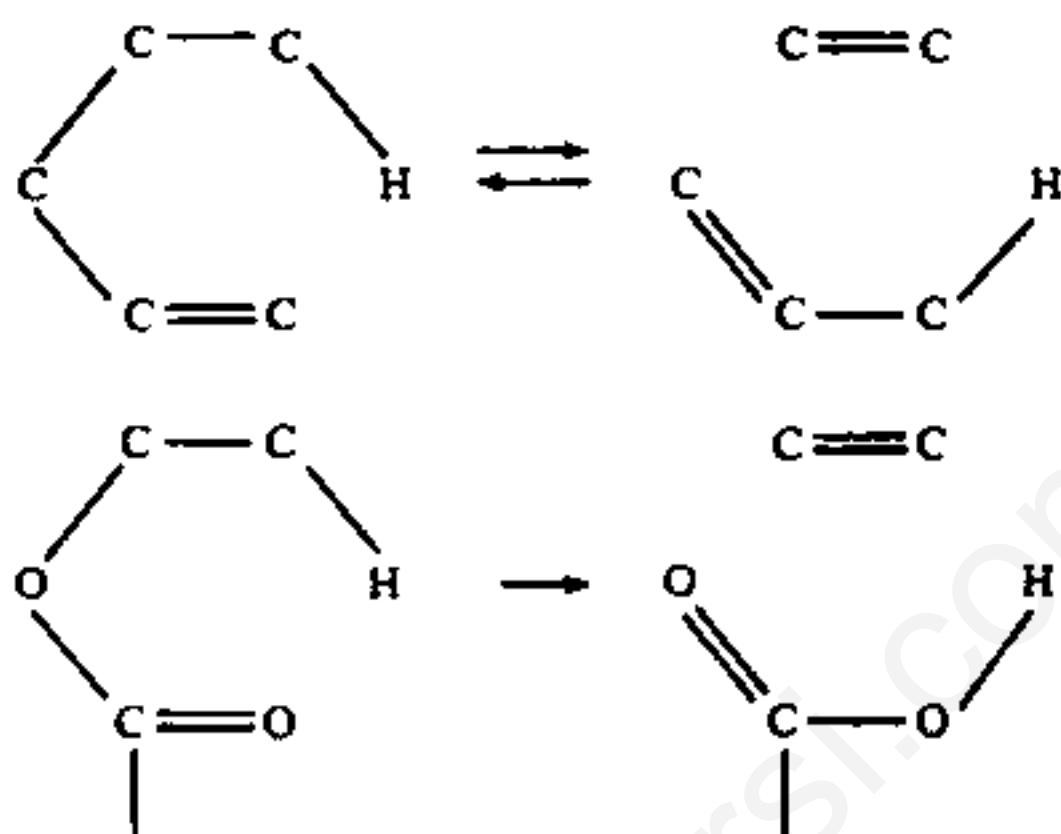
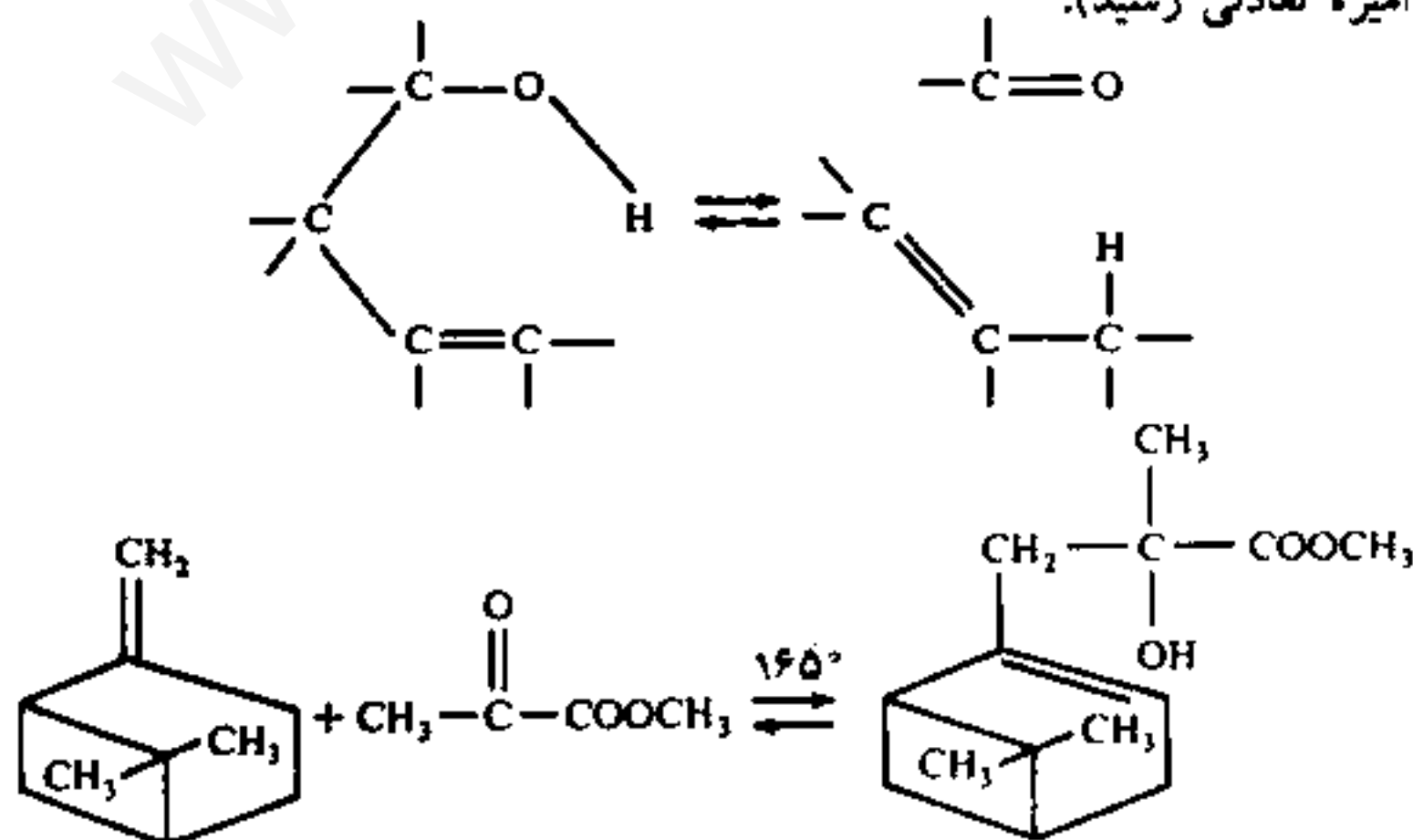


حال می‌توان، واکنش پیرولیز استرها را حالتی ویژه از واکنش «عکس‌ان» (retro-ene) دانست که در آن دو اتم اکسیژن جایگزین دو اتم کربن شده‌اند. از آنجا که این گونه واکنشها از حالت‌گذاری همزمانی که جدایی بارهای الکتریکی در آن بسیار جزئی است، عبور می‌کنند، جایگزین کردن دو اتم اکسیژن به جای دو اتم کربن را می‌توان به دلخواه انجام داد. برخی نمونه‌های جالب را در بخش بعدی بررسی خواهیم کرد.

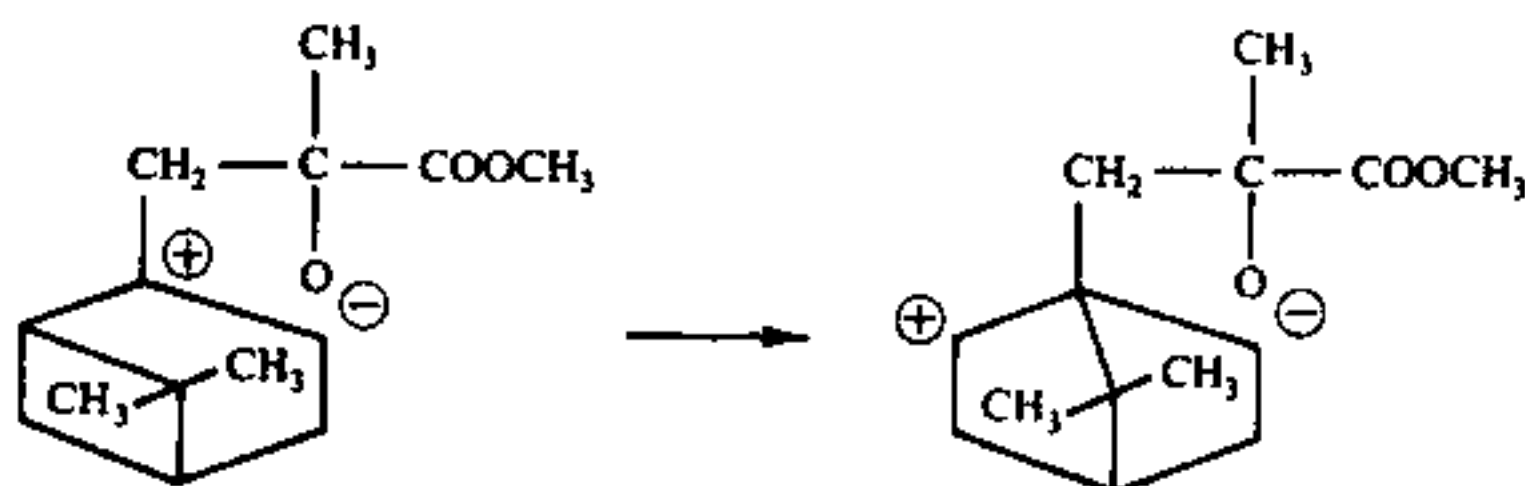


## ۲ - ۱۲ پیرولیز الکل‌های هم‌آلیلی

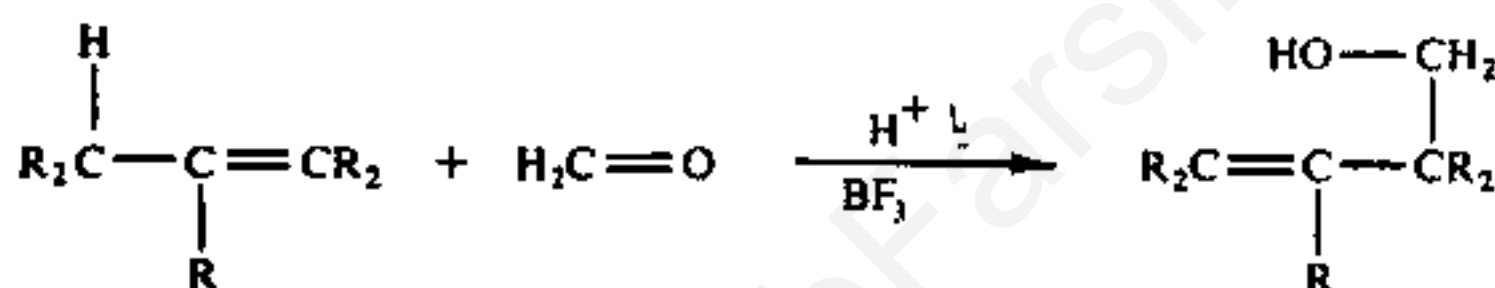
الکل‌های هم‌آلیلی در اثر گرما تجزیه شده و به یک ترکیب کربونیل‌دار و یک آلکن تبدیل می‌شوند. اهمیت این سیستم در آن است که از لحاظ تجربی و نظری، واکنش برگشت پذیر می‌باشد. واکنش آلفا-پینن ( $\alpha$ -Pinene) با اتیل پیرووات نمونه‌ای آموزنده است که در آن مخلوط تعادلی محصولها قابل تهیه از مواد موجود در هر طرف تعادل است (یعنی با استفاده از ترکیبات آغازین یا محصول فرجامین واکنش می‌توان به آمیزه تعادلی رسید).



نتایج حاصل از این مورد نیز برای اثبات همزمان بودن این فرایندها به کار می‌آیند. اگر واکنش یونی می‌بود و گام به گام پیش می‌رفت، آنگاه نوآرایی اسکلت پینن مشاهده می‌شد. نوآرایی حلقه چهارتایی پینن، یکی از خصیصه‌های عام فرایندهای کربو کاتیونهای حاصل از کاتالیز اسیدی در این سیستم می‌باشد.

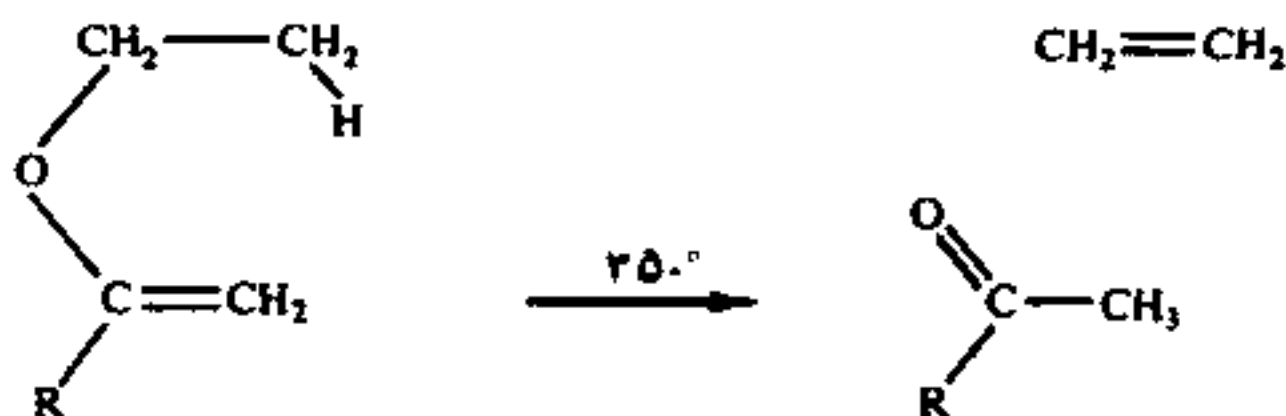


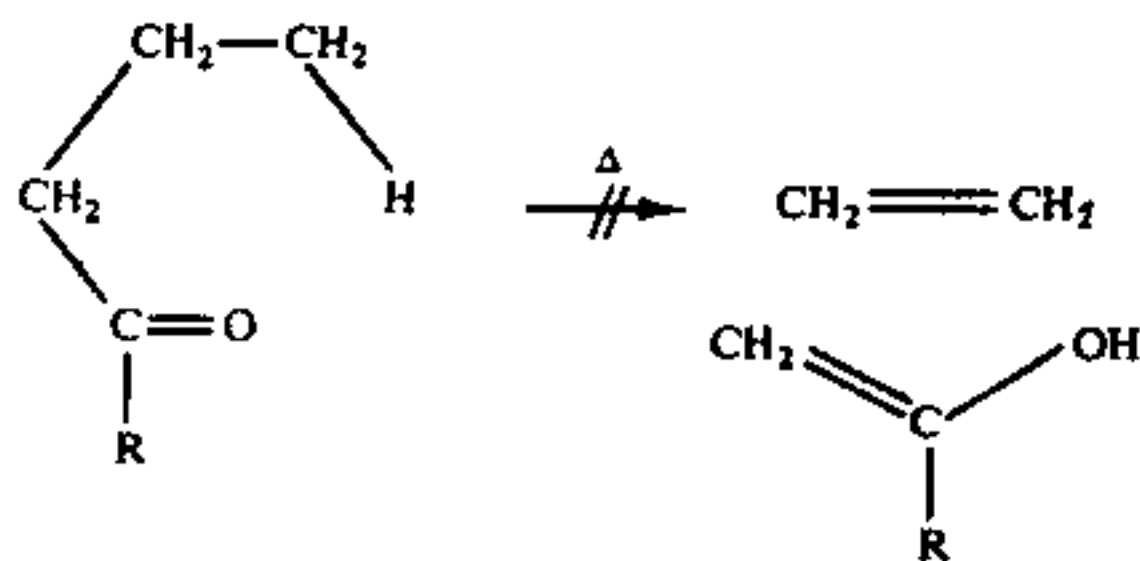
واکنش فرمالدهید با یک اولفین از دیرباز با نام واکنش پرینس مشهور بوده و از اهمیت صنعتی نیز برخوردار است. اسیدهای پروتونی و یا اسیدهای لوویس سبب تسریع این واکنش می‌شوند و ظاهراً مکانیسم واکنش به ماهیت آلکن و شرایط انجام فرایند بستگی دارد.



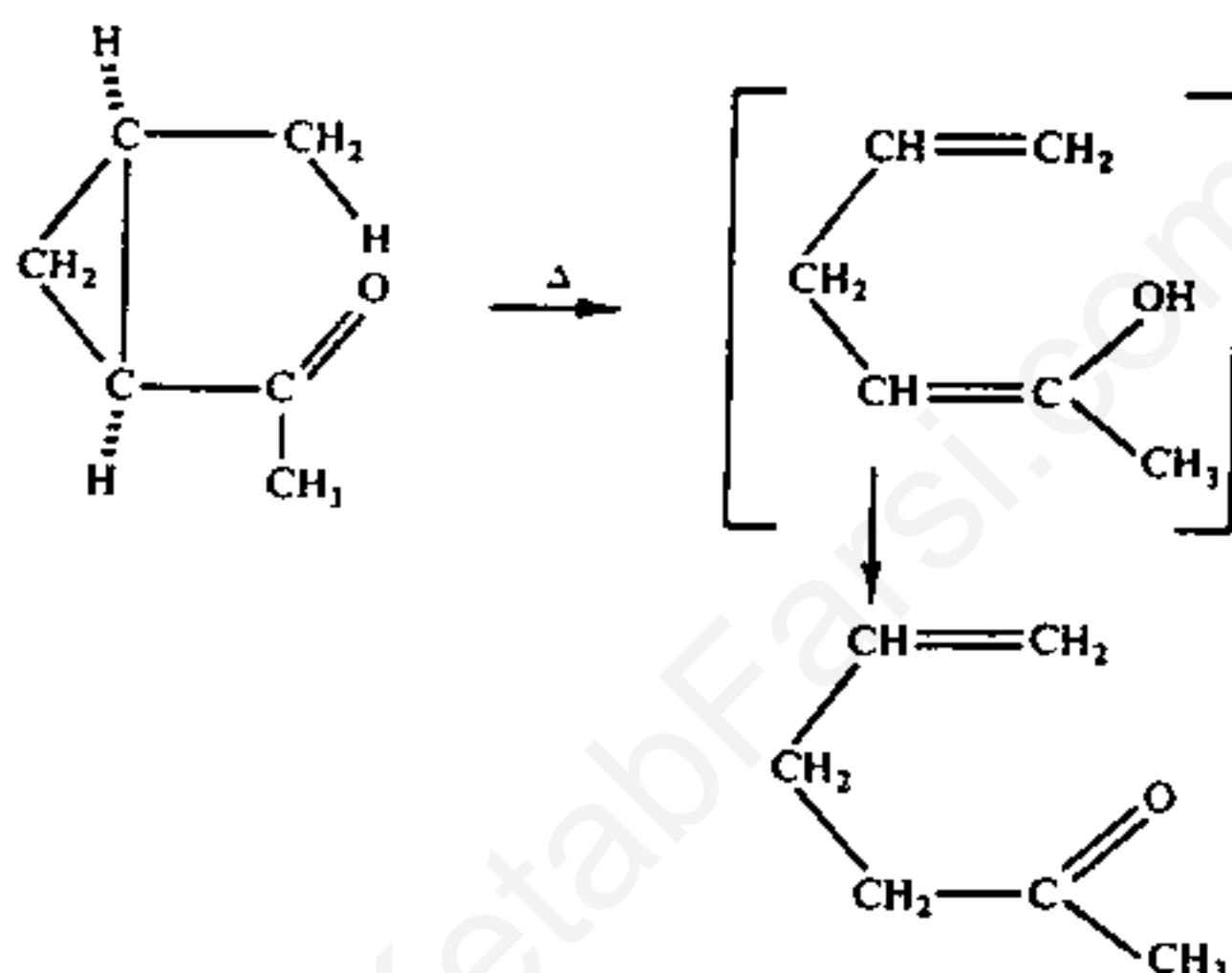
## ۲ - ۱۳ تعادلهای کتون و انول اتر

در شرایط پیرولیزی، انول اترها به سهولت به کتون تبدیل می‌شوند و دمای انجام این فرایندها پایینتر از دمای لازم برای استرهای مربوط می‌باشد. چون یک ترکیب کربونیل، معمولاً از انول مربوط پایدارتر است، واکنش برگشتی مشاهده نشده است. به همین دلیل، نمی‌توان یک کتون را با روش پیرولیز به یک آلکن و یک انول تبدیل کرد (البته، این فرایند به طریق فتوشیمیایی امکانپذیر می‌باشد). نظیر آنچه که تاکنون داشته‌ایم، در این مورد نیز اگر از عوامل تسریع کننده مناسب نظیر گشایش حلقه سیکلو پروپان بهره بگیریم، واکنش ممکن خواهد شد.





با توجه به همزمان بودن واکنش و ماهیت حلقه‌ای آن، تنها ایزومر سیس - ۱ - استیل - ۲ - متیل سیکلو پروپان دستخوش تغییر و تبدیل می‌شود. ایزومر ترانس در این شرایط پایدار می‌ماند.

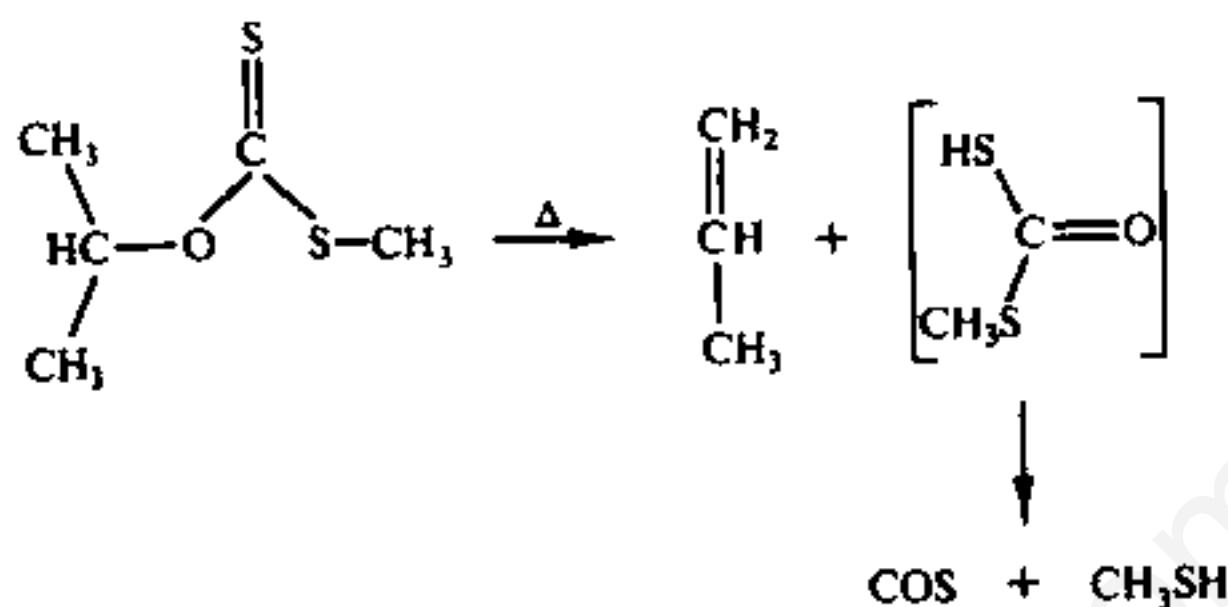
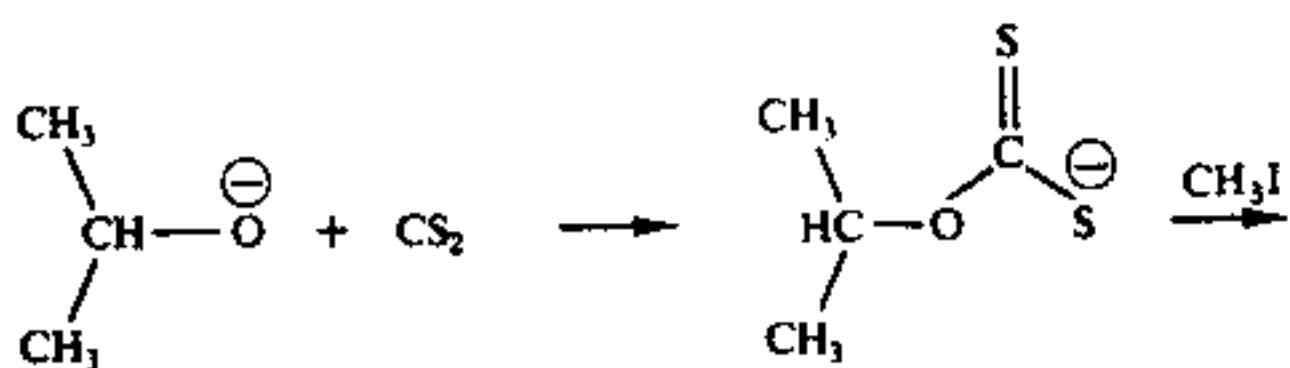


نوع پیرولیزی واکنش برگشتی الدول نیز شناخته شده است.

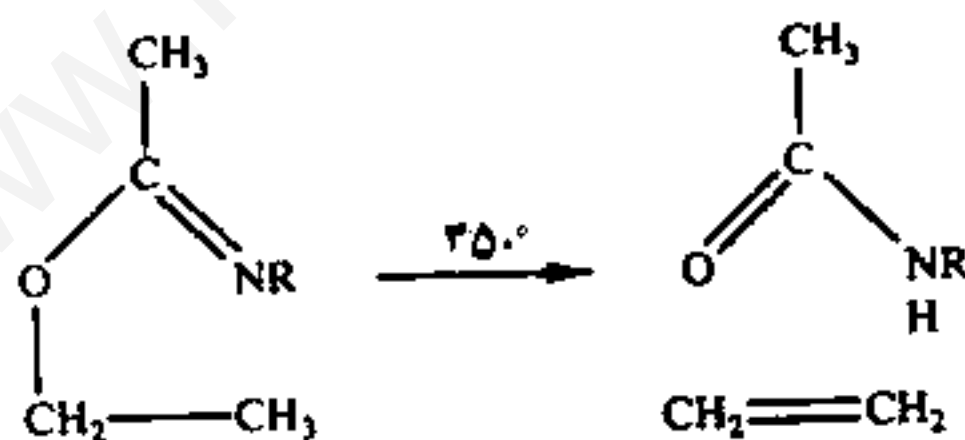
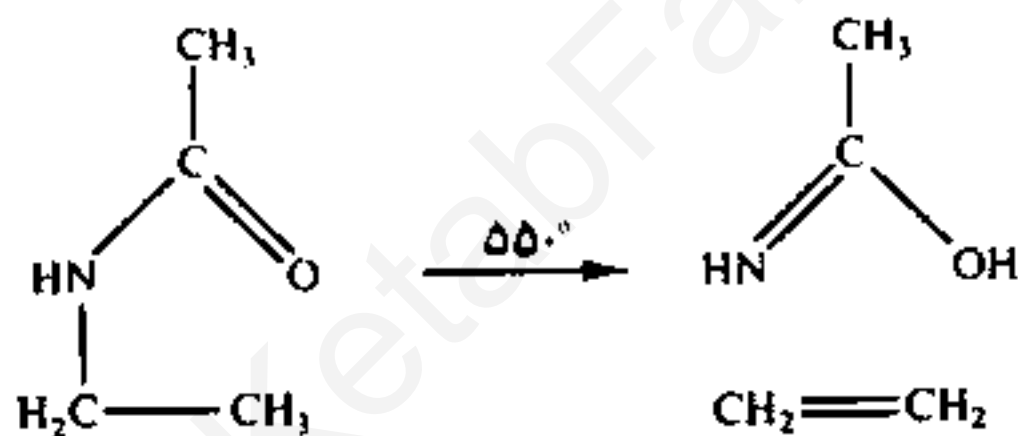


## ۲ - ۱۴ واکنش «ان» با گوگرد و نیتروژن

واکنشهای «ان» به سیستمهای شامل کربن محدود نمی‌باشند. از نظر تاریخی، در واکنش چوگایف، از پیرولیز استات به مثابه روشی برای تهیه آلکنها از الکلها استفاده شده است. آمیدها نیز دستخوش حذف پیرولیزی می‌شوند. اما دمای انجام واکنش، معمولاً، بالاست و از این نظر استفاده سنتزی ناچیزی دارد.

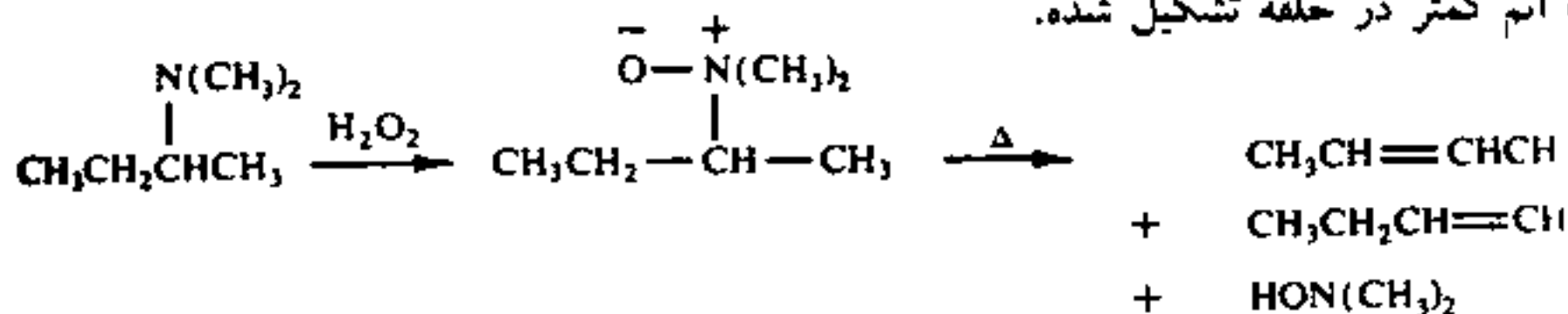


در این واکنش، یک آمید به توتومری ناپایدار تبدیل می‌شود. جا به جا ساختن اکسیژن و نیتروژن سبب کاهش قابل توجهی در دمای انجام واکنش می‌شود، زیرا ایمینواتر ناپایدار به آمید تبدیل می‌شود.

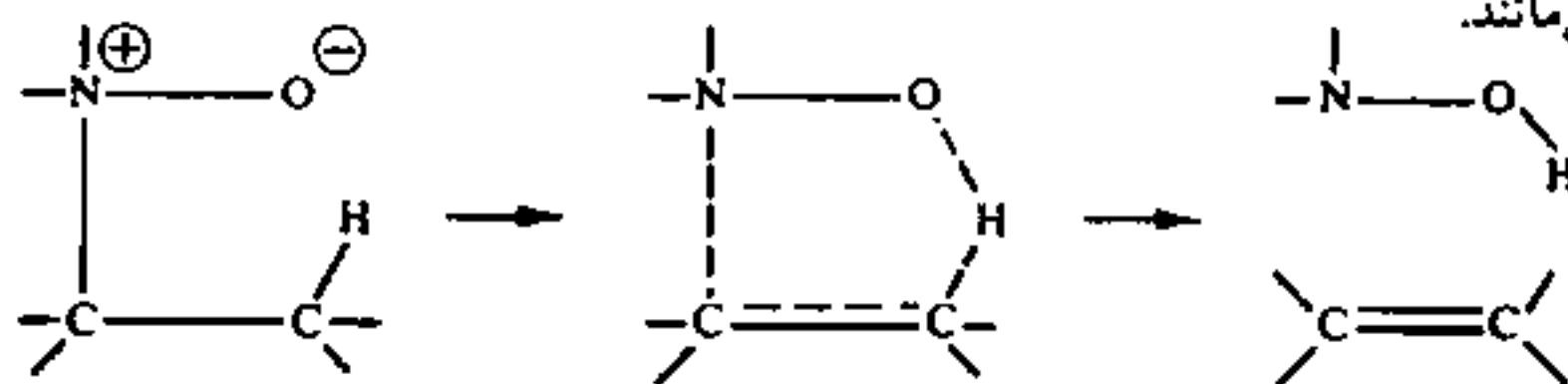


## ۲-۱۵ سایر حذف‌های پیرولیزی

فرایند حذفی کوپ، یکی از ملایعترین روش‌های پیرولیزی برای تبدیل یک آمین به یک آلکن می‌باشد. نشان داده شده است که حالت گذار این واکنش به حالت گذار واکنش «ان» شباهت دارد اما، با یک اتم کمتر در حلقه تشکیل شده.

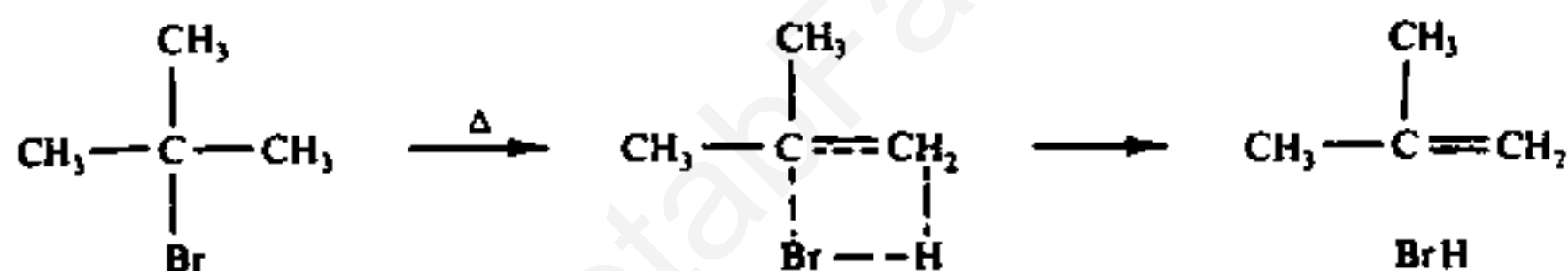


دمای لازم برای انجام واکنش از  $100^{\circ}\text{C}$  در آب تا دمای اتاق در محلول دی متیل سولفو کسید منفر است. سولفو کسیدهای مربوط نیز مانند آمین اکسیدها، دستخوش این گونه حذفی می شوند ولی فسفین اکسیدها پایدار می مانند.

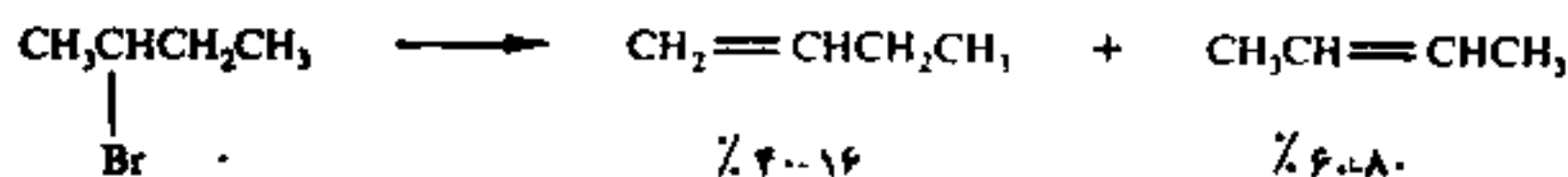


## ۲ - ۱۶ پیرولیز هالیدها

هنگامی که هالیدهای آلی تا حدود  $350^{\circ}\text{C}$  در فاز گازی گرم شوند، دستخوش واکنش حذفی حلقه‌ای می شوند. این فرایند، در مقایسه با واکنشهای حذفی استروکوپ، از اهمیت آزمایشگاهی زیادی برخوردار نمی باشند، زیرا جلوگیری از فرایندهای رادیکالی هالیدهای آلی در دمای بالا کار آسانی نیست. علیرغم این مسائل، واکنشهای حذفی هالیدهای آلی در اثر گرما، مورد مطالعه گسترده‌ای قرار گرفته و ارزش نظری دارند. در اینجا نیز، شیمی فضایی واکنش، سپس می باشد و فرایند تک مولکولی است.

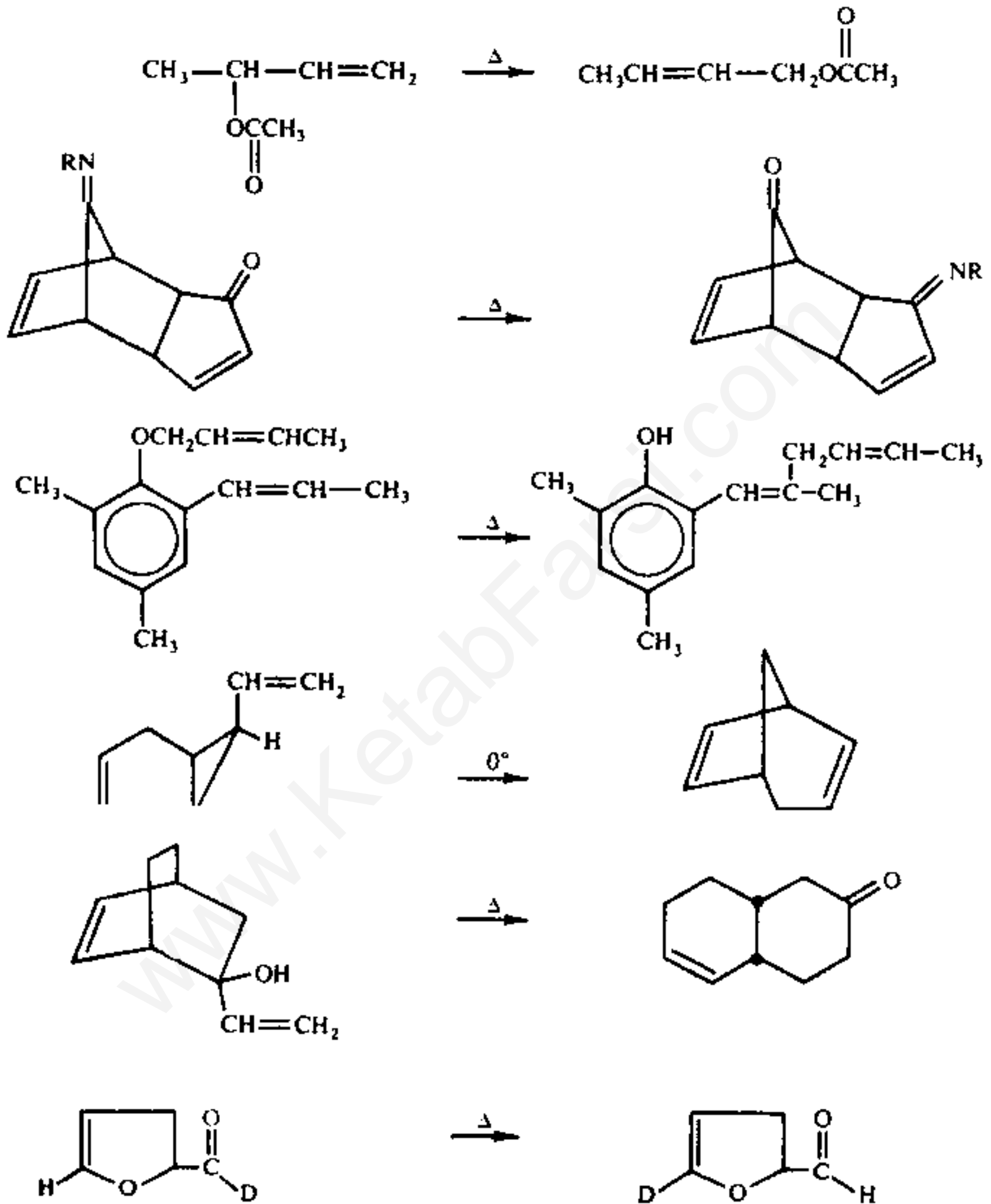


اثر استخلافهای گوناگون، به ویژه هنگامی که به گروه  $\text{C-Br}$  متصل باشند، بر روی سرعت واکنش حذفی پیرولیزی هالیدهای آلی، چشمگیرتر از اثر این گونه استخلافها در پیرولیز آمین اکسیدها و استرهاست. برای نمونه، هالیدهای نوع سوم  $10^4$  بار سریعتر از هالیدهای نوع اول دستخوش واکنش حذفی می شوند، این نسبت با تفاوت به دست آمده برای سرعت حذف این دو نوع هالید در محلول استیک اسید در دمای اتاق مطابقت دارد. اثر ماهیت استخلاف در سرعت حذف پیرولیزی هالیدهای آلی نشان می دهد که حالت گذار این واکنش از قطبیت بیشتری، نسبت به حالت گذار حذف آمین اکسیدها و استرها، برخوردار است. این امر شاید ناشی از کوچک بودن حلقه حالت گذار (حلقه ۴ تایی) در حذف هالیدها باشد؛ حلقه‌ای که تنها سه اتم و یک هیدروژن در تشکیل آن سهم دارند. توزیع نوع محصول در مورد پیرولیز هالیدهای نامتقارن نیز با آنچه که از حذف استرها و آمین اکسیدها به دست می آید، تفاوت دارد.



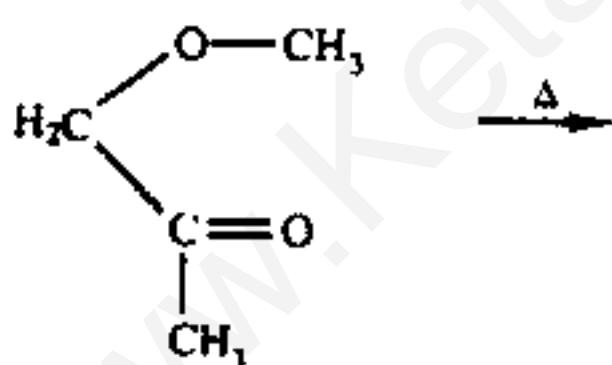
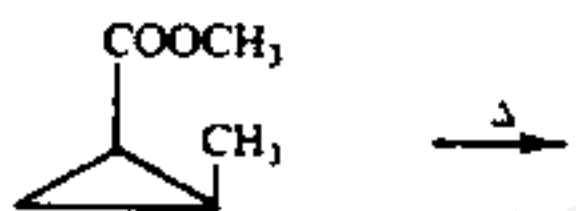
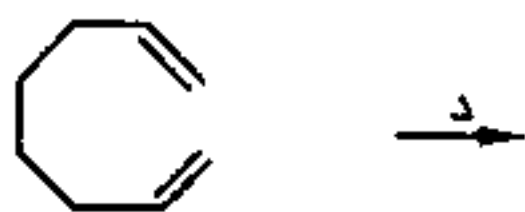
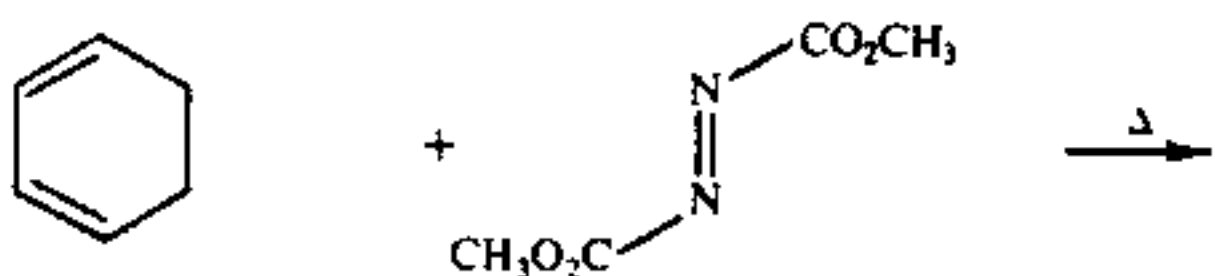
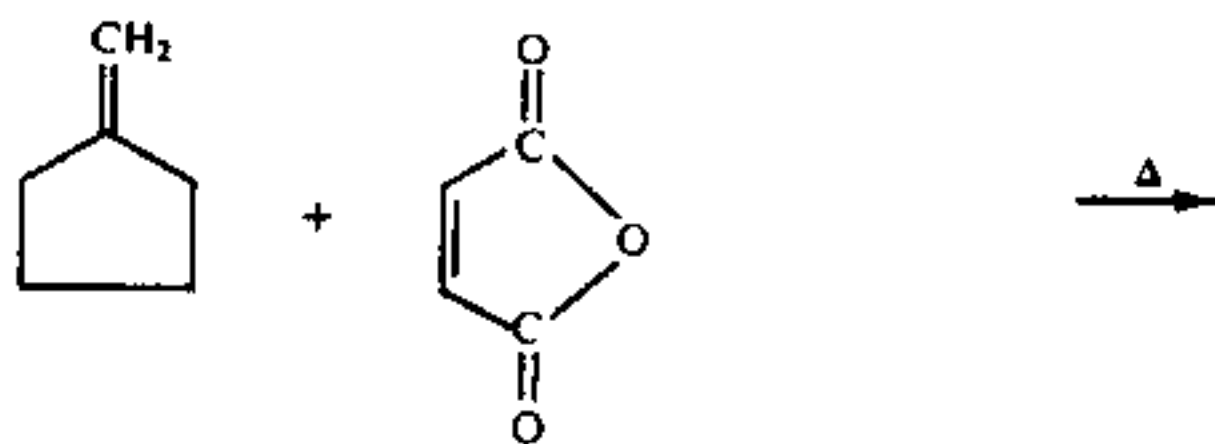
۲ - ۱۷ مسائل

۱ - نشان دهید که واکنشهای زیر، گونه‌ای از نوآرایی کوپ هستند.

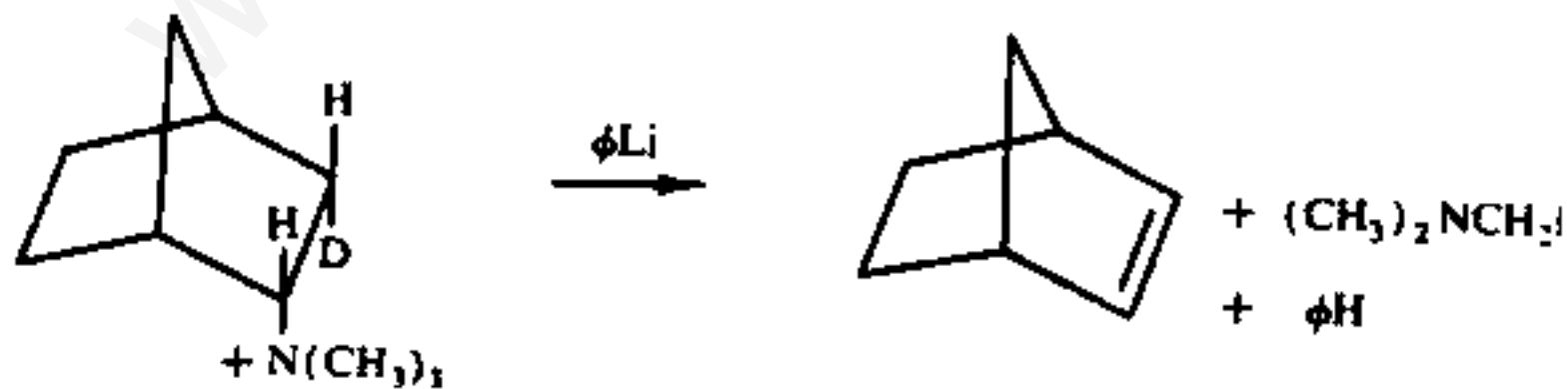


۲ - اگر سیستمهای زیر دستخوش واکنشهای «ان» یا عکس «ان» شوند، پدید آمدن چه

محصولهایی را انتظار دارید؟

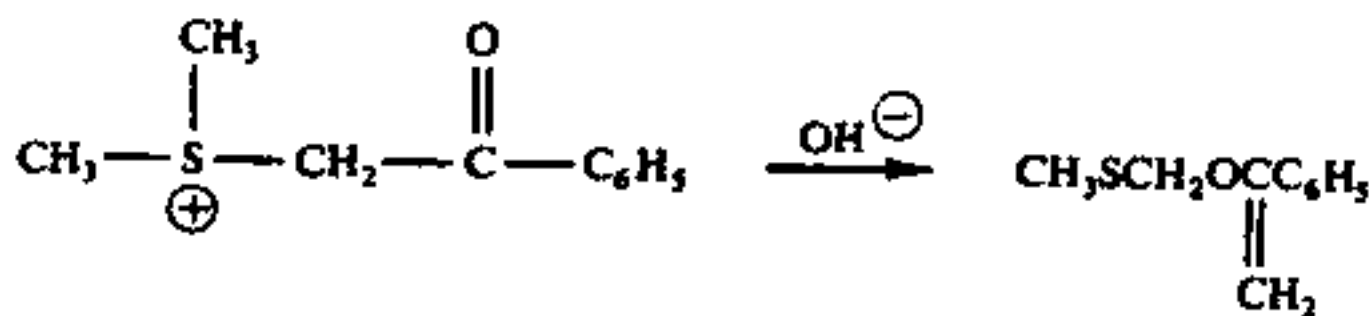


۳- برای واکنش زیر، با توجه به واکنشهای بحث شده در این فصل، مکانیسمی را پیشنهاد کنید.

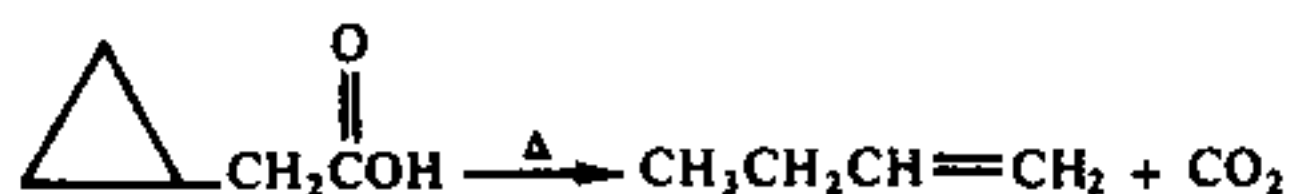


۴- نشان دهید که رابطه واکنش زیر با نوآرایی کوپ مشابه با رابطه بین نوآرایی کوپ و واکنش

«ران» است.



۵ - نشان دهید که واکنش زیر را ممکن است به عنوان یک واکنش «عکس‌ان» که در آن حلقه سیکلو پروپان جایگزین پیوند دوگانه شده است، در نظر گرفت.



مراجع

#### *Cope Rearrangement*

1. A. Jefferson and F. Scheinmann, "Molecular Rearrangements Related to the Claisen Rearrangement," *Quart. Rev.*, **22** (1968), 391.

2. S. J. Rhoads, in *Molecular Rearrangements*, ed. P. deMayo, Pt. I. New York: Interscience, 1963.

#### *Pyrolytic Eliminations*

1. Allan Maccoll, "Gas-Phase Heterolysis," in *Advances in Physical Organic Chemistry*, ed. V. Gold, Vol. 3. New York: Academic Press, 1965, p. 91.

2. C. H. DePuy and R. W. King, "Pyrolytic *cis*-Eliminations," *Chem. Rev.*, **60** (1960), 431.

#### *Ene Reaction*

1. H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.*, **8** (1969), 556.



## برانگیختگی فتوشیمیایی

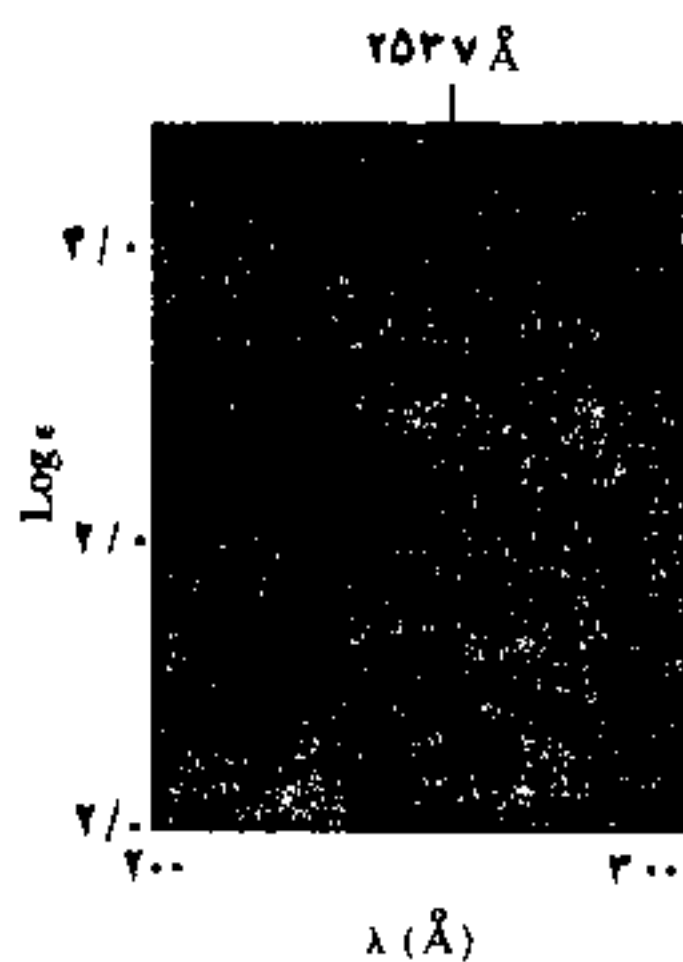
### ۳-۱ مقدمه

مفهوم برانگیختگی مولکولها به وسیله نور ماوراءبنفش را در فصل نخست بیان کردیم. اکنون می‌خواهیم مسائل عملی مربوط به برانگیختگی فتوشیمیایی و، همچنین، ماهیت تغییرات ساختار الکترونی مولکولها در اثر جذب نور را مورد بررسی قرار دهیم.

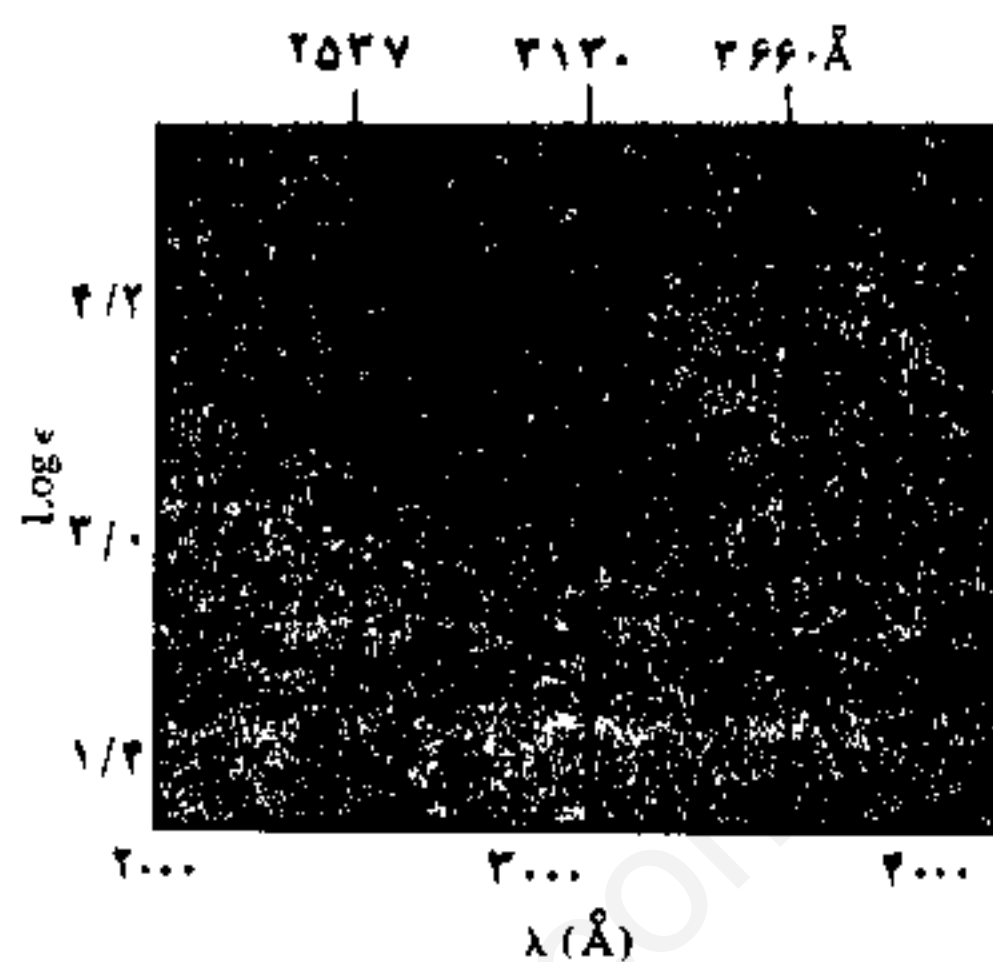
### ۳-۲ جذب نور

فتوشیمی با جذب نور در ناحیه  $800 - 180$  nm (هر نانومتر یا nm برابر ۱۰ آنگسترم است) از طیف الکترومغناطیس، که معمولاً ناحیه نور ماوراءبنفش خوانده می‌شود، آغاز می‌شود. برای انتخاب طول موج نور مورد نیاز، ابتدا بایستی طیف جذبی ماوراءبنفش مولکول مورد نظر را بررسی کنیم. چنین طیفی، مقدار جذب شده نور وارد شده به نمونه را برحسب طول موج نشان می‌دهد. بخش جذب شده نور، یعنی  $(I_0 - I)$ ، از قانون لامبرت - بیر به دست می‌آید. ضریب خاموشی مولی ( $\epsilon$ ) خاصیتی مربوط به ترکیب مورد نظر بوده و معیاری برای جذبپذیری می‌باشد. در طیفهای ماوراءبنفش، معمولاً  $\epsilon$  و یا  $\log \epsilon$  را برحسب طول موج رسم می‌کنند. نمودار  $\log \epsilon$  برحسب طول موج مناسبتر است، زیرا امکان مقایسه جذبهای ضعیف و قوی را به ما می‌دهد؛ در شکل ۳-۱ طیف ماوراءبنفش یک اکتون آروماتیک نمونه، یعنی بنزوفنون  $(C_6H_5)_2CO$  نشان داده شده است. طیف ماوراءبنفش ۱ و ۳ - بوتادین نیز در شکل ۳-۲ آورده شده است. در صورتی که بخواهیم این مولکولها را برانگیزیم، بایستی آنها را در نواحی جذبشان مورد تابش نور قرار دهیم. یعنی، بایستی نشر منبع نوری (اغلب لامپ قوس الکتریکی جیوه) خود را با جذب ترکیب مورد نظر مطابقت دهیم. خطوط نشری عمده در طیف لامپ قوس جیوه با طیفهای بنزوفنون و بوتادین نشان داده شده است. لامپهای فشار پایین قوس جیوه، منبع مناسب تولید نور با خط جذبی ۲۵۳۷ آنگسترم، و

لامپهای فشار بالای قوس جیوه، نیز بهترین منبع برای تولید خطوط ۳۱۳۰ و ۳۶۶۰ آنگسترم هستند. فیلترهایی در دسترس هستند که استفاده از تنها یکی از این نورها را امکانپذیر می‌سازند.



شکل ۲-۳



شکل ۳-۳

$$\log (I/I_0) = \epsilon Cl$$

$I_0$  = شدت نور پیش از وارد شدن به نمونه

$I$  = شدت نور پس از خروج از نمونه

$C$  = غلظت بر حسب مول در لیتر

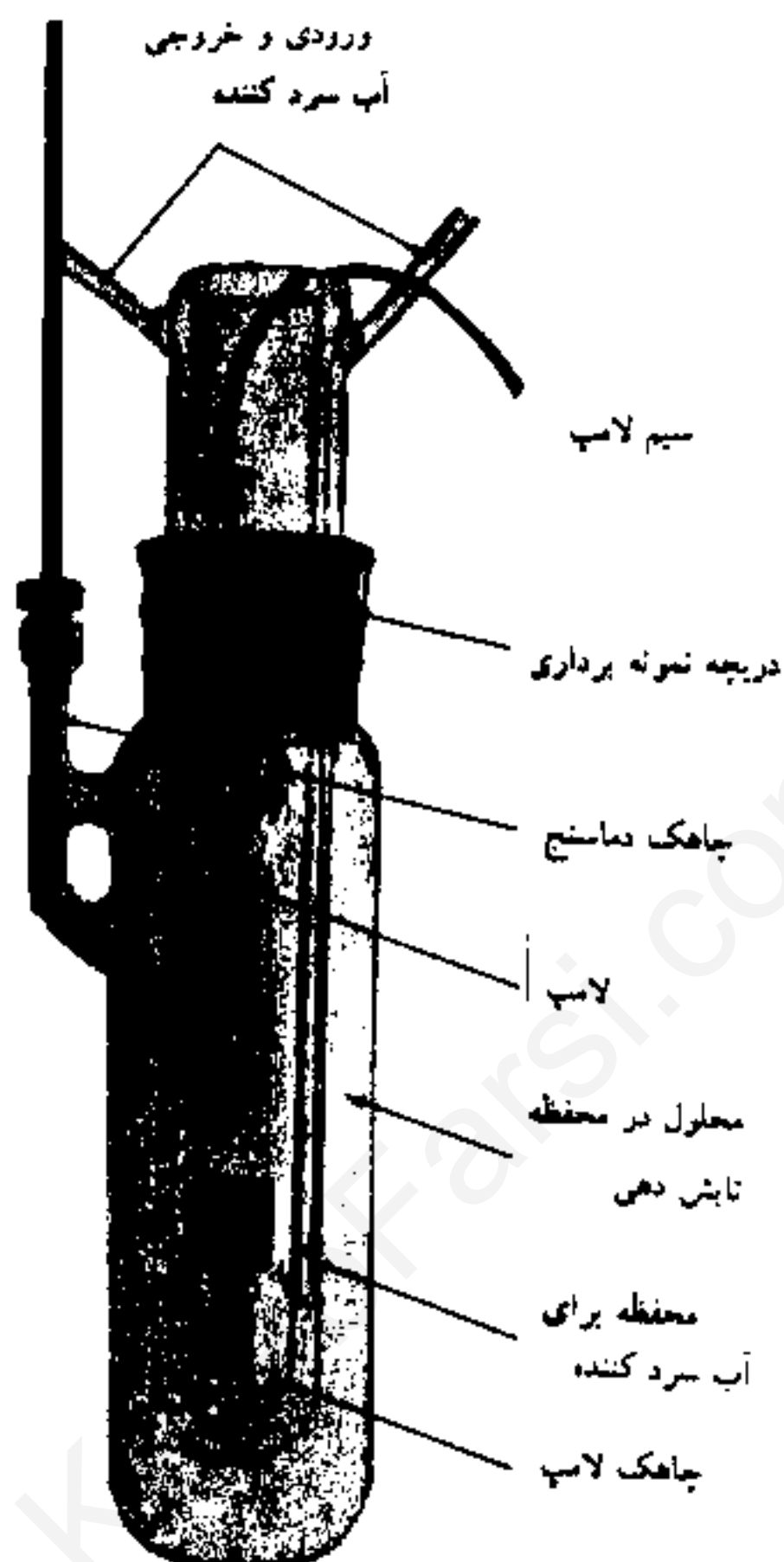
$l$  = مسیر عبور نور در داخل نمونه بر حسب سانتی‌متر

$\epsilon$  = ضریب خاموشی مولی

### ۳-۳ تکنیکهای تجربی

تکنیکهای تجربی به کار رفته در فتوشیمی، بستگی به ماهیت واکنش مورد نظر دارد. در بیشتر واکنشهای سنتزی ترکیبات آلی از یکی از دوروش تابش درونی و تابش بیرونی استفاده می‌شود. در روش تابش بیرونی از یک لامپ قوس جیوه که توسط چاهکی شیشه‌ای و دوجداره (به وسیله آب خنک می‌شود) محافظت می‌گردد، استفاده می‌شود (شکل ۳-۳ را ببینید). در این روش محلول مورد آزمایش اطراف چاهک را فرا گرفته و در معرض تمام نور نشر یافته از لامپ قرار می‌گیرد. در اینجا لازم است یادآوری شود که جنس شیشه به کار رفته در ساختن چاهک باید با توجه به ویژگیهای نور مورد استفاده انتخاب شود. شیشه پیرکس بیشتر تشعشعات نوری بالاتر از  $3000 \text{ \AA}$  را از خود عبور می‌دهد، در حالی که شیشه کوارتز قادر به عبور دادن نور با طول موج بالاتر از  $2200 \text{ \AA}$  نیز می‌باشد. آزمایشهای فتوشیمیایی با خطهای نشری جیوه در ۳۱۳۰ و ۳۶۶۰ آنگسترم را در شیشه پیرکس می‌توان انجام داد، اما برای استفاده

از نور  $2537 \text{ \AA}$  بایستی شیشه‌آلاتی که در مسیر نور قرار می‌گیرند از جنس کوارتز باشند.



شکل ۳-۳ ظرف ویژه واکنش فتوشیمیایی.

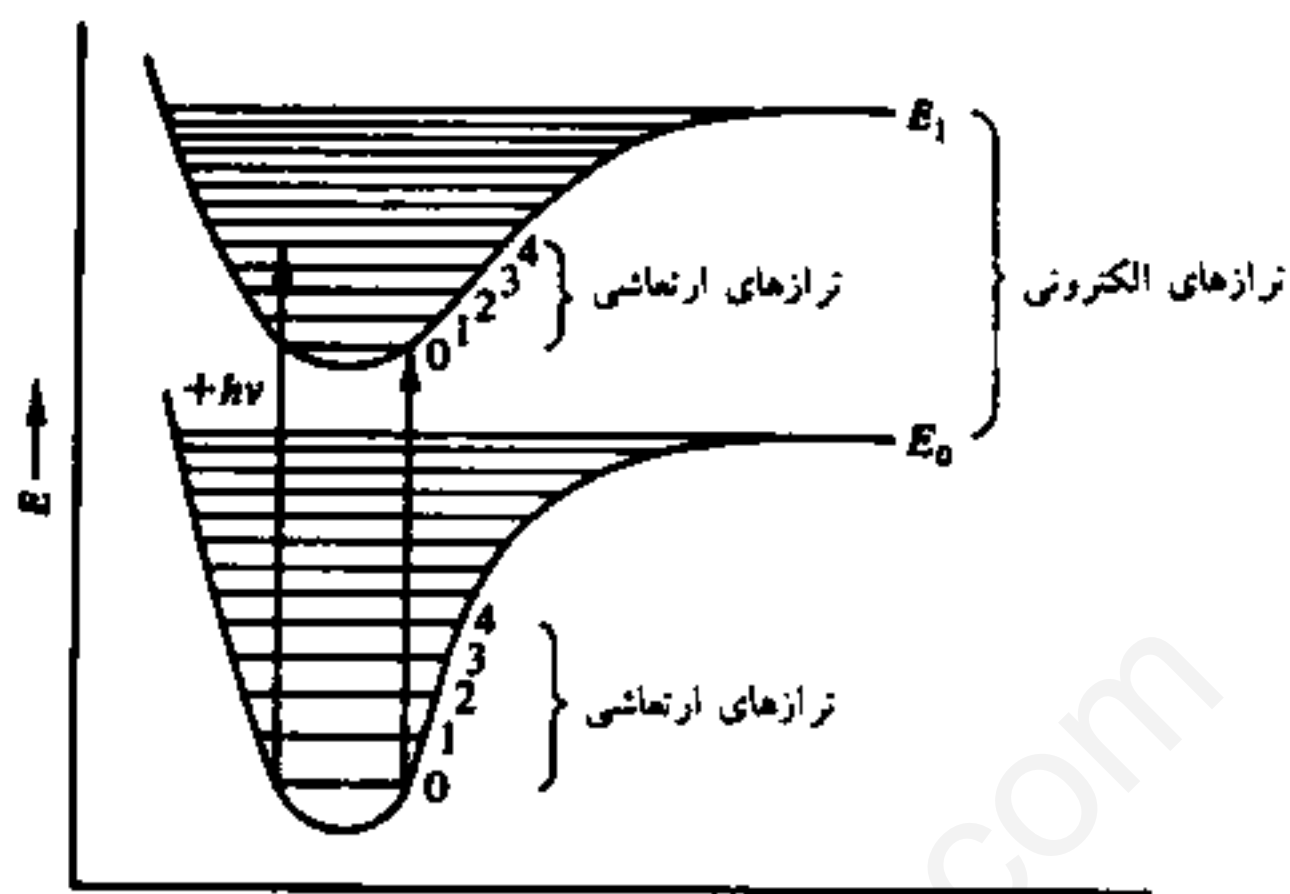
تابش بیرونی نور ممکن است صورتهای گوناگونی پیدا کند. یکی از ابزارهای مفید برای این کار واکنشگاه سرینی واسان - گریفین است (شکل ۳-۴ را ببینید). این واکنشگاه می‌تواند از هر یک از لامپهای دارای طول موج  $2537 \text{ \AA}$ ،  $3000 \text{ \AA}$  و  $3500 \text{ \AA}$  استفاده کند. دو نوع لامپ اخیر، لامپ قوس جیوه فشار کم یا پوشش فسفر می‌باشند که به ترتیب در  $3000 \text{ \AA}$  و  $3500 \text{ \AA}$  نور منتشر می‌کنند. طیف نشری لامپهای با پوشش فسفر، خطی نمی‌باشد بلکه پهن است. در این روش، ظرف محتوی ترکیب مورد آزمایش به وسیله لامپها در میان گرفته شده و عمل خنک کردن سیستم به کمک یک هواکش (که در ته دستگاه نصب شده) و یا به وسیله لوله‌های مارپیچ آب صورت می‌گیرد.

شکل ۴-۳ واکنشگاه فتوشیمیایی راپونت

### ۳ - ۴ انتقالهای الکترونی

می‌خواهیم انتقالهای الکترونی ناشی از جذب نور را با تفصیل بیشتری بررسی کنیم. منحنیهای پتانسیل مورس برای تراز پایه و تراز برانگیخته یک مولکول چند اتمی در شکل ۵-۳ نشان داده شده است. منحنی پتانسیل حالت برانگیخته دارای یک مینیمم است، و به همین جهت مولکول برانگیخته شده دستخوش تجزیه نمی‌شود. مینیمم منحنی تراز برانگیخته فاصله بین هسته‌ای بلندتری نسبت به منحنی تراز

پایه دارد. علت این پدیده، انتقال یکی از الکترونهای پیوندی مولکول به اوربیتال ضد پیوندی می باشد که منجر به سست تر شدن پیوند در تراز برانگیخته می شود. برای هر یک از ترازهای الکترونی (پایه یا برانگیخته)، تعداد زیادی ترازهای انرژی ارتعاشی وجود دارد.



شکل ۵-۳ فاصله بین هسته‌ای

اکنون، منحنیهای مورس تراز پایه ( $E_0$ ) و تراز برانگیخته ( $E_1$ ) را که در شکل ۵-۳ نشان داده شده‌اند ملاحظه کنید. در دمای اتاق، مولکولها از انرژی کافی برای اشغال ترازهای ارتعاشی برخوردار نمی باشند و اغلب انتقالها از تراز پایه  $\nu_0$  آغاز می شود. بر اساس اصل فرانک - کاندون پدیده جذب یک کوانتم نور، حتی برای ارتعاشهای مولکولی، بسیار سریع رخ می دهد. یعنی در اثر جذب نور و تحریک مولکول به ترازهای بالاتر ارتعاشی، مکان آنها تغییری نمی یابد، در حقیقت، همانطور که در شکل ۵-۳ نشان داده شده است، تحریک به صورت عمودی انجام می گیرد. تغییر در ساختار مولکولی (زوایای پیوندی، طول پیوندها، و غیره) هنگامی پدیدار می شود که مولکول برانگیخته شده به وسیله نور به حالت تعادل گرمایی با محیط پیرامون خود برسد. انتقال از  $\nu_0$  تراز پایه ممکن است به هر یک از ترازهای ارتعاشی حالت برانگیخته ( $E_1$ ) ختم شود. همین پدیده سبب می شود که طیف ماوراء بنفش ترکیبات آلی به جای نشان دادن خطهای جذبی، نوارهای جذبی یا جذبهایی پهن نشان دهد. انرژی انتقال الکترونی را با سنجش فاصله بین  $\nu_0$  تراز پایه با  $\nu_1$  تراز برانگیخته به دست می آورند:

$$\Delta E = E_1(\nu_1) - E_0(\nu_0) = h\nu$$

### ۳ - ۵ نمودارهای ژابلونسکی

سطوح انرژی مولکولهای چند اتمی دارای ابعاد چندگانه بوده و بسیار پیچیده تر از آن است که به روشنی با منحنیهای مورس نمایش داده شود. نمودارهای ژابلونسکی، وسیله مناسبی برای نشان دادن ترازهای برانگیخته چنین مولکولهایی هستند. برای درک نمودار ژابلونسکی، ابتدا لازم است به پدیده

چندگانگی اسپین توجه کنیم. شمار الکترونهاى ترکیبات معمولی آلی زوج می‌باشد و در تراز پایه این مولکولها، الکترونها با هم مزدوج شده‌اند. ترازهای مولکولی که در آنها تمام الکترونها مزدوج شده باشند به ترازهای یگانه ( $S_0$ ) مشهورند. معمولاً، جذب نور با وارونگی اسپین همراه نیست (البته انتقالهای همراه با وارونگی اسپین شناخته شده‌اند، ولی مشاهده آنها نیاز به تکنیکها و ابزار ویژه دارد) و تراز برانگیخته اولیه یک تراز یگانه است. ترازهای برانگیخته یگانه ممکن است دستخوش وارونگی اسپین شوند و تراز جدیدی شامل دو الکترون مزدوج نشده پدید آورند. ترازهای مولکولی شامل دو الکترون مزدوج نشده را ترازهای سه گانه ( $T_0$ ) می‌نامند.

نامگذاری این ترازاها به صورت «یگانه» و «سه گانه» از آنجاست که تراز یگانه در میدان مغناطیسی بدون تغییر می‌ماند، در صورتی که تراز سه گانه به سه تراز مختلف انرژی تبدیل می‌شوند.

رادیكالهای آزاد که تنها یک الکترون جفت نشده دارا می‌باشند، در میدان مغناطیسی دو تراز انرژی پدید می‌آورند به همین دلیل آنها دارای ترازهای دو گانه هستند. انتقالهای الکترونی بین ترازهایی که دارای چند گانگی یکسان باشند، از لحاظ اسپین مجاز است، یعنی انتقال بین ترازهای یگانه و بین ترازهای سه گانه. از سوی دیگر انتقال الکترونی بین ترازهایی که چندگانگی یکسان ندارند از لحاظ اسپین غیرمجاز می‌باشد. یعنی انتقال از تراز یگانه به تراز سه گانه مجاز نیست.

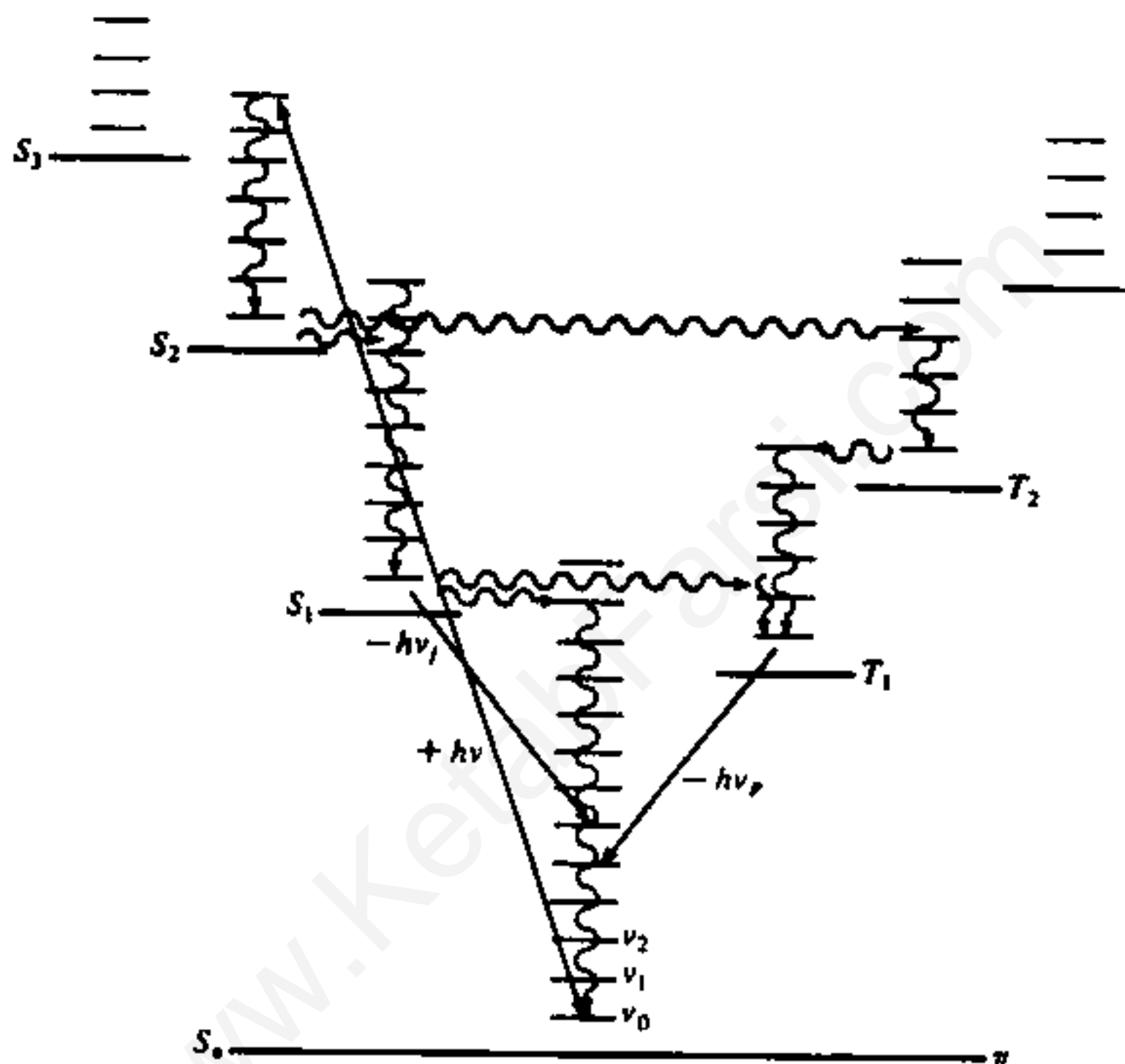
مشاهده جذب ناشی از انتقالهایی که از لحاظ اسپین مجاز نمی‌باشند، تنها به وسیله تکنیکهای ویژه امکانپذیر است. انتقالهای غیرمجاز بین ترازهای برانگیخته یگانه و سه گانه (گذار بین سیستمی) در بسیاری از مولکولها رخ می‌دهد.

رخدادهای عمده ناشی از جذب نور به وسیله مولکولها را می‌توان با نمودار ژابلونسکی نمایش داد. تصور کنید که جذب یک کوانتم نور دارای انرژی کافی، سبب برانگیختن مولکول از تراز  $S_0$  به تراز  $S_1$  شده باشد.

همانطور که در شکل ۳-۶ ملاحظه می‌کنید، انرژی ارتعاشی زیادی  $S_1$  در محلول به صورت فرایندهای غیرتابشی به محلول منتقل می‌شود. تراز  $S_1$  دستخوش تبدیل درونی غیرتابشی شده و به یکی از ترازهای ارتعاشی بالای  $S_1$  سقوط می‌کند، در نتیجه، به سرعت انرژی زیادی خود را به محیط پیرامونش می‌دهد. سه یا چهار ثانیه زمانی به درازای  $10^{-11}$  ثانیه رخ می‌دهد؛ یعنی زمان عمر ترازهای یگانه بالا در حدود  $10^{-11}$  ثانیه می‌باشند. تراز یگانه  $S_1$  که به حالت تعادل گرمایی با محیط پیرامونش رسیده باشد (۱۰-۱۰۰٪) از عمر طولانیتری در حدود  $10^{-8}$  ثانیه برخوردار است. عمر این تراز برانگیخته به وسیله چهار فرایند مهم زیر محدود می‌شود. (۱) فلوتورسانس، (۲) واکنش شیمیایی، (۳) تباهی انرژی از مسیرهای غیرتابشی و رسیدن به تراز پایه، و (۴) گذار بین سیستمی. پدیده فلوتورسانس، نشر نور از تراز برانگیخته یگانه و بازگشت به تراز پایه است. به عبارت دیگر، فلوتورسانس، عکس پدیده جذب نور برای انتقال بین ترازهای یگانه - یگانه می‌باشد. احتمال وقوع واکنشهای شیمیایی غیر تفکیکی در ترازهای برانگیخته

پردوام، نسبتاً بیشتر از سایر فرایندهاست. به همین دلیل،  $S_1$  و  $T_1$  عمده‌ترین ترازهای واکنش‌دهنده در فرایندهای فتوشیمیایی هستند.

انتقال غیر تابشی از  $S_1$  به  $S_0$  را می‌توان به صورت تبدیل درونی از  $S_1$  به یکی از ترازهای ارتعاشی برانگیخته  $S_0$  دانست که بالاخره از راه انتقال انرژی ارتعاشی به صورت انرژی گرمایی به محیط پیرامون، به تراز پایه  $S_0(v_0)$  خواهد رسید. گذار بین سیستمی به وارونگی اسپین نیاز دارد و منجر به حالتی سه گانه با انرژی پایینتر خواهد شد.



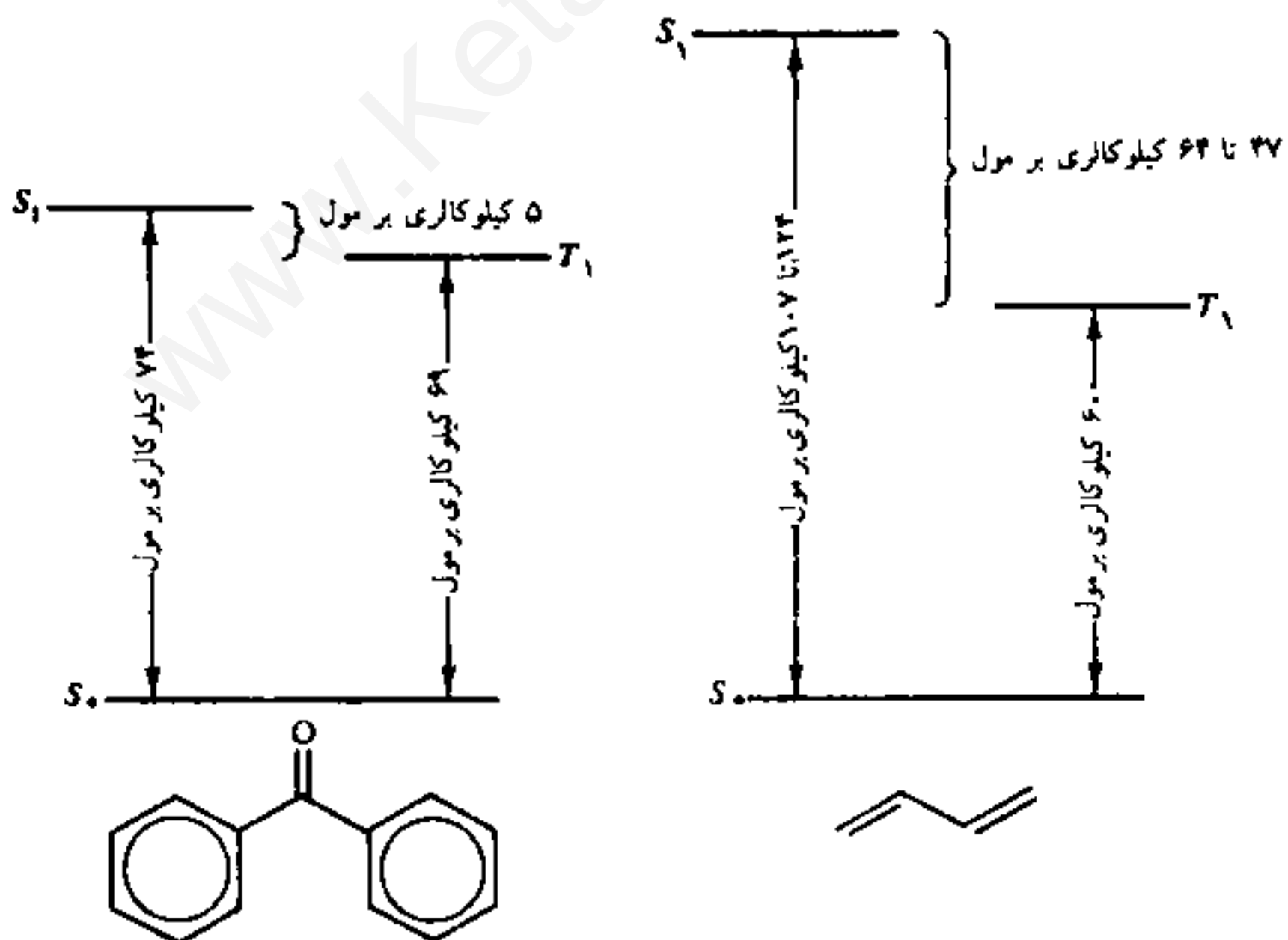
شکل ۶-۳ نمودار ژابونسکی

این پدیده از اهمیت شایانی در فتوشیمی برخوردار است، زیرا عمر تراز سه گانه  $T_1$  از عمر تراز  $S_1$  نیز بیشتر است. عمر ترازهای پایدار سه گانه معمولاً در حدود  $10^{-6}$  ثانیه می‌باشد؛ حتی مولکولهایی که عمر حالت سه گانه آنها به یک ثانیه هم می‌رسد شناخته شده‌اند. از سوی دیگر، عمر ترازهای سه گانه بالاتر (مانند  $T_2$  و  $T_3$  و غیره) نسبت به تراز  $T_1$  بسیار کوتاهتر است. عمر تراز  $T_1$  به وسیله (۱) فسفرسانس، (۲) واکنش شیمیایی، و (۳) تباهی غیرتابشی به  $S_0$  کاهش پیدا می‌کند. فسفرسانس، نشر نور از حالت سه گانه هنگام بازگشت آن به تراز پایه است. فرایندهای فسفرسانس و تبدیل درونی  $T_1$  به  $S_0$ ، از لحاظ اسپین غیر مجازند، و همین امر در طولانی بودن عمر ترازهای سه گانه مؤثر است. واکنشهای شیمیایی، به ویژه واکنشهای درون مولکولی، با عمر طولانیتر تراز  $T_1$  نسبت به تراز  $S_1$  بیشتر سازگاری دارند.

### ۳-۶ گذار بین سیستمی

فرایند گذار بین سیستمی ( $S_1 \rightarrow T_1$ )، ظاهراً از لحاظ اسپین غیرمجاز می‌باشد. با وجود این در برخی مولکولها این پدیده با بازده ۱۰۰٪ رخ می‌دهد، در حالی که در سیستمهای دیگری احتمال وقوع آن بسیار ناچیز می‌باشد. کارایی گذار بین مولکولی، در میان عوامل دیگر، به تفاوت انرژی بین پایینترین ترازهای برانگیخته یگانه و سه گانه (تفاوت انرژی  $S_1 - T_1$ ) بستگی دارد. هنگامی که این تفاوت کوچک باشد، همپوشانی قابل توجهی بین ترازهای برانگیخته به وجود می‌آید که تشخیص ماهیت چندگانگی اسپین را دشوار می‌سازد. در چنین سیستمهایی فرایند گذار بین سیستمی از کارایی چشمگیری برخوردار است. هنگامی که تفاوت انرژی زیاد باشد، غیرمجاز بودن انتقال اهمیت بیشتری پیدا می‌کند و کارایی گذار بین سیستمی کاهش یافته و حتی ممکن است به صفر برسد.

به طور کلی، کارایی گذار بین سیستمی در کتونها بالاست، در ترکیبات آروماتیک، به میزان متوسط تا بالا و در اولفینها ناچیز می‌باشد. وجود اتمهای سنگین (نظیر گوگرد، کلر، برم، ید و غیره) در مولکول کارایی گذار بین سیستمی را فزونی می‌بخشد. در شکل ۳-۷، نمودارهای ژابلونسکی برای بنزوفنون و بوتادین نمایش داده شده است. کارایی فرایند بین سیستمی در مورد بنزوفنون به ۱۰۰٪ و در مورد بوتادین به صفر نزدیک است.

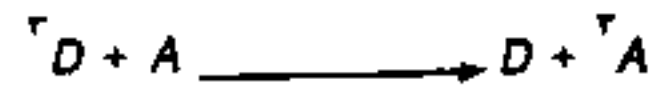
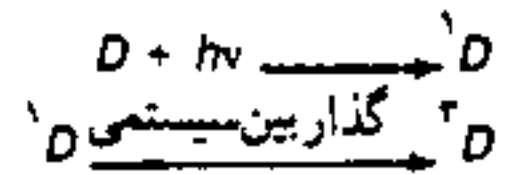


شکل ۳-۷



### ۳ - ۷ انتقال انرژی

اکنون به بیان یک روش ثانویه برای پدید آوردن مولکولهای برانگیخته الکترونی می پردازیم. این روش شامل انتقال انرژی از تراز برانگیخته الکترونی یک مولکول به تراز پایه مولکول دیگر می باشد، و اغلب اوقات، برای پدید آوردن ترازهای برانگیخته سه گانه مورد استفاده قرار می گیرد. انتقال انرژی از تراز برانگیخته یگانه امکانپذیر می باشد، اما این انتقال انرژی به علت عمر کوتاه این تراز (حدود  $10^{-8}$  ثانیه) که نسبت به عمر درازتر ( $10^{-6}$  ثانیه) تراز سه گانه، خیلی کوتاه می باشد، اندک است. برای انتقال انرژی بین ترازهای سه گانه مولکول برانگیخته و مولکولی که در تراز پایه می باشد، معمولاً، بایستی انرژی مولکول نخست، دست کم، سه کیلوکالری بیشتر از انرژی تراز سه گانه در مولکول دوم باشد  $[E_T = E(T_1) - E(S_0)]$ . اگر چنین شرایطی فراهم آید، انتقال انرژی از تراز سه گانه مولکول برانگیخته به تراز پایه مولکولی که می خواهیم آن را تحریک کنیم، طی هر برخوردی که بین آنها رخ می دهد به خوبی صورت می پذیرد. این گونه واکنشها را واکنشهای نفوذ-کنترلی می نامند، و دارای ثابت سرعت درجه اول (مجازی)  $10^4$  تا  $10^{11}$  بار در ثانیه هستند. یک سیستم دهنده - گیرنده انرژی را تجسم کنید که مولکولهای دهنده، نور وارد شده را جذب کنند و انرژی تراز سه گانه، دست کم، ۳ کیلوکالری بیشتر از انرژی تراز سه گانه مولکولهای گیرنده باشد. جذب نور به وسیله مولکول دهنده، تراز یگانه برانگیخته آن  $D^1$  را پدید می آورد که دستخوش گذار بین سیستمی شده و تراز سه گانه برانگیخته مولکول دهنده  $D^2$  را به وجود می آورد. مولکول دهنده که اکنون در تراز برانگیخته سه گانه قرار دارد، با مولکولهای گیرنده برخورد پیدا می کند و با انتقال انرژی خود به آنها، تراز برانگیخته سه گانه مولکولهای گیرنده  $A^2$  را پدید آورده و خود به تراز پایه ( $D$ ) سقوط می کند. برای جلوگیری از برخورد بین مولکولهای گیرنده و تراز برانگیخته یگانه مولکولهای دهنده، لازم است غلظت گیرنده کم باشد (تا تراز برانگیخته دهنده فرصت گذار بین سیستمی به دست آورد). طول عمر تراز برانگیخته یگانه مولکولهای دهنده، تعیین کننده غلظت مولکولهای گیرنده می باشد. اگر  $A^2$  محصولات مورد نظر را پدید آورد، آنگاه این مکانیسم را مکانیسم حساس سازی می نامند. در صورتی که محصولات مورد نظر از  $D^2$  به دست آیند،  $A$  را خاموش کننده و این مکانیسم را مکانیسم خاموش سازی خواهیم خواند. حساس سازی و خاموش سازی، دو روش بسیار با اهمیت برای کسب اطلاع در مورد چند گانگی اسپین در فرایندهای فتوشیمیایی هستند. حساس سازی، همچنین، روش مؤثری برای ایجاد تراز برانگیخته سه گانه مولکولهایی است که کارآیی ساز و کار گذار بین سیستمی در آنها ناچیز و یا صفر می باشد. شیمی ترازهای برانگیخته یگانه و سه گانه، اغلب، می تواند بسیار متفاوت باشد.



(حساس سازی) محصولات  $\rightarrow$   ${}^3A$

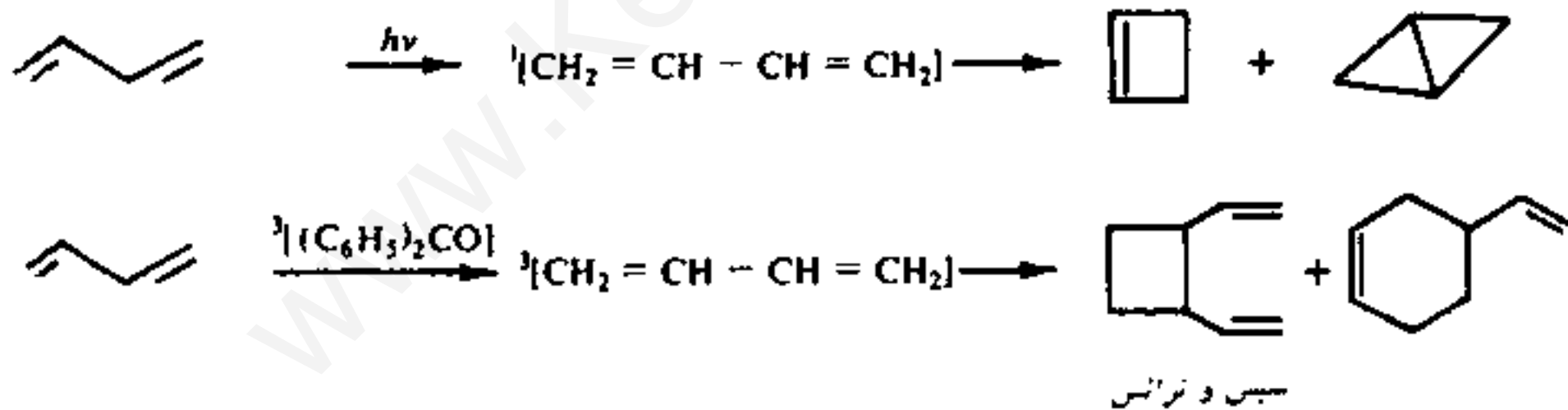
(خاموش سازی) محصولات  $\rightarrow$   ${}^3D$

$D =$  دهنده

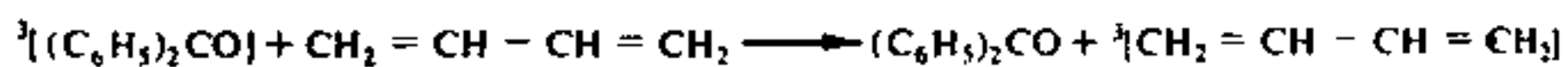
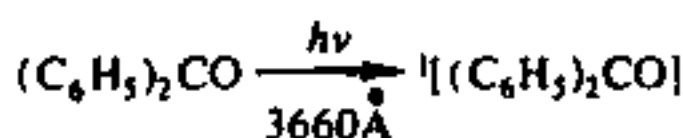
$A =$  گیرنده

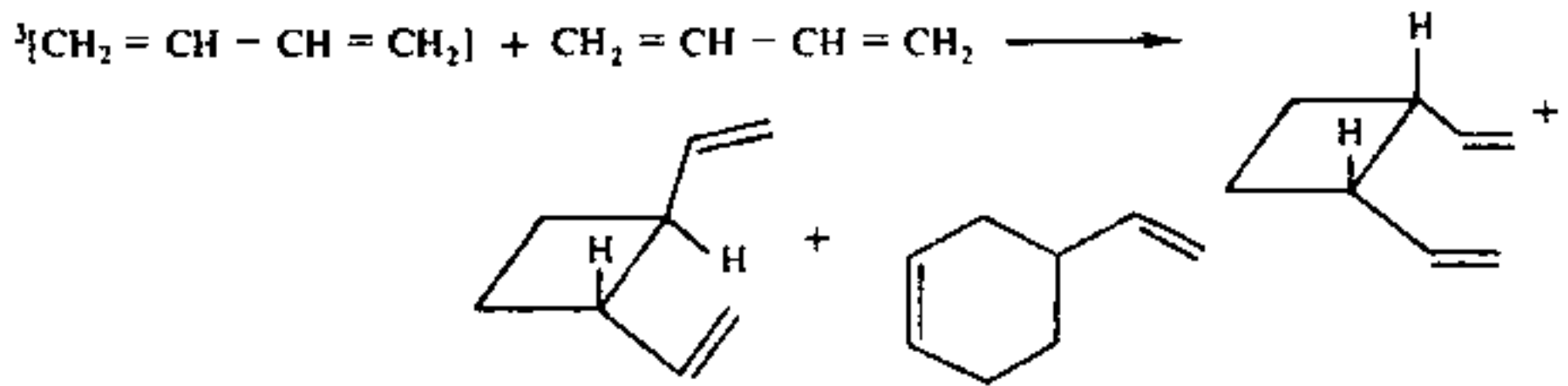
اکنون به ذکر مثالی می پردازیم که کاربرد حساس سازی در فتوشیمی را روشن سازد. تابش مستقیم نور به بوتادین منجر به تولید سیکلوبوتن، بی سیکلوبوتان و مقادیر جزئی از دایمر (دوپار)ها می شود. کارایی گذار بین سیستمی در بوتادین نزدیک به صفر است و محصولات برخاسته از تراز سه گانه مشاهده نمی شوند. تراز سه گانه برانگیخته ۱ و ۳ - بوتادین که از راه انتقال انرژی از بنزوفنون که به حالت سه گانه برانگیخته شده است به دست می آید، تنها محصولات دایمر را تولید می کند. مقایسه طیف جذبی ماوراء بنفش بنزوفنون و بوتادین (شکل های ۱-۳ و ۲-۳) نشان می دهد که نور دارای طول موج  $3660 \text{ \AA}$  فقط به وسیله بنزوفنون جذب می شود. بنزوفنون با فاصله ناچیزی که میان ترازهای برانگیخته  $S_1$  و  $T_1$  آن وجود دارد، از کارایی گذار بین سیستمی حدود ۱۰۰٪ برخوردار است.

تراز برانگیخته سه گانه بنزوفنون با انرژی ۶۹ کیلو کالری بر مول برای انتقال سریع انرژی به تراز  $T_1$  بوتادین (۶۰ کیلو کالری بر مول) آمادگی دارد. انرژی انتقال  $S_0 \rightarrow S_1$  بنزوفنون پایینتر از انرژی همان



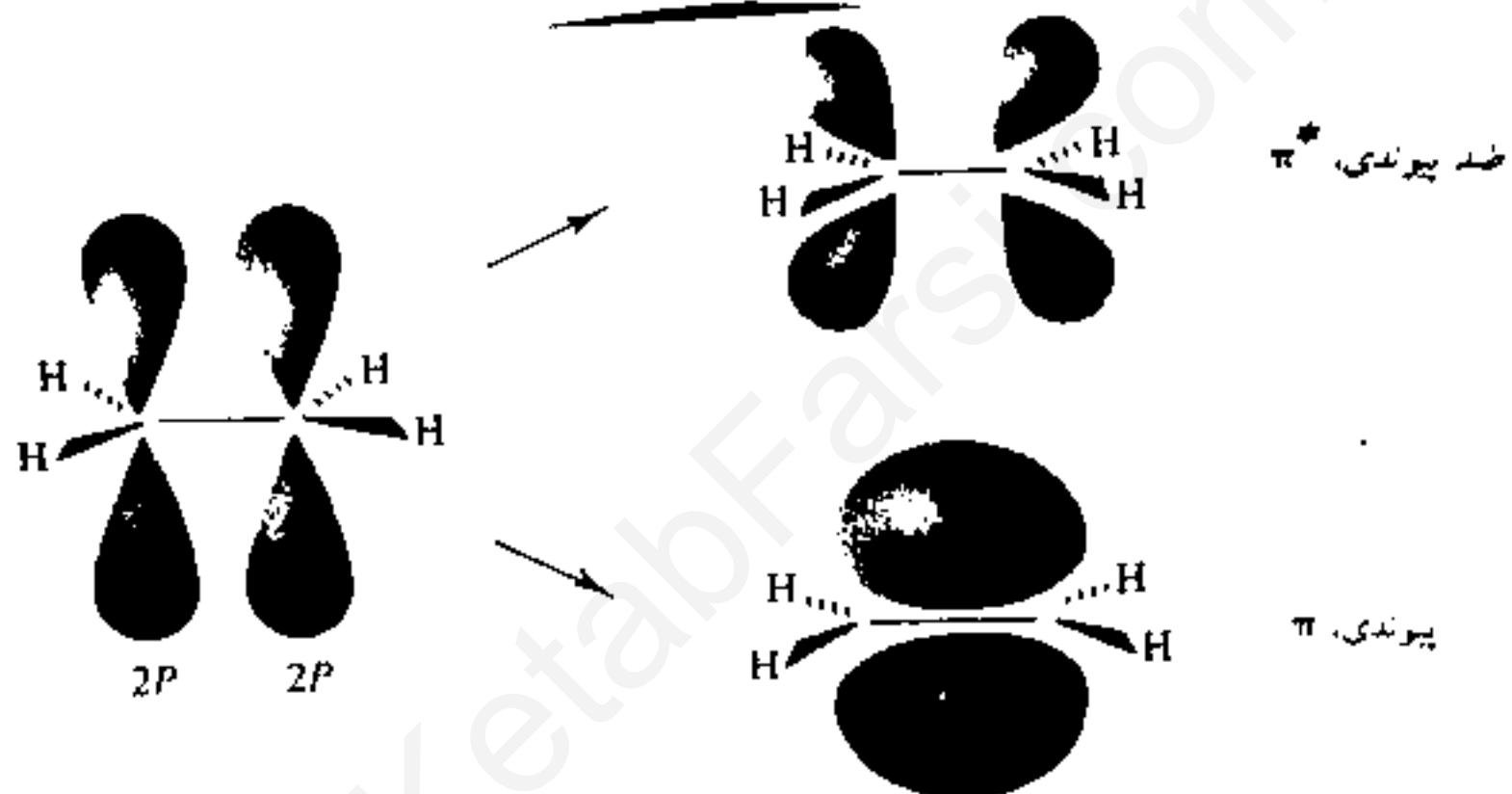
انتقال در ۱ و ۳ - بوتادین است (شکل ۳-۷ را ببینید). بنابراین انتقال انرژی از تراز برانگیخته یگانه بنزوفنون به ۱ و ۳ - بوتادین دور از انتظار می باشد.



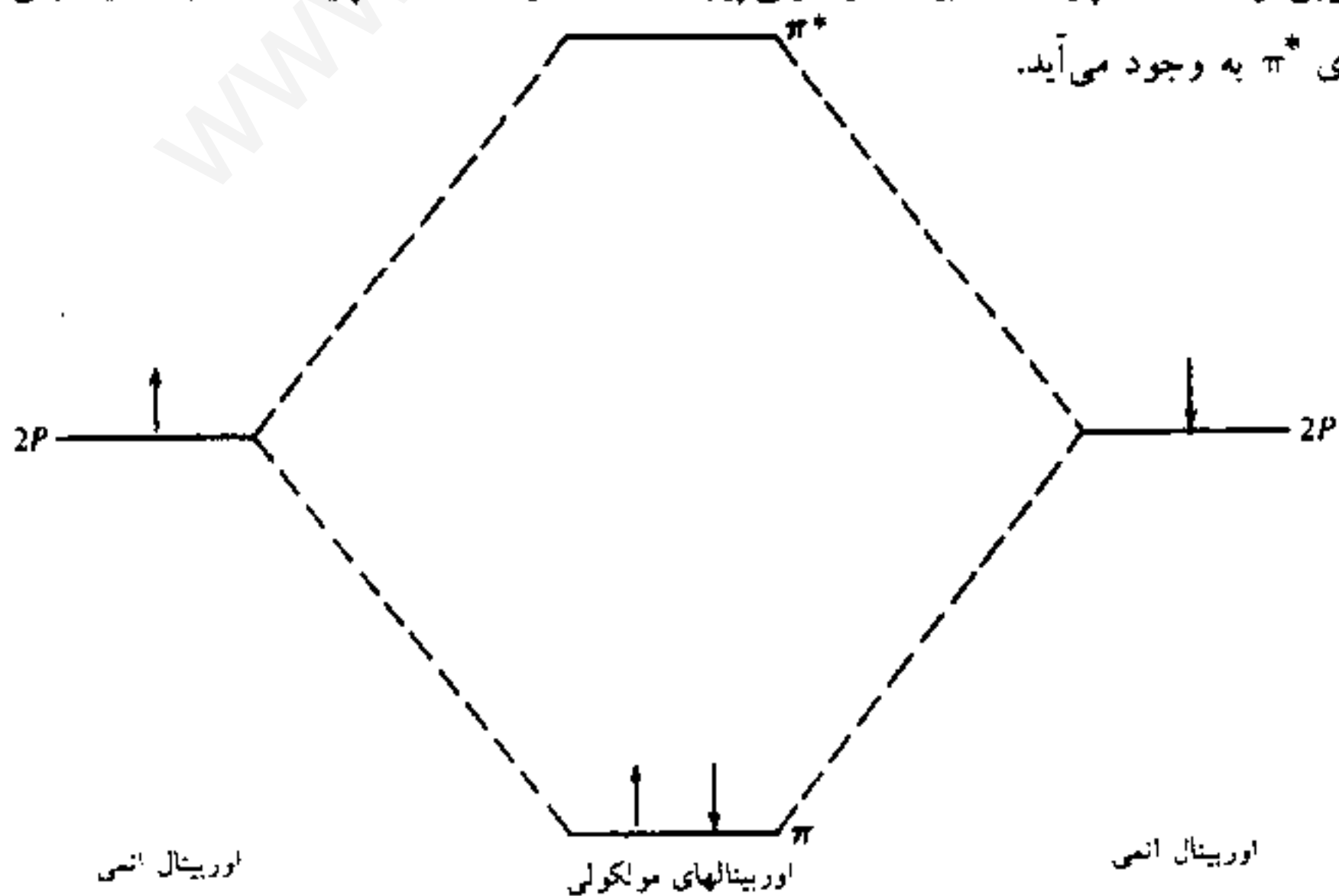


### ۳ - ۸ برانگیختگی از دیدگاه اوربیتال مولکولی

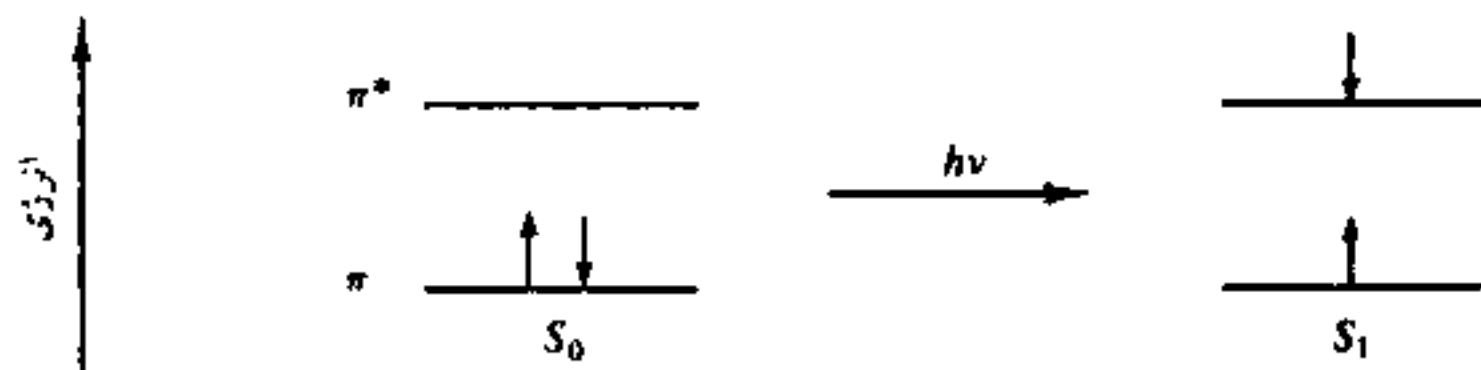
برای درک پدیده برانگیختگی الکترونی از دیدگاه اوربیتال مولکولی، بایستی اوربیتالهای مولکولی پیوندی و ضد پیوندی را در نظر بگیریم. یک مولکول اتیلن را در نظر بگیرید که چهار چوب پیوندهای سیگما ( $\sigma$ ) آن تشکیل شده ولی در اوربیتال  $2p$  هر یک از اتمهای کربن یک الکترون مستقر شده باشد. حال بگذارید این الکترونها تشکیل پیوند دهند. درست نظیر یک مولکول دو اتمی، دو اوربیتال مولکولی تشکیل می‌شود که یکی از آنها پیوندی و دیگری ضد پیوندی است.



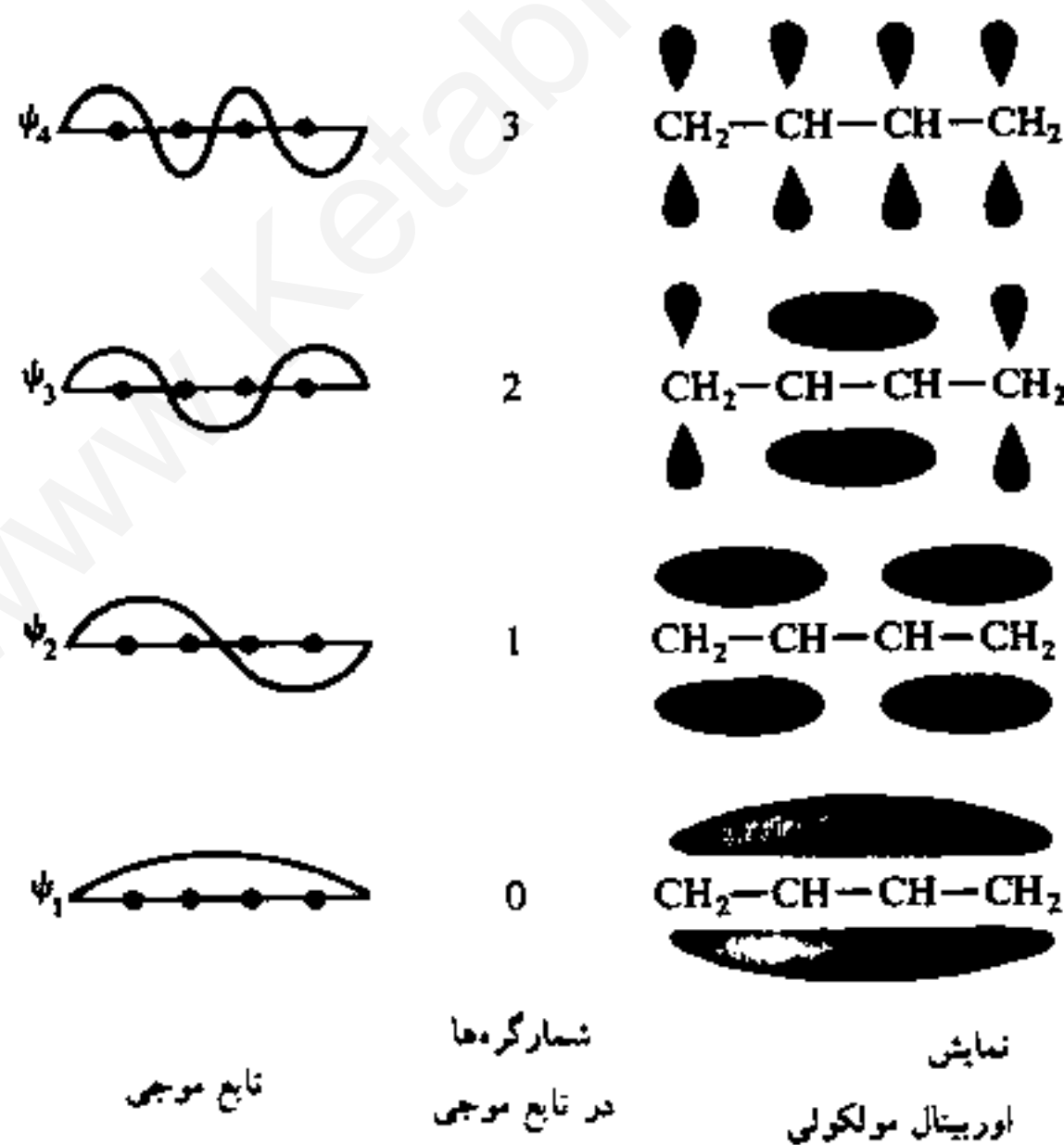
شیمای دو حالت ممکن در اتیلن را می‌توان به صورت زیر هم نشان داد. از آمیختن دو اوربیتال اتمی  $2p$  کربن، یک حالت پایدار، اوربیتال مولکولی پیوندی ( $\pi$ )، و یک حالت ناپایدار، اوربیتال مولکولی ضد پیوندی  $\pi^*$  به وجود می‌آید.



در آغاز، هر یک از اوربیتالهای مولکولی یک الکترون دارد. در اوربیتالهای مولکولی، هر دو الکترون در اوربیتال مولکولی پیوندی  $\pi$  که انرژی پایینتری دارد مستقر می‌شوند. جذب یک کوانتم نور سبب برانگیختگی یک الکترون از اوربیتال مولکولی پیوندی به اوربیتال مولکولی ضد پیوندی می‌شود. این پدیده را انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  (پی به پی ستاره‌دار) می‌نامند. در مورد اتیلن، این انتقال در  $1800 \text{ \AA}$  صورت می‌گیرد.

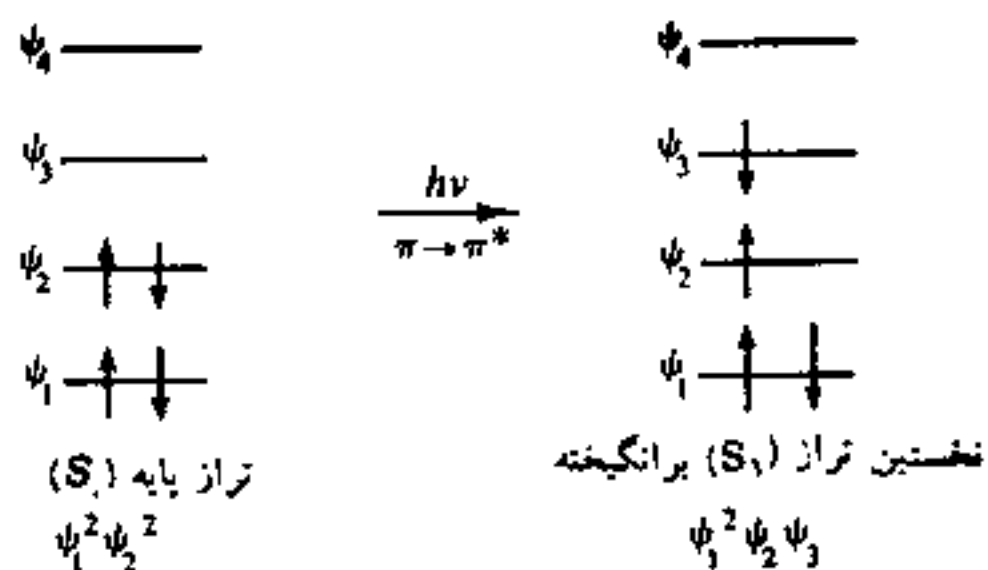


چهار اوربیتال مولکولی  $\pi$  در ۱، ۳ - بوتادین از چهار اوربیتال اتمی  $2p$  (هر اتم کربن یک اوربیتال) تشکیل می‌شوند. اوربیتالهای مولکولی با انرژی پایین متشکل از اوربیتالهای پیوندی  $\sigma$  و  $\pi$ ، و اوربیتالهای مولکولهای با انرژی بالا شامل اوربیتالهای ضد پیوندی  $\sigma^*$  و  $\pi^*$  هستند. چهار الکترون  $\pi$  در ۱، ۳ - بوتادین در دو اوربیتال پیوندی  $\sigma$  و  $\pi$  مستقر می‌باشند. کم انرژیترین انتقال الکترونی در بوتادین،  $\pi \rightarrow \pi^*$  است که شامل برانگیخته شدن یک الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی پر (HOMO) به پایینترین اوربیتال مولکولی تهی (LUMO) یعنی از  $\pi$  به  $\pi^*$  می‌باشد.



۱ - HOMO مخفف Highest Occupied Molecular Orbital است.

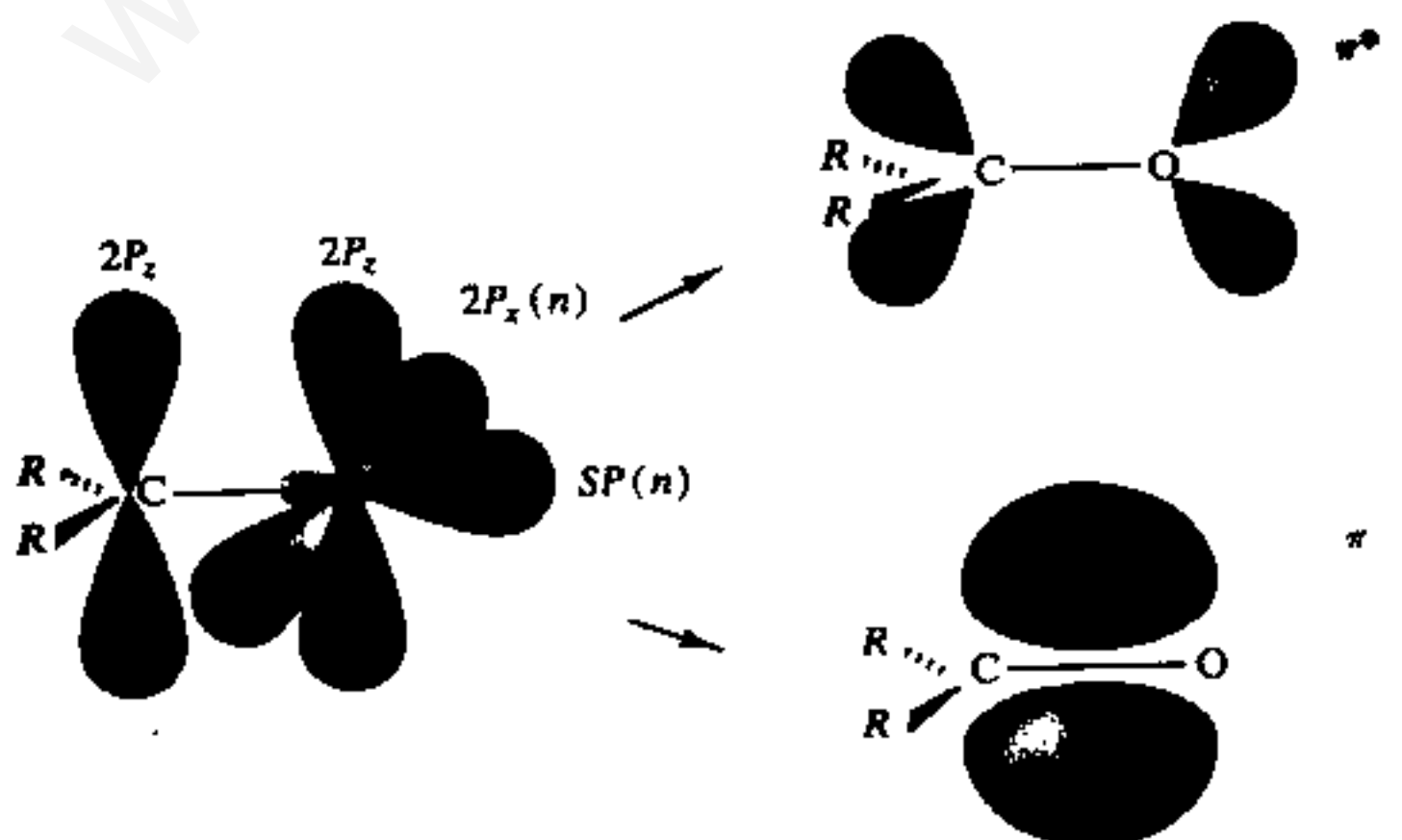
۲ - LUMO مخفف Lowest Unoccupied Molecular Orbital است.



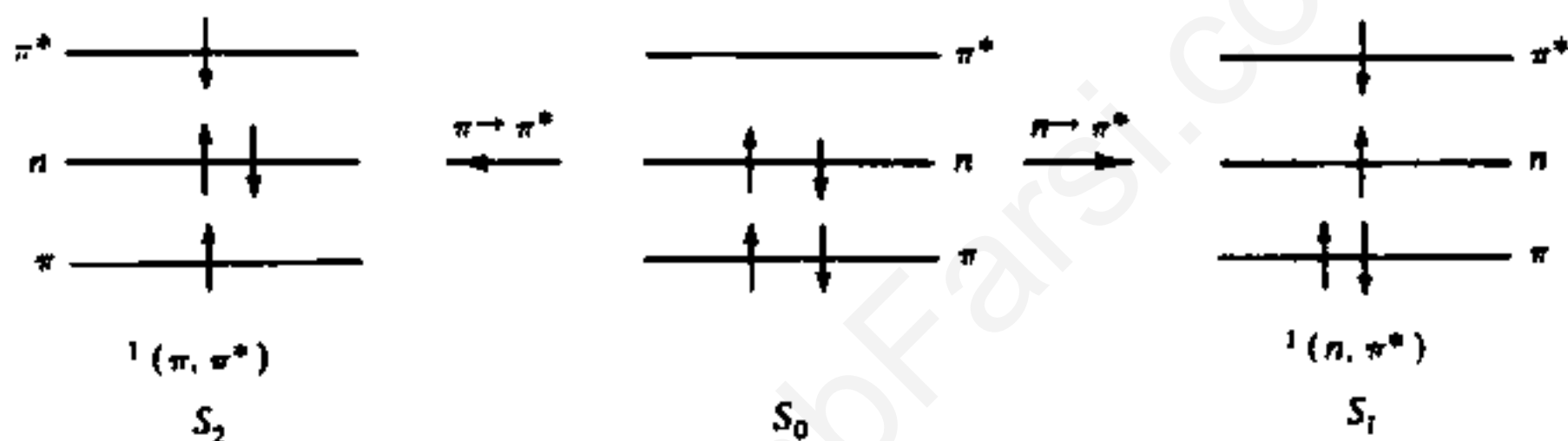
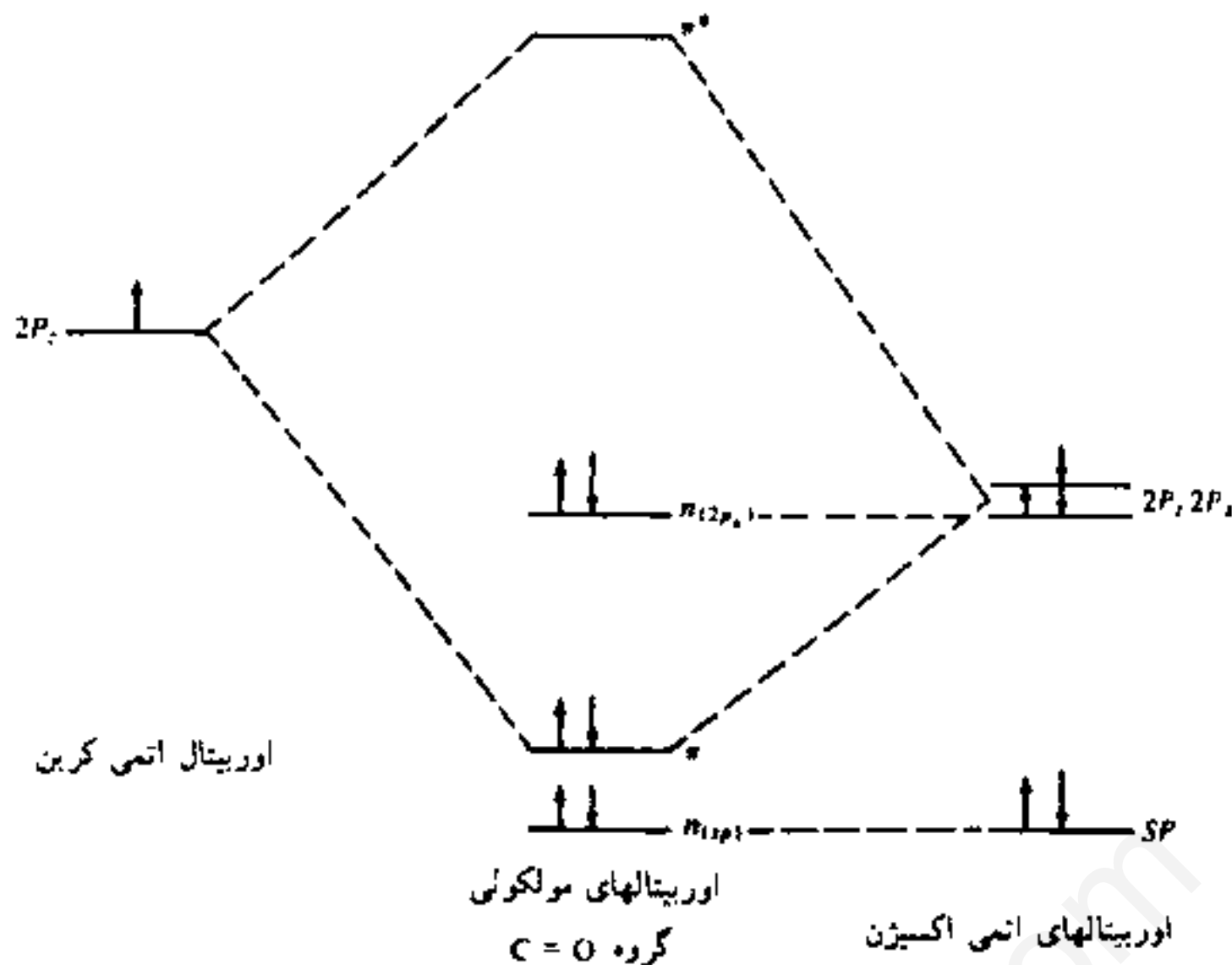
توجه کنید که هر تابع موجی  $\psi_n$  دارای  $n - 1$  گره می باشد. گره، نقطه ای است که در آنجا دامنه تابع موجی، هنگام تغییر علامت آن، به صفر می رسد. به طور کلی، تمام پلی انهای خطی مزدوج  $\psi_n$  دارای  $n - 1$  گره هستند. در فصل ۶ با استفاده از تعداد گره های تابع موجی، روند پیش بینی استرئوشیمی واکنش های گرمایی و فتوشیمیایی را مورد بررسی قرار خواهیم داد.

برانگیختگی گروه کربونیل، از دیدگاه اوربیتال مولکولی، خصیصه های جدید و جالبی بروز می دهد. گروه کربونیل را به صورت یک اتم کربن  $sp^1$  و یک اتم اکسیژن  $sp$  در نظر می گیریم. در اینجا نیز، مانند اتیلن، از چهارچوب پیوندهای سیگما ( $\sigma$ ، پیوندهای یگانه)، صرف نظر می کنیم و توجه خود را فقط به اوربیتال های ناپیوندی و اوربیتال های مولکولی  $\pi$  معطوف می داریم. بر هم کنش بین دو اوربیتال اتمی  $p_z$  بر روی اتم های کربن و اکسیژن گروه کربونیل منجر به پدید آمدن دو اوربیتال مولکولی پیوندی و ضد پیوندی می شود. نظیر آنچه که در مورد اتیلن گفته شد، اوربیتال مولکولی پیوندی را  $\pi$  و اوربیتال مولکولی ضد پیوندی را  $\pi^*$  می خوانیم.

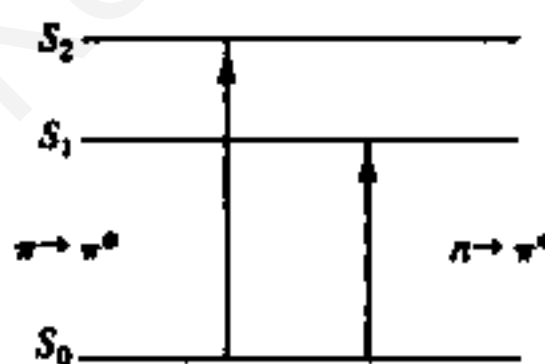
اوربیتال های اتمی باقی مانده اکسیژن ( $2p_x$  و  $sp$ )، هر یک دارای دو الکترون هستند و به صورت اوربیتال های ناپیوندی ( $n$ ) باقی می مانند. اوربیتال  $2p_x$  نسبت به اوربیتال  $sp$  دارای انرژی بالاتری می باشد و به همین دلیل از اهمیت بیشتری در فتوشیمی برخوردار است. اوربیتال  $sp$  نقش مهمی در واکنش های فتوشیمیایی دارا نیست و هنگام ترسیم نمودار ترازهای انرژی، معمولاً، اوربیتال  $n(sp)$  را نادیده می گیرند.



(اوربیتال های  $2p_x$  و  $sp$  نشان داده نشده اند)



انتقال  $n \rightarrow \pi^*$ ، نیاز به انرژی چندانی ندارد و در اغلب کتونها انتقال  $S_0 \rightarrow S_1$  را تشکیل می‌دهند. انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$ ، انرژی بیشتری لازم دارد و مربوط به انتقال  $S_0 \rightarrow S_2$  است.



انتقال کم انرژی  $n \rightarrow \pi^*$ ، نسبت به انتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$ ، در طول موج بلندتری واقع می‌شود. در طیف جذبی ماوراء بنفش بنزوفنون (شکل ۳-۱) این انتقالها مشخص شده‌اند. انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  از لحاظ تقارنی مجاز نمی‌باشد، به همین دلیل شدت جذب آن کمتر از انتقال مجاز  $\pi \rightarrow \pi^*$  است. اغلب کتونها، ماکزیمم جذب  $n \rightarrow \pi^*$  را در طول موجی بالاتر از  $2850 \text{ \AA}$  نشان می‌دهند. با توجه به اینکه شیشه پیرکس فقط طول موجهای بالاتر از  $2900 \text{ \AA}$  را عبور می‌دهد، به سهولت می‌توان تحریک فتوشیمیایی کتونها را به انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  محدود ساخت (چون طول موجهای پایینتر از  $2900 \text{ \AA}$ ، که برای انتقال

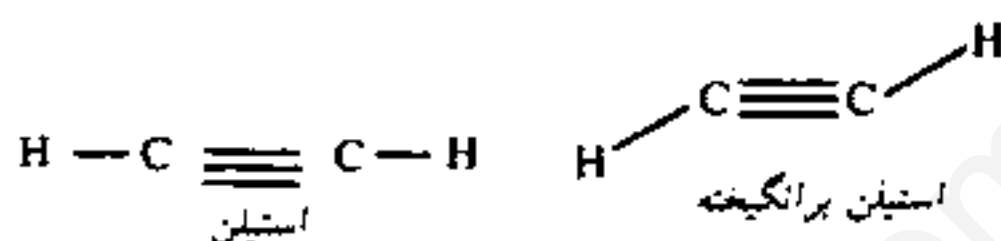
\* برای بحث مربوط به انتقالهای مجاز و غیرمجاز از نظر تقارن به کتاب زیر مراجعه کنید:

H.H. Jaffe and M.Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. New York: Jhon wiley Sons, Inc., 1969). Chap 6.

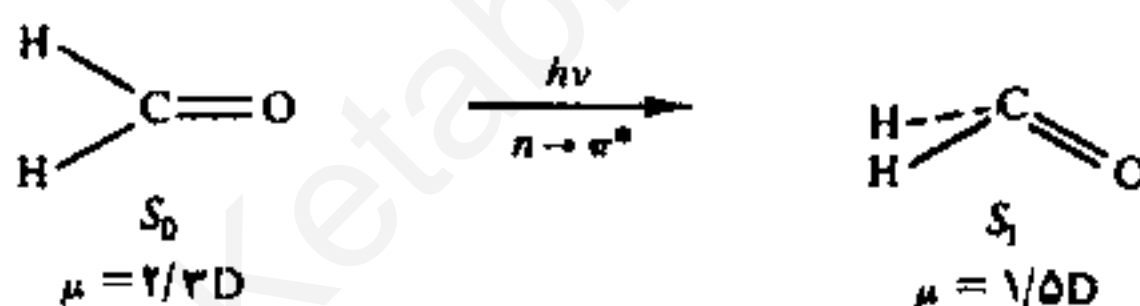
$\pi \leftarrow \pi^*$  لازم هستند، توسط شیشه پیرکس جذب می‌شوند و در اختیار کتون قرار نمی‌گیرند).

### ۳ - ۹ ساختار هندسی ترازهای برانگیخته

این فصل را با شمه‌ای درباره ساختار هندسی تعادلی ترازهای برانگیخته به پایان می‌بریم. متأسفانه، اطلاعات چندانی درباره این پدیده در دست نیست. عمر کوتاه ترازهای برانگیخته، به ما اجازه نمی‌دهد تا اسلوبهای معمولی بررسی ساختار مولکولی را در مورد آنها به کار بندیم. اما، این نکته روشن است که، ساختار هندسی تعادلی ترازهای برانگیخته با ساختار هندسی پایه تفاوت فراوان دارد. برای نمونه، می‌دانیم که استیلن برانگیخته به جای آنکه خطی باشد، خمیده است.



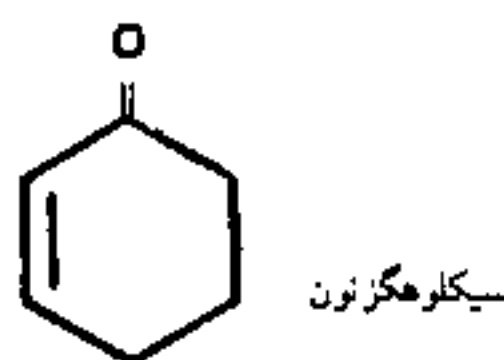
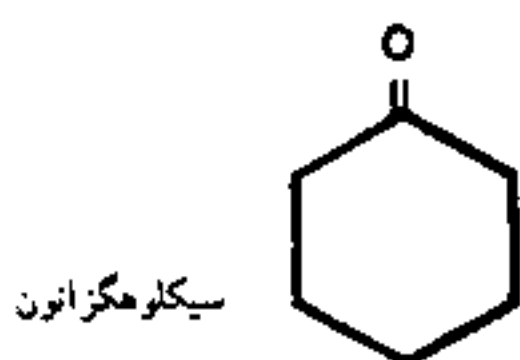
فرمالدهید، که در تراز پایه، مسطح می‌باشد، پس از برانگیخته شدن به تراز  $S_1$ ، به شدت دستخوش دگرگونی شده و ساختار هرمی پیدا می‌کند. گشتاور دو قطبی فرمالدهید در تراز پایه با گشتاور دو قطبی آن در تراز برانگیخته  $S_1$  نیز تفاوت فراوانی دارد و علت این امر را تفاوت فاحش در نحوه توزیع الکترونی این ترازها می‌توان دانست.



### ۳ - ۱۰ مسائل

- انتقال  $n \leftarrow \pi^*$  کدام یک از مولکولهای زیر در طول موج کوتاهتری واقع می‌شود. چرا؟ در مورد انتقال  $\pi \leftarrow \pi^*$  چه می‌گویید؟
- سه تابع موجی و اوربیتالهای مولکولی مربوط به سیستم آلیل ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$ ) را نمایش دهید.

کدام یک از اوربیتالهای مولکولی در کاتیون، آنیون، و یا رادیکال آلیل اشغال می‌شوند.



مراجع

1. H. H. Jaffe and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. New York: Wiley, 1962.
2. M. Orchin and H. H. Jaffe, *The Importance of Antibonding Orbitals*. New York: Houghton Mifflin, 1967.
3. N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*. New York: Benjamin, 1965.
4. N. J. Turro, J. C. Dalton, and D. S. Weiss, "Photosensitization by Energy Transfer," in *Organic Photochemistry*, Vol. 2, ed. O. L. Chapman. New York: Dekker, 1969, p. 1.



## مقدمه‌ای برواکتسهای فتوشیمیایی

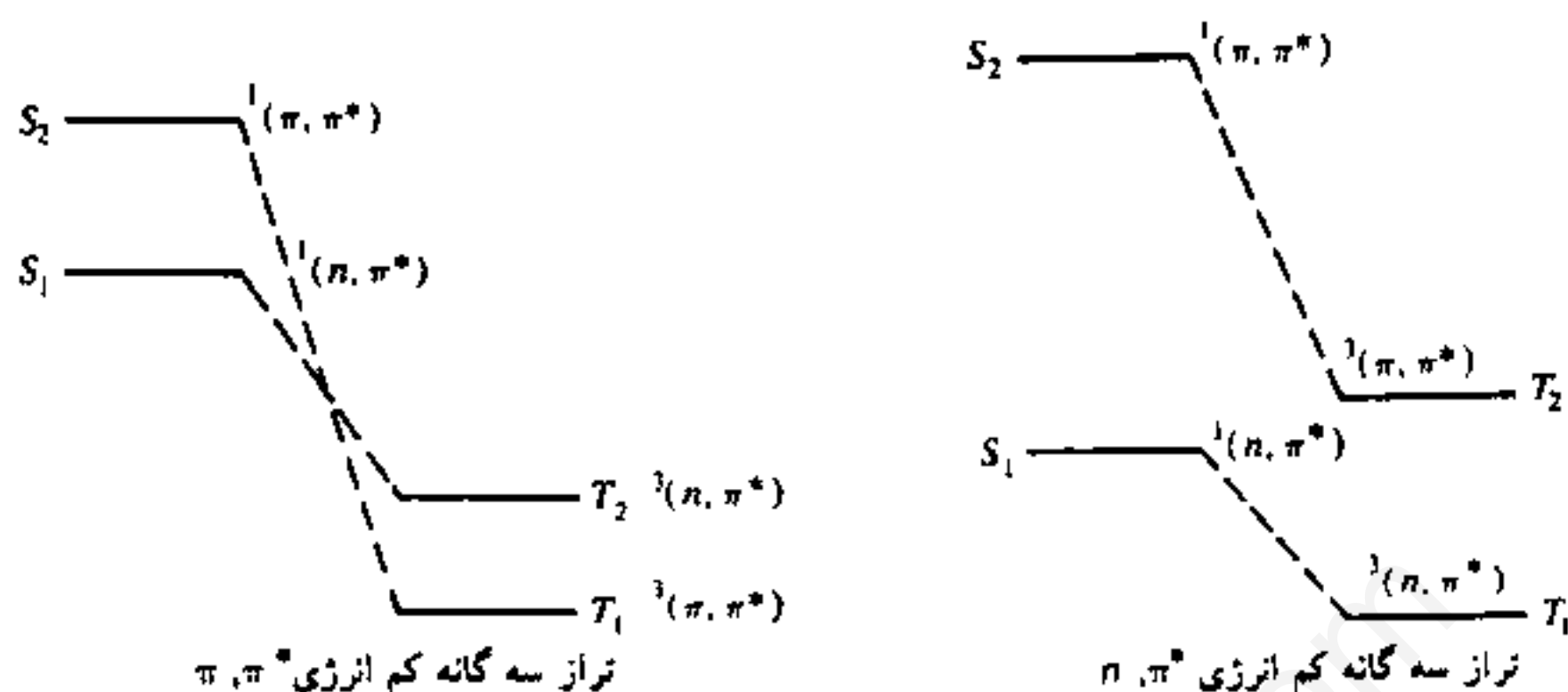
### ۴ - ۱ مقدمه

در این فصل، ماهیت برانگیختگی الکترونی را مورد بحث قرار داده و مفاهیم بنیادی چندگانگی اسپین و، همچنین، وضعیت الکترونی ترازهای برانگیخته را روشن خواهیم کرد. اکنون به بیان برخی واکنشهای فتوشیمیایی نمونه برای کتونها، اولفینها، و ترکیبات آروماتیک می‌پردازیم.

### ۴ - ۲ واکنشپذیری کتونهای برانگیخته الکترونی

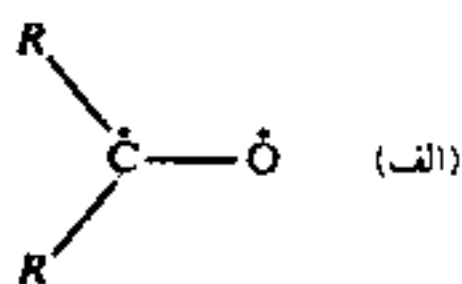
دو انتقال الکترونی ( $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) سهل الوصول در دسترس کتونها می‌باشد. انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  به‌طور کلی، به انرژی کمتری نیاز دارد. معنای این سخن آن است که نخستین تراز برانگیخته  $S_1$  کتونها دارای پیکربندی  $n, \pi^*$  می‌باشد. برانگیختگی به تراز  $S_1$  در محلول، تبدیل درونی و تعادل سازی ارتعاشی به تراز  $S_0$  را در پی دارد. تراز کم انرژی سه گانه  $T_1$ ، ممکن است پیکربندی  $n, \pi^*$  یا  $\pi, \pi^*$  را دارا باشد. علت این امر آن است که تفاوت انرژی بین تراز  $(\pi, \pi^*)$  و تراز مربوطه  $(n, \pi^*)$ ، بسیار بزرگتر از تفاوت بین تراز  $(n, \pi^*)$  و تراز  $(n, \pi^*)$  می‌باشد. در صورتی که تفاوت انرژی بین تراز  $(n, \pi^*)$  و تراز  $(\pi, \pi^*)$  کوچک باشد، آنگاه تراز  $T_1$  ممکن است پیکربندی  $(\pi, \pi^*)$  را دارا باشد. اما، در صورتی که تفاوت انرژی بین تراز  $(n, \pi^*)$  و تراز  $(\pi, \pi^*)$  نسبتاً بزرگ باشد، پیکربندی تراز  $T_1$  به صورت  $(n, \pi^*)$  خواهد بود. واکنشپذیری یک کتون برانگیخته به چندگانگی تراز برانگیخته و، همچنین، به پیکربندی الکترونی آن بستگی دارد. ترازهای برانگیخته‌ای که پیکربندی الکترونی آنها  $n, \pi^*$  باشد، واکنشپذیریشان ناشی از یک اوربیتال نیمه پر  $n$  خواهد بود. معنای ظرفیت این اوربیتال آن است که ترازهای برانگیخته  $n, \pi^*$  دستخوش فرایندهایی شوند که منجر به قرار گرفتن یک الکترون در اوربیتال نیمه پر آنها گردد.

واکنشپذیری ترازهای برانگیخته‌ای که پیکربندی الکترونی آنها  $\pi, \pi^*$  باشد، چندان زیاد نیست و به همین دلیل عمرشان از ترازهای  $n, \pi^*$  بیشتر است.



#### ۴ - ۳ نمایش ترازهای برانگیخته کتونها

نمایش ترازهای برانگیخته کتونها به روش پیوند والانسی به اندازه نمایش ترازهای پایه کتونها با این روش رضایتبخش نمی‌باشد. چون بیشتر واکنشهای فتوشیمیایی جالب کتونها از ترازهای برانگیخته  $n, \pi^*$  سرچشمه می‌گیرند، روش نمایش این ترازها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. استقرار الکترون در اوربیتال ضدپیوندی ( $\pi^*$ ) در تراز  $n, \pi^*$  موجب کاهش خصلت دوگانه پیوند کربن - اکسیژن می‌شود. از سوی دیگر، وجود یک اوربیتال نیمه پر  $n$  بر روی اکسیژن سبب می‌شود تا اتم اکسیژن خصلت واکنشپذیری شبه - رادیکالی پیدا کند. این دو نکته، منجر به نمایش ساختار (الف) برای تراز برانگیخته کتونها شد که در متون اولیه فتوشیمی مورد استفاده فراوان قرار می‌گرفت. نقص این نمایش در آن است که این شبهه را ایجاد می‌کند که پیوند دوگانه اکنون به یک پیوند یگانه تبدیل شده است و، همچنین، وجود چرخش آزاد حول پیوند کربن - اکسیژن به بیننده القا می‌شود. بعلاوه، وضعیت هندسی اوربیتال نیمه پر



- اکسیژن مشخص نیست. برای نمایش ترازهای برانگیخته  $n, \pi^*$  کتونها از نمایش (ب)، بدون آنکه ادعا کنیم که برترین صورت نمایش است، استفاده می‌کنیم. امتیاز این نمایش به قرار زیر است:
- (۱) ظرفیت اوربیتال ( $2p_x$ ) در اتم اکسیژن مشخص است.
  - (۲) بقایای خصلت دو گانه پیوند کربن - اکسیژن نمایش داده شده است.
  - (۳) چندگانگی اسپین تراز، قابل نمایش است.

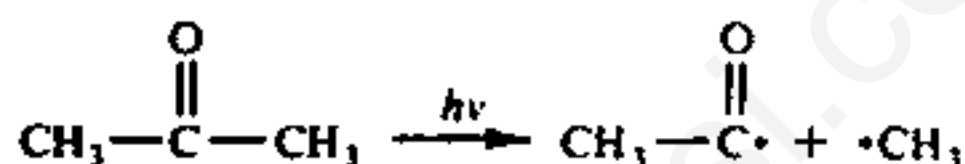
(۴) مکان استقرار الکترون در اوربیتال  $\pi^*$  بین اتمهای کربن و اکسیژن در نظر گرفته شده است که با روش اوربیتال مولکولی تناسب بیشتری دارد.



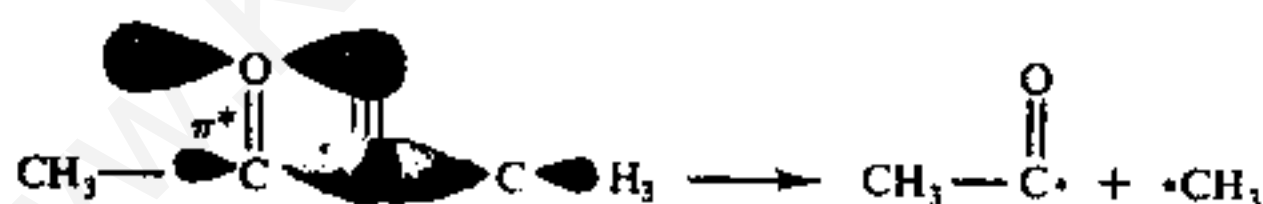
ب

### ۴ - ۴ برش - آلفا

یکی از پیامدهای خالی ماندن اوربیتال  $n$  تراز برانگیخته  $n, \pi^*$  کتون، کشش پیوند کربن-کربن برای گسستن جور<sup>۱</sup> است. این فرایند به برش - آلفا یا برش نوع اول نوریش<sup>۲</sup> مشهور است.



اوربیتال غیریوندی نیمه پر تراز برانگیخته  $n, \pi^*$  با اوربیتال پیوند سیگمای بین گروه کربونیل و کربن آلفا، همپوشانی پدید می‌آورد. همین همپوشانی سبب تسریع در گسستن پیوند آلفا می‌شود. طی این فرایند، اتم کربن گروه کربونیل دستخوش دگرگونی هیبریدسازی گردیده و به رادیکال آسیل تبدیل می‌شود. ترازهای یگانه و سه گانه  $n, \pi^*$  هر دو دستخوش برش - آلفا می‌شوند.

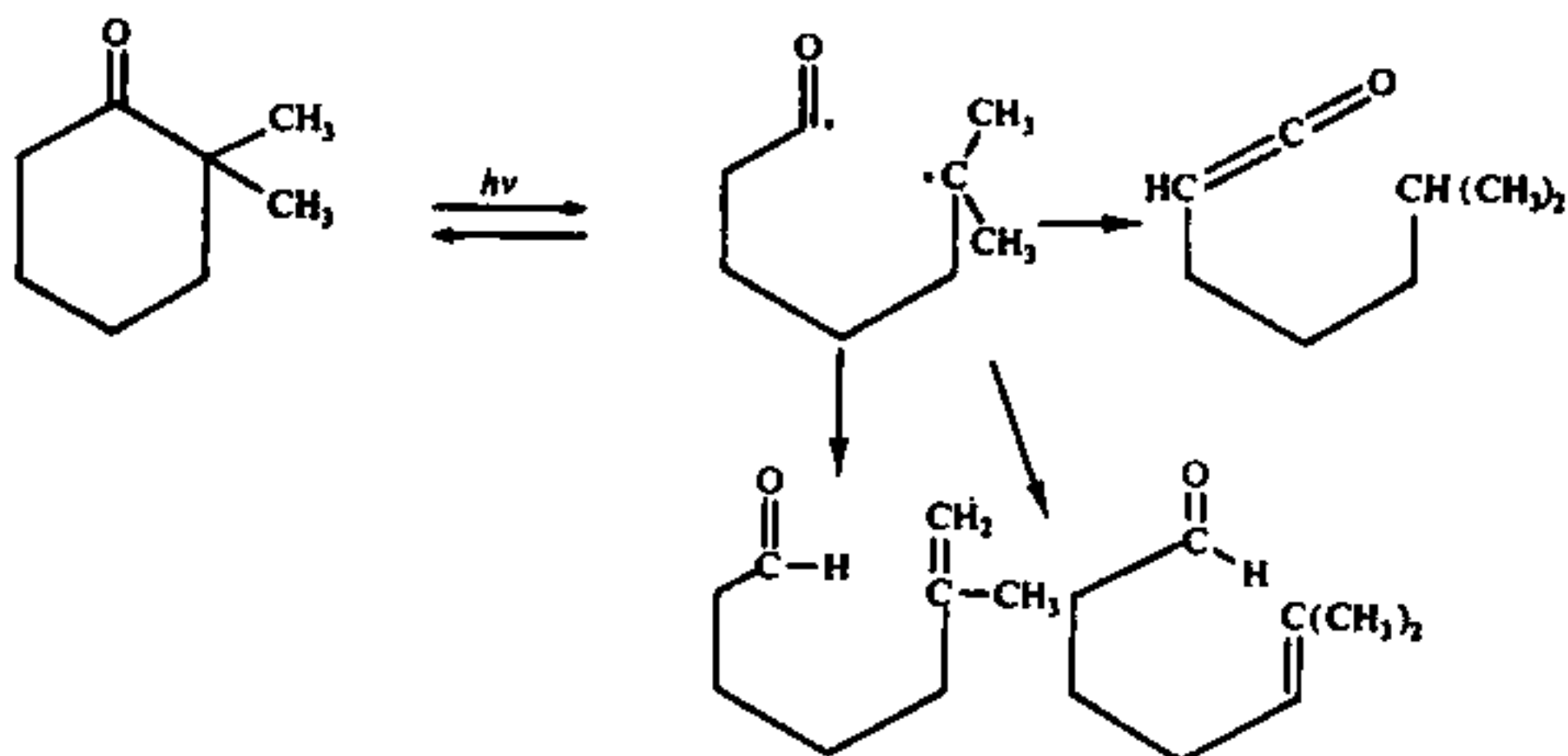


در مولکولهایی که شمار استخلافهای روی کربنهای آلفای آنها متفاوت باشد، برش آلفا به گونه‌ای انجام می‌پذیرد که رادیکال آلکیل پایدارتری پدید آید. برای نمونه، ۲،۲-دی متیل سیکلوهاگزانون دستخوش برش آلفا شده و به جای رادیکال آلکیل نوع اول، رادیکال آلکیل نوع سوم تشکیل می‌دهد. فراورده‌های پایانی این فرایند، حاصل واکنشهای درون مولکولی انتقال پروتون می‌باشند.

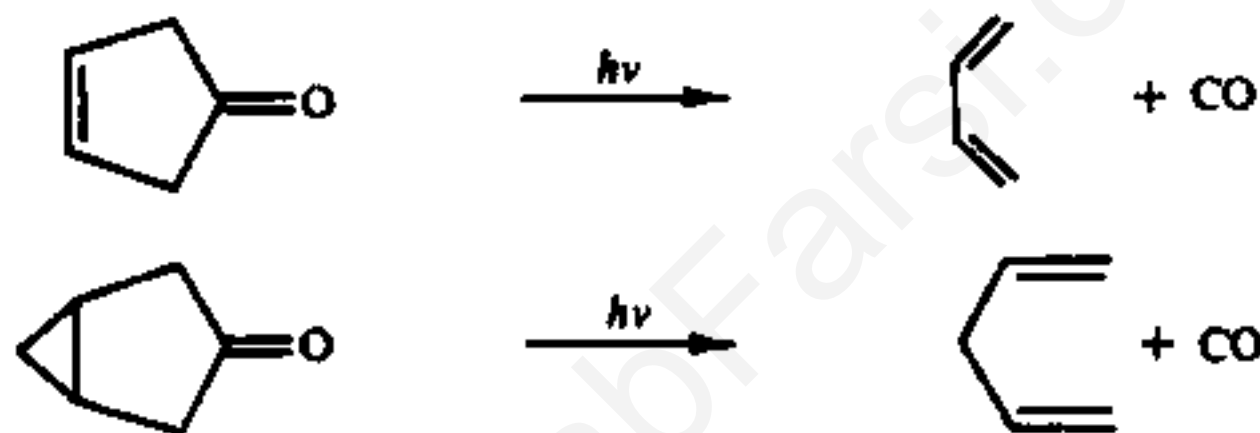
۱ - cleavage -  $\alpha$

2 - homolytic

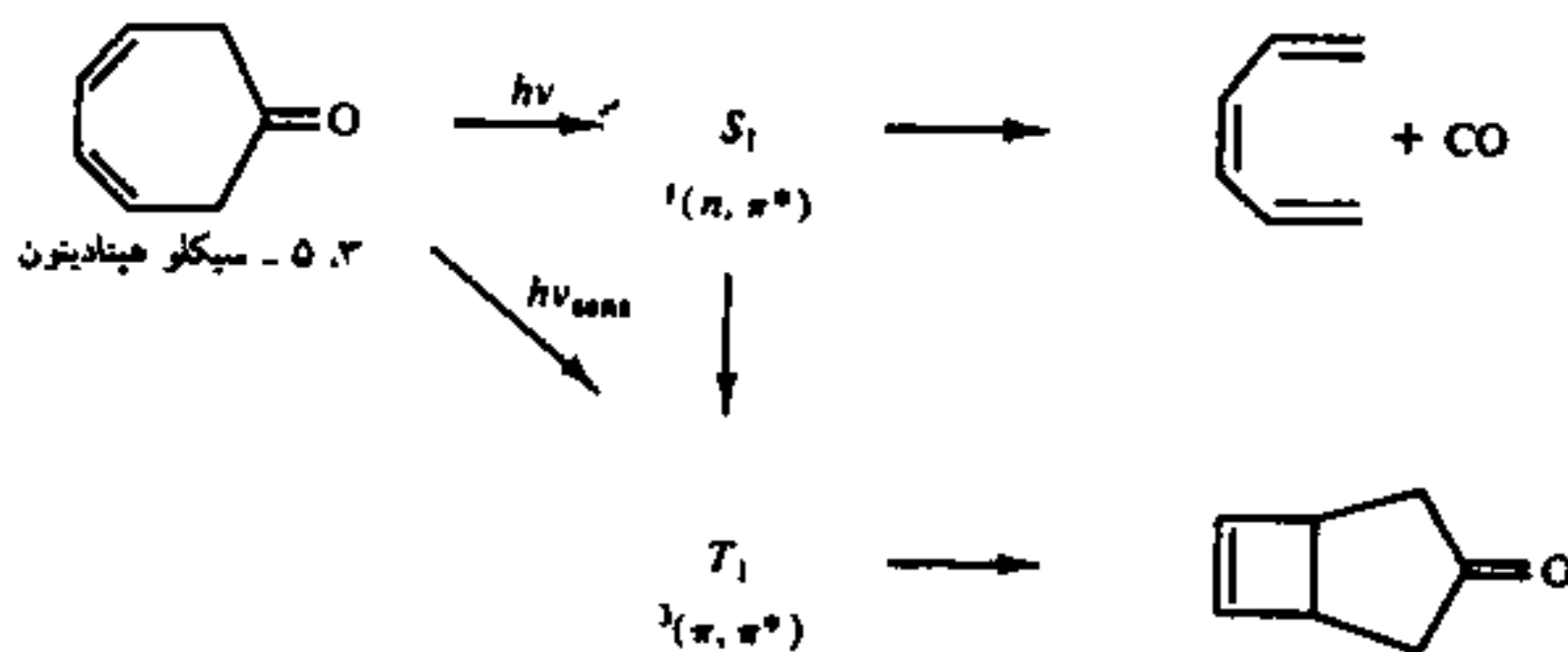
3 - Norrish type I cleavage



پیوندهای سیکلو پروپانی و پیوندهای دوگانه، که به گونه مناسبی قرار گرفته باشند، انجام برش آلفا را سرعت می‌بخشند.

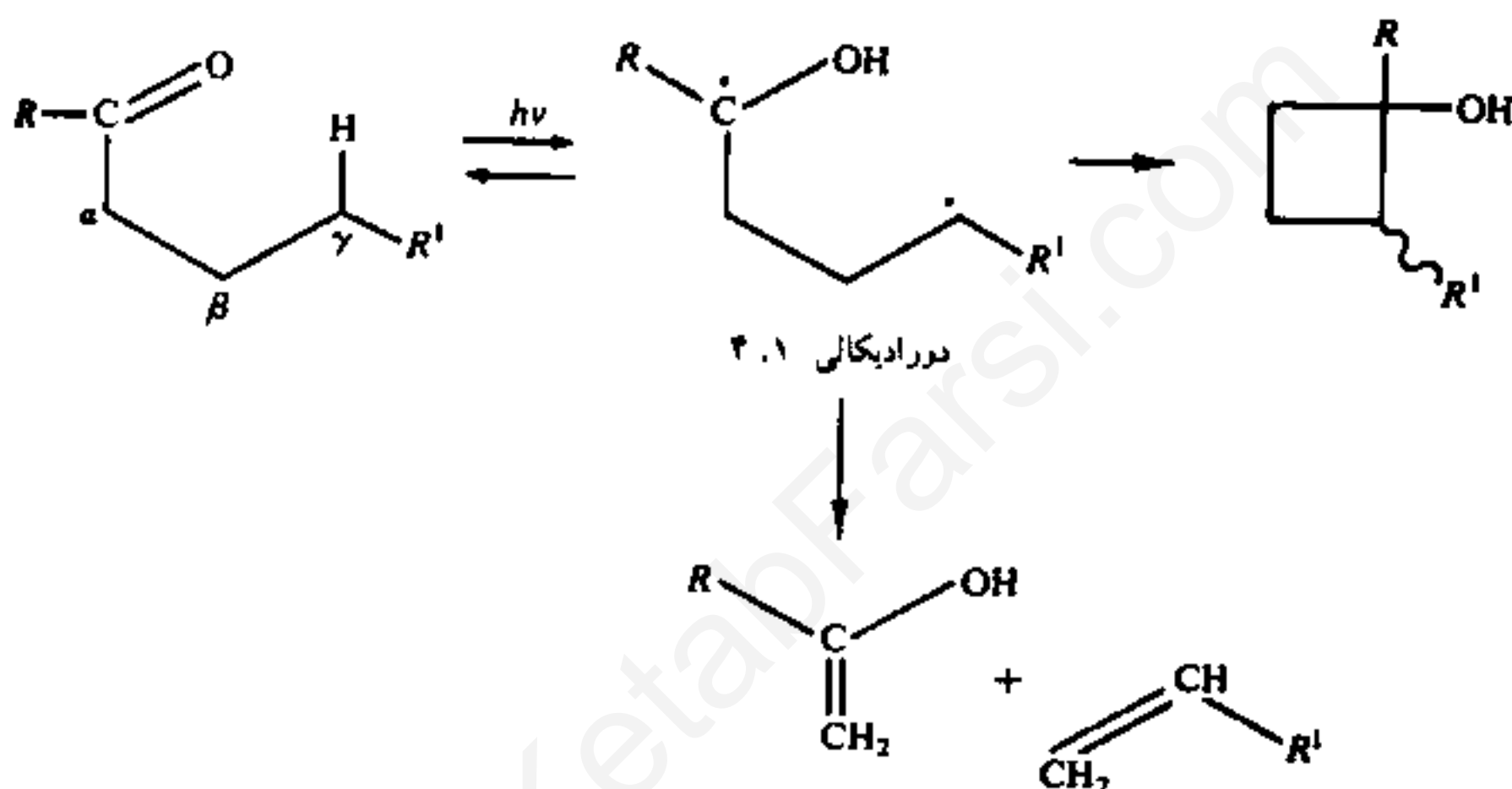


فتوشیمی ۵،۳-سیکلو هپتادینون، نمونه‌ای آموزنده است. تابش مستقیم نور به این مولکول منجر به پدید آمدن تراز  $S_1$  با پیکربندی  $(n, \pi^*)$  می‌شود که دستخوش برش آلفا گردیده و نتیجه پایانی واکنش، حذف گروه کربونیل می‌باشد. تراز  $T_1$  حاصل از انتقال انرژی، دارای پیکربندی  $(\pi, \pi^*)$  می‌باشد و منجر به ایزومری دی‌ان می‌شود. در پایینترین تراز برانگیخته یگانه، انرژی بر روی گروه کربونیل متمرکز می‌باشد، در صورتی که در پایینترین تراز برانگیخته سه گانه، تمرکز انرژی بیشتر بر روی سیستم دی‌ان است.

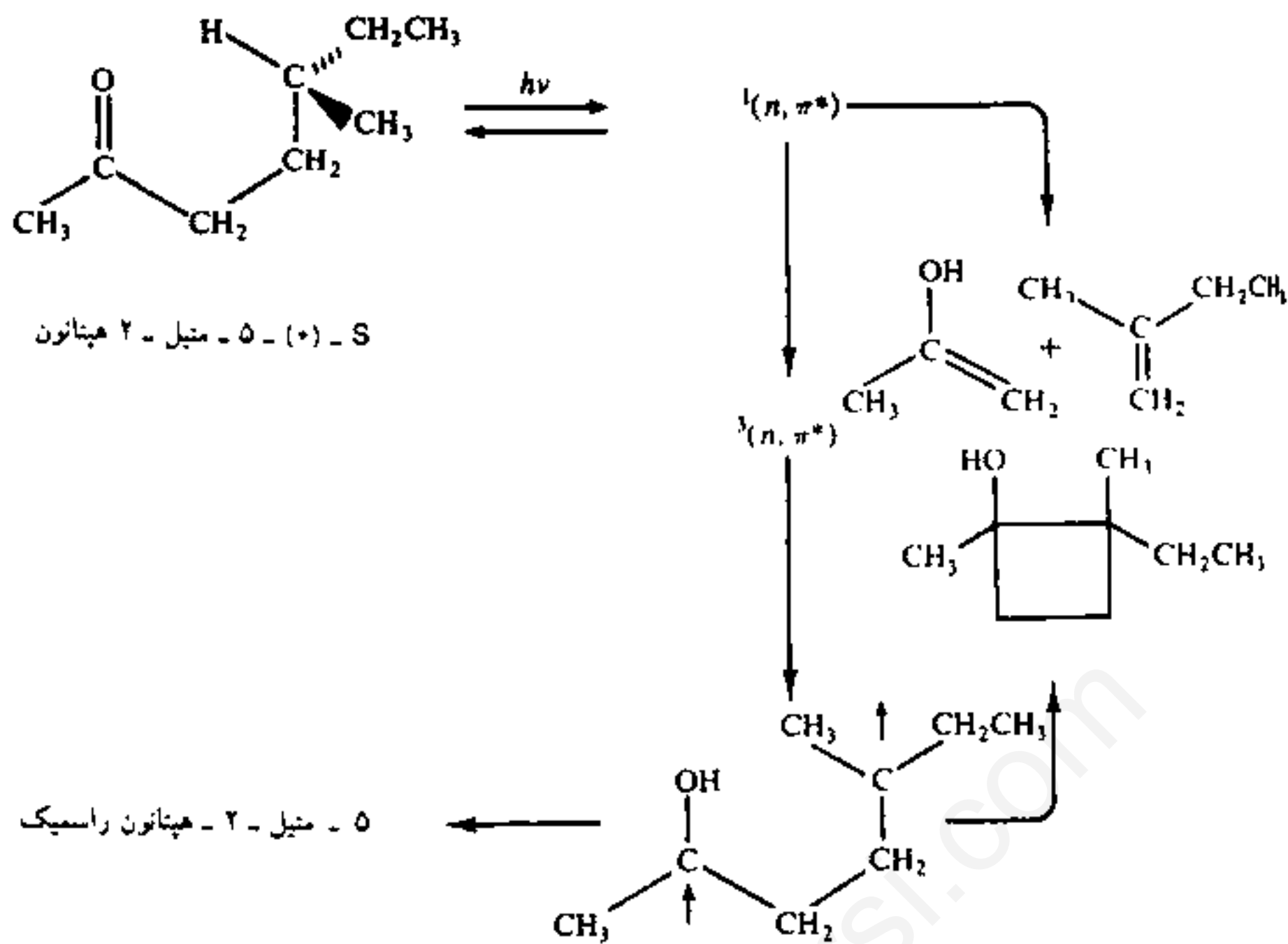


## ۴ - ۵ انتقال هیدروژن گاما

کتونهایی که در تراز برانگیخته  $n, \pi^*$  (اعم از یگانه یا سه گانه) قرار داشته باشند، معمولاً، دستخوش انتقال هیدروژن از کربن گاما (انتقال هیدروژن گاما) شده و یک ترکیب دو رادیکالی ۴،۱ پدید می آورند. کتونهایی که ترازهای پایین  $\pi, \pi^*$  دارا باشند این واکنش را انجام نمی دهند. ترکیب دو رادیکالی ۴،۱ می تواند به کتون اولیه برگردد، یا به صورت حلقه سیکلوهیپوتانول استخلافی ببندد، و یا به یک اولفین یا انول یک کتون برش پیدا کند. فرایند اخیر به نام برش نوع دوم نوریش مشهور است. حلالهایی که می توانند با گروه هیدروکسیل ترکیب دو رادیکالی ۴،۱ پیوند هیدروژنی تشکیل دهند، آنرا پایدار ساخته و از بازگشت آن به کتون آغازین جلوگیری می کنند.

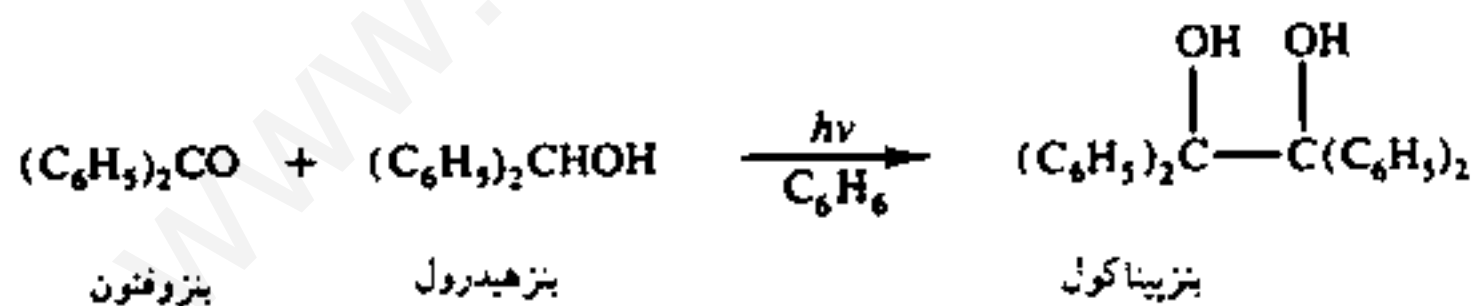


جایگزین ساختن هیدروژن گاما با دوتریم منجر به تشکیل ترکیب دو رادیکالی ۴،۱ دارای یک پیوند O-D می شود. انرژی لازم برای گسستن یک پیوند O-D بیشتر از انرژی لازم برای شکستن یک پیوند O-H می باشد، لذا واکنش برگشتی کندتر شده و بازده واکنش کلی فزونی می یابد. ترازهای  $(n, \pi^*)$  و  $(n, \pi^*)$ ، هر دو دستخوش انتقال پروتون گاما می شوند. با این وجود، تفاوت های چشمگیری بین واکنشهای برخاسته از ترازهای یگانه و سه گانه وجود دارد. تابش نور به S - (+) - ۵ - متیل - ۲ - هپتانون، نخست تراز  $(n, \pi^*)$  را پدید می آورد، که از راه گذار بین سیستمی به تراز  $(n, \pi^*)$  تبدیل شده و، سپس، ممکن است به ماده اولیه فعال نوری برگردد و یا دستخوش واکنش شده و به فرآورده ها برسد. این فرآورده ها، احتمالاً، از یک دو رادیکالی یگانه پدید آمده اند. تراز  $(n, \pi^*)$  منجر به دو رادیکالی سه گانه می شود که به ماده اولیه راسمیک (آمیزه ای از دو ایزومر نوری) تبدیل شده و یا به فرآورده ها تبدیل می شود. راسمیه شدن مواد اولیه فقط از راه واکنش حالت سه گانه رخ می دهد.



#### ۴ - ۶ کاهش نوری

کاهش نوری کتونها یکی از قدیمیترین فرایندهای فتوشیمیایی می باشد که به صورت گسترده ای مورد بررسی قرار گرفته است. در حقیقت، می توان کاهش بنزوفنون را با تابانیدن نور خورشید به لوله ای از شیشه پیرکس حاوی محلول بنزوفنون و بنزهیدرول در حلال بنزن عملی ساخت.



گام نخست در این کاهش نوری، تحریک بنزوفنون به تراز  ${}^1(n, \pi^*)$  می باشد که سپس دستخوش گذار بین سیستمی شده و به تراز  ${}^3(n, \pi^*)$  تبدیل می شود. کنده شدن هیدروژن از بنزهیدرول، دو رادیکال دی فنیل هیدروکسی متیل پدید می آورد، که از پیوستن آنها بنزیناکول تشکیل می شود. کتونها در مجاورت گروه فراوانی از دهندگان اتم هیدروژن، علاوه بر الکلها نوع دوم، دستخوش کاهش نوری می شوند. در بیشتر موارد، مکانیسم واکنش به نمونه یاد شده شباهت دارد، با این تفاوت که مولکول هیدروژن دهنده جایگزین بنزهیدرول می شود. اثر استخلافها در حلقه آروماتیک، به دلیل دگرگونی در پیکربندی الکترونی پایینترین تراز سه گانه، می تواند قابل توجه باشد (بخش ۵-۷ را ببینید). جذب اتم هیدروژن در تراز  $n, \pi^*$  کتونها