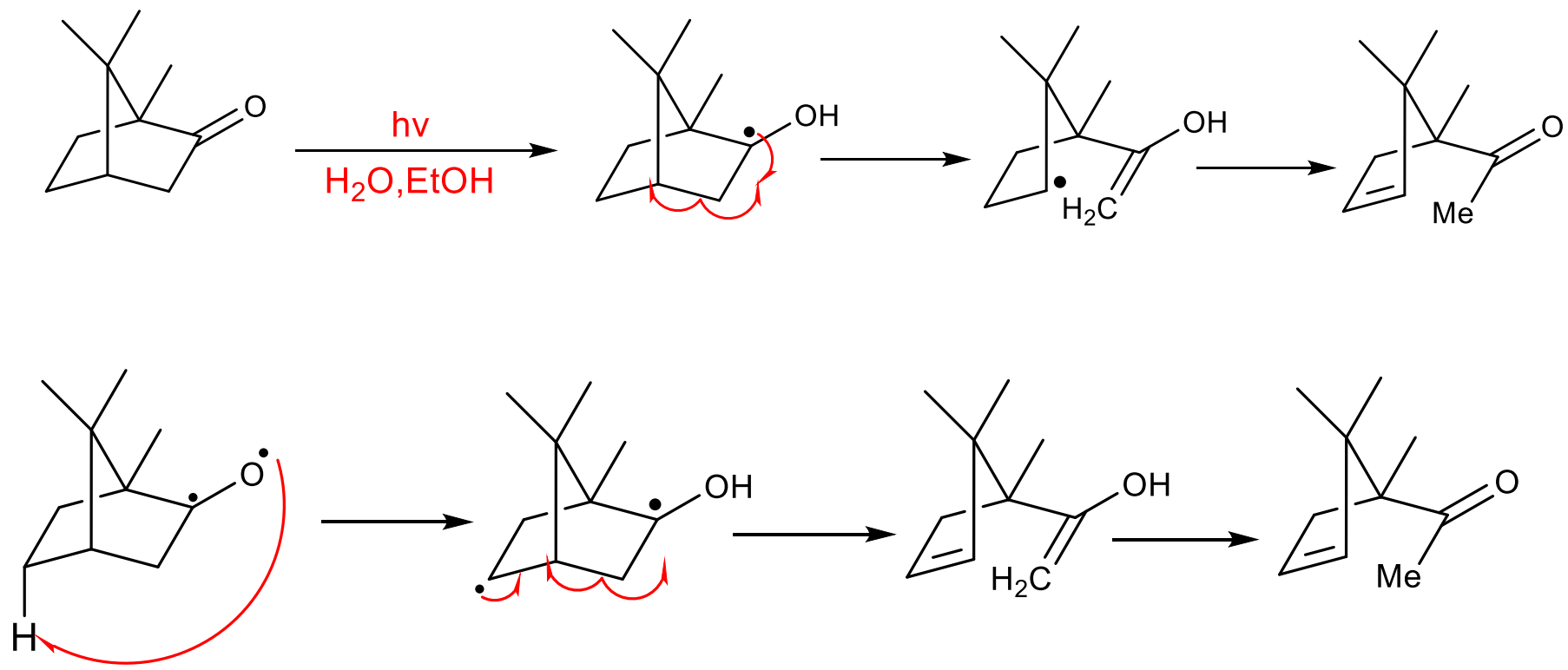


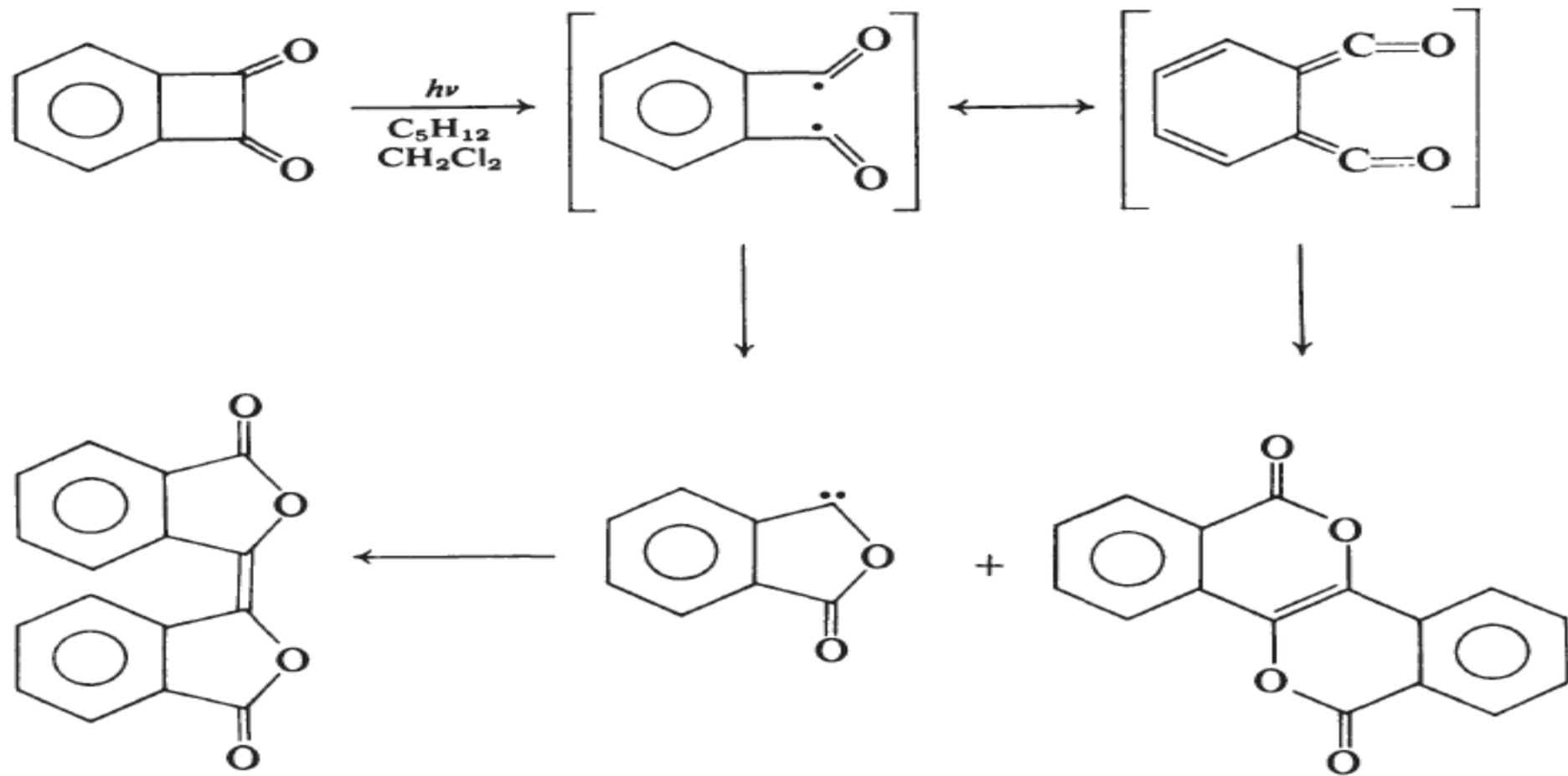


چرخش حول پیوند C_2-C_3 یا C_3-C_4 کند می باشد

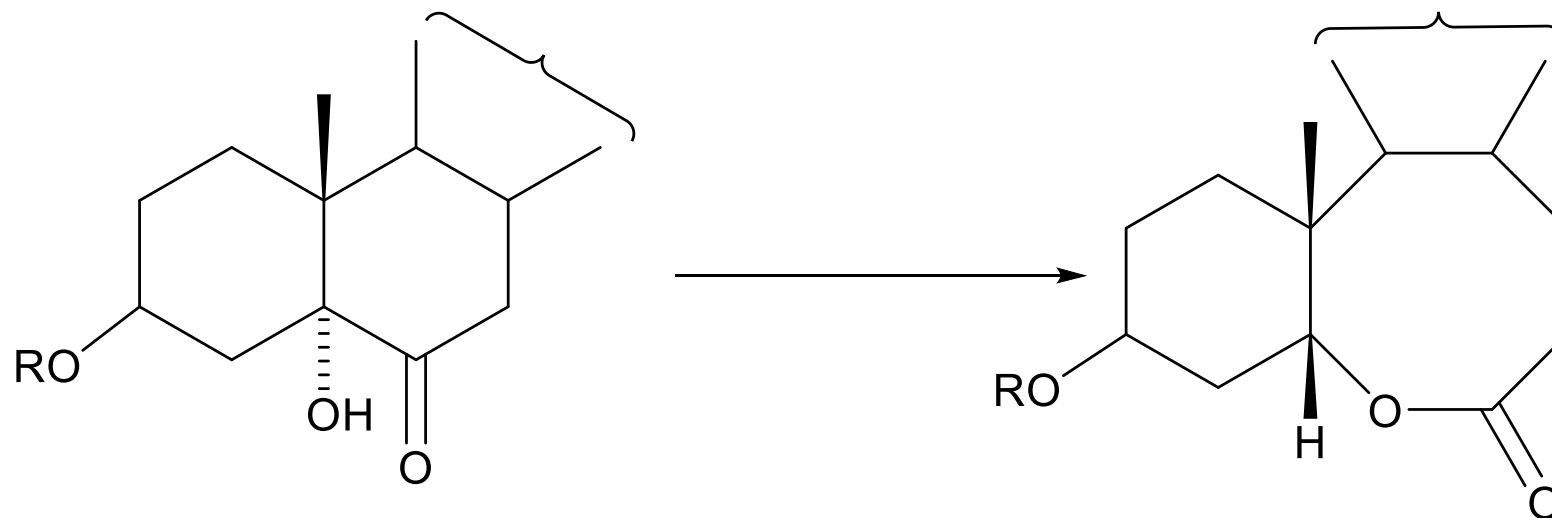


مکانیسم پیشنهادی: Norrish type II و شکستن β



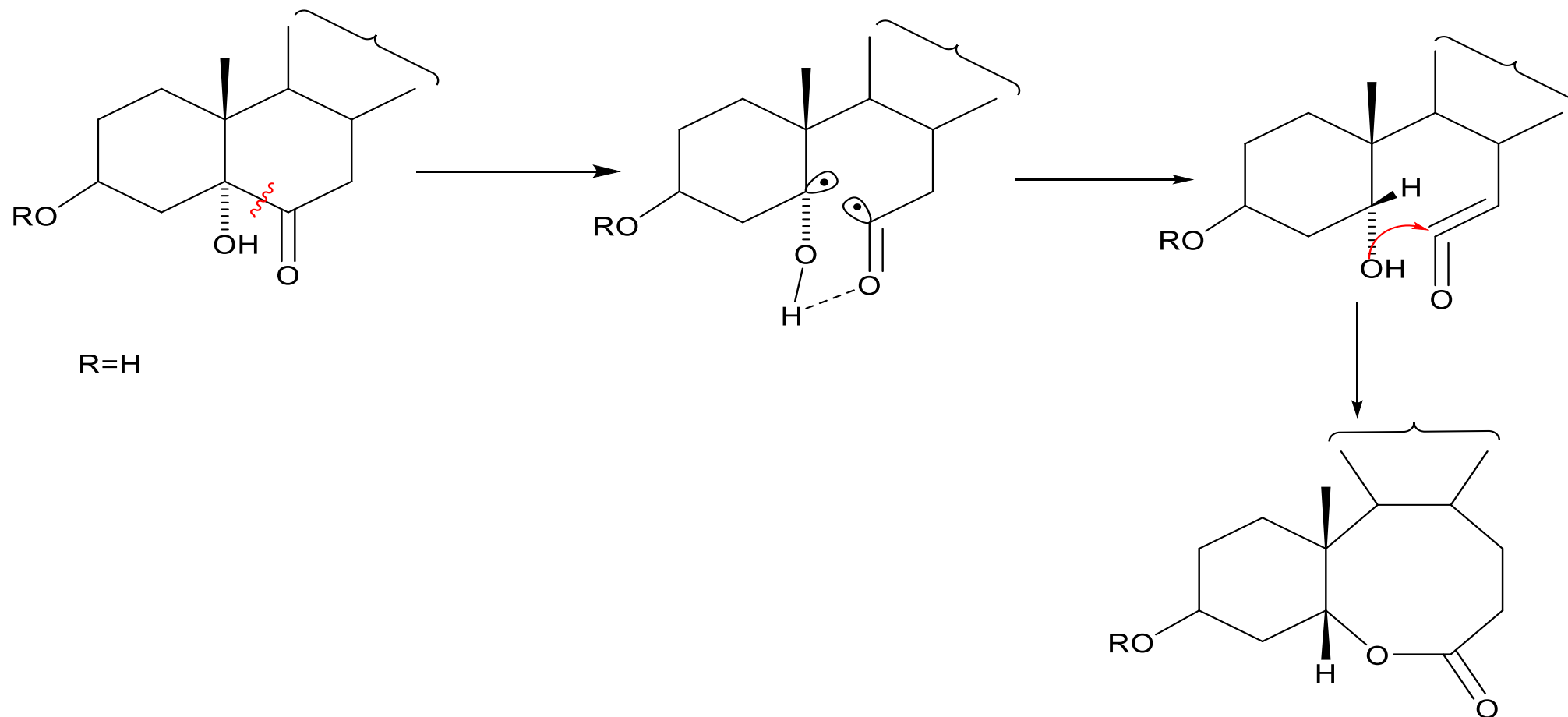


- Photolysis of the following 5- α -hydroxycholestan-6-one has been reported to produce the lactone stereospecifically. The 5- β isomer yields the lactone of opposite stereochemistry:



R=H

- The stereospecificity of this reaction is thought to arise from retention of the stereochemistry about the alkyl radical center due to hydrogen bonding of the OR group with the ketone,



- Although the following examples involve ketene intermediates, no hydrogen transfer is necessary:

