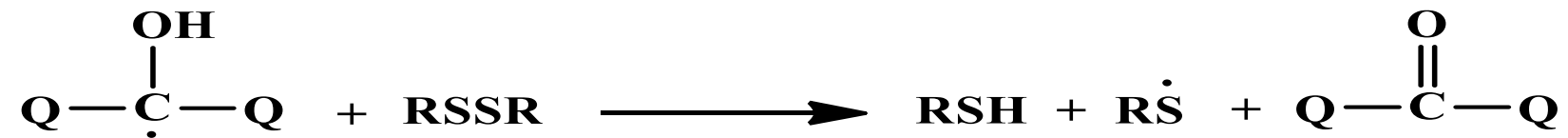


The net result of these reactions (besides a greatly reduced yield of reduction products) is



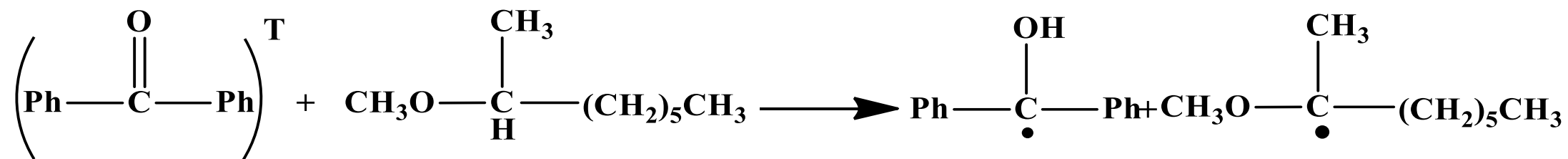
این واکنش عکس واکنش تشکیل رادیکال کتیل است که بوسیله بنزوفنون T تشکیل می شود و این واکنش از نظر ترمودینامیکی شدنی است.



نتایج

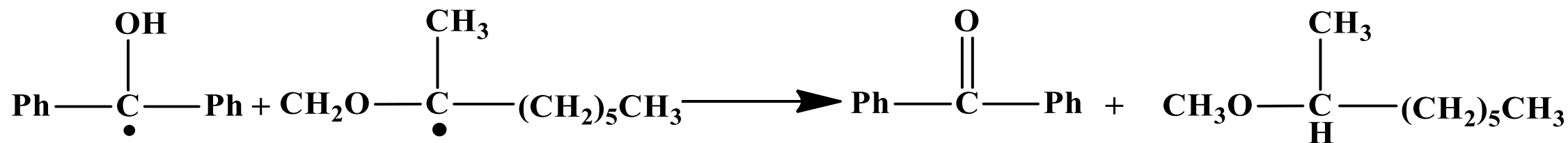
1. در این جا محصول تغییر کرد،
2. واکنش احیای نوری به شدت متوقف می شود،
3. راسمیزه شدن صورت می گیرد (به خاطر واکنش برگشت).

آزمایشاتی که در آن از الکل‌های فعال نوری به عنوان منبع اتم هیدروژن استفاده شده نشان می‌دهد که تحت شرایط نرمال این واکنش مهم نیست. این شاید بخاطر مسیرهای موثرتر برای واکنش کتیل رادیکال‌ها باشد و یا شاید مربوط به سرعت‌های دیفیوژن است که رادیکال‌ها را قبل از اینکه واکنش برگشت اتفاق افتد، جدا می‌کند. اگرچه واکنش در حضور اتر 0.17 بار سریعتر از واکنش در حضور ایزوپروپانول است، اترها می‌توانند به عنوان منبع اتم‌های هیدروژن استفاده شوند (به عبارتی دیگر سرعت واکنش احیای نوری در حضور اترها کمتر است).

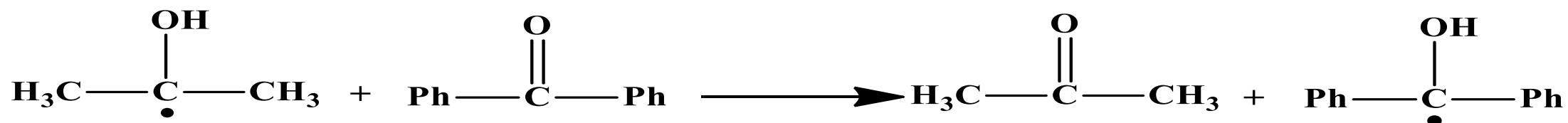
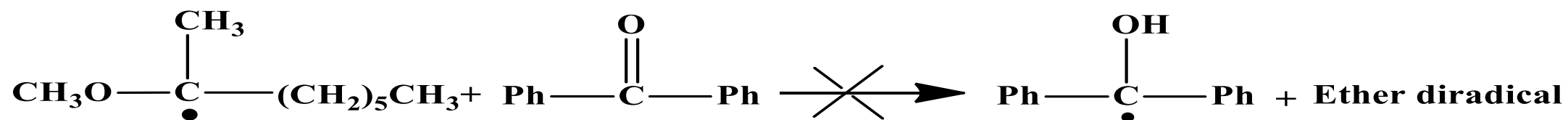


در مورد اترها عملاً راسمیزاسیون صورت می‌گیرد که در مورد الکل‌ها اتفاق نمی‌افتاد و این نشان می‌دهد که حدوداً نصف رادیکال‌های تولید شده واکنش برگشت را انجام می‌دهند.

نکته دیگر این است که در حضور مرکاپتان یا دی سولفید راسمیزاسیون افزایش می‌یابد.



در مورد اترها امکان انتقال دومین هیدروژن وجود ندارد اما در مورد ایزوپروپیل الکل این امکان وجود داشت.



سرعت این مرحله باید مسئول فقدان راسمیزاسیون الکل‌های فعال نوری در خلال احیای نوری باشد.

Amines

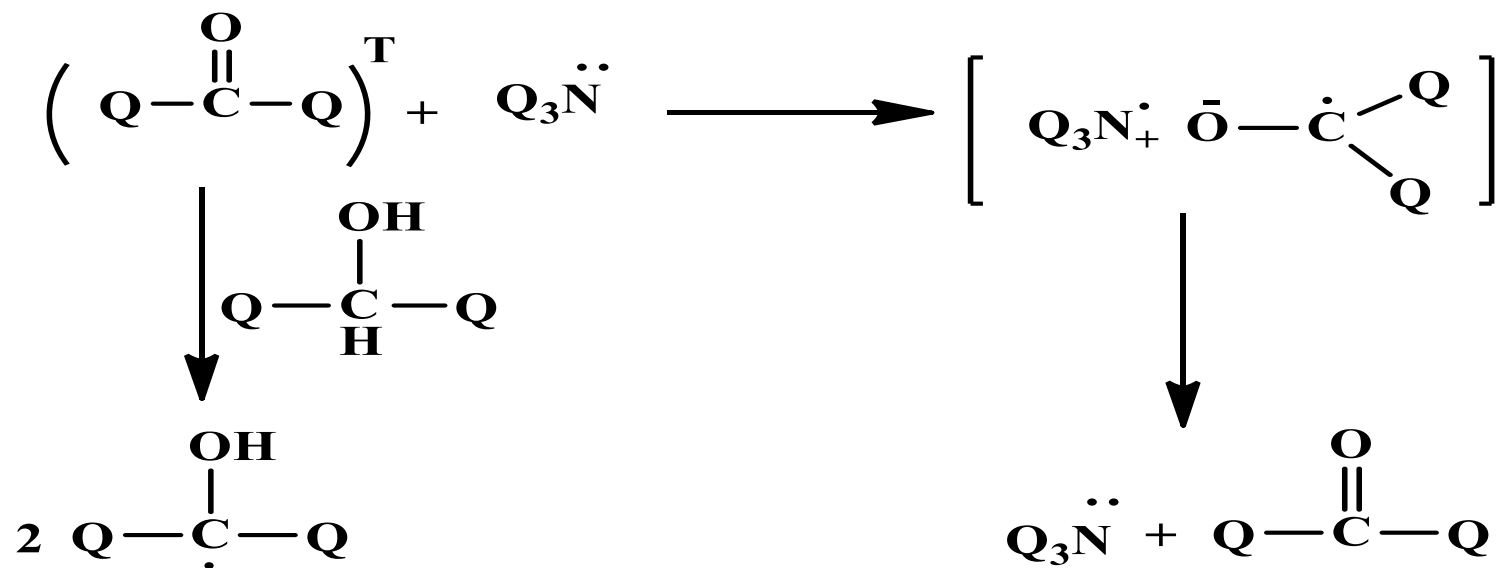
آمین ها هم می توانند به عنوان منبع هیدروژن عمل کنند و واکنش احیای نوری را انجام دهند اما راندمان این واکنش ها در عمل نسبت به بنزهیدرول و ایزوپروپیل الکل کمتر است. نکته ی دیگری که در مورد آمین ها، مخصوصا آمین های آروماتیک مطرح است این است که مکانیسم واکنش این ها با مکانیسم واکنش الکل ها به دلایل زیر متفاوت است.

1. احیای نوری با آمین ها با انتخابگری کمتری نسبت به طبیعت اتم هیدروژن در مقایسه با مشاهده ی جذب هیدروژن آلکان ها اتفاق می افتد.
2. احیای نوری بنزوفنون توسط دی متیل فنیل آمین و متیل دی فنیل آمین به وسیله ی خاموش کننده های تریپلت نظیر نفتالن و فریک دی بنزوئیل متانوات خاموش می شود ولی خاموش شدن با راندمان کمتری نسبت به خاموش شدن احیای نوری با بنزپیناکول اتفاق می افتد.
3. فلورینون می تواند توسط آمین ها احیای نوری شود اگرچه در حضور الکل ها خنثی است.

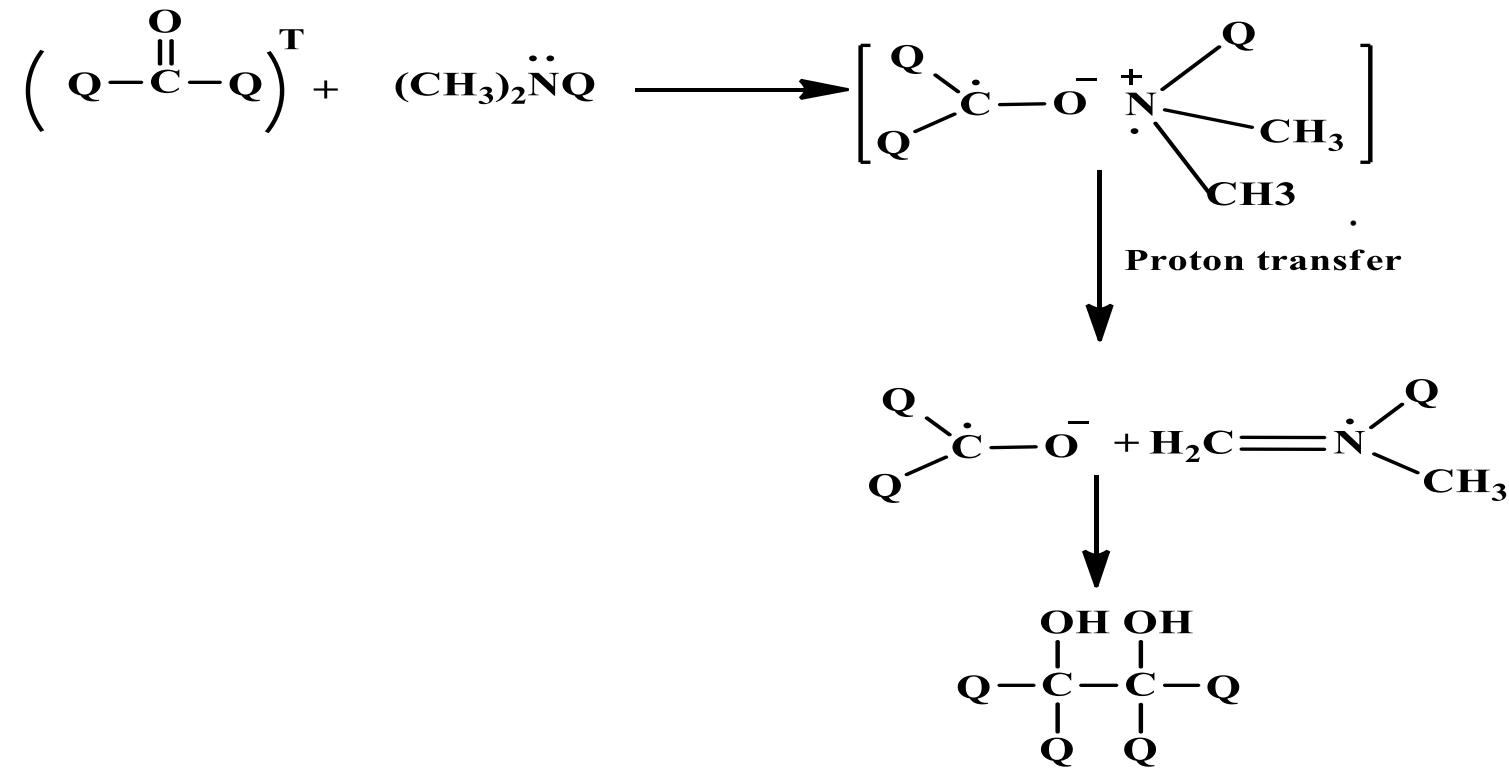
4. احیای نوری بنزوفنون با بنزهیدرول به وسیله ی حضور آمین نوع سوم مثل تری فنیل آمین یا تری پاراتولیل آمین مماعت می شود. در مورد تری پاراتولیل آمین $k_q/k_r = 525$ می باشد اما برای تری فنیل آمین این نسبت 44 می باشد.

5. خاموش کردن احیای نوری توسط آمین ها در حلال های قطبی بیشتر از حلال های غیرقطبی است.

یکی از مکانیسم ها برای این واکنش ها مکانیسم انتقال الکترون از آمین نوع سوم به کتون تریپلت است:



مثالی از واکنش احیای نوری در حضور آمین:



Tri-p-tolylamine یک خاموش کننده بهتری نسبت به **Triphenylamine** می باشد چون رادیکال کاتیون را پایدار تر می کند. بهمین دلیل حلال قطبی تمایل دارد که جفت یون را پایدارتر کند.

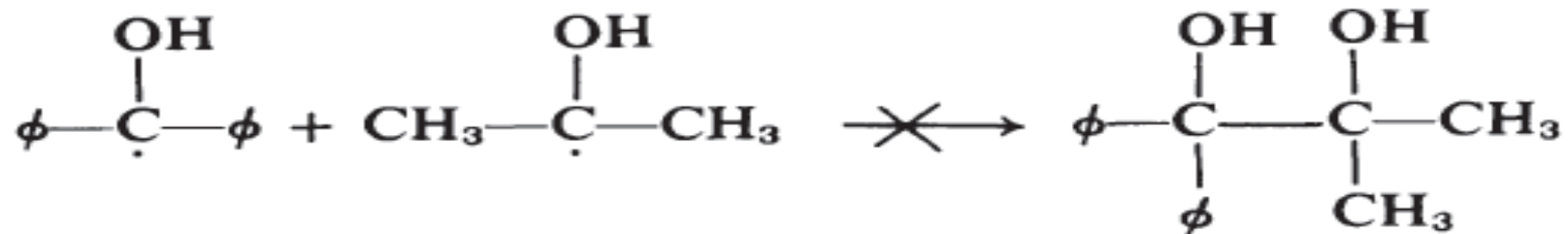
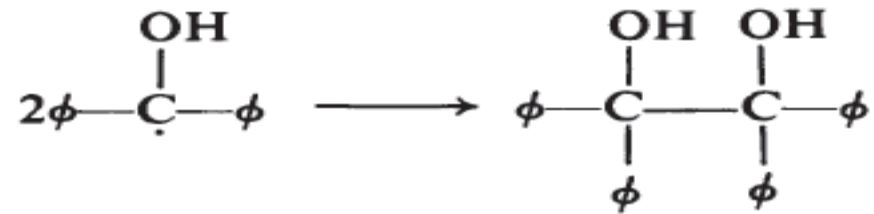
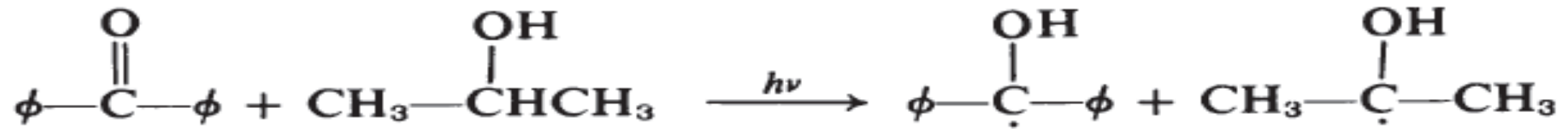
این واکنش در حضور نفتالن خاموش می شود اما سرعت خاموش شدن در این واکنش ها کمتر است چون در حضور نفتالن، بین انتقال الکترون از آمین به کتون تریپلت و انتقال انرژی از کتون تریپلت به نفتالن رقابت به وجود می آید.

ترکیبات آمینی می توانند واکنش احیای نوری را روی فلورینون انجام دهند که این نشان می دهد در این سیستم ها انتقال الکترون می تواند سریع صورت بگیرد، پس فلورینون با همان مکانیسم گفته شده واکنش احیای نوری را انجام می دهند. البته برای انجام این واکنش لازم است که هیدروژن های آمین به اندازه ی کافی فعال باشند.

دیده شده ترکیباتی مثل $(n\text{-Bu})_3\text{Sn}$ دارای پیوندهای ضعیف کربن-هیدروژن هستند و به راحتی می توانند احیای نوری را انجام دهند.

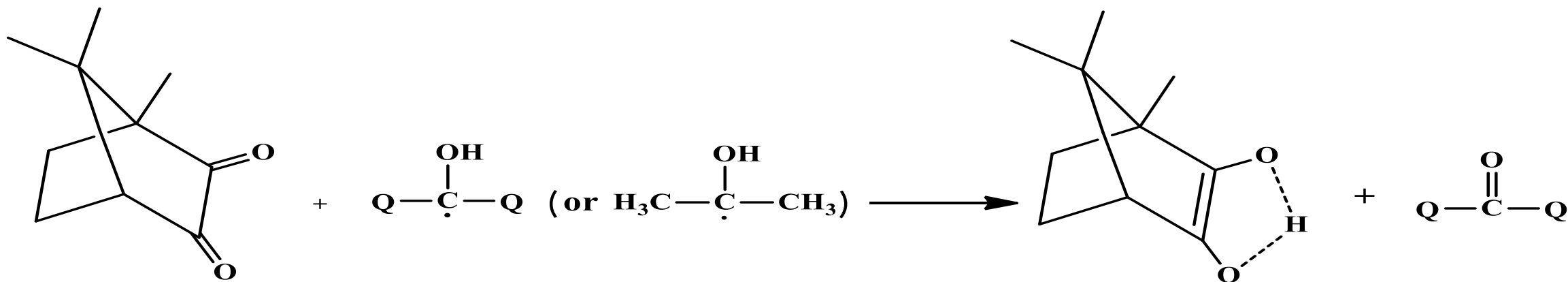
درمورد سولفیدها هم مثل آمین ها نتایج مشابهی به دست آمده، یعنی سولفیدها هم می توانند از طریق انتقال الکترون واکنش انجام دهند.

قبلا دلایلی ذکر شد که **Cross product** نمی تواند تشکیل شود اما گزارشاتی وجود دارد که نشان می دهد مقداری از این محصول هم تشکیل می شود:



Time, min	System: $\phi_2\text{C}=\text{O}$, IPA	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, Benzhydrol
922	0.070 ± 0.007	0.34 ± 0.02

Ratio of mixed to normal pinacol

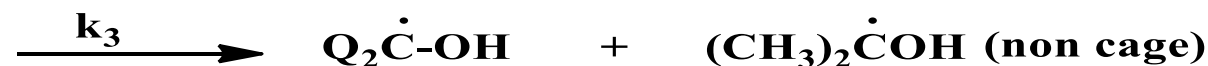
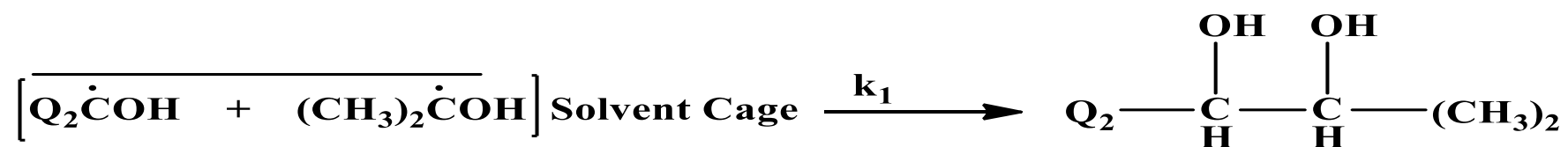
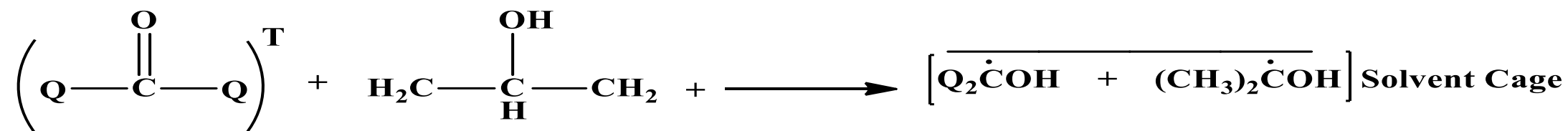


Comphorquinone
a ketyl radical Scavenger

mix Pinacol 1
benzhydrol 0.8

از آنجائیکه مخلوط پیناکول در حضور **Camphorquinone** ایجاد می شود تشکیل آن باید تحت شرایطی باشد که رادیکال های کتیل جاروب نشوند و یا به عبارتی مناسب برای جاروب شدن نباشند یعنی در یک قفس حلال باشد. و از آنجائیکه بنزپیناکول تحت این شرایط مشاهده نمی شود تشکیل آن باید در خارج از این قفس حلال اولیه اتفاق افتد.

The following mechanism is proposed



The fraction of products arising from the cage reaction then is given by

$$\alpha = (k_1 + k_2)/(k_1 + k_2 + k_3)$$

From the relative amounts of mixed pinacol and of benzpinacol in the absence of the scavenger we obtain

$$\frac{k_1}{k_3} = \frac{\text{mixed pinacol}}{\text{benzpinacol}} = a = 0.07$$

and the ratio of benzhydrol to mixed pinacol is

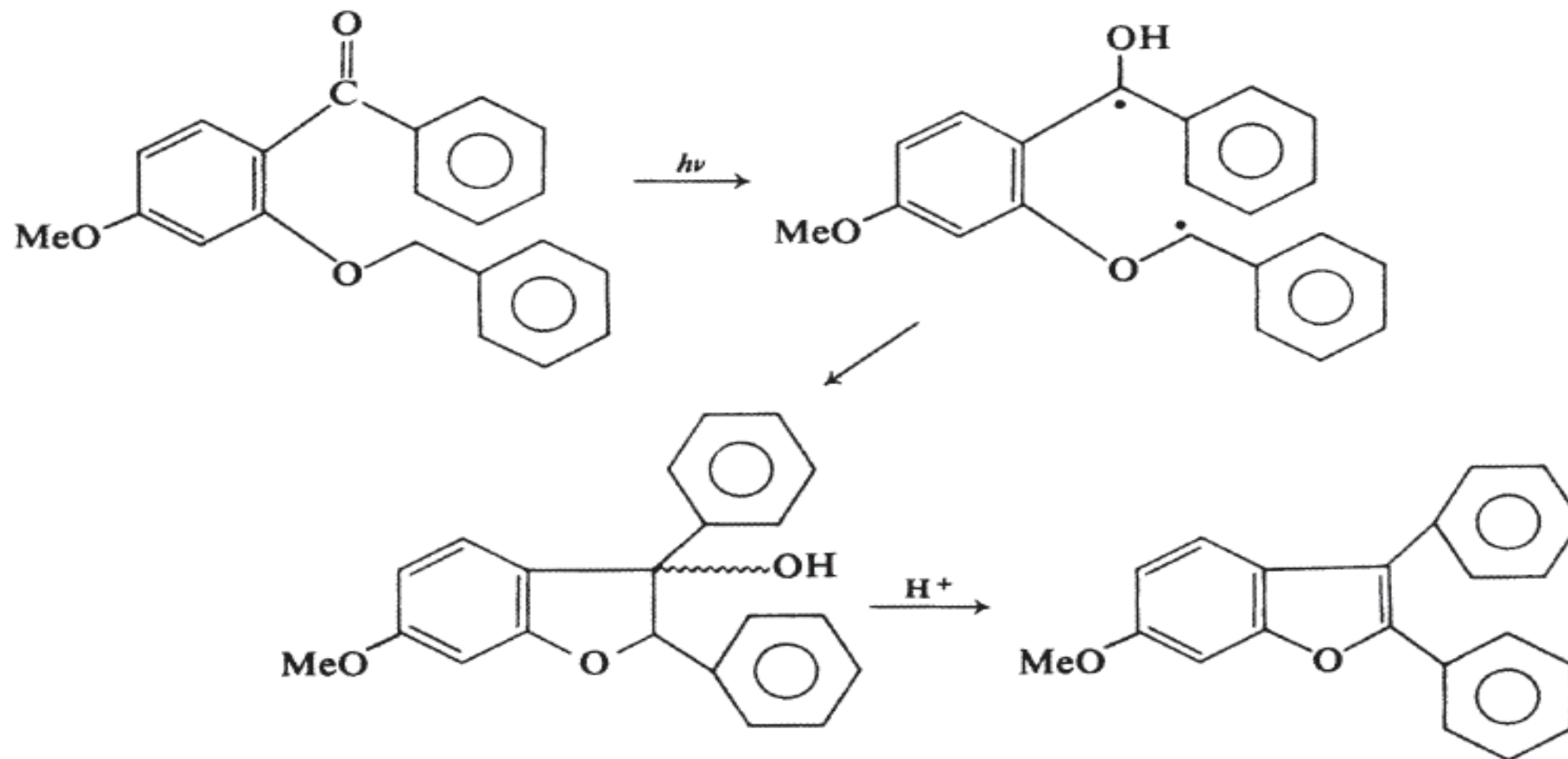
$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\text{benzhydrol}}{\text{mixed pinacol}} = b = 0.8$$

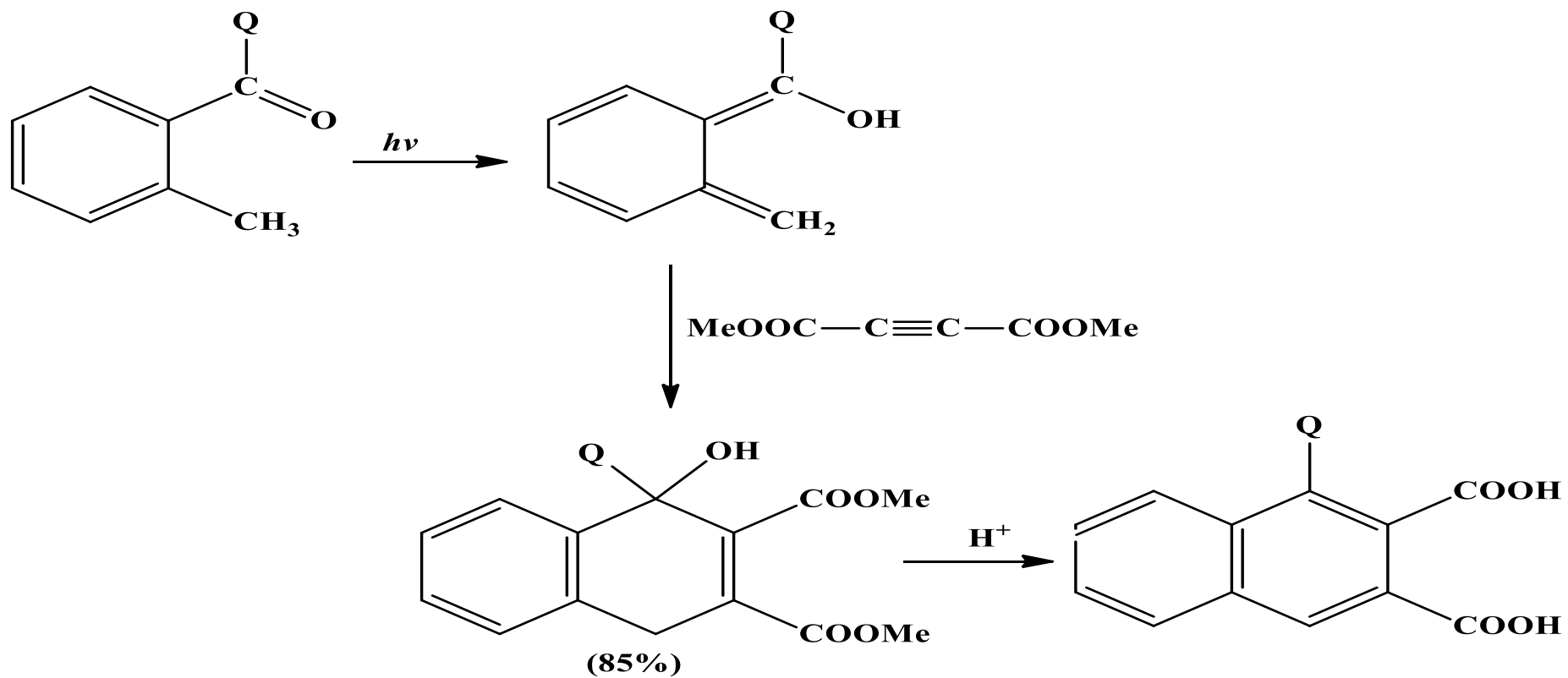
Then

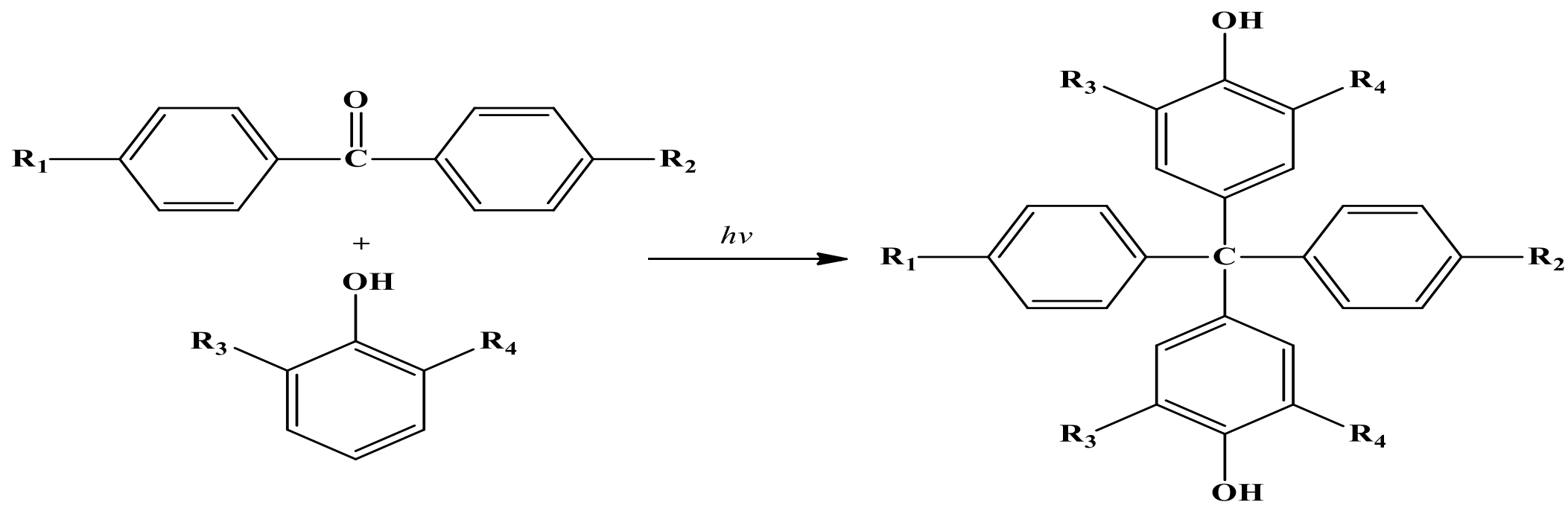
$$\alpha = \frac{k_1 + k_2}{k_1 + k_2 + k_3} = \frac{k_1 + bk_1}{k_1 + bk_1 + (k_1/a)} = \frac{1 + b}{1 + b + (1/a)} = 0.11$$

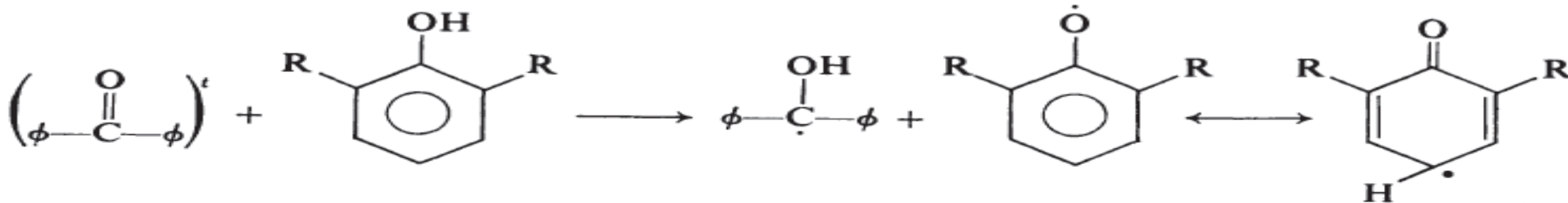
0.11% of reaction passes through solvent cage.

Synthetic applications of the photoreduction of arylketones

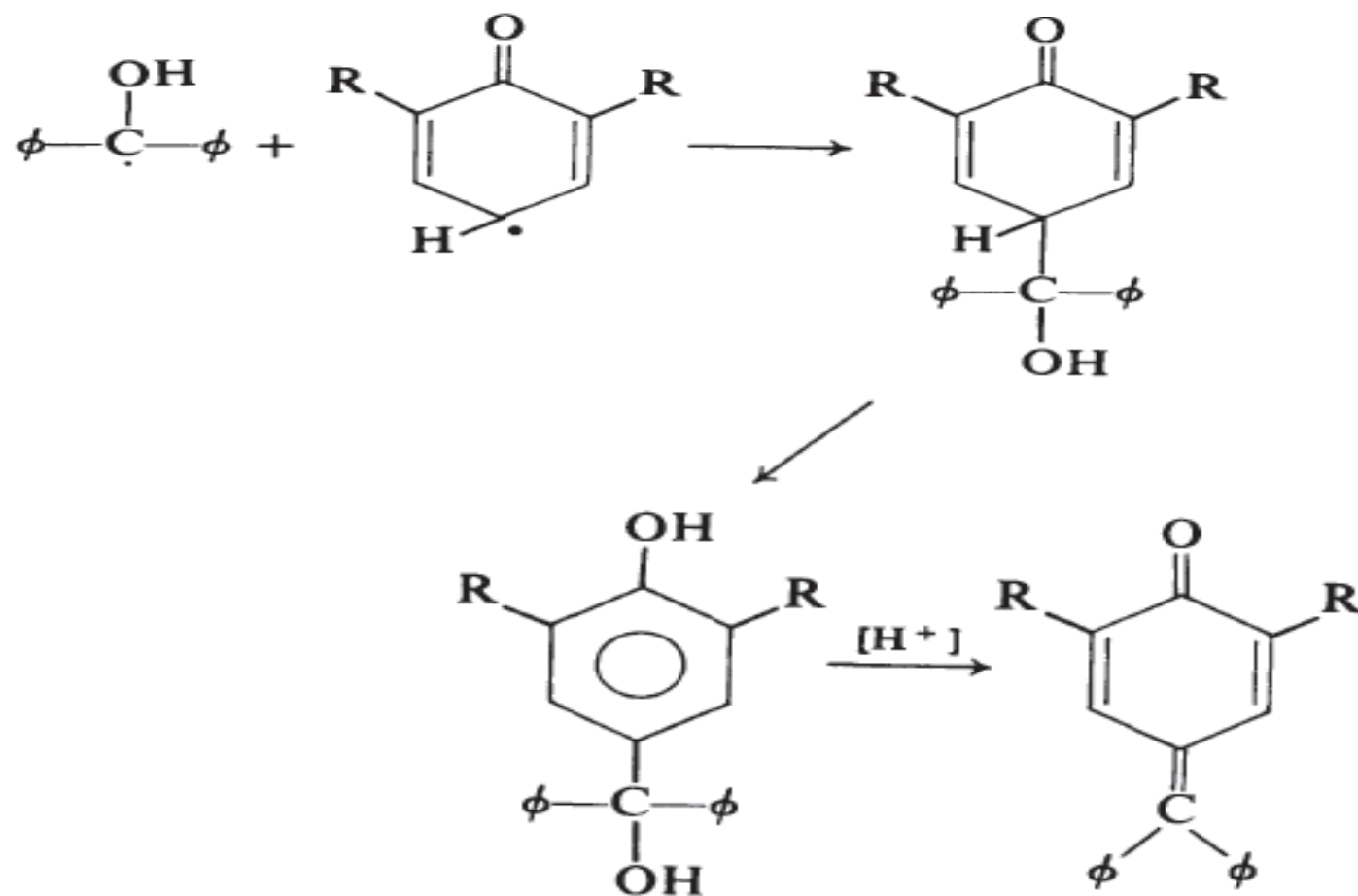




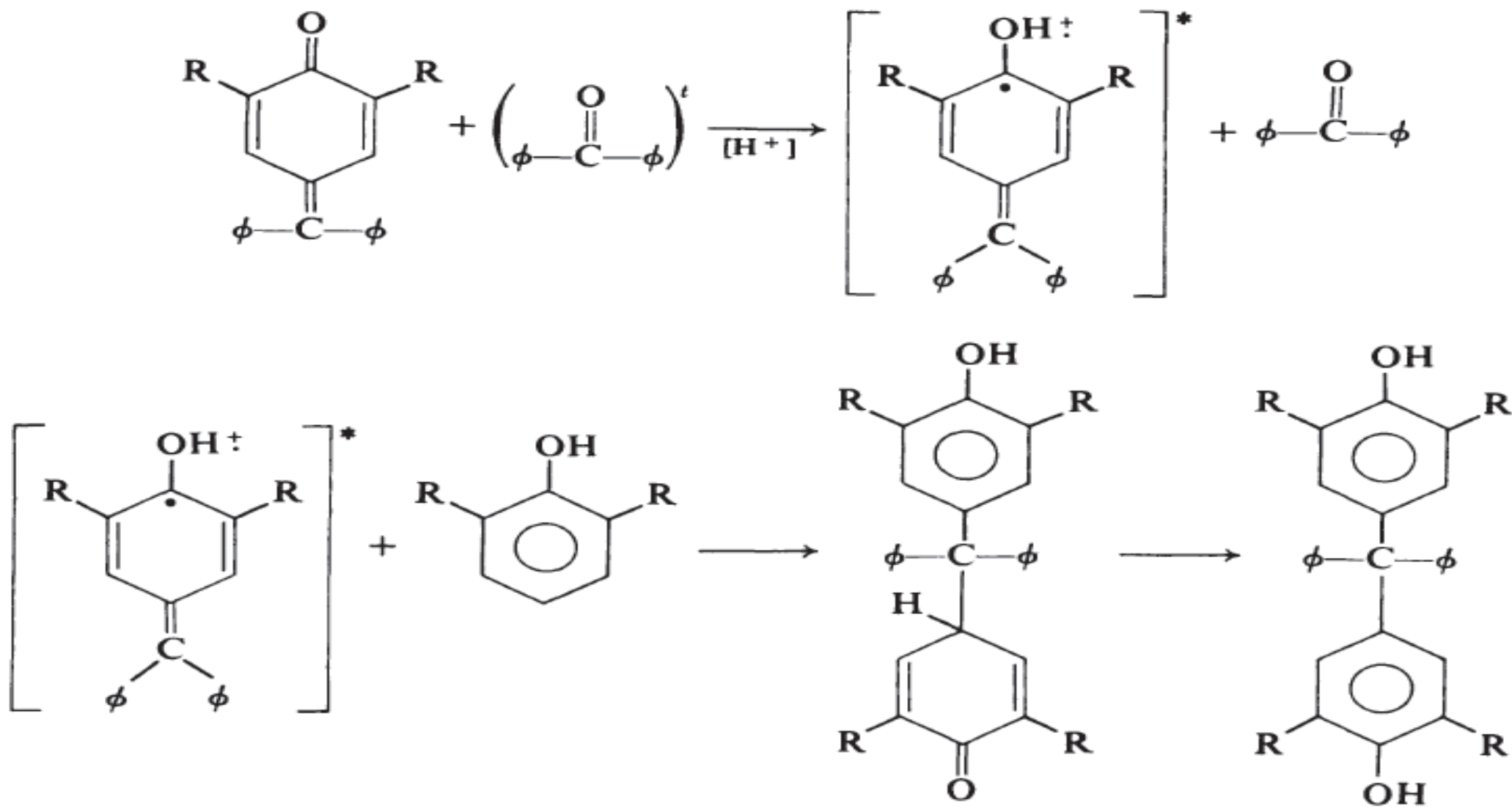




**Mechanism of
the reaction:**

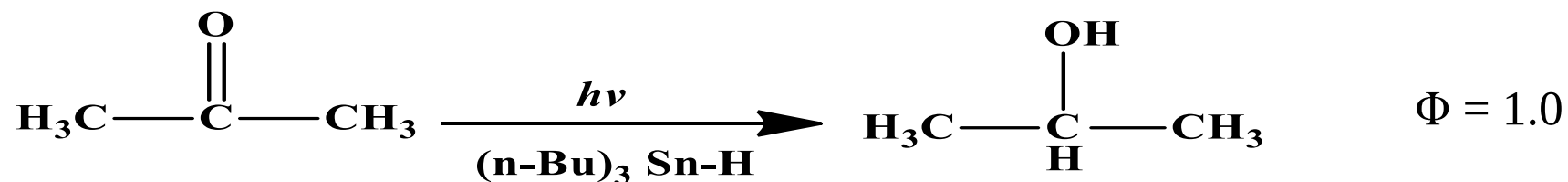
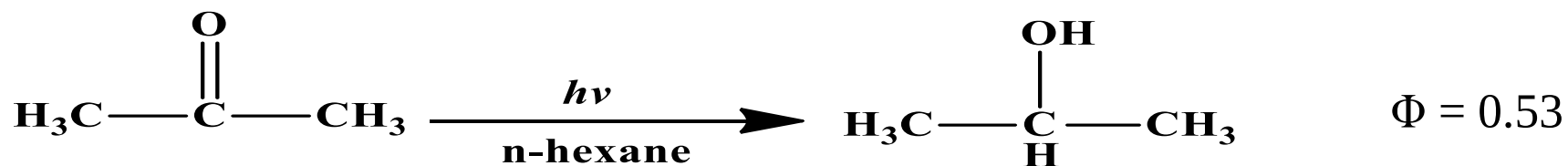


Fuchstone



The photoreduction of alkanones

ترکیبات کتونی معمولاً **Sensitizer** هستند، ضمن اینکه می توانند احیای نوری را هم انجام دهند. به علت بالا بودن سطح انرژی حالت برانگیخته پیچیدگیهای زیادی را در حین عمل از خود نشان می دهند.



در این واکنش ها خاموش کننده قادر است پیشرفت واکنش را متوقف کند. ضمناً با استفاده از رفتار واکنش در حضور خاموش کننده، می توان پی به چندگانگی حالت برانگیخته ی مولکول برد. به عنوان مثال چنانچه واکنش در حضور خاموش کننده ی اکسیژن خاموش شد، می توان فهمید که حالت برانگیخته ی سیستم موردنظر تریپلت بوده است.

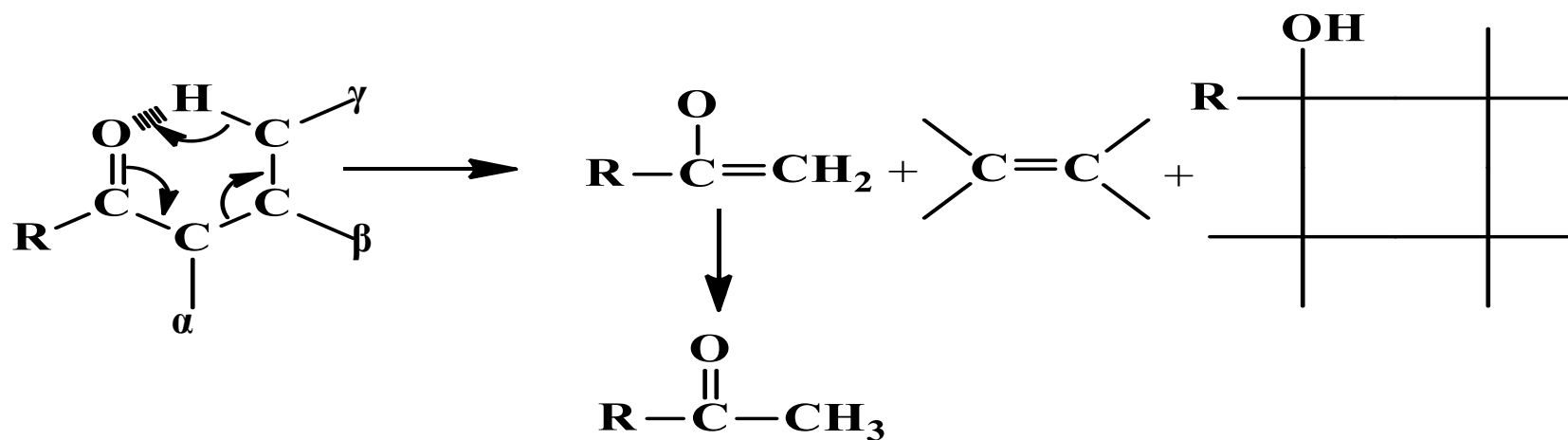
The multiplicity of the excited states

استفاده از خاموش کننده های T می تواند چند گانگی حالت بر انگیزته مسئول واکنش را نشان دهد. احیای نوری بنزوفنون توسط اکسیژن یا نمکهای فریک حل شده قویا خاموش می شود که نشانگر حالت T کتون است.

در کتونهای آلیفاتیک تنها بخشی از کل واکنش می تواند حتی با موثرترین خاموش کننده های T خاموش شود. چون این خاموش کننده ها حالت های S را متوقف نمی کنند و یا به عبارتی خاموش نمی شوند. در نتیجه معلوم می شود که محصولات کتونهای آلیفاتیک از حالت های برانگیزته S, T ناشی می شوند. مقدار واکنش خاموش نشده به قدرت پیوند C-H, γ بستگی دارد.

Intramolecular hydrogen abstraction of ketones (Type II cleavage)

در حالت $S^1(n,\pi^*)$ بیشتر β شکستن دیده می شود و در حالت $T^1(n,\pi^*)$ بیشتر حلقوی شدن مشاهده می گردد.



واکنش کتون های آلیفاتیک در حالت S به قدرت پیوند **C-H** , γ بستگی دارد:

Compound	$\gamma_{BD\ C-H}$, Kcal/mol	% Singlet Reaction
2- Pentanone	98	6.5
2-Hexanone	94.5	33.3
5-Methyl-2-hexanone	91	52.6

هر قدر انرژی تفکیک پیوند کمتر باشد، شکست پیوند راحت تر است و میزان سینگلتی که وارد واکنش می شود بیشتر می شود.

برای واکنش تریپلت ترکیبات کتون دو مکانیسم پیشنهاد شده است:

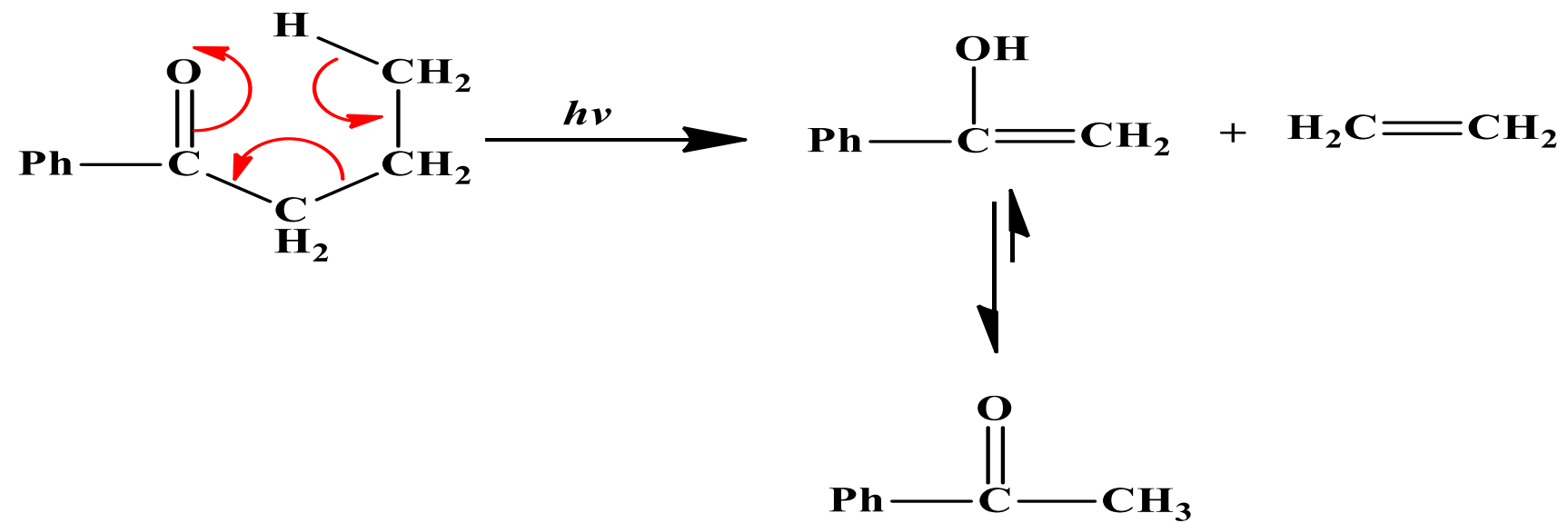
(1) مکانیسم همزمان (Concerted)

(2) Biradical مکانیسم

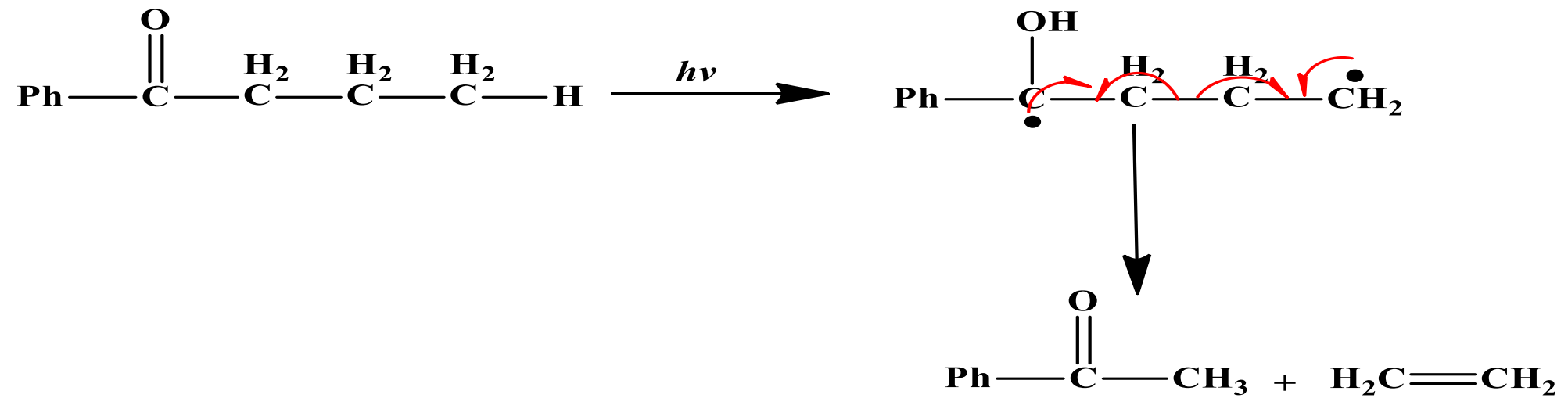
در عمل دیده شده ، مکانیسم دوم برای حالت های تریپلت اتفاق می افتد، چون در حالت تریپلت رادیکال ها با هم موازی هستند به همین دلیل امکان واکنش concerted محدود می شود.

در مکانیسم اول فعالیت نوری از دست نمی رود، اما در مکانیسم دوم چون رادیکال به وجود می آید راسمیزاسیون صورت می گیرد و فعالیت نوری از دست می رود.

Concerted mechanism



Biradical mechanism



➤ 1. اگر C_8 فعالیت نوری داشته باشد، در مکانیسم همزمان، کتون فعال نوری واکنش نداده، فعالیت نوری خود را از دست نمی دهد اما اگر مکانیسم به صورت **Biradical** باشد در این صورت واکنش برگشت سبب می شود که فعالیت نوری ماده اولیه از دست برود.

➤ (S)-(+)-4-Methyl-1-phenyl-1-hexanone

➤ در جدول زیر نشان داده شده که راسمیزاسیون در حلال بنزن خیلی بالا است.

➤ 2. در فتولیز کتون در حضور حلال ترشیوبوتانول، هیچ گونه راسمیزاسیونی صورت نمی گیرد. به نظر می رسد این کاهش مؤثر در واکنش Disproportionation که منجر به راسمیزاسیون می گردد، مربوط به پیوند هیدروژنی بین هیدروکسیل دی رادیکال و مولکول های حلال باشد و این به این معناست که مکانیسم واکنش همزمان نبوده است.

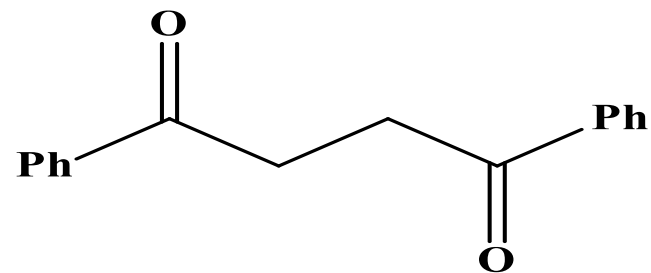
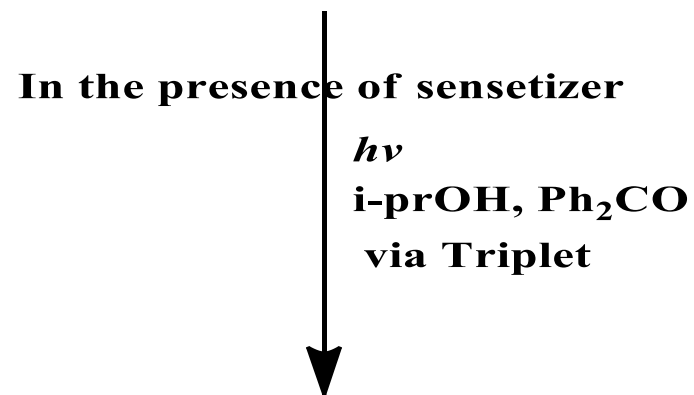
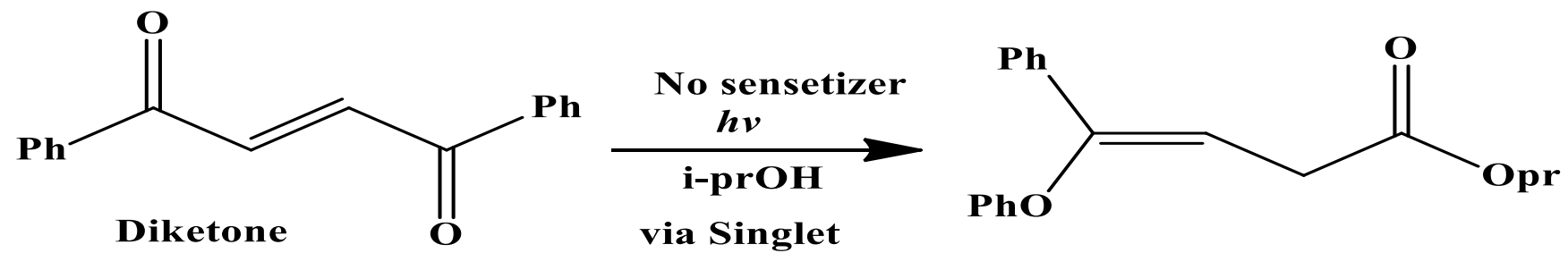
علا دیده می شود واکنش های راسمیزاسیون در حلال های غیرقطبی بهتر انجام می گیرد:

راسمیک شدن در حلال های غیر قطبی زیاد است. در حلال های قطبی میزان واکنش براساس disproportionation به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین هیدروکسیل دی رادیکال و مولکول حلال کاهش می یابد در نتیجه راسمیک شدن کاهش پیدا می کند. پیوند هیدروژنی, هیدروژن را درگیر و مانع جذب آن توسط کربن γ می شود و راندمان کوانتومی کتون و محصولات حاصل از Norrish type I افزایش می یابد. در نگاه اول به نظر می رسد که واکنش همزمان باشد ولی وقتی به راندمان کوانتومی تشکیل حلقه توجه کنید مشاهده می کنید که راندمان کوانتومی حلقه در حلال قطبی نسبت به حلال غیر قطبی زیاد می باشد از آنجا که تشکیل ترکیب حلقوی که از حالت تریپلت حاصل می شود و مکانیسم برای حالت های تریپلت Biradical می باشد پس نتیجه می گیریم که واکنش رادیکالی است نه همزمان.

Solvent	Φ_{II} (Ketone formation)	Cycle formation	$\Phi_{racemization}$
Benzene	0.23	0.03	0.78
Benzene + 2% t-BuOH	0.33	0.03	0.57
t-BuOH	0.97	0.06	0.03

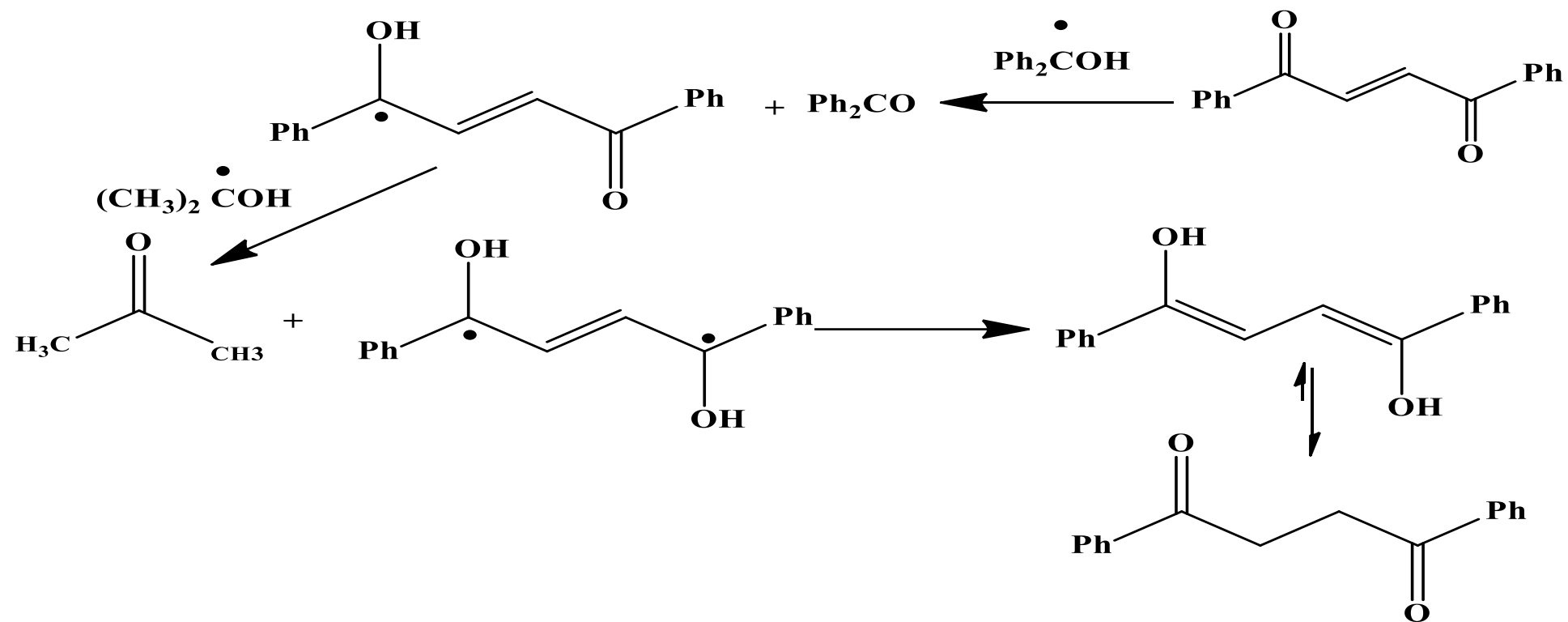
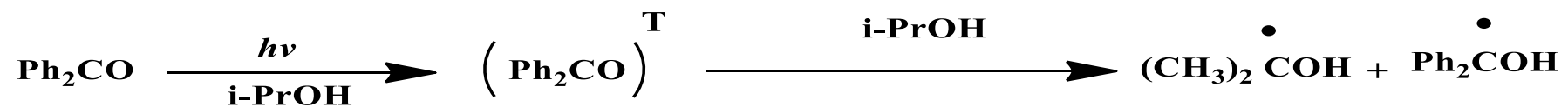
ممکن است انتظار داشت که در حالتی که محصول اولفینی T, دارای سطح انرژی پائین تری نسبت به کتون اولیه داشته باشد, در اینصورت شکستن Concerted جهت ایجاد اولفین T اتفاق افتد. برای مثال:





Photoreduction product

مکانیسم مسیر در حضور حساس کننده:

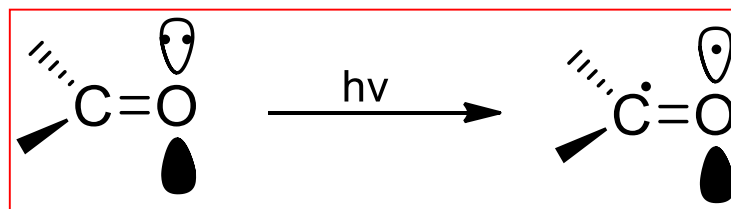


❖ وقتی ترکیبات کربونیل در حضور اولفین ها مانند 1,3-پنتادی ان فتولیز می شوند که دارای E_T کمتر از E_T ترکیبات کربونیل باشد، ترکیبات کربونیل از طریق انتقال انرژی به اولفین خاموش می شوند. این رفتار به وسیله کاهش یا حذف فتو احیا ترکیبات کربونیل نشان داده می شود و اولفین ایزومریزاسیون یا دی مر شدن را انجام می دهد. ولی اگر اولفین دارای E_T بالاتری نسبت به کربونیل باشد انتقال انرژی اتفاق نمی افتد بیشتر افزایش کربونیل به اولفین و تشکیل اکستان نتیجه می شود.

❖ برای ترکیبات کربونیل آروماتیک حالت $T(n \rightarrow \pi^*)$ مسئول تشکیل اکستان می باشد.

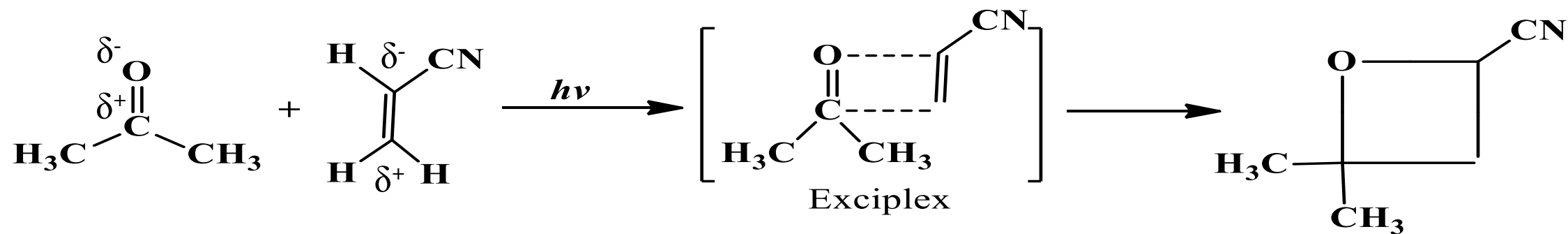
❖ برای ترکیبات کربونیل آلیفاتیک هر دو حالت $S(n \rightarrow \pi^*)$ و $T(n \rightarrow \pi^*)$ مسئول تشکیل اکستان می باشد. حالت $S(n \rightarrow \pi^*)$ این ترکیبات عمدتاً منجر به تشکیل اکستان می شود ولی حالت $T(n \rightarrow \pi^*)$ این مشتقات هنگامی منجر به تشکیل اکستان می شود که E_T کربونیل پایینتر از E_T اولفین باشد در غیر این صورت منجر به ایزومر شدن یا دی مر شدن اولفین می شود.

❖ حالت برانگیخته $n \rightarrow \pi^*$ چون انتقال الکترون را از جفت الکترون تنها اکسیژن کربونیل به اوربیتال π^* خالی مشترک بین اکسیژن و کربن فراهم می کند، باعث می شود که اکسیژن تقریباً دچار کمبود الکترون گردد و به عنوان الکترون دوست عمل کند و کربن که غنی از الکترون است، به صورت نوکلئوفیل رفتار کند.



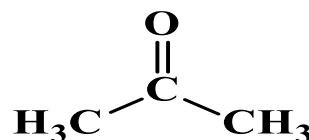
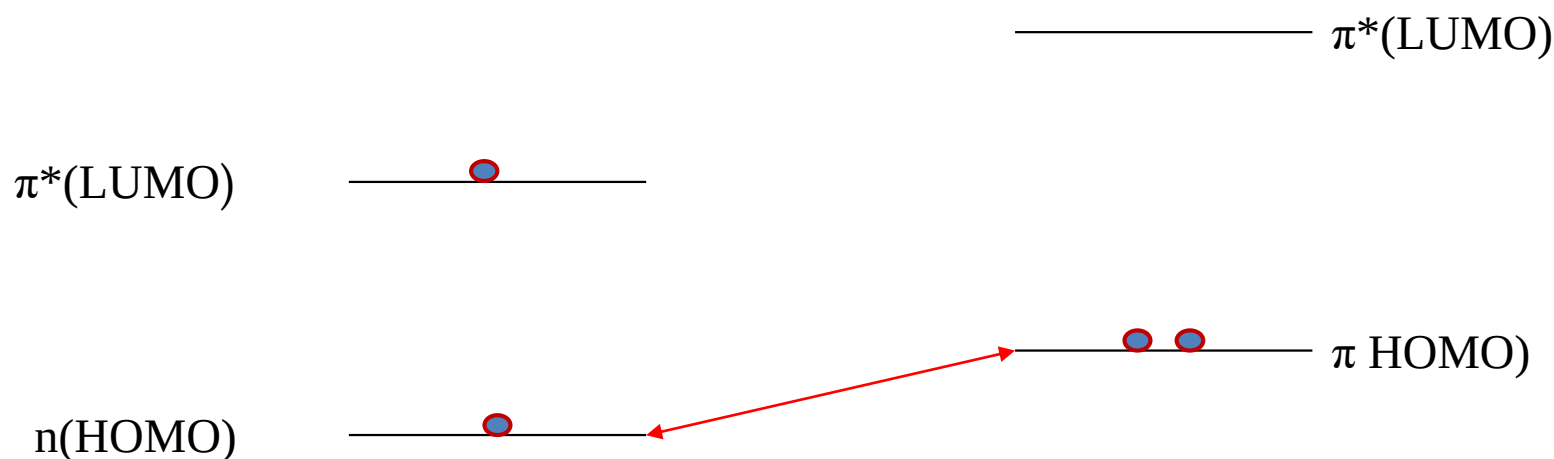
ماهیت amphoteric حالت $S(n \rightarrow \pi^*)$ کربونیل در فعالیتش نسبت به اولفین غنی از الکترون (دارای استخلاف الکترون دهنده) و اولفین کمبود الکترون (دارای اسنخلاف الکترون کشنده) منعکس می شود.

در حضور الکن های دارای استخلاف های الکترون کشنده کربونیل به عنوان نوکلئوفیل عمل می کند و الکترون از π^* کربونیل به π^* الکن انتقال می یابد و چون بر هم کنش بین $\pi^* \leftrightarrow \pi^*$ صورت می گیرد و هر دو اوربیتال در یک راستا قرار دارند پس در نتیجه همپوشانی به صورت دو طرفه و واکنش بصورت فضاویژه می باشد.



در واکنش بالا ترکیب کربونیلی به عنوان نوکلئوفیل رفتار می کند و همانطور که مشاهده می کنید ترکیب کربونیلی بگونه ای به اولفین اضافه می شود که بار منفی در کمپلکس Exciplex روی کربن مجاور گروه CN قرار بگیرد (بار منفی بوسیله الکترون کشندگی CN پایدار می شود).

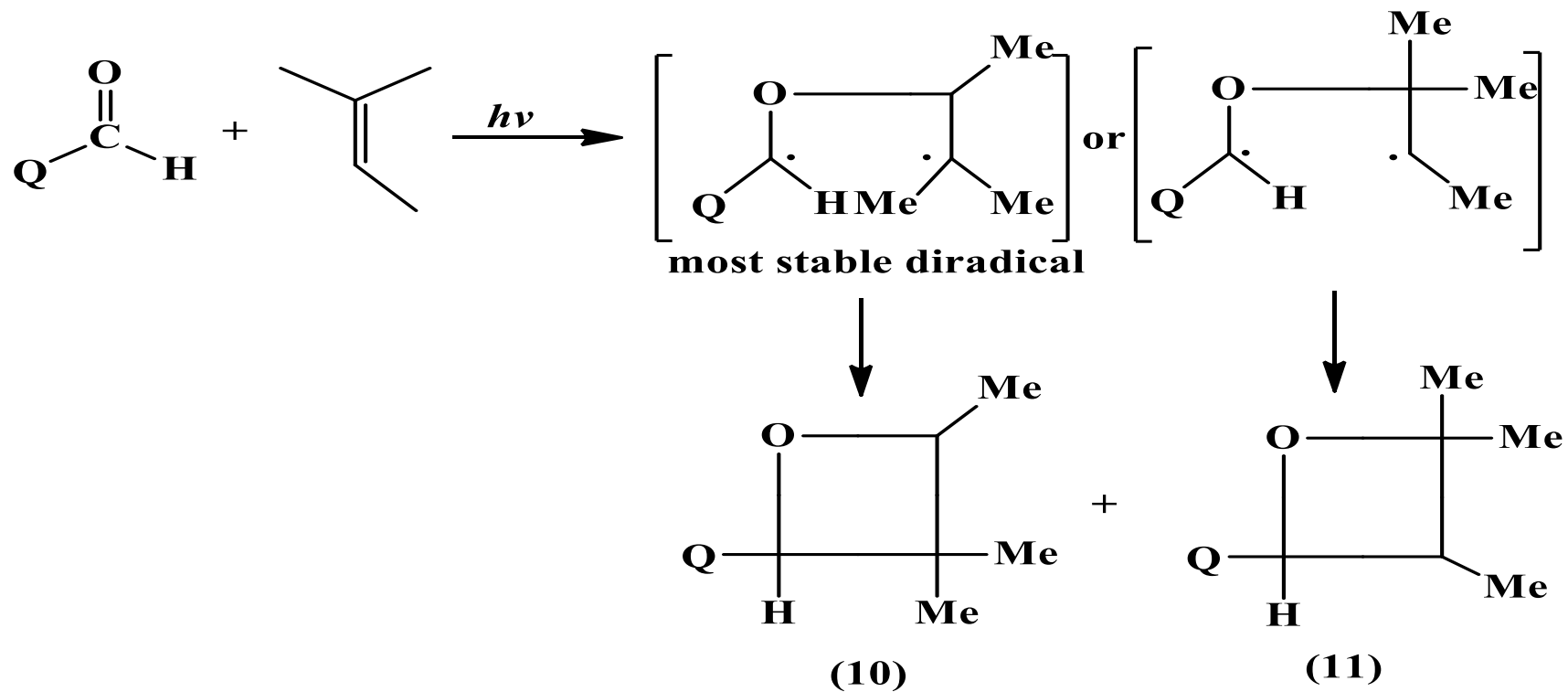
در تشکیل اکستان از اولفین های دارای استخلاف های الکترون دهنده، ترکیب کربونیل به عنوان الکترون دوست عمل می کند. تحت چنین شرایطی انتقال الکترون از اوربیتال $n \rightarrow \pi$ صورت می گیرد و برهمکنش بین اوربیتال n و π اتفاق می افتد. از آنجا که این اوربیتال ها عمود بر هم هستند امکان همپوشانی دوطرفه و همزمان وجود ندارد به همین دلیل واکنش فضاویژه نیست.



آلکن با گروه دهنده ی الکترون

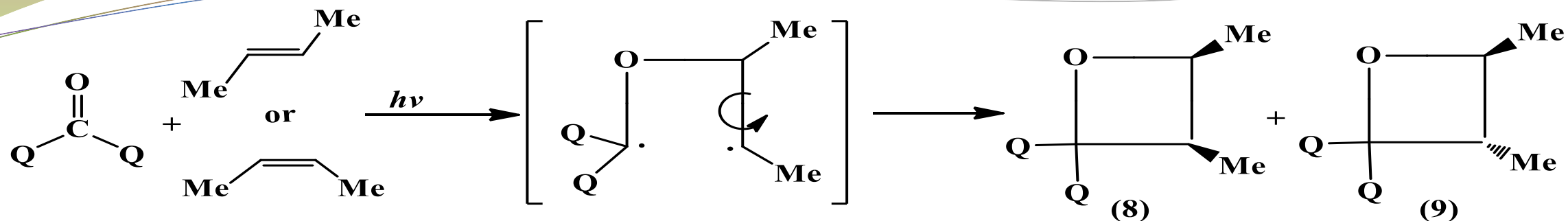
Addition reaction to Π -systems

From S_1 and T_1 $[(n,\pi^*)^1$ and $(n,\pi^*)^3$



(10):(11) = 1.6:1
(yield 94%)

Patterro-Buchi Reaction



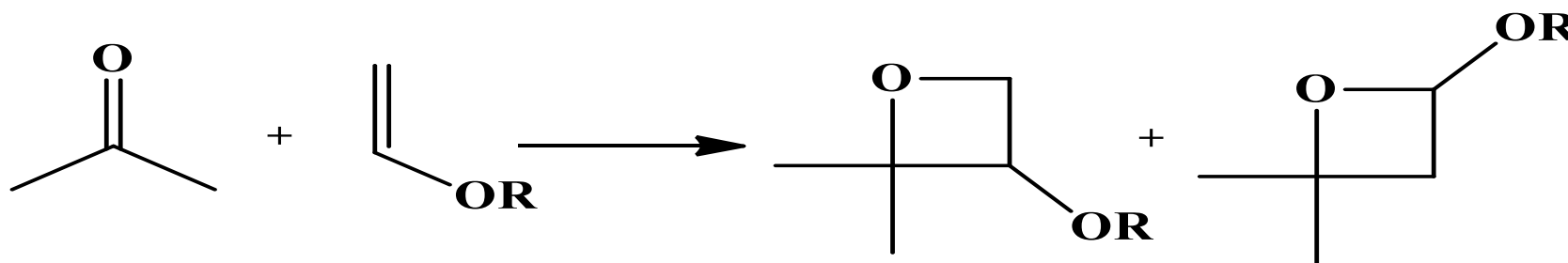
$$(8):(9) = 6:1$$

(yield 79%)

از مشخصه ی این واکنش ها این است که:

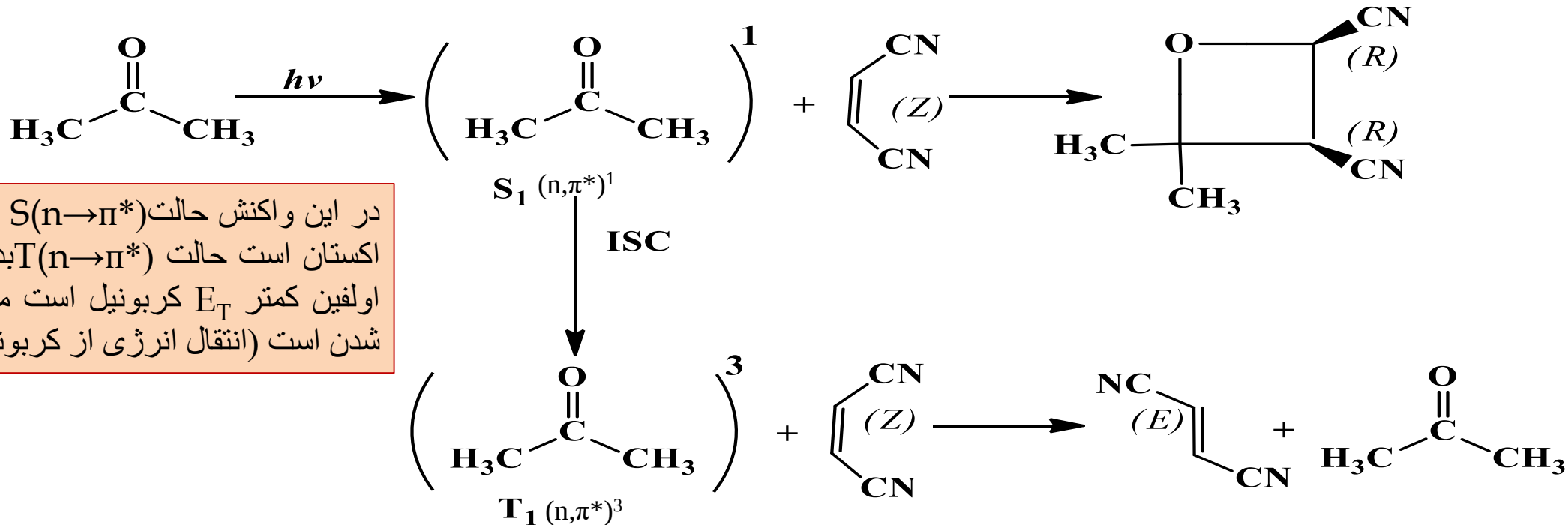
No Stereospecific,
No Regioselective,
No Regiospecific

وقتی که روی آلکن گروه های دهنده ی الکترون داشته باشیم.



علا در این واکنش **Stereospecificity** وجود ندارد.

انتقال انرژی T به آلکن ترجیح داده می شود، اگر E_T آلکن پایین تر از E_T گروه کربونیل باشد. در مثال زیر برخی از حالت های برانگیخته S محصول اکستان را می دهد. برخی ISC را انجام داده و به حالت برانگیخته می رود و انرژی خود را به سیس دی سیانو اتیلن می دهد. در اینصورت ایزومره می شود.



در این واکنش حالت $S(n \rightarrow \pi^*)$ مسئول تشکیل اکستان است حالت $T(n \rightarrow \pi^*)$ بدلیل اینکه E_T اولفین کمتر E_T کربونیل است مسئول ایزومر شدن است (انتقال انرژی از کربونیل به اولفین)

استرئوشیمی واکنش به **حالت اسپین حالت برانگیخته کربونیل** بستگی دارد

Aryl ketones + Alkenes $\longrightarrow$ Mixture of cis and trans
(Fast ISC)

Dialkyl ketones or Alkyl aldehydes + cis-Alkenes $\longrightarrow$ 95% cis-Product
(Slow ISC) 95% Stereospecific

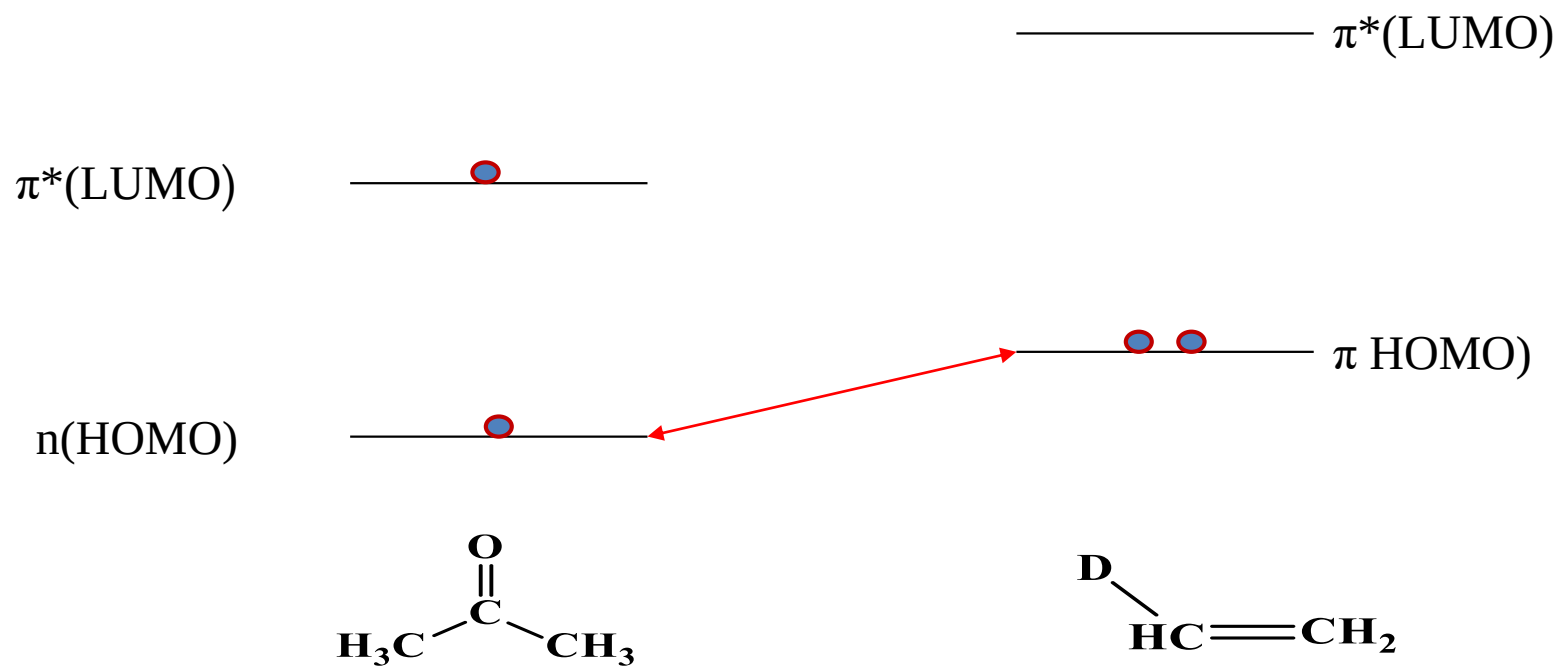
Dialkyl ketones or Alkyl aldehydes + trans-Alkenes $\longrightarrow$ 90% trans-Product
(Slow ISC) 90% Stereospecific

اگر غلظت آلکن با گروه های دهنده را به تدریج افزایش دهیم، واکنش به سمت **Stereospecific** پیش می رود.

مثال های وجود دارد که بجای $n\pi^*$, $\pi\pi^*$ کربونیل برانگیخته می شود.

در سیستم های آلکنی غنی از الکترون، امکان واکنش های ایزومیزاسیون سیس و ترانس وجود دارد و هر دو محصول به وجود می آیند.

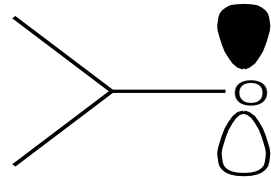
این مباحث را می توان از طریق اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO هم مورد بررسی قرار داد:



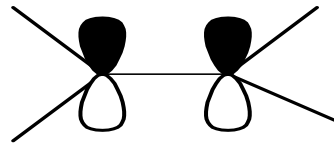
آلکن با گروه دهنده ی الکترون

تحت چنین شرایطی یکی از الکترون ها از اوربیتال π آلکن به n منتقل می شود پس اوربیتال هایی داریم که به صورت زیر است:

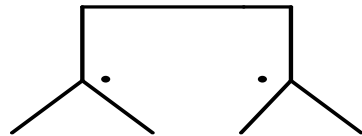
Carbonyl



Alkene

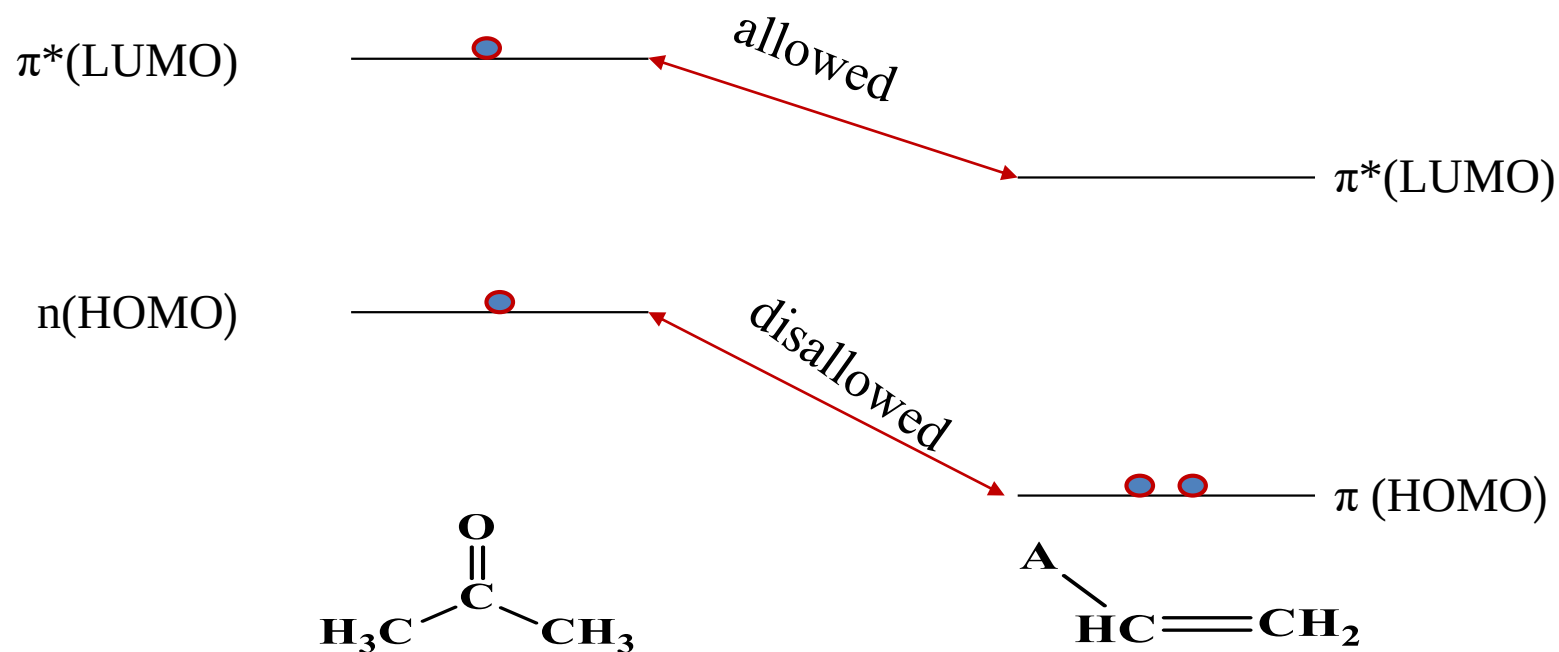


عملا اوربیتال های π و n حالت عمود برهم دارند، پس امکان هم پوشانی دو طرف وجود ندارد و سیستم دی رادیکال ایجاد می شود و امکان ایزومری شدن هست و مخلوط به دست می آید.



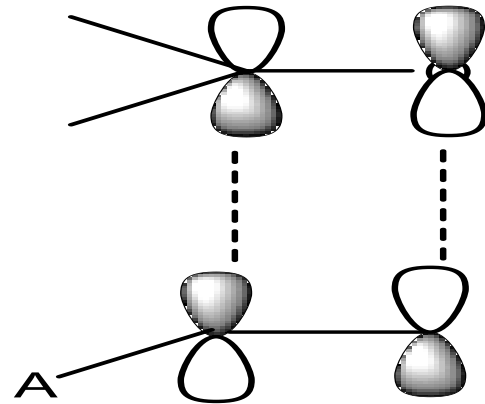
دی رادیکال می تواند وارونگی اسپین، چرخش سیس و ترانس داشته باشد که باعث می شود واکنش Stereospecific نباشد.

حال اگر به جای گروه دهنده، عملاً گروه کشنده ی الکترون در سیستم داشته باشیم سطح انرژی π پایین می آید:



در اثر هم پوشانی اوربیتال π^* کربونیل و π^* آلکن، همزمان پیوند تشکیل می شود به عبارت دیگر واکنش فضاویژه است.

Why the reaction is stereospecific?



A = Acceptor group

Directly, they approach
It is like concerted

✓ معمولا در دی رادیکال ها هم پدیده ی وارونگی در اسپین می تواند اتفاق بیفتد و هم چرخش، و در اثر این چرخش سپس و ترانس بوجود می آید که این دو پدیده از عواملی هستند که از فضاویژگی واکنش جلوگیری می کنند.

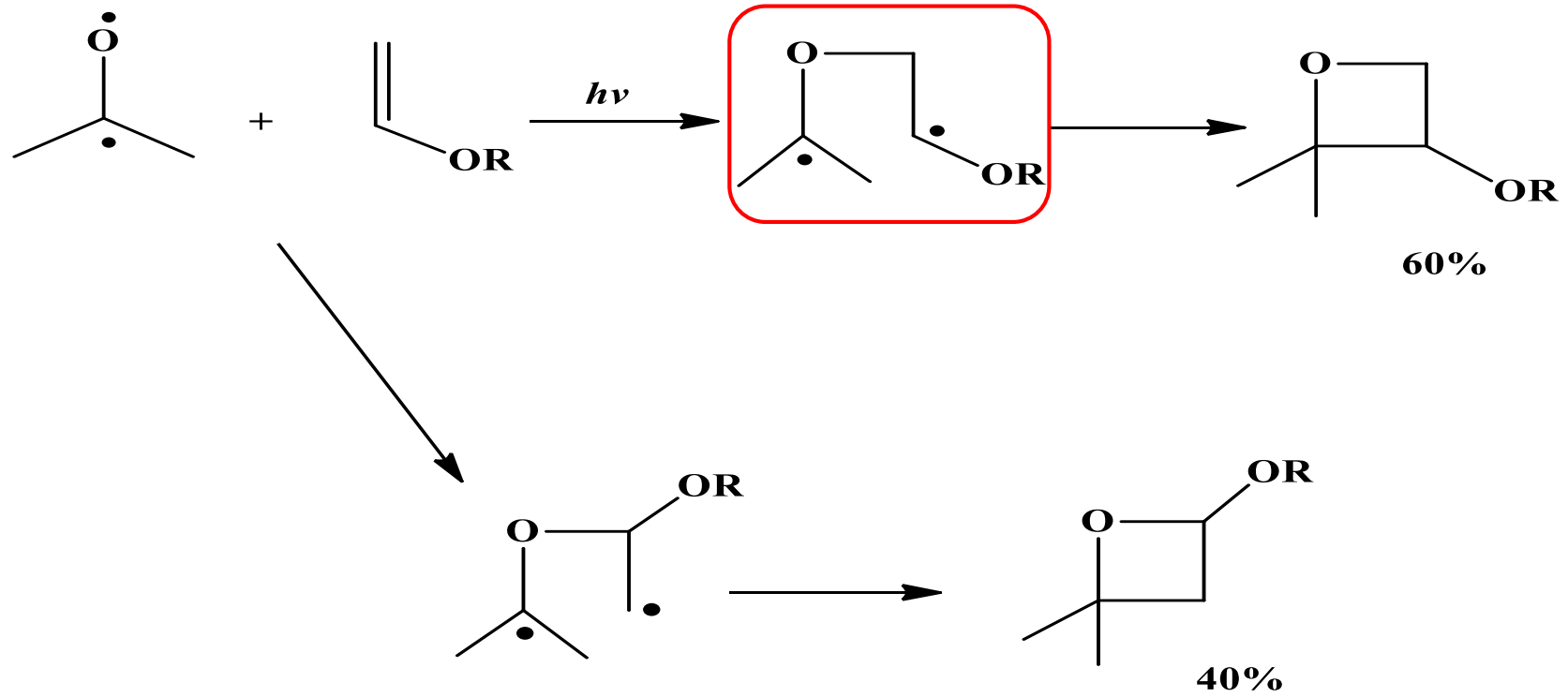
✓ در این واکنش ها، باید توجه کرد که الکترون غیرپیوندی اکسیژن، شروع کننده ی واکنش یا آغازگر است.

✓ اوربیتال غیرپیوندی در حالت برانگیخته، عمود بر اوربیتال p حالت پایه ی آلکن است.

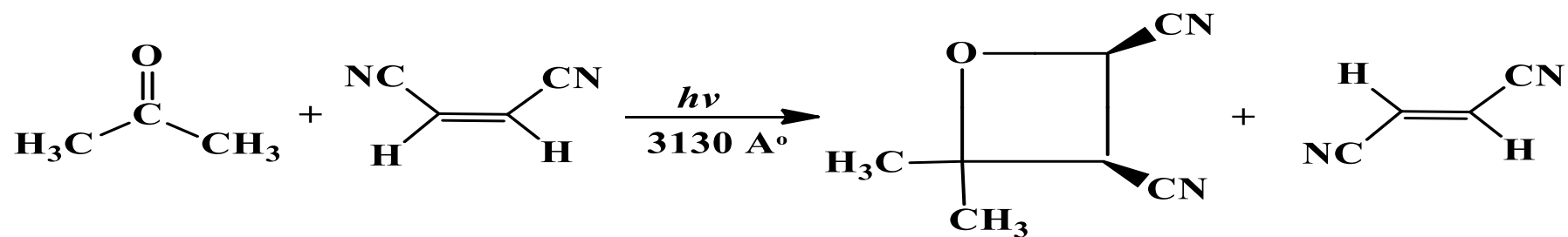
✓ در حالت گروه کشنده ی الکترون، دو اوربیتال π^* مقابل هم قرار می گیرند و مثل یک مکانیسم همزمان واکنش اتفاق می افتد و واکنش فضاویژه خواهد بود.

✓ در صورت تشکیل دی رادیکال، چنانچه سرعت چرخش یا تغییر اسپین زیاد نباشد، واکنش می تواند فضاویژه باشد.

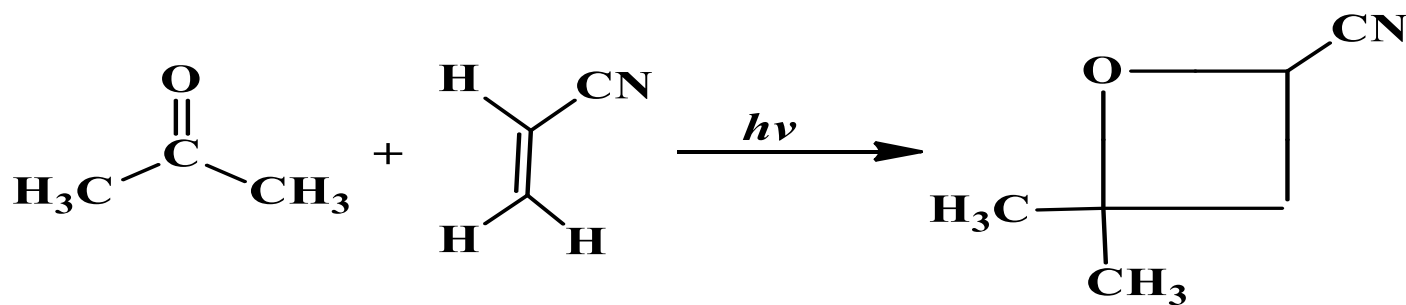
رادیکال پایدارتر

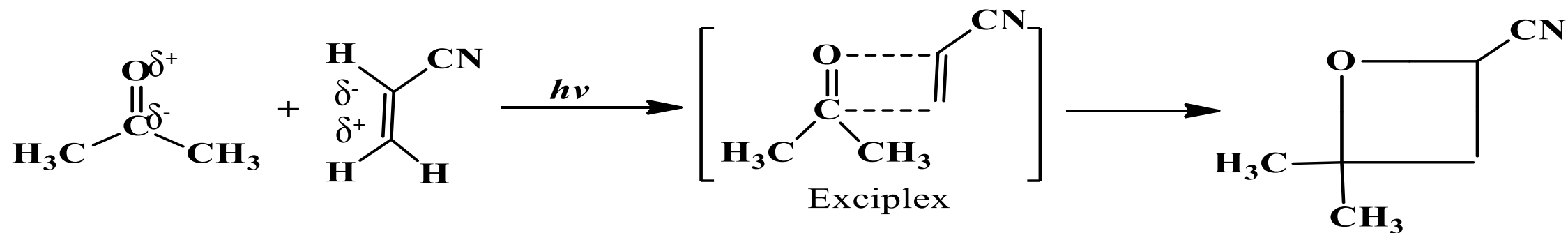


یک واکنش فضاویژه



یک واکنش Regiospecific و Stereospecific



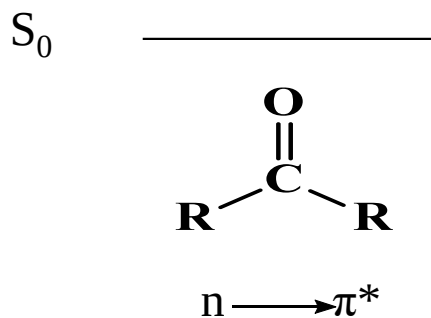
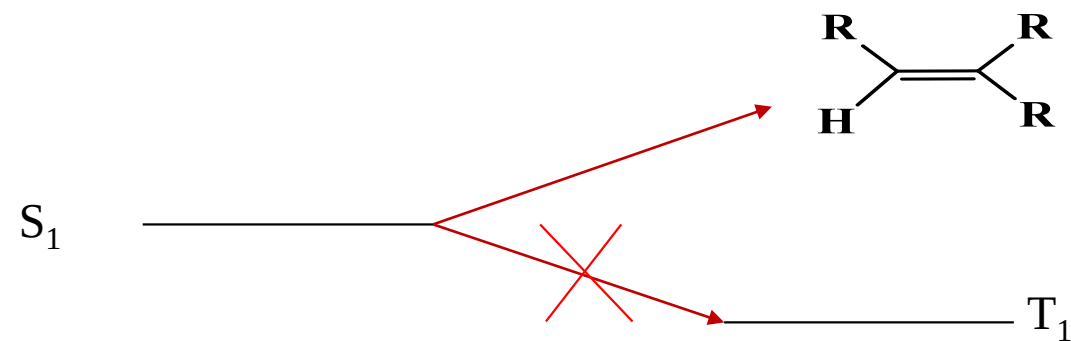


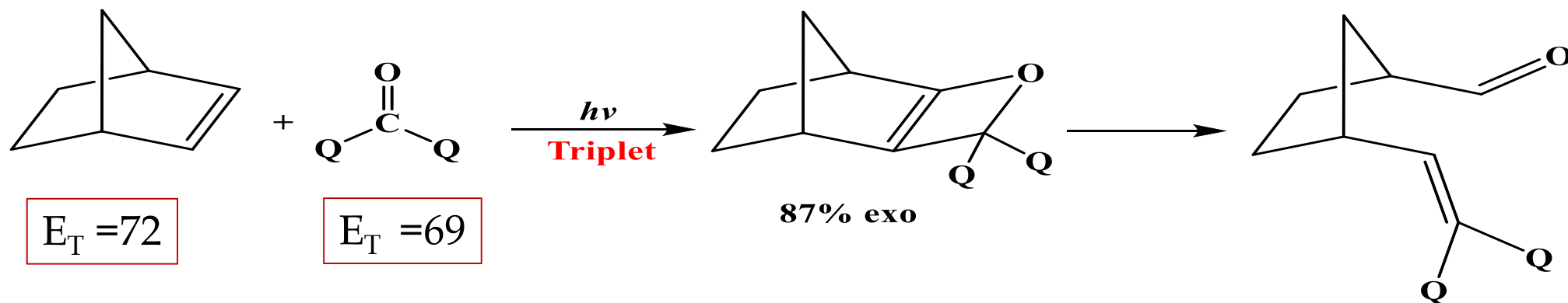
در سیستم های رادیکالی امکان جمع شدن رادیکال ها روی هم وجود ندارد و در این سیستم ها association اتفاق نمی افتد ، اما در سیستم های باردار چنین چیزی امکان پذیر است.

❖ وقتی دو مولکول یکسان به هم نزدیک شوند: **Eximer**

❖ اگر در حالت T.S دو مولکول غیریکسان به هم نزدیک شوند: **Exciplex**

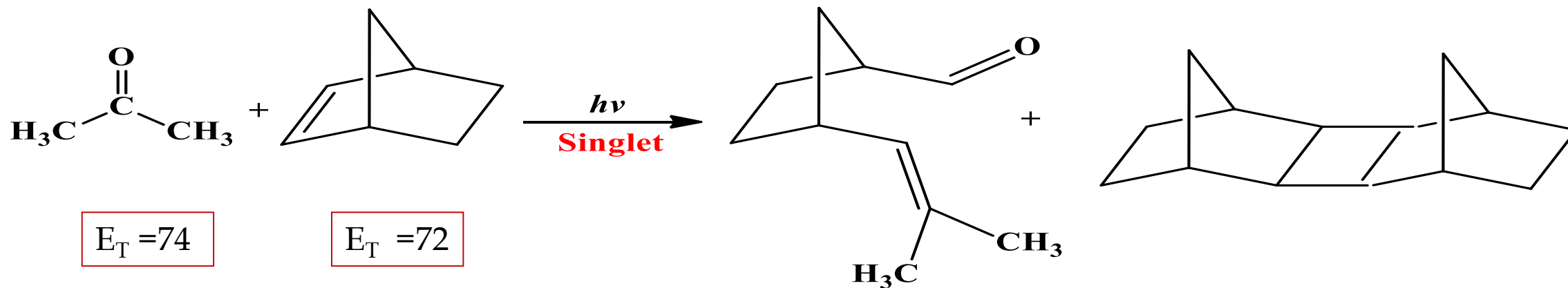
در غلظت های بالای آلکن، میزان فضاویژگی واکنش افزایش می یابد چون الکترون پس از برانگیخته شدن به جای رفتن به سطح T_1 و انجام ISC به آلکن داده می شود، و این یعنی مسیر تریپلت کاهش پیدا می کند و به همان میزان هم فضاویژه نبودن واکنش کاهش می یابد.





□ در این وکنش چون کتون آروماتیک است حالت $T(n \rightarrow \pi^*)$ مسئول تشکیل اکستان می باشد .

□ نکته: E_T (سطح انرژی حالت برانگیخته تریپلت) اولفین بالاتر از E_T کربونیل است و به همین خاطر تشکیل اکستان می دهد.



در اینجا کتون آلیفاتیک در تشکیل اکستان شرکت کرده همانطور که در گفته های قبلی ذکر شد برای کتون آلیفاتیک، هر دو حالت $S(n \rightarrow \pi^*)$ و $T(n \rightarrow \pi^*)$ مسئول انجام واکنش هستند ولی فقط حالت $S(n \rightarrow \pi^*)$ منجر به تشکیل اکستان می شود در صورتی که حالت $T(n \rightarrow \pi^*)$ کتون بدلیل داشتن E_T بالاتر از E_T اولفین باعث انتقال انرژی به الکن (به عنوان sensitizer عمل می کند) و دایمر شدن اولفین می شود.

