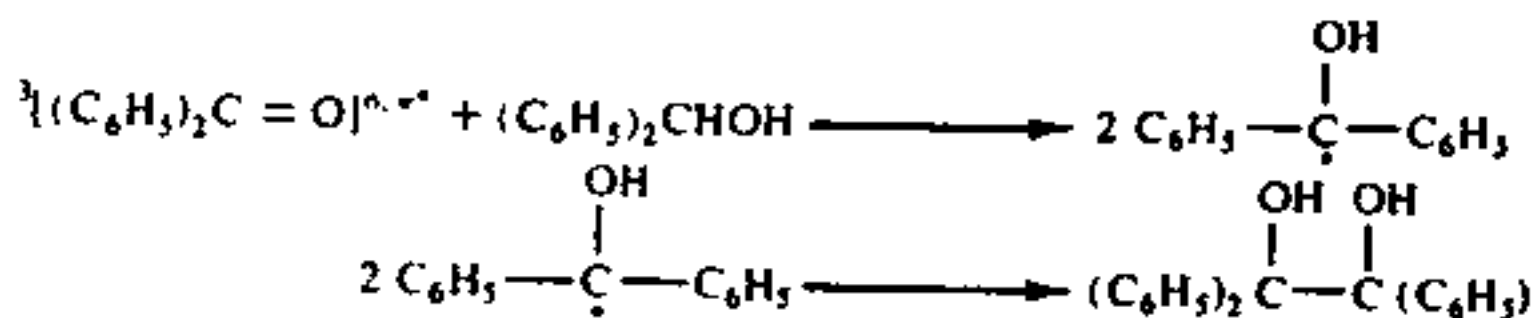
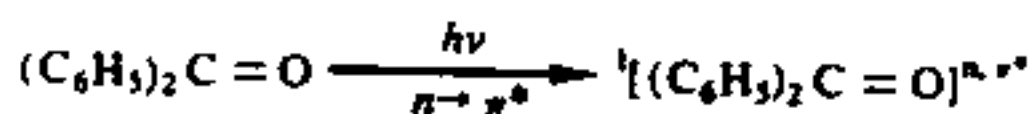
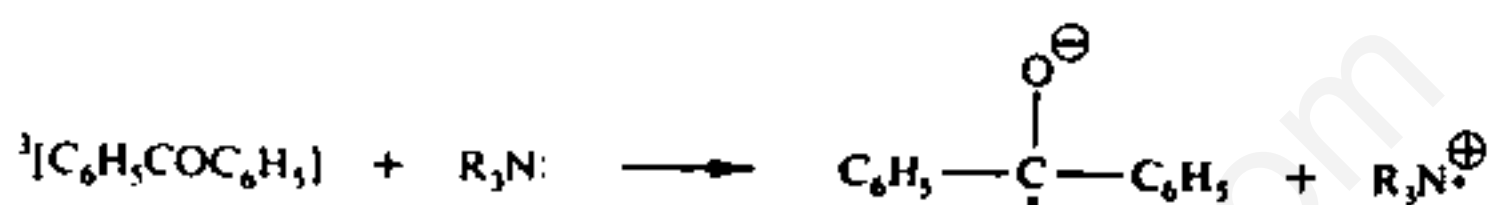


بازده بیشتری نسبت به ترازهای π, π^* دارد.

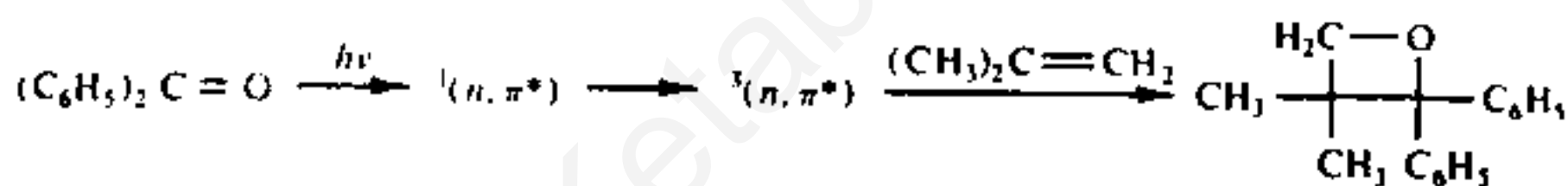


کتونهای برانگیخته را می‌توان به وسیله آمینها نیز کاهش داد. واکنش کلیدی در این مورد، انتقال الکترون از آمین به کتون و پدید آوردن رادیکال کتیل و رادیکال کاتیون از آمین می‌باشد.



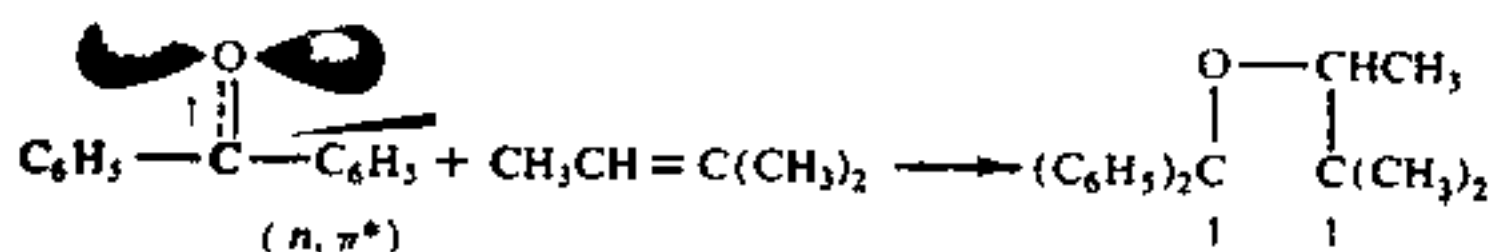
۴-۷ واکنش پاترنو - بوکی

افزایش یک کتون برانگیخته به یک اولفین و تشکیل اکستان، واکنش پاترنو - بوکی نام دارد. تنها آن دسته از کتونها که دارای ترازهای پایین n, π^* باشند می‌توانند در این فرایند شرکت جویند. بیشتر

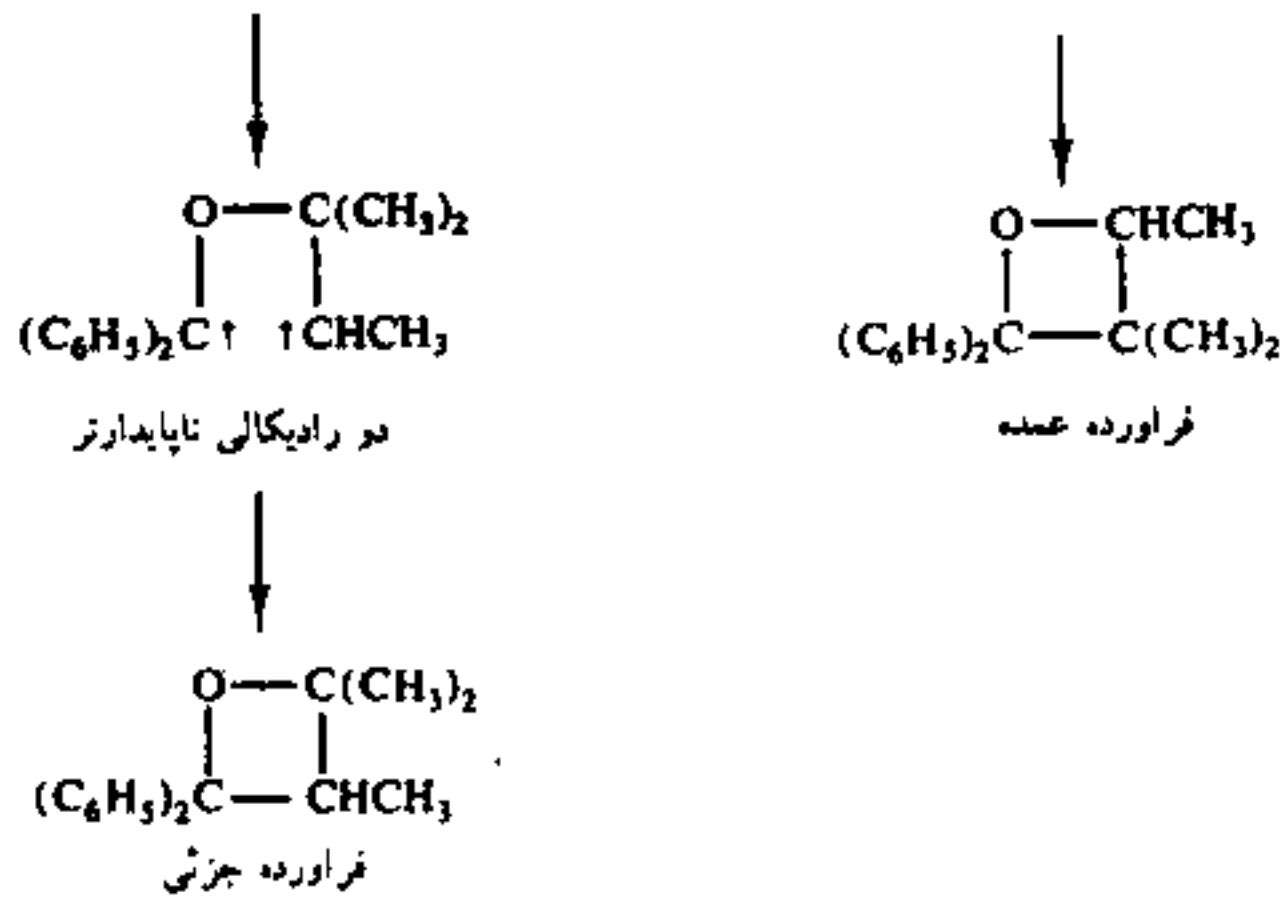


۲،۲ - دیفنیل - ۳،۳ - دی متیل اکستان

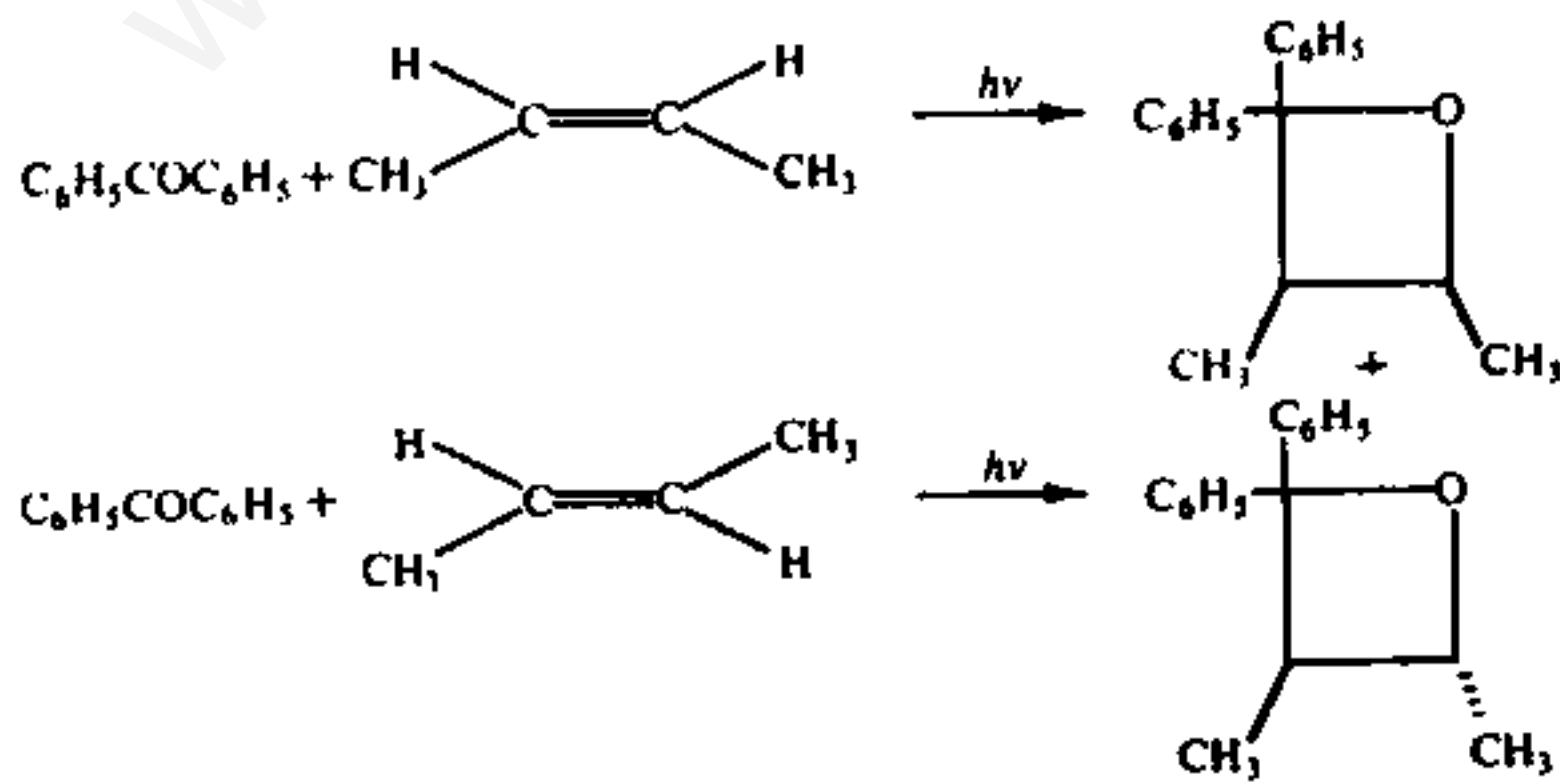
واکنشهای پاترنو - بوکی، از تراز (n, π^*) کتونها ناشی می‌شوند. پیش‌بینی شیوه افزایش با این فرض که اتم شبه رادیکال اکسیژن در تراز n, π^* کتون به اولفین اضافه شده و پایدارترین حد واسط دو رادیکالی را پدید می‌آورد. افزایش تراز (n, π^*) بنزوفنون به تری‌متیل اتیلن می‌تواند منجر به تشکیل دو نوع حدواسط دو رادیکالی شود که یکی از آنها شامل رادیکال نوع دوم و دیگری رادیکال نوع سوم است. روند واکنش چنان است که حدواسط دو رادیکالی نوع سوم را که پایدارتر است برمی‌گزینند.



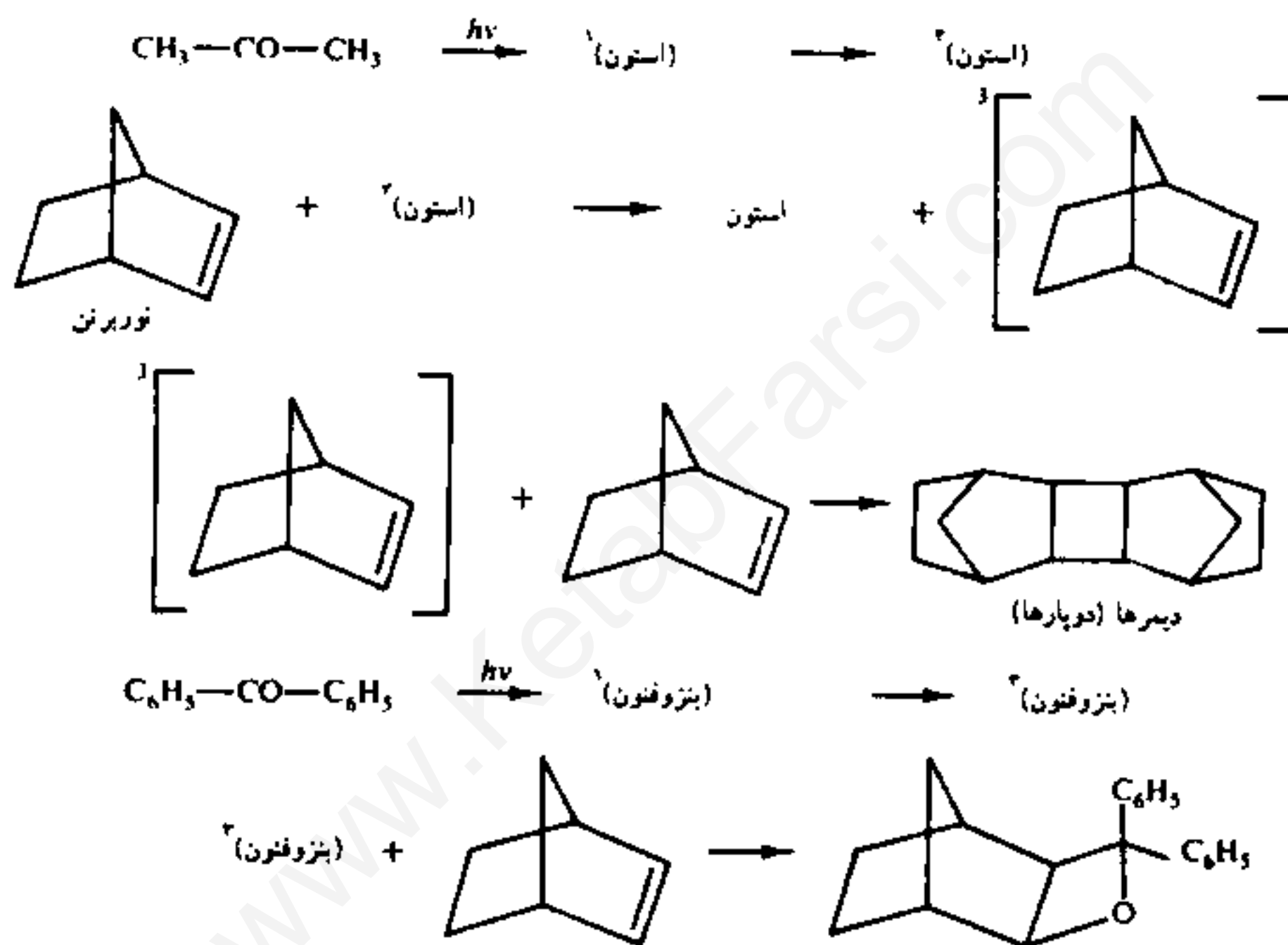
دورادیکالی پایدارتر



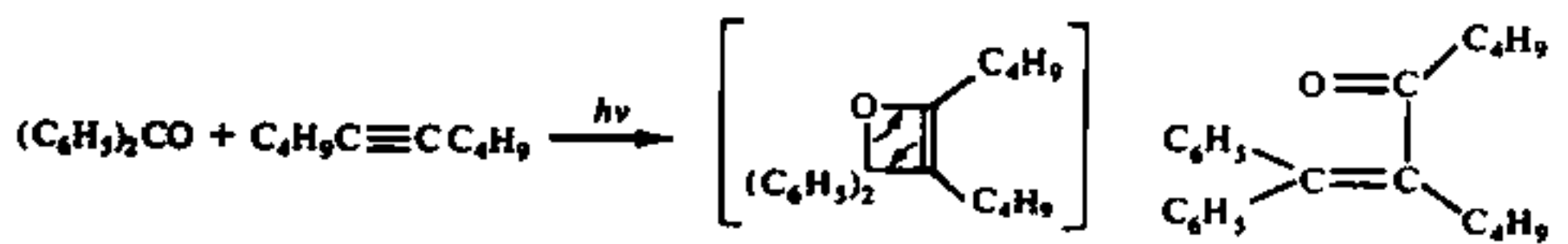
گرچه فرضیه دو رادیکالی در پیش‌بینی فراورده اصلی واکنش پاترنو - بوکی بسیار مفید می‌باشد، ولی مکانیسم دقیق واکنش را به دست نمی‌دهد. ثابت سرعت واکنش بین کتون برانگیخته و تراز پایه اولفین بسیار بزرگ است (حدود 10^9 لیتر بر مول بر ثانیه) و این مقدار چند مرتبه بزرگتر از ثابت سرعت افزایش رادیکالهای اُکسی به اولفینهاست. احتمالاً، این واکنش شامل یک اُکسی پلکس^۲ (کمپلکس میان کتون برانگیخته و اولفین) می‌باشد که به یک دو رادیکالی تبدیل می‌شود. حد واسط دو رادیکالی، یک حد واسط دلپسند است، زیرا افزایش بنزوفنون (n, π^*) به سیس با ترانس - ۲ - بوتن منجر به تشکیل



کاربرد سنتزی واکنش پاترنو - بوکی به وسیله دو فرایند جانبی محدود می‌شود: در صورتی که اتمها هیدروژن فعال (نظیر اتمهای هیدروژن آلیلی) در اولفین وجود داشته باشند، جذب هیدروژن به وسیله کتون برانگیخته با واکنش پاترنو - بوکی رقابت خواهد کرد و آمیزه‌های پیچیده‌ای از فرآورده‌ها تشکیل خواهد شد. اگر انرژی تراز سه گانه کتون قابل مقایسه، و یا بیشتر از، انرژی تراز سه گانه اولفین باشد، انتقال انرژی با فرایند افزایش رقابت کرده و یا بر آن پیشی خواهد گرفت. در مورد کتونهای آلفاتیکی، به علت بالا بودن انرژی تراز سه گانه آنها، این مسئله جالبتر است. برای نمونه، استون $(E_T = 78 \text{ kcal mol}^{-1})$ انرژی تراز سه گانه را به نور برنن^۱ منتقل ساخته و دیمر (دوپار) پدید می‌آورد، در صورتی که بنزوفنون $(E_T = 69 \text{ kcal mol}^{-1})$ به نور برنن اضافه می‌شود.

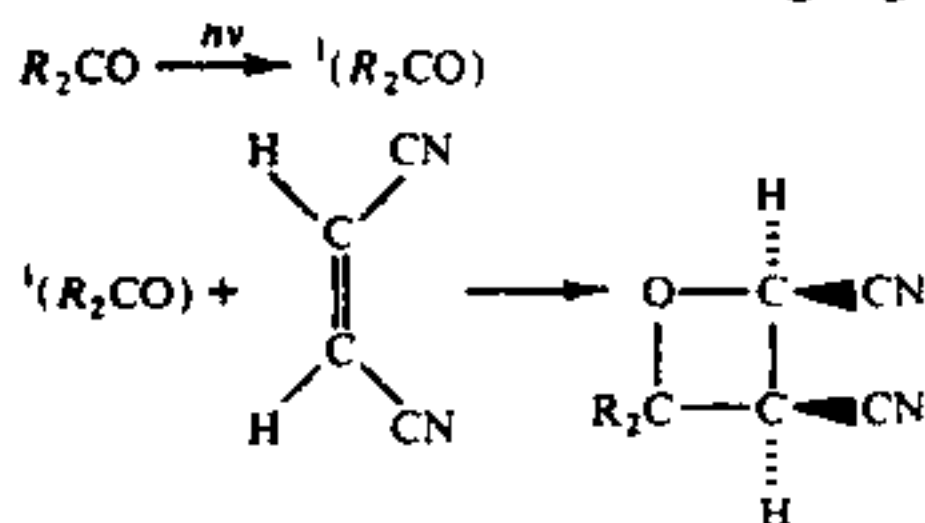


استیلنها می‌توانند در واکنش پاترنو - بوکی جایگزین اولفینها شوند. فرآورده‌های آغازین می‌بایستی ساختار اکستنها را دارا باشند، اما محصولات به دست آمده کتونهای سیر نشده - آلفا، بتا هستند.



norbornene - ۱

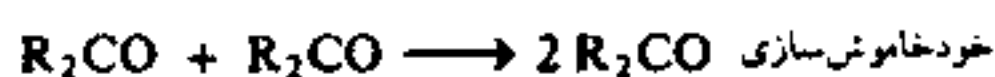
واکنش کتونها در تراز برانگیخته (n, π^*) با اولفینهایی که استخلاف الکترونگاتیو داشته باشند شناخته شده است، و حاصل آن اکستانها هستند. این واکنشها از لحاظ اثر استخلافها بر روی گروه اولفین و، همچنین، حفظ هویت استریوشیمیایی اولفینها، با واکنش پاترنو - بوکی تفاوتهای چشمگیری دارند. بنابراین، ترازهای برانگیخته (n, π^*) ظاهراً هسته دوست می‌باشند، و واکنش افزایشی احتمالاً شامل حدواسطهای دو رادیکالی نمی‌باشد.



۴ - ۸ واکنشپذیری تراز π, π^* کتونهای برانگیخته

کتونهایی که ترازهای π, π^* در دسترس داشته باشند، دستخوش برش α ، جذب هیدروژن، یا واکنش پاترنو - بوکی نمی‌شوند. این واکنشها ناشی از کمبود الکترون در اوربیتال ضدپیوندی اکسیژن، که از ویژگیهای بارز ترازهای n, π^* می‌باشد، هستند. احیای کتونهای برانگیخته π, π^* به وسیله انتقال الکترون از آمینها مشاهده شده است. شناخته شده‌ترین واکنشهای کتونهای برانگیخته π, π^* عبارتند از واکنشهای حلقه‌زایی^۱ و دیمزشدن^۲ کتونهای سیر نشده.

عمر ترازهای سه‌گانه π, π^* از عمر ترازهای سه‌گانه n, π^* بیشتر است (بخش ۵-۷ را ببینید). خود خاموش‌سازی^۳ و تشکیل اکسیمر^۴ (دوپار برانگیخته، دیمر برانگیخته) برای ترازهای (π, π^*) بیشتر عمومیت دارد تا برای ترازهای (n, π^*) . تشکیل اکسیمر می‌تواند منجر به پدید آمدن دوپار (دیمر) و یا وقوع خودخاموش‌سازی شود. پدیده خود خاموش‌سازی می‌تواند در استفاده از حساس‌کننده‌های (π, π^*) ایجاد دردسر کند، زیرا با فرایندهای انتقال انرژی رقابت خواهد کرد. ثابت سرعت خودخاموش‌سازی می‌تواند کاملاً بزرگ باشد (در حدود 10^8 تا 10^9 لیتر بر مول بر ثانیه).

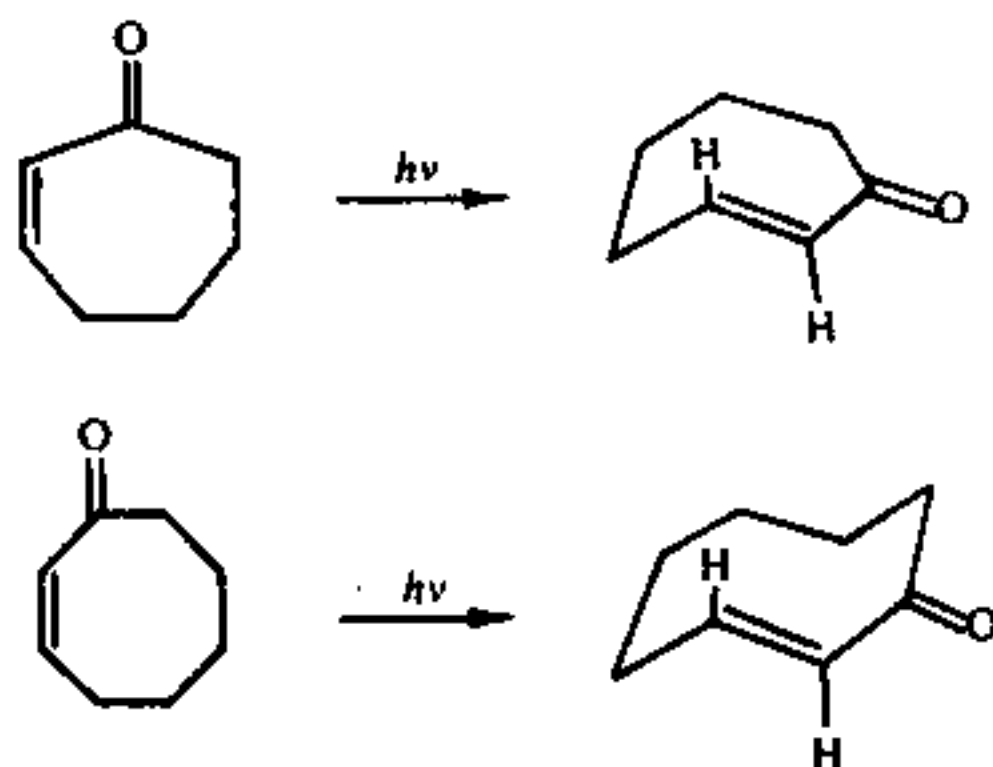


cycloaddition reactions — ۱

dimerization — ۲

self-quenching — ۳

eximer — ۴



کتونهای مزدوج، دستخوش نوآرایه‌های پیچیده فتوشیمیایی می‌شوند. برخی از این نوآرایه‌ها به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. یکی از مواردی که در آغاز مورد مطالعه قرار گرفت، ترین سنتونین^۱ بود. تبدیلات فتوشیمیایی سنتونین نشانه‌ای از پیچیدگی واکنشهای فتوشیمیایی و قدرت روشهای فتوشیمیایی است. سیستم سنتونین را به منظور نمایاندن آنچه که می‌تواند در یک مولکول نیمه پیچیده انجام پذیرد، مورد بررسی قرار می‌دهیم.

تابانیدن نور به سنتونین در محلول آبی استیک اسید در حال بازروانی (رفلاکس)، منجر به تولید یک استر به نام لاکتون ایزوفتوستونیک^۲ می‌شود. تفاوت فرمول مولکولی ترکیب اخیر با سنتونین در افزایش یک مولکول آب می‌باشد. تابش نور به محلول سنتونین در اتانل، ایزومری از سنتونین به نام لومی سنتونین پدید می‌آورد. در این فرآورده‌ها (لومی سنتونین و لاکتون ایزوفتوستونیک) نوآرایه‌های گسترده‌ای در استخوانبندی سنتونین رخ می‌دهد. لومی سنتونین دستخوش نوآرایه فتوشیمیایی شده و به یک کیتین تبدیل می‌شود که به طریق گرمایی به صورت حلقه درآمده و مزدا سنتونین را پدید می‌آورد و یا با آب یا الکل ترکیب شده و فتوستونیک اسید یا استر آن را تشکیل می‌دهد. مزدا سنتونین نیز در اثر نور به کیتین یاد شده تبدیل می‌شود. این فرایند، نمونه‌ای از برش α در یک کتون سیر نشده است.

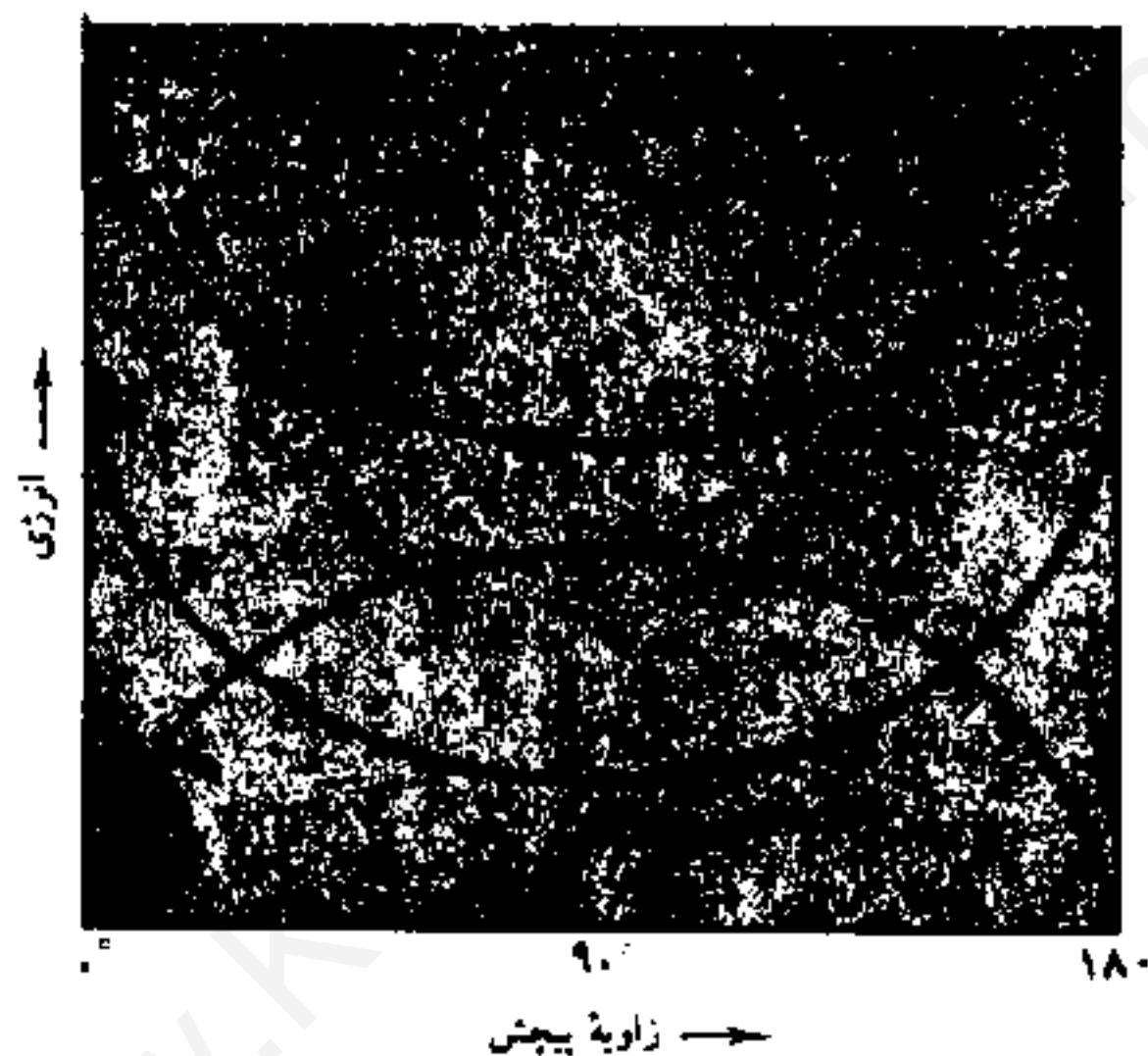
۴ - ۱۰ فتوشیمی اولفینها

آلکنها الکترون n ندارند و، به همین دلیل، دارای ترازهای برانگیخته n, π^* نمی‌باشند. بنابراین، فتوشیمی آنها تنها شامل ترازهای π, π^* بوده و با آنچه در مورد کتونها مشاهده کردیم تفاوت چشمگیری دارد. گذار بین سیستمی از S_1 به T_1 در آلکنها ناچیز می‌باشد، لذا بررسی ترازهای برانگیخته یگانه در این گونه ترکیبات امکانپذیر است.

۱ - santonin

۲ - isophotosantonin lactone

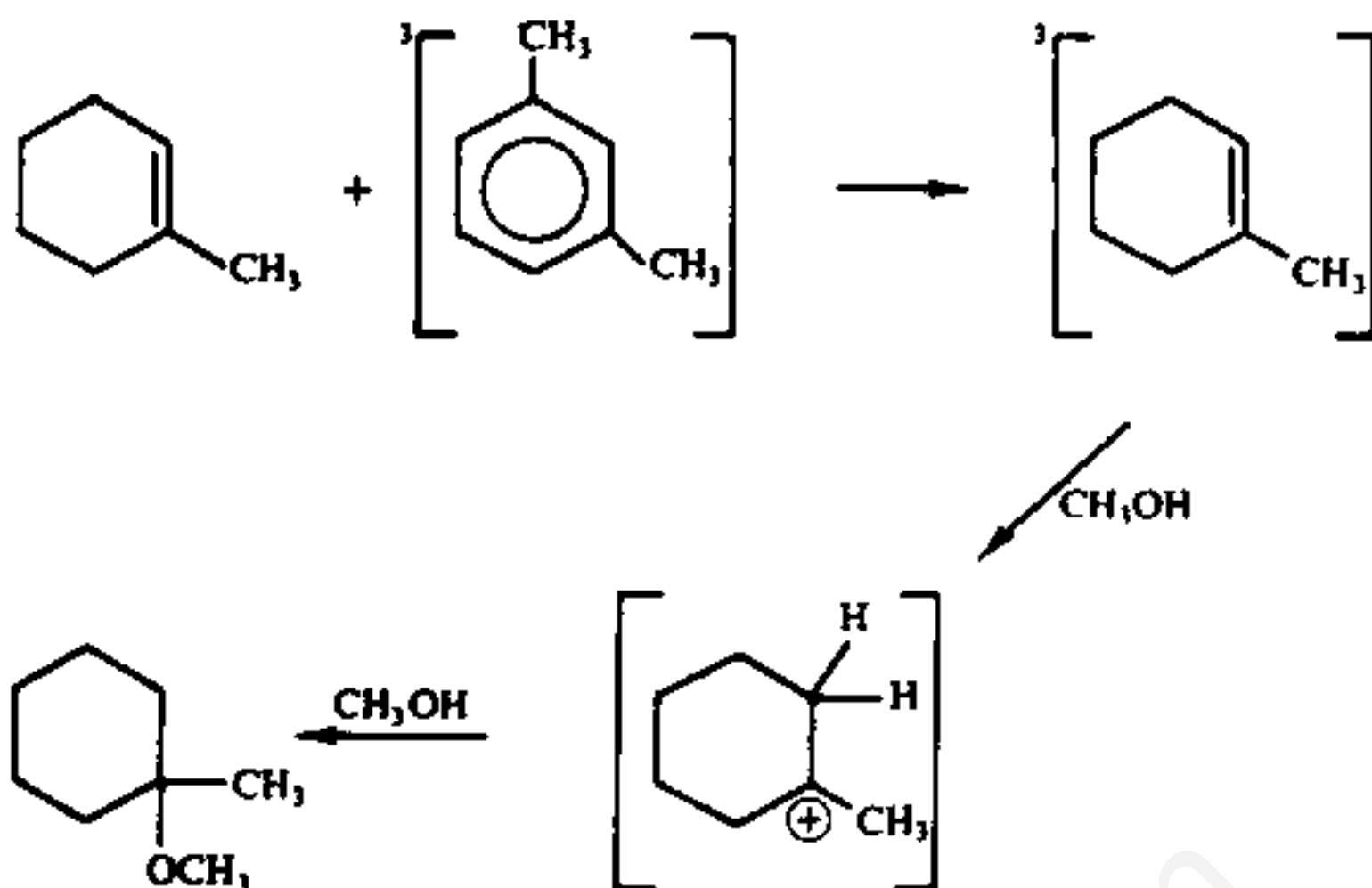
معمولترین تبدیل فتوشیمیایی تراز T_1 اولفینها، ایزومر سازی سیس و ترانس می باشد. اوربیتال π^* ضدپیوندی است و پیچش زاویه پیوند اولفینی از صفر درجه یا 180° به 90° سبب کاهش انرژی سیستم می شود. در حالتی که زاویه پیوند کربن - کربن به 90° برسد، تعایز بین سیس و ترانس از میان رفته و این تراز پیچش یافته سه گانه می تواند به تراز پایه سیس یا ترانس تبدیل شود. در تراز برانگیخته S_1 نیز، پیچش مولکول حول پیوند کربن - کربن سبب کاهش انرژی سیستم می شود. منحنیهای محاسبه شده تغییرات انرژی نسبت به تغییرات زاویه کربن - کربن در ترازهای S_1 ، S_2 و T_1 در شکل ۴ - ۱ نشان داده شده است. در تراز پایه S_0 ، در اثر پیچش 90° ، حالت پیوندی π از میان رفته و مولکول دارای بیشترین مقدار انرژی می شود، در صورتی که برای S_1 یا T_1 این حالت نشانه کمترین مقدار انرژی است.



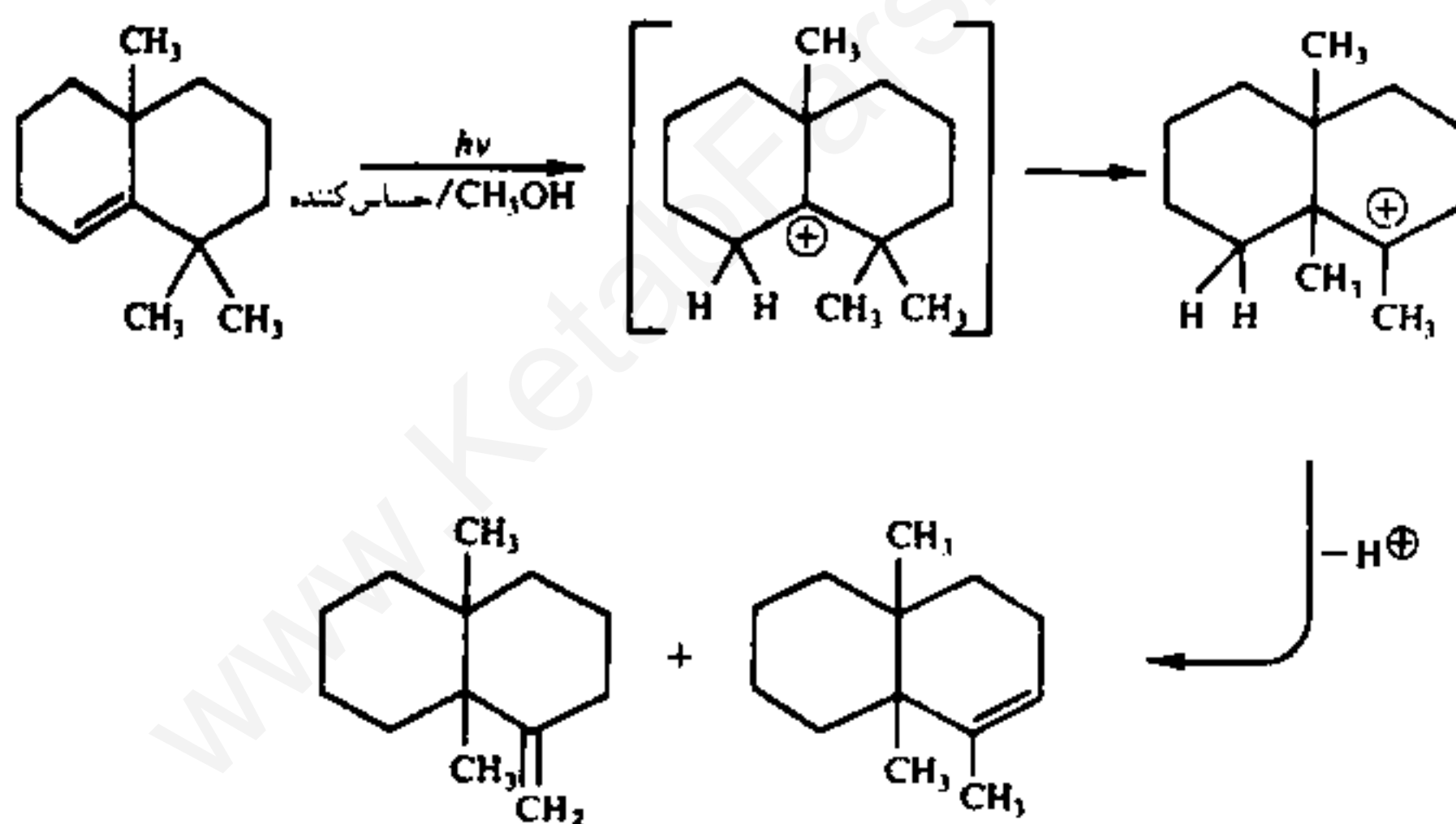
شکل ۴ - ۱

انرژی تراز T_1 در اولفینهای غیر مزدوج ساده نسبتاً بالاست (بالا تر از ۷۵ کیلو کالری بر مول) و برای انتقال انرژی نیاز به حساس کننده هایی با انرژی بالا وجود دارد. بنزن، تولوئن، زایلن، با استون برای این منظور مناسب هستند. تولوئن و زایلن به دلیل پایداری فتوشیمیاییشان بر بنزن برتری دارند.

ترازهای سه گانه سیکلو هگزن و سیکلو هپتن نمی توانند به سهولت دستخوش ایزومر سازی سیس و ترانس شوند، لذا به آسانی پروتوندار می شوند. «اسید»هایی نظیر متانول نیز برای پروتوندار کردن آنها کافیست. تابش نور به یک اولفین حلقه ای در مجاورت حساس کننده و در حلال متانول، راه مناسبی برای تهیه یک اثر می باشد.

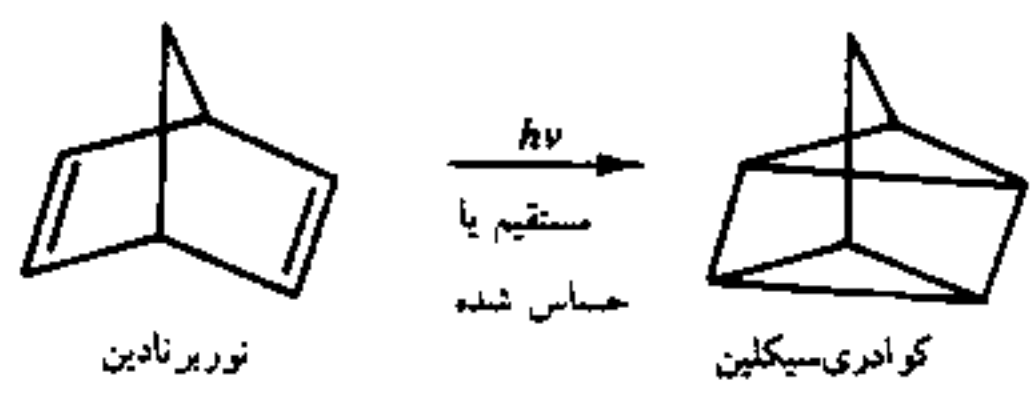
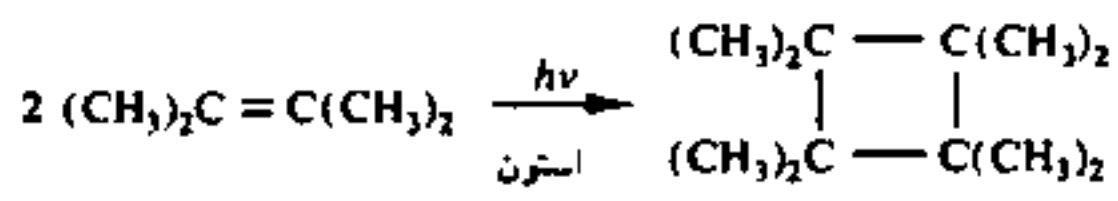


فرض بر حدواسط بودن کربوکاتیون است، زیرا در سیستمهای مناسب، واکنشهای نوآرایی ویژه کربوکاتیونهای مشاهده شده اند.

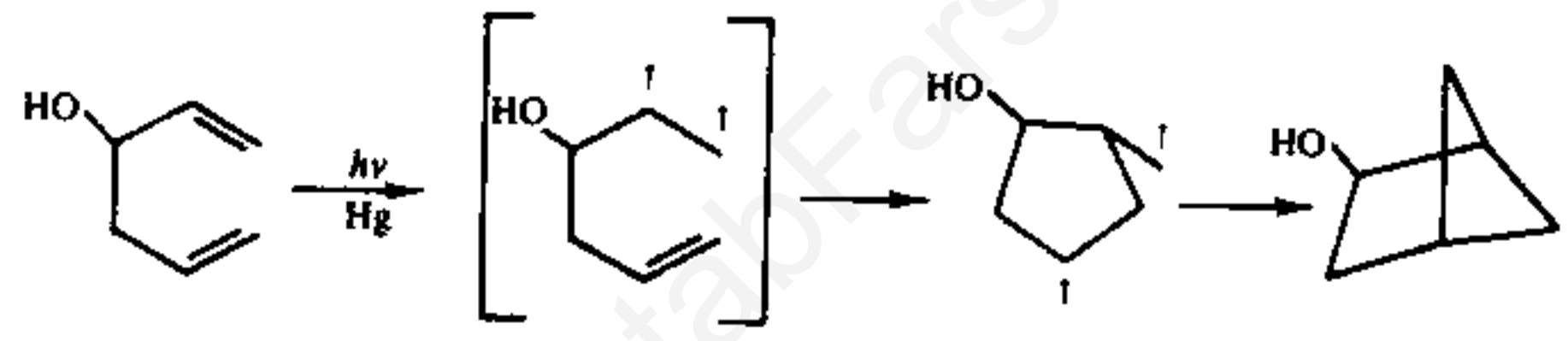


ممکن است اولفینها دستخوش دیمیر شدن نوری، نظیر آنچه که کتونهای سیر نشده انجام می دهند، شوند. تشکیل دیمر مستلزم افزایش اولفین سه گانه به تراز پایه اولفین است. این فرایند را در فصل ۶ به تفصیل بررسی خواهیم کرد. نمونه های درون مولکولی و بین مولکولی این فرایند شناخته شده اند.

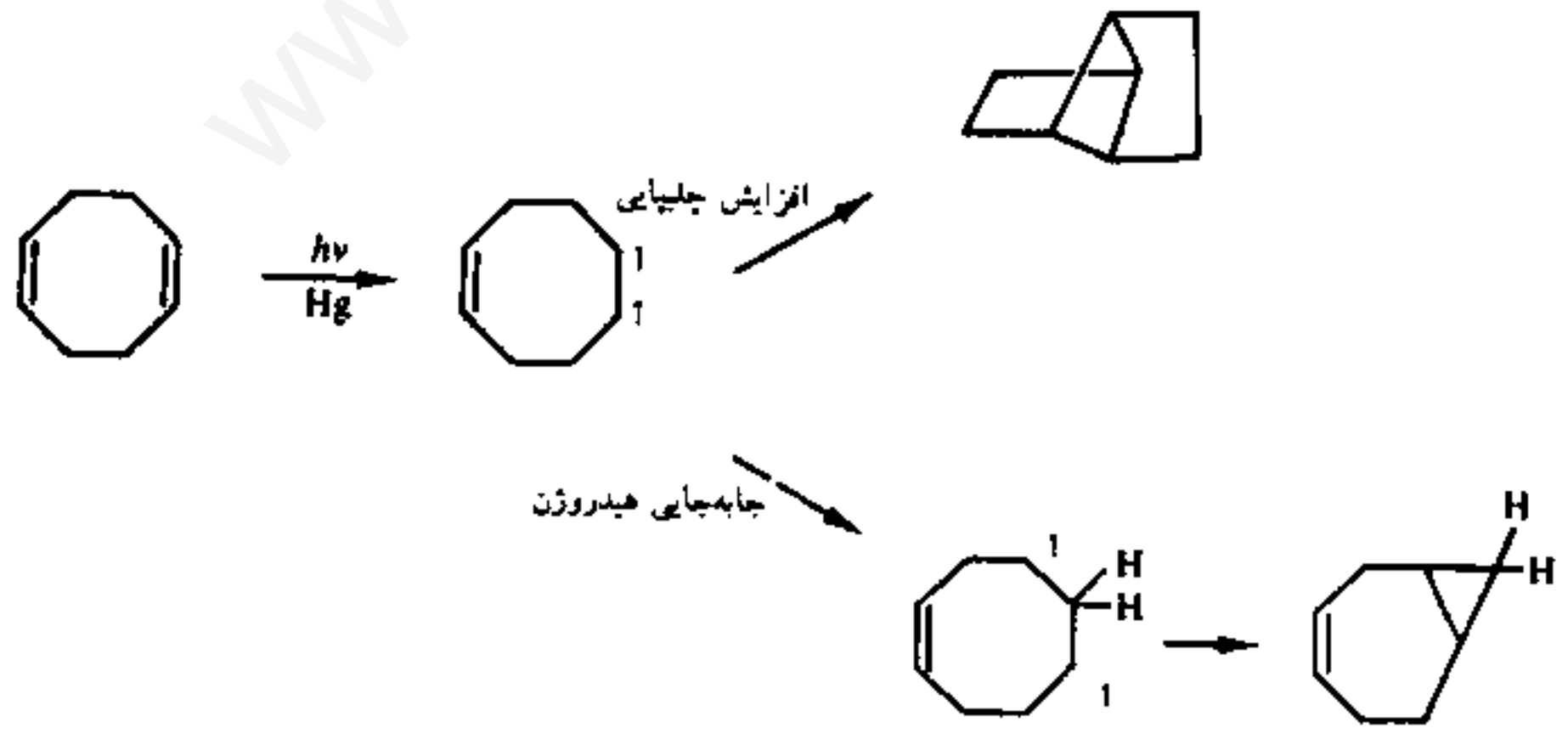
ایزومر سازی نوری نوربرنآدین به کوادری سیکلین بر اثر تابش مستقیم نور و یا تابش در حضور یک حساس کننده صورت می گیرد.



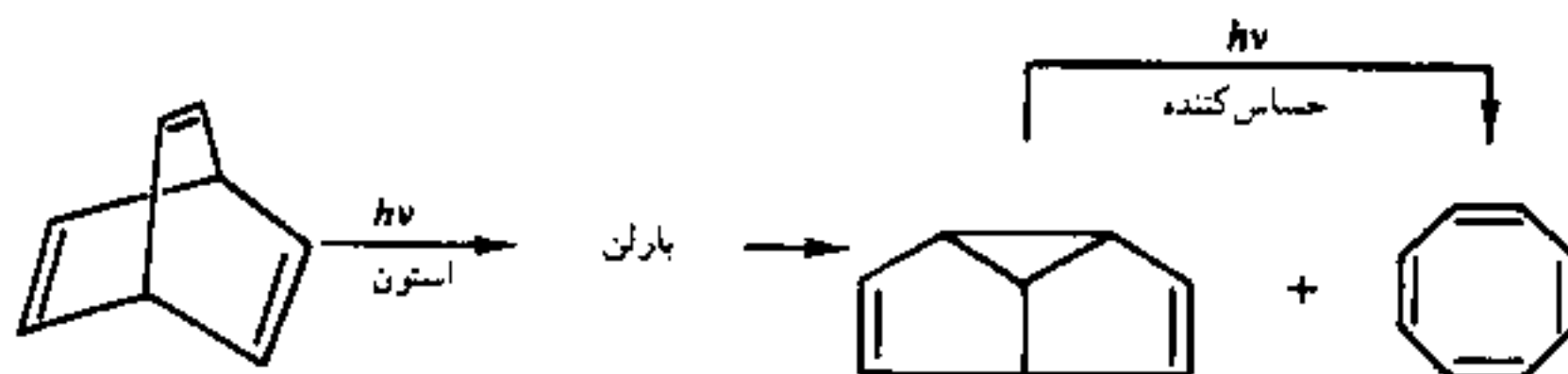
در سیستمهای دی-ان-۱، ۵ که از انعطاف پذیری و توانایی چرخش بیشتری نسبت به نوربرنادین برخوردار باشند، افزایش پیوند دوگانه برانگیخته (به کمک حساس سازی جیوه) به تراز پایه پیوند دوگانه به صورت چلیپایی انجام گرفته و سیستمهای دو حلقه ای پدید می آورد. گرچه تاکنون ثابت نشده است که انجام این واکنش از راه یک حد واسطه دورادیکالی صورت می گیرد یا نه، هنگام نوشتن این واکنش، برای ساده سازی و نشان دادن روند تشکیل محصول، حد واسطه دو رادیکالی را می نویسیم.



بسیاری از اولفینهای ساده، به طریق فتوشیمیایی تشکیل حلقه سیکلو پروپان می دهند. حلقه های سیکلو پروپان در اثر انتقال ۱، ۲ هیدروژن و در پی آن تشکیل حلقه، پدید می آیند. ۱، ۵-سیکلو اکتادین، نمونه ای از افزایش چلیپایی و، همچنین، تشکیل سیکلو پروپان را به دست می دهد.



نوآرایی جالب و عام مشتقات دی‌وینیل‌متان به وینیل سیکلو پروپان مشاهده شده است. بی‌سیکلو [۲.۲.۲] اکتا - ۷،۵،۲ - تری‌ان (بارلن)، برای نمونه، در اثر تابش نور در حضور یک حساس‌کننده (مثلاً استون) به «سمی بولوالن» (نیمه بولوالن) و سیکلو اکتاترین تبدیل می‌شود. سمی بولوالن نیز در اثر تابش نور و در حضور یک حساس‌کننده، سیکلو اکتاترین را پدید می‌آورد.

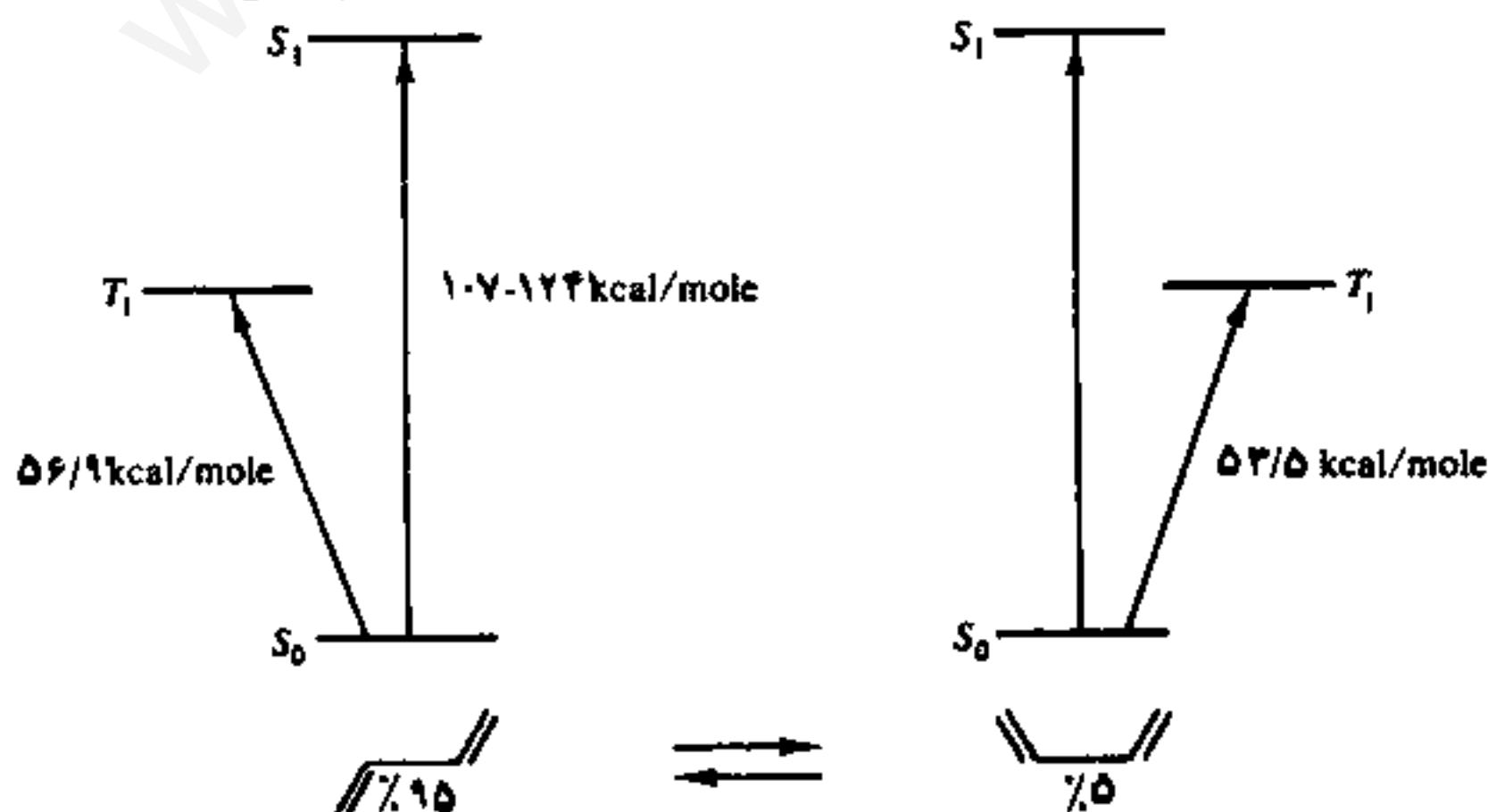


بی‌سیکلو [۲.۲.۲] اکتا - ۷،۵،۲ - تری‌ان (بارلن) سمی بولوالن

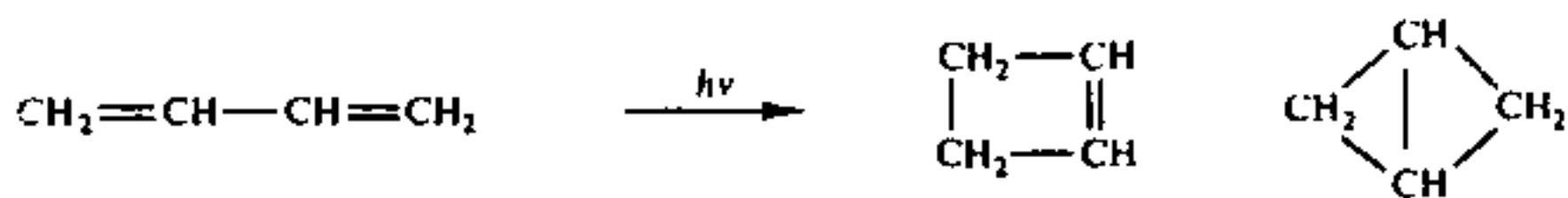
۴ - ۱۱ اولفینهای مزدوج

فتوشیمی اولفینهای مزدوج، نظیر کتونهای مزدوج، پیچیده‌تر از ترکیبات ساده مربوط است. واکنشهای فتوشیمیایی شگرف و با اهمیت ارگوسترول و ویتامین D را در فصل ۶ بررسی خواهیم کرد. در اینجا، تنها به مطالعه برخی جنبه‌های ساده‌تر فتوشیمی دی‌انهای مزدوج می‌پردازیم.

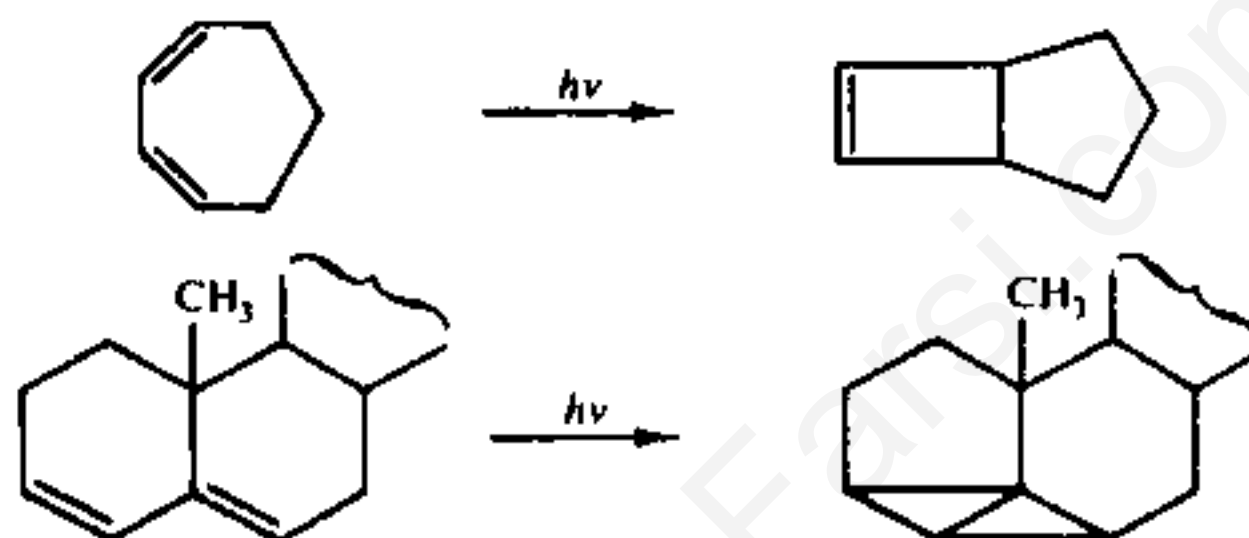
۳.۱ - بوتادین، در محلول، به صورت آمیزه‌ای از فرمهای شبه‌سیس و شبه‌ترانس با نسبت ۱ به ۲۰ وجود دارد. با توجه به اینکه جذب نور در مولکولها با تغییر مکان اتمهای آنها همراه نمی‌باشد (یعنی پدیده جذب نور بسیار سریعتر از تغییر مکان هندسی اتمهاست)، لذا هر یک از فرمهای بوتادین به‌طور جداگانه، ترازهای برانگیخته مربوط به خودشان را پدید می‌آورند. وضعیت انرژی ترازهای برانگیخته بوتادین در شکل ۴ - ۲ نمایش داده شده است. مقدار دقیق انرژی ترازهای S_1 دانسته نیست، اما حالت S_1 فرم شبه‌سیس، احتمالاً، پایینتر از S_1 فرم شبه‌ترانس قرار دارد. فاصله بزرگ بین انرژی S_1 و T_1 نشان می‌دهد که گذار بین سیستمی صورت نمی‌گیرد. از این جهت، تابش مستقیم (بی‌واسطه، بدون حضور حساس‌کننده) نور به ۳.۱ - بوتادین، منجر به فرایندهای ناشی از تراز S_1 می‌شود.



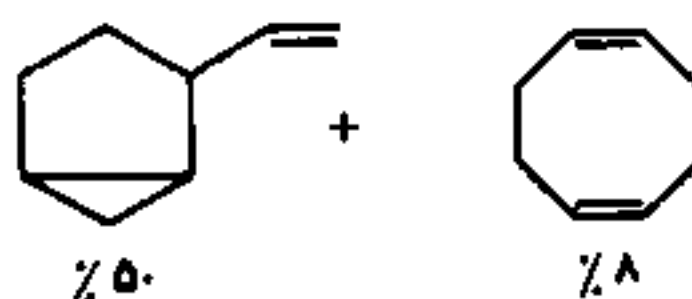
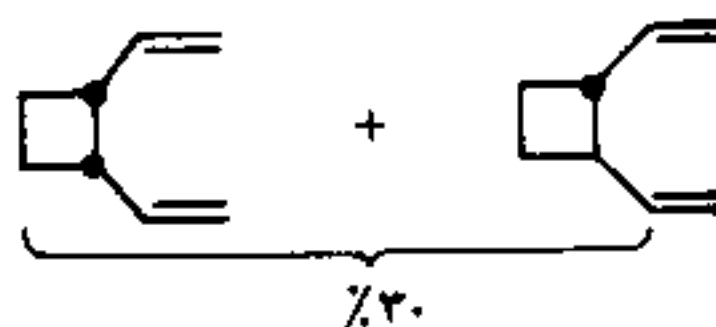
فراورده‌های برخاسته از تابش نور به محلول بوتادین را سیکلوبوتن و بی‌سیکلوبوتان، با نسبتی که به ماهیت حلال بستگی دارد، تشکیل می‌دهند. لازم به یادآوری است که فراورده‌های اخیر، ناشی از فتوشیمی بوتادین در محلول هستند. تابانیدن نور به گاز بوتادین، سیکلوبوتن و بی‌سیکلوبوتان را پدید نمی‌آورد.



در برخی سیستمها، به علت وضعیت ویژه مولکولی، سیستم دی‌ان به فرم ثابت شبه‌سیسی و یا شبه‌ترانس وجود دارد، که تابانیدن نور به آنها، به ترتیب، مشتقات سیکلوبوتن و بی‌سیکلوبوتان را پدید می‌آورد.



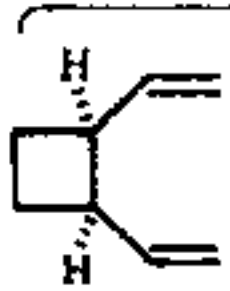

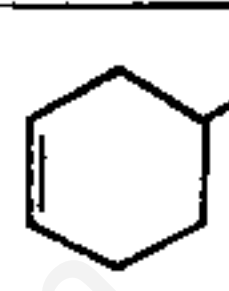
تابش نور به محلول غلیظ بوتادین منجر به تشکیل مقدار ناچیزی دوپار (دیمر) می‌شود، که در بهترین حالت، درصد آن به ندرت به ۱۰٪ می‌رسد. انتظار داریم که تشکیل دوپار تابع غلظت باشد زیرا حاصل فرایندی دو مولکولی بین بوتادین برانگیخته و تراز پایه بوتادین می‌باشد. از سوی دیگر، فرایندهای بسته شدن حلقه، تک‌مولکولی هستند. تنها در موقعی که غلظت بوتادین زیاد باشد، فرایند دیمر شدن می‌تواند با واکنشهای اصلی رقابت کند. مقادیر نسبی چهار دیمر شناخته شده در تابش نور مستقیم به بوتادین، جهت مقایسه با فراورده‌های برخاسته از تراز سه‌گانه بوتادین، در زیر آورده شده است.



شیمی مربوط به تراز برانگیخته T_1 در ۳،۱ - بوتادین با تراز S_0 تفاوت بسیار دارد. در واکنش برخاسته از تراز سه گانه (T_1) که با استفاده از یک حساس کننده پدید آمده باشد، بیش از ۷۵٪ فرآورده‌ها را ترکیبات دوپار تشکیل می‌دهد و نشانه‌ای از وجود سیکلوبوتن و بی‌سیکلوبوتن مشاهده نمی‌شود. آمیزه دایمر (دوپار)های حاصل از T_1 ، با آنچه که در مورد S_0 داشتیم تفاوت دارد. ترکیب دوپارهای به دست آمده، به انرژی حساس کننده‌ای که جهت به وجود آوردن T_1 به کار گرفته می‌شود بستگی دارد. نتایج حاصل از استفاده از استوفنون و بنزیل، به عنوان حساس کننده، در جدول ۴ - ۱ آورده شده است.

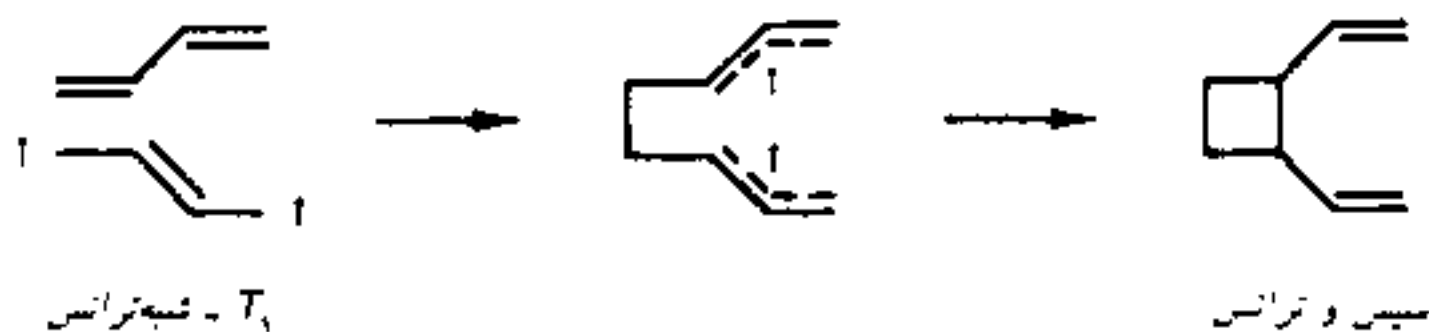
ترکیب دایمرها

جدول ۴ - ۱

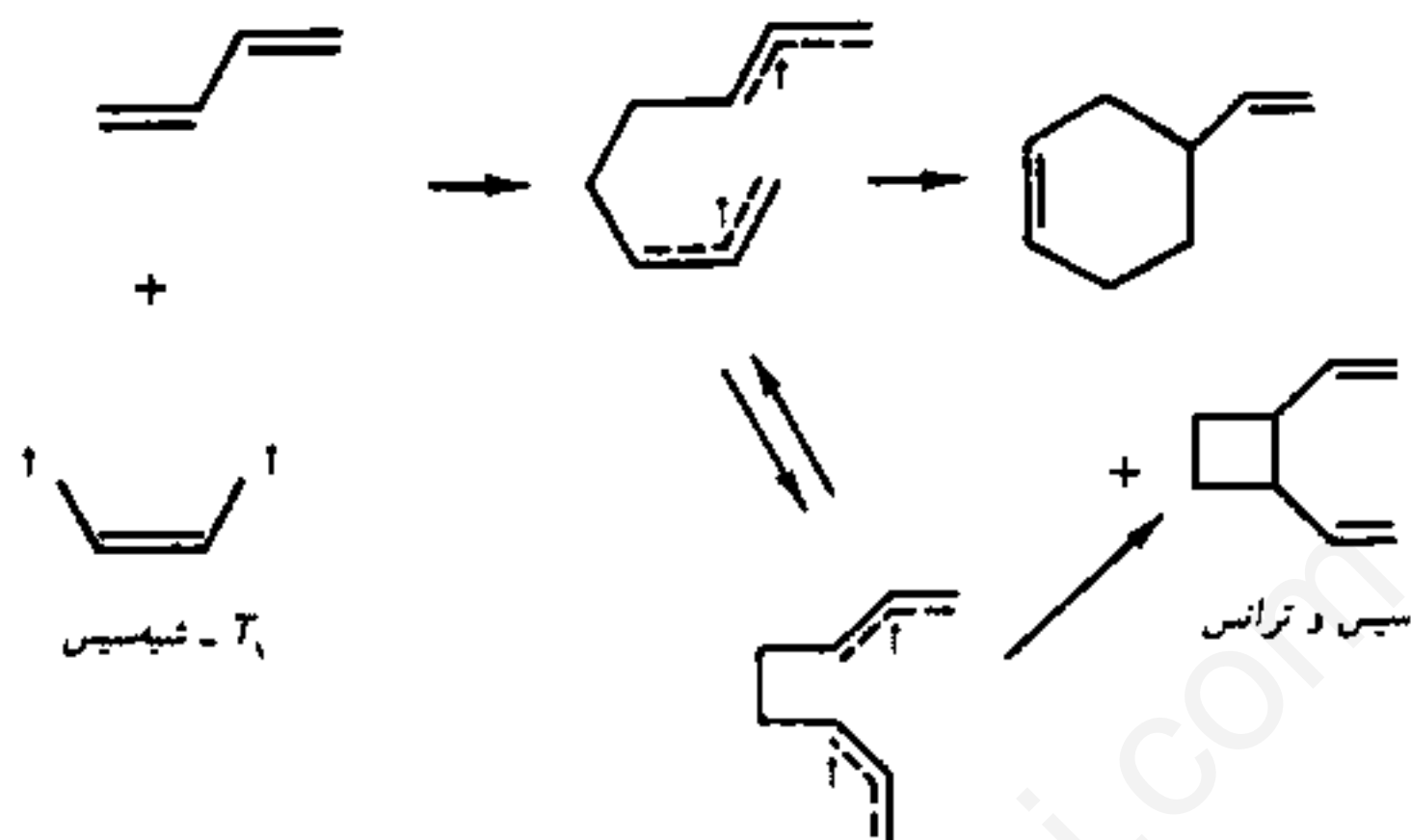
حساس کننده	E_T (kcal/mole)			
$C_6H_5COCH_3$	۷۴	۸۲	۱۴	۴
$C_6H_5COCOC_6H_5$	۵۷	۴۹	۸	۴۳

خاستگاه این تغییر چشمگیر در ترکیب محصول را بایستی در انرژی نسبی ترکیبات حساس کننده جست. استوفنون با $E_T = 74 \text{ kcal mol}^{-1}$ ، آنقدر انرژی دارد که هر دو فرم شبه‌سیس و شبه‌ترانس را به ترازهای T_1 مربوط به خودشان برساند. چون فرم شبه‌ترانس، فرم عمده بوتادین بوده و انتقال انرژی نیز در هر برخورد صورت می‌گیرد، لذا، شیمی بوتادین برانگیخته شده توسط استوفنون به‌طور عمده برخاسته از تراز T_1 فرم شبه‌ترانس است. از سوی دیگر، بنزیل با $E_T = 57 \text{ kcal mol}^{-1}$ ، تنها توانایی انتقال انرژی به فرم شبه‌سیس را دارد و به فرم شبه‌ترانس انرژی منتقل نمی‌کند. لذا، نسبت ۴۹ به ۸ به ۴۳ دوپارها در این حالت، بایستی ناشی از تراز T_1 فرم شبه‌سیس بوتادین باشند. اگر انرژی T_1 حساس کننده کمتر از ۵۴ کیلوکالری برمول باشد، ترکیبات دوپار مشاهده نمی‌شوند.

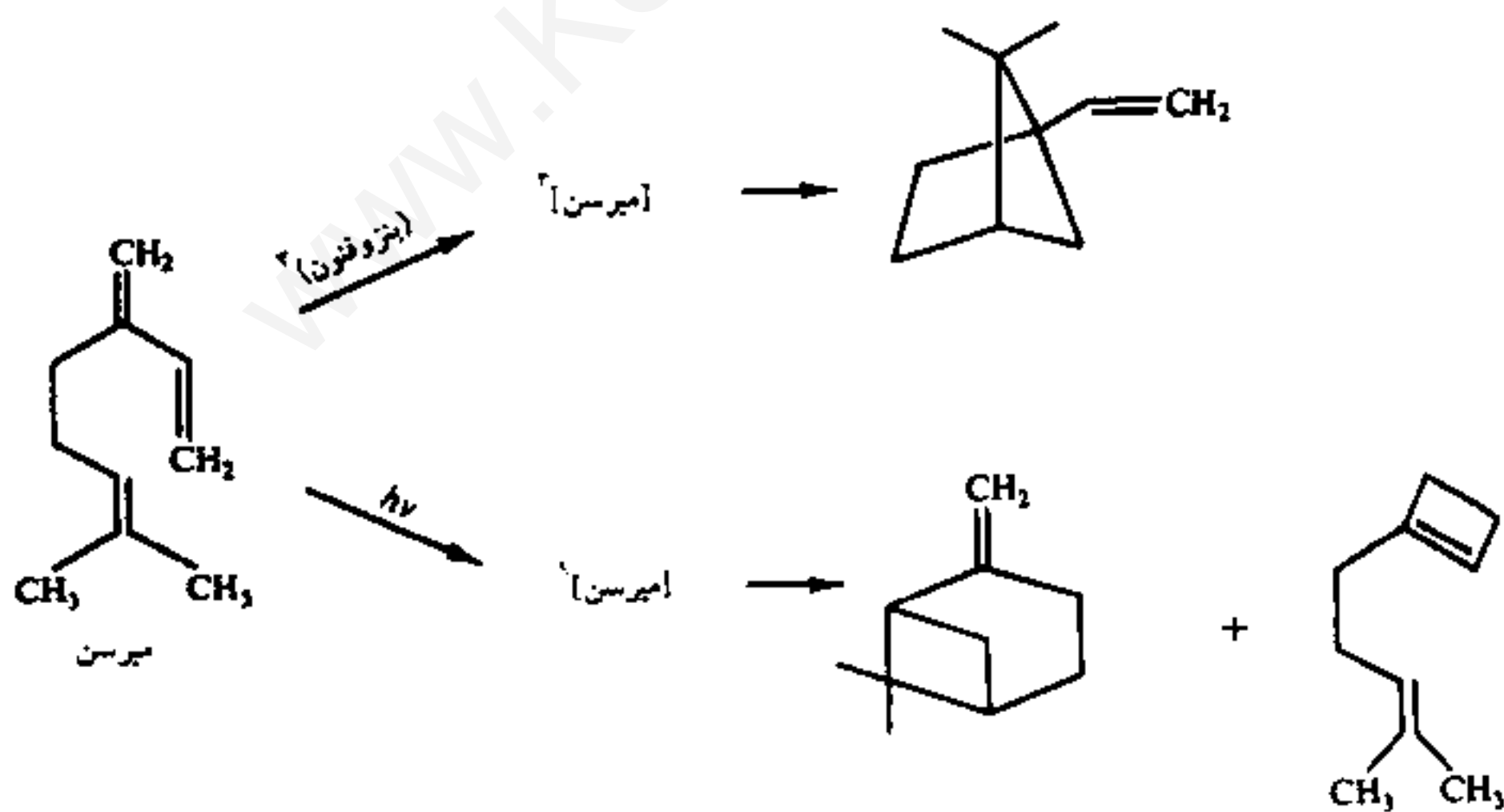
بررسی تفصیلات نسبت فرآورده‌های واکنش فتولیز بوتادین، تحلیل یاد شده در مورد فرمهای این مولکول و نقش حساس کننده‌ها را تأیید می‌کند. پیشتر گفتیم که در مجاورت استوفنون به عنوان حساس کننده، T_1 فرم شبه‌ترانس حالت برانگیخته عمده را تشکیل می‌دهد و با افزایش به تراز پایه همین فرم که ۹۵٪ بوتادینها در آن به سر می‌برند، فرآورده‌های گوناگون را به وجود می‌آورد. وضعیت هندسی این ماده حد واسط تشکیل سیس و ترانس دی‌وینیل سیکلوبوتانها را ممکن می‌سازد، زیرا رادیکالهای آلیل تمایل به حفظ وضعیت هندسی خود دارند.



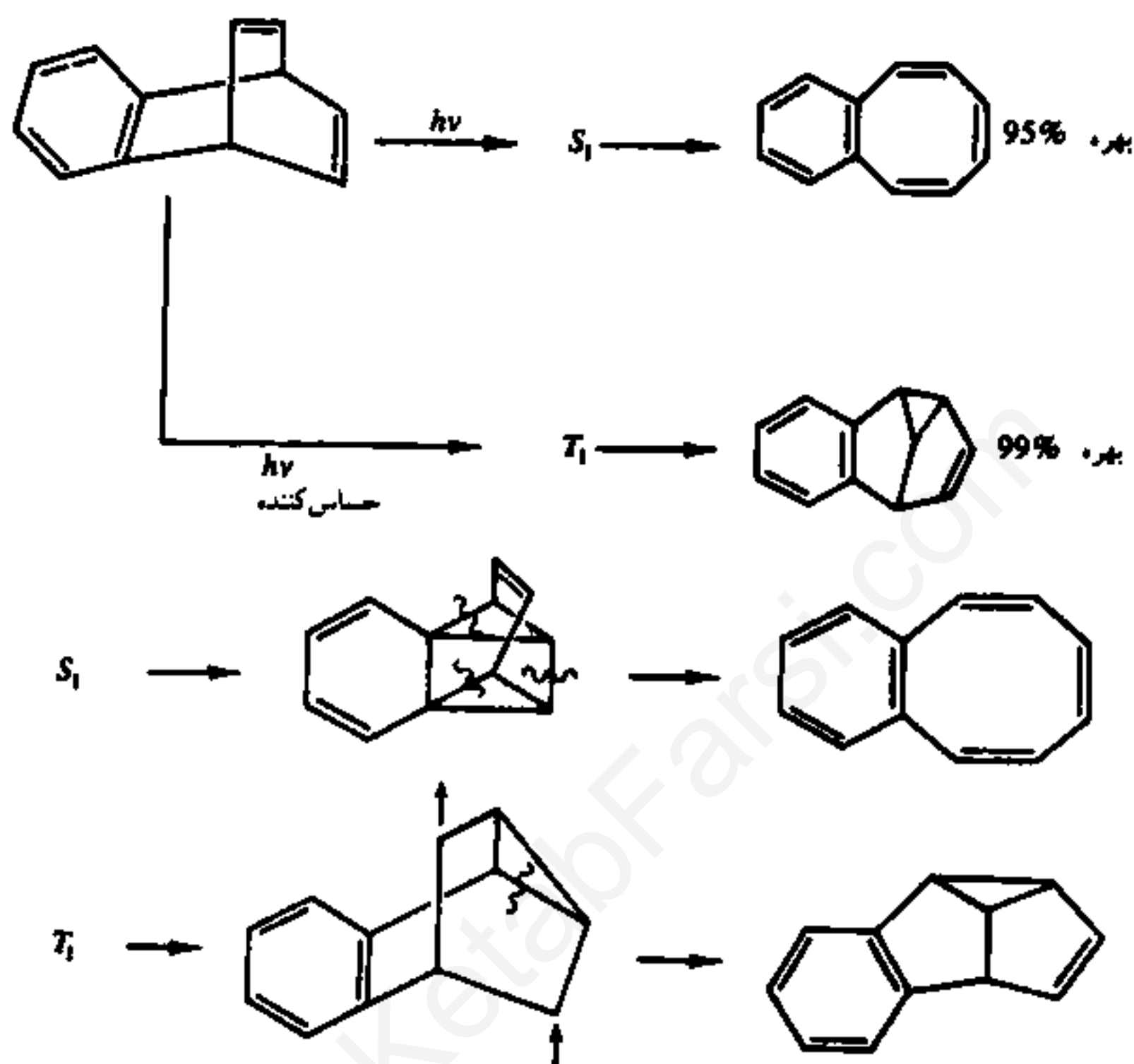
در واکنش حساس شده با بنزیل، T_1 فرم شبه سیس به تراز پایه فرم شبه ترانس بوتادین اضافه می‌شود. وضعیت هندسی حد واسطه حاصل به گونه‌ای است که می‌تواند به دی‌وینیل سیکلو بوتانها و ۴- وینیل سیکلو هگزن تبدیل شود.



فتوشیمی میرسن^۱ (از ترینها) نمونه مناسبی برای نمایش تفاوت بین فرآورده‌های حاصل از ترازهای برانگیخته T_1 و S_1 می‌باشد. تابش نور مستقیم به میرسن، آمیزه پیچیده‌ای از فرآورده‌ها پدید می‌آورد، که تنها دو ترکیب آن در اینجا نشان داده شده است. تراز سه‌گانه میرسن که حاصل انتقال انرژی بین بنزوفنون سه‌گانه و میرسن است، تنها به مشتقی از بی‌سیکلو [۱.۱.۲] هگزان منجر می‌شود.



فتوشیمی بنزوبارلن^۱، نمونه‌ای دیگر از بروز تفاوت بنیادی در فتوشیمی ترازهای برانگیخته T_1 و S_1 می‌باشد. در این مورد، واکنش تراز S_1 به پلسازی^۲ بنزوبنیل و پدید آمدن یک حد واسطه، با پیوندهای سیگما، که بالاخره به بنزو سیکلو اکتاتر این منجر می‌شود اما، واکنش حالت سه‌گانه شامل پلسازی و بنیل - و بنیل می‌باشد.



۴ - ۱۲ فتوشیمی ترکیبات آروماتیک

ترکیبات آروماتیک دستخوش تبدیلات فتوشیمیایی فراوانی می‌شوند. تبدیلات فتوشیمیایی بنزن و مشتقات آن، نقطه مقابل پایداری گرمایی سیستمهای آروماتیک است. نوآرایه‌های فتوشیمیایی مشتقات بنزن، راهی برای سنتز بسیاری مولکولهای تحت کشش و کرنش می‌گشاید. برای نمونه، تابش نور به بنزن، آن را به بنزوالن^۳ و فولون^۴ تبدیل می‌سازد. افزون بر این، آلکیل بنزنها، دستخوش فرایندهای ایزومر سازی شده و به آلکیل بنزنهای ایزومر تبدیل می‌شوند.

benzbarrelene — ۱

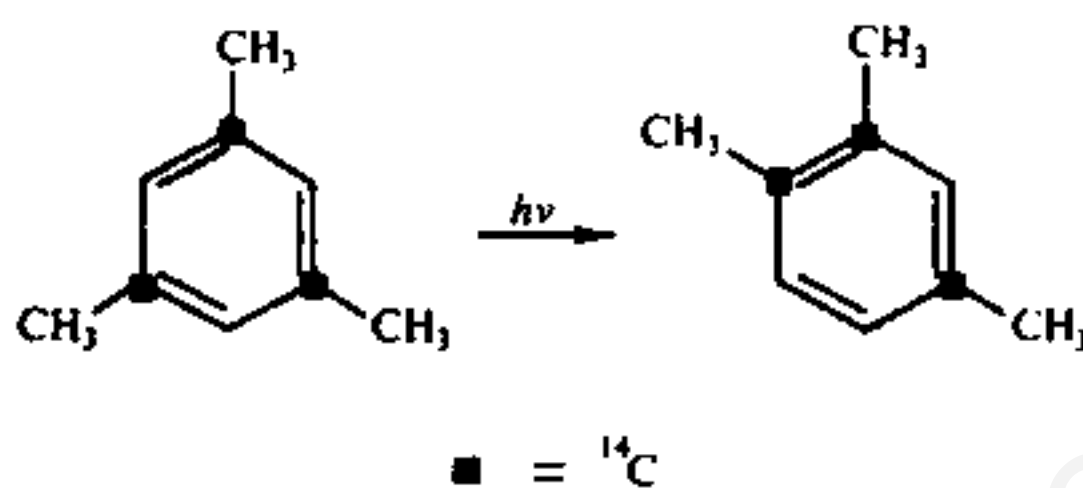
bridging — ۲

benzvalene — ۳

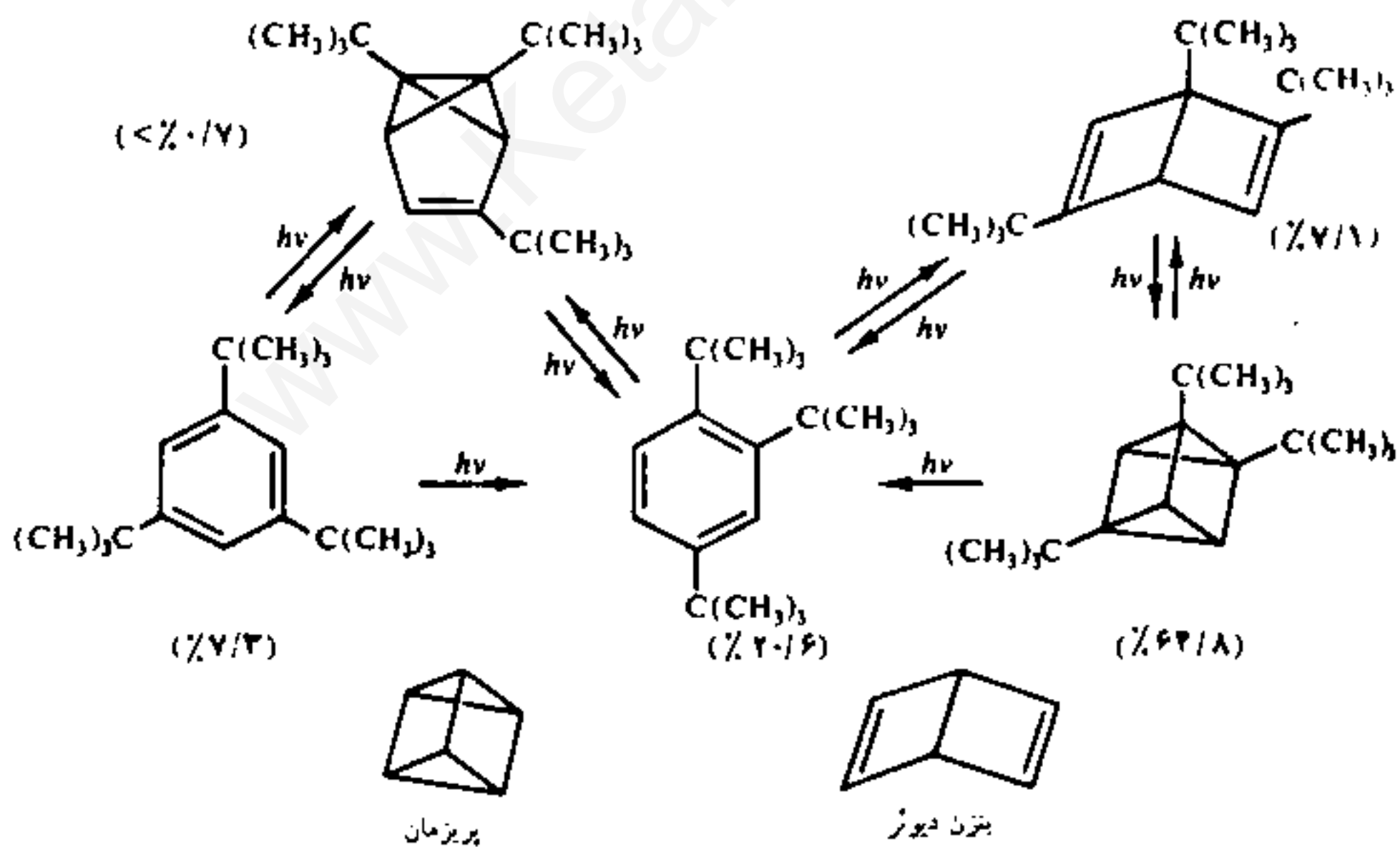
fulvene — ۴



در فتو ایزومری ۱،۳،۵ - تری متیل بنزن به ۱،۲،۴ - تری متیل بنزن، با استفاده از نشانه گذاری اتمهای کربن با کربن - ۱۴، جایه جاشدن اتمهای کربن حلقه بنزن نمایش داده شده است.

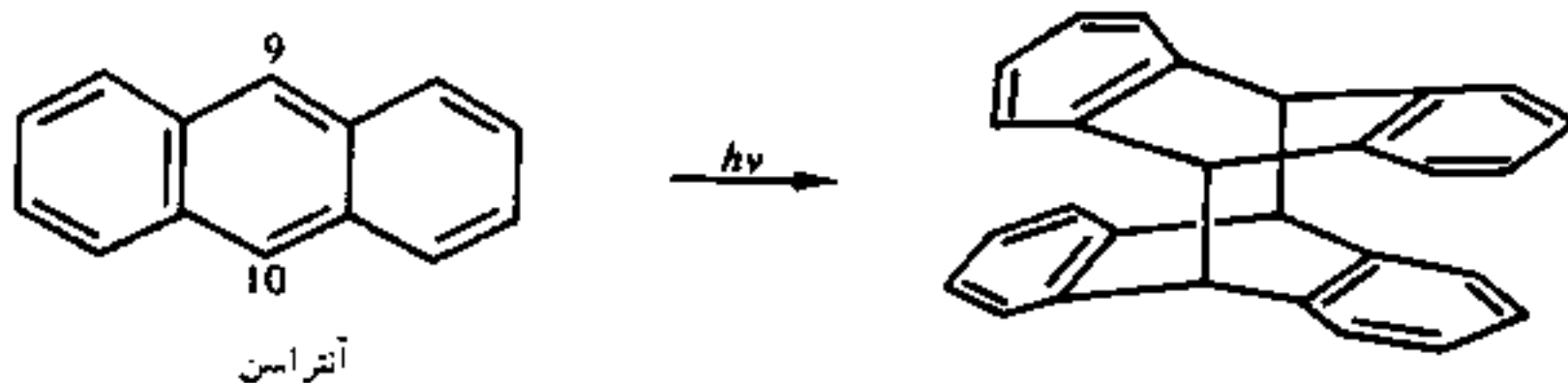
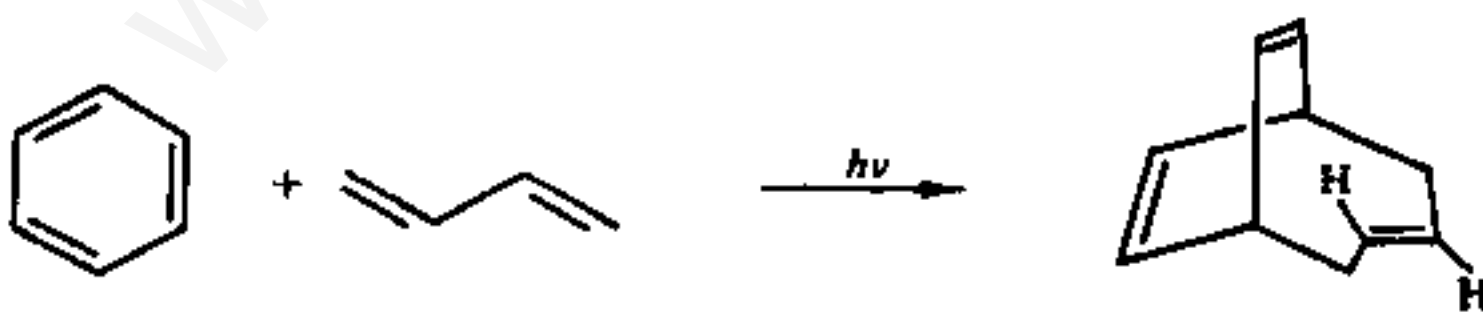
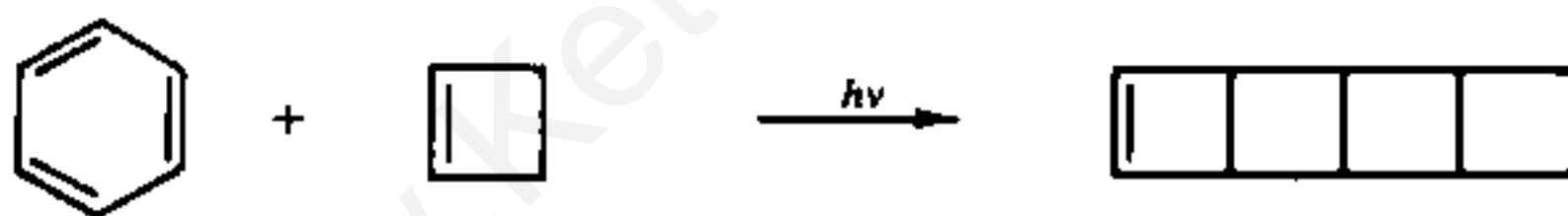
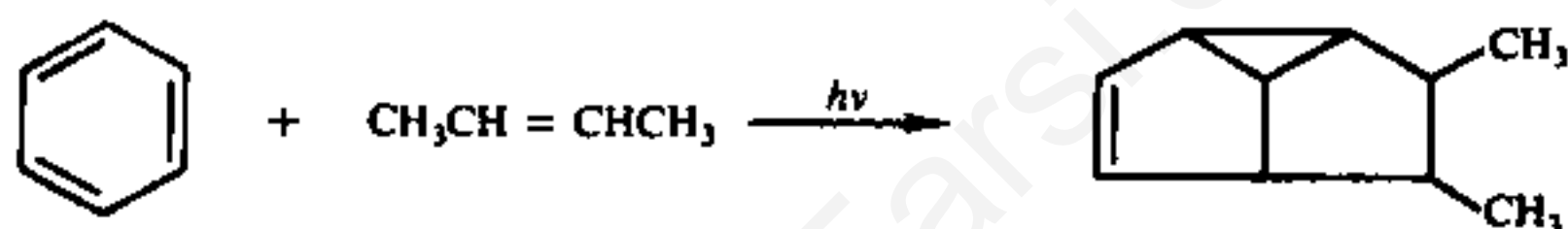


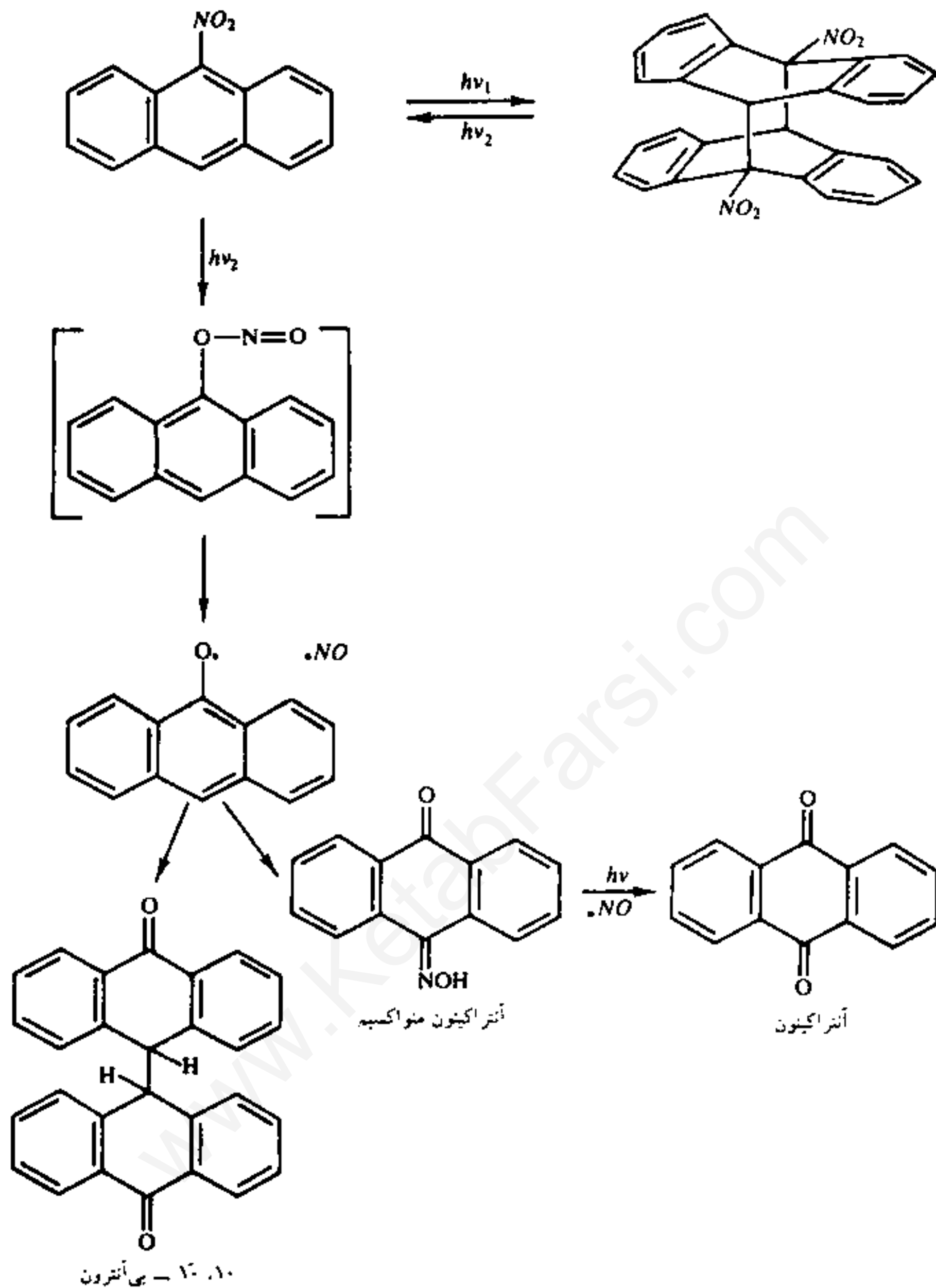
بررسی فرایند فتوشیمیایی ۱،۳،۵ - تری - ترشتری - بوتیل بنزن و تبدیل آن به ۱،۲،۴ - تری - ترشتری - بوتیل بنزن، اطلاعات بیشتری در مورد پیچیدگی این فرایند به دست می دهد. در این سیستم، یک حالت تعادل فتوشیمیایی (تعادل مجازی) شامل مشتقات بنزوالن، مشتقات پریرمان^۱ و مشتقی از بنزن دیوتر^۱ و، همچنین، دو ایزومر تری - ترشتری - بوتیل بنزن، به وجود می آید. ارقام درون پرانتزها، ترکیب درصد اجزاء تعادل فتوشیمیایی را نشان می دهند.



prismane — ۱
Dewar benzene — ۲

مشتقات بنزن، همچنین، به اولفینها و دی‌انها اضافه می‌شوند. افزایش اولفینهای ساده شامل نوآرایی و اضافه شدن است. در مورد افزایش بنزن به بوتادین، پیوند دوگانه حاصل از بوتادین در محصول واکنش به صورت ترانس است. نفتالنها، آنتراسنها، و پلی‌آسنها، به‌طور کلی، دستخوش دimer شدن فتوشیمیایی می‌شوند. برای نمونه، آنتراسن را در نظر می‌گیریم. دو مولکول آنتراسن در اتمهای ۹، ۱۰ به همدیگر پیوند می‌یابند. وجود استخلاف بر روی اتم ۹ سبب پدیدار شدن دimer سر - به - دم می‌شود. در برخی از آنتراسنها، ماهیت واکنش فتوشیمیایی به طول موج نور به کار رفته بستگی دارد. طول موجهای بلند منجر به دimer شدن فتوشیمیایی، و طول موجهای کوتاه، سایر فرایندها را عملی می‌سازند. بستگی فرایند به طول موج نور، دست کم تا حدودی، به گسستن فتوشیمیایی دimer به وسیله نور دارای طول موج کوتاه مربوط است. تابش نور دارای طول موج بلند سبب دimer سازی ۹ - نیترو آنتراسن می‌شود. در صورتی که در طول موج کوتاه، نیتریک اکسید (NO)، آنتراکینون، منوآکسیم آنتراکینون، و ۱۰، ۱۰ - بی‌آنترون پدید می‌آیند. فراورده‌های اخیر، احتمالاً، از راه ۹ - نیتريت آنتریل تشکیل می‌شوند.





توزیع الکترون در تراز برانگیخته، معمولاً، با آنچه که در تراز پایه وجود دارد متفاوت است. این پدیده را در ترکیبات آروماتیک می‌توان به روشنی مشاهده کرد. مقایسه ثابت تفکیک شدن یک فنول در تراز برانگیخته و تراز پایه آن، برای نمونه، در اینجا بررسی می‌شود. سنجش این تفاوت در برخی موارد به سهولت انجام می‌گیرد، زیرا فلورئورسانس یک فنول دارای طول موج متفاوتی، نسبت به یون فنولات می‌باشد. اگر نور به وسیله فنول جذب شود و تراز پایه نیز اسید قویتری باشد، آنگاه تفکیک رخ داده و فلورئورسانس یون فنولات مشاهده خواهد شد. با تنظیم pH مناسب محلول می‌توان ثابت تفکیک تراز

برانگیخته را اندازه گیری کرد. نتایج حاصل در مورد ۲ - نفتول و ۲ - نفتیل آمین در جدول ۴ - ۲ نمایش داده شده است. تفاوت چشمگیر بین pK_a ترازهای S_1 و S_0 ، نشانه تغییرات عمده در چگالی الکترون در این دو تراز می باشد. مقادیر pK_a ترازهای T_1 به pK_a ترازهای S_0 نزدیکتر است.

جدول ۴ - ۲

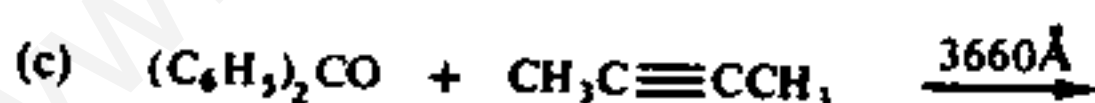
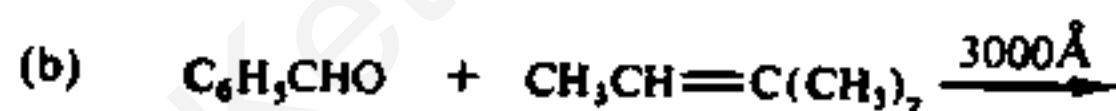
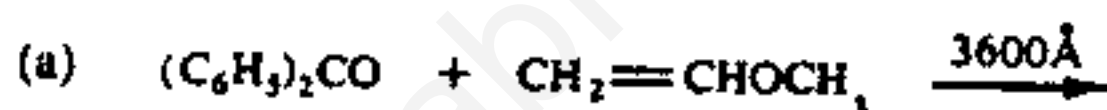
ترکیب	pK_a		
	T_1	S_1	S_0
۲ - نفتول	۸/۱	۴/۱	۹/۵
۲ - نفتیل آمین	۳/۳	-۲	۴/۱

۴ - ۱۳ مسائل

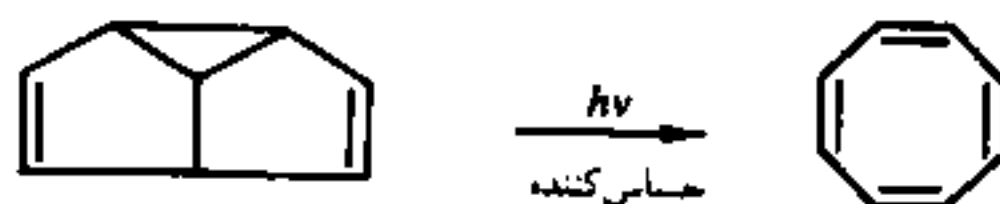
۱ - برای واکنش زیر مکانیسمی بنویسید.



۲ - فرآورده عمده افزایشی را در هر یک از واکنشهای زیر پیش بینی کنید.



۳ - مکانیسمی برای نوآرایی نوری زیر بنویسید.



مراجع

1. H. E. Zimmerman, *Angewandte Chemie International Edition (English)*, 8 (1969), 1.
2. D. C. Neckers, *Mechanistic Organic Photochemistry*. New York: Reinhold, 1967.
3. A. W. Noyes, Jr., G. S. Hammond, and J. N. Pitts, *Advances in Photochemistry*, Vols. 1-6. New York: Interscience, 1967.
4. O. L. Chapman, Ed., *Organic Photochemistry*, Vols. 1, 2. New York: Dekker, 1967.

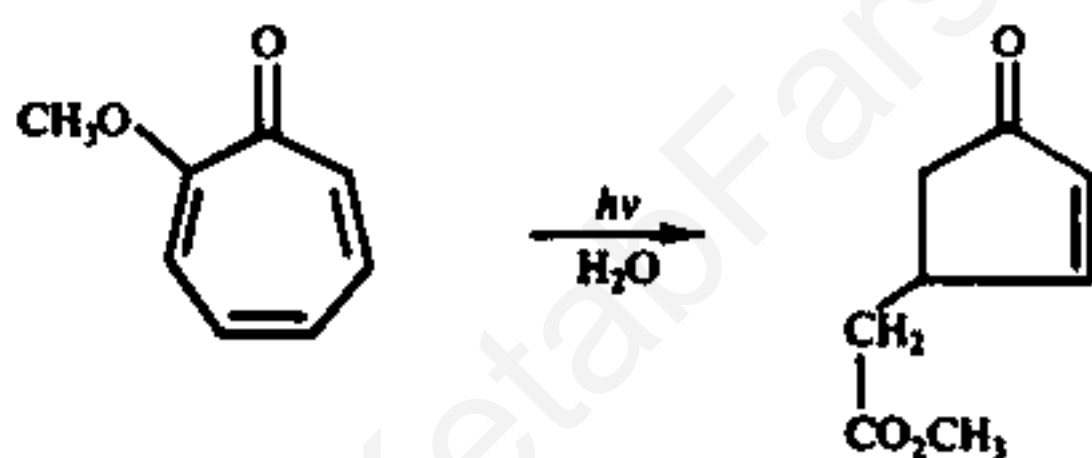
مطالعه مکانیسم واکنشهای فتوشیمیایی

۵ - ۱ مقدمه

هنگام گفتگو درباره مکانیسم واکنش، بایستی همواره به تفاوت بین مطالعه ساختار و مطالعه مکانیسم توجه کرد. ما می‌توانیم ساختار یک ماده شیمیایی را اثبات کنیم اما نمی‌توانیم ثابت کنیم که یک واکنش دارای مکانیسم معینی می‌باشد. می‌توان شواهد تجربی (فاکت‌های) جمع‌آوری کرد و مکانیسم‌های گوناگونی را به‌سود یک مکانیسم مورد تردید قرار داد. حتی ممکن است بتوانیم مکانیسم‌های دیگر را، به‌جز آن یک که خود حدس زده‌ایم، رد کنیم. اما، هیچگاه نمی‌توانیم ادعا کنیم که تمام مکانیسم‌های ممکن را توانسته‌ایم حدس بزنیم و مورد ارزیابی قرار دهیم. مشاهده‌های نو و تخیلات تیزتر همواره مکانیسم‌های نوتری را مطرح می‌سازند. هدف از بررسی مکانیسم یک واکنش، درک مشاهداتی است، که به‌صورتی منطقی با همدیگر ارتباط دارند و پیش‌بینی رفتار واکنش در برابر تغییرات مواد اولیه و شرایط آزمایش را ممکن می‌سازند. مکانیسم‌هایی که چنین مواردی را برای یک واکنش پاسخگو باشند، مکانیسم‌های مورد قبول نام می‌گیرند. پس از انجام هر مشاهده نو، بایستی مکانیسم پیشنهاد شده را با آن محک سنجید و سازگاری بین آنها را ارزیابی کرد. در بررسی مکانیسم‌های فتوشیمیایی از بسیاری اسلوب‌های معمول در مطالعه مکانیسم‌های گرماشیمیایی نظیر، آزمایش‌های نشاندار کردن اتمها، استرئوشیمی، سینتیک، طیف‌بینی جذبی، و به دام انداختن ترکیبات حد واسط استفاده می‌شود. علاوه بر اینها، در مطالعه مکانیسم‌های فتوشیمیایی از فنون و اسلوب‌های ویژه‌ای برای تعیین کارآیی‌های کوانتومی حساس‌سازی، خاموش‌سازی، و طیف‌بینی نشری استفاده می‌شود. هر نوع مطالعه مکانیسم، بایستی بر تعیین دقیق ساختار مواد شیمیایی به‌کار رفته و تشکیل شده در واکنش استوار باشد. داشتن دانش دقیق از ساختار مواد واکنش دهنده و فرآورده‌های واکنش می‌تواند بنیادی استوار برای استنتاج‌های مربوط به مکانیسم واکنش باشد.

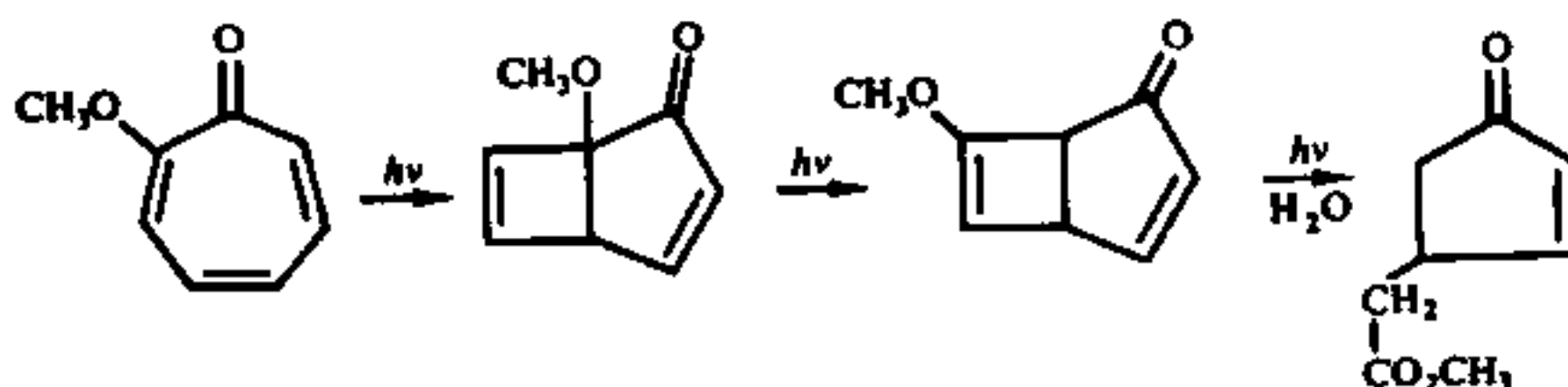
۵ - ۲ رصد یا مشاهده حد واسطها

تبدیل فتوشیمیایی α - تروپولون متیل اتر به متیل ۴ - اکسو - ۲ - سیکلو پنتنیل استات در محلول آبی، واکنشی نسبتاً پیچیده است. این فرایند، نمونه جالبی از رصد و مشاهده حد واسطها، تشخیص واکنشهای جداگانه تشکیل دهنده فرایند کلی، می باشد. آب، در این واکنش، دارای نقش می باشد، لذا، گام نخست، انجام واکنش در یک حلال غیر پروتیک (فاقد پروتون اسیدی) است. در چنین شرایطی، فرآورده جدیدی، یعنی ۷ - متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا - ۳، ۶ - دی ان - ۲ - آن به دست می آید. تابانیدن نور به این ترکیب در آب، منجر به پدید آمدن متیل ۴ - اکسو - ۲ - سیکلو پنتنیل استات می شود. این آزمایش، حد واسط بودن ۷ - متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا - ۳، ۶ - دی ان - ۲ - آن را اثبات نمی کند، اما امکان آن را مطرح می سازد. رصد کردن فتولیز α - تروپولون متیل اتر در حلال غیر پروتیک به وسیله کروماتوگرافی گازی، پدیدار شدن محصول جدیدی، یعنی ۱ - متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا - ۳، ۶ - دی ان - ۲ - آن را نشان می دهد. غلظت این فرآورده جدید به بیشترین مقدار رسیده و سپس با افزایش همزمان غلظت ۷ - متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا - ۳، ۶ - دی ان - ۲ - آن کاهش می یابد (شکل ۵-۱ را ببینید).



۵ - ۱ - تروپولون متیل اتر متیل ۴ - اکسو - ۲ - سیکلو پنتنیل استات

اکنون، نمایش چکیده ای از این فرایندهای فتوشیمیایی صورت گرفته برای α - تروپولون متیل اتر امکانپذیر است. فرایند نخست، واکنشی الکتروسیکلی از نوع واکنشهای بیان شده در فصل ۶ می باشد. واکنش پایانی را به صورت یک آبدار شدن فتوشیمیایی (یا گرمایی) پیوند دوگانه سیکلوبوتن و انجام واکنش الدول وارون در نظر گرفت.



۵ - ۲ - متیل ۴ - اکسو - ۲ - سیکلو پنتنیل استات ۷ - متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا - ۳، ۶ - دی ان - ۲ - آن ۱ - متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا - ۳، ۶ - دی ان - ۲ - آن α - تروپولون متیل اتر

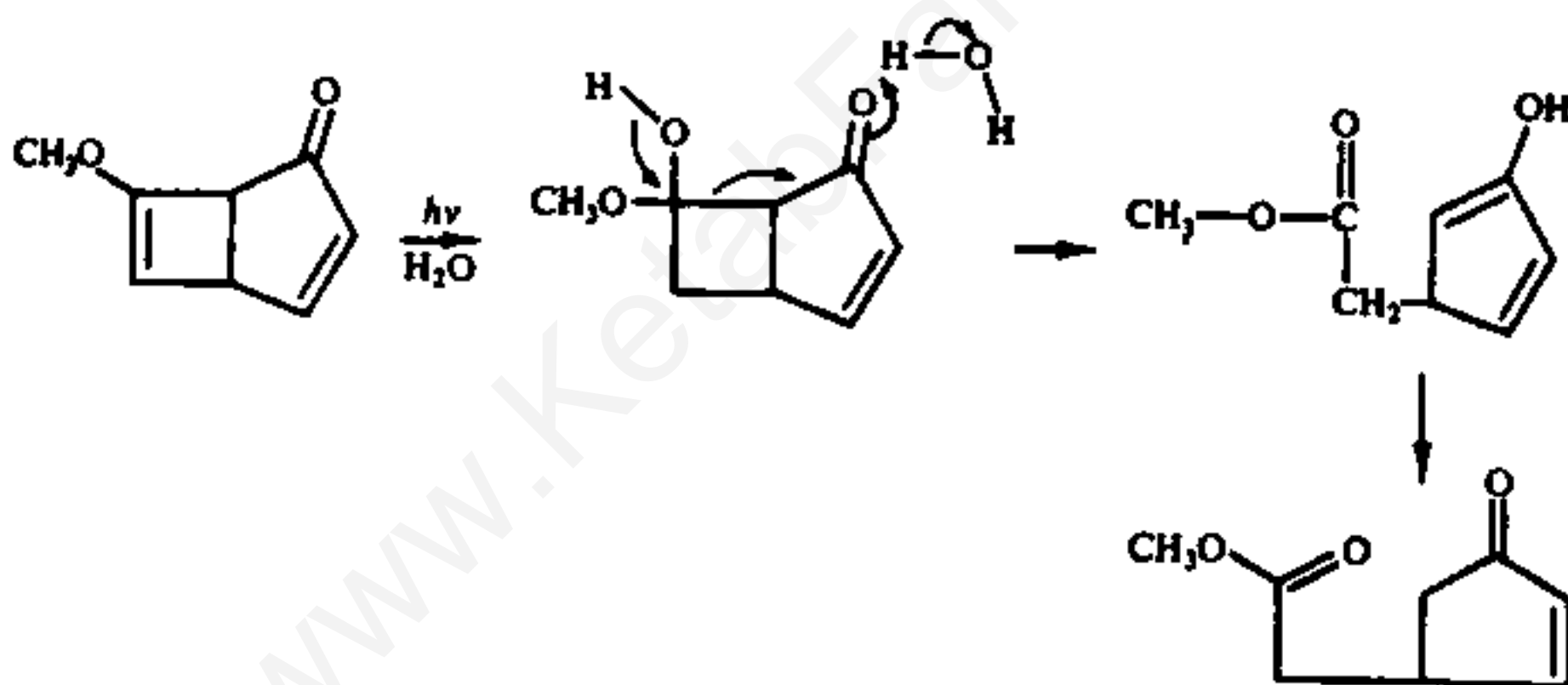
فرایند با اهمیت در این تبدیلات، ایزومر سازی فتوشیمیایی یک سیستم دو حلقه‌ای به سیستم دیگر است.



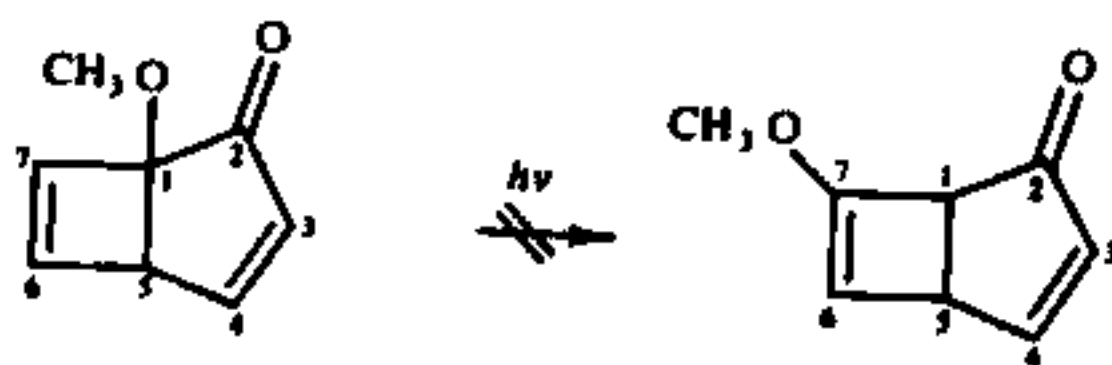
زمان

A: نروپولون متیل اتر
 B: ۱-متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۲] هپتا-۳،۶-دی ان-۲-ان
 C: ۷-متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۲] هپتا-۳،۶-دی ان-۲-ان

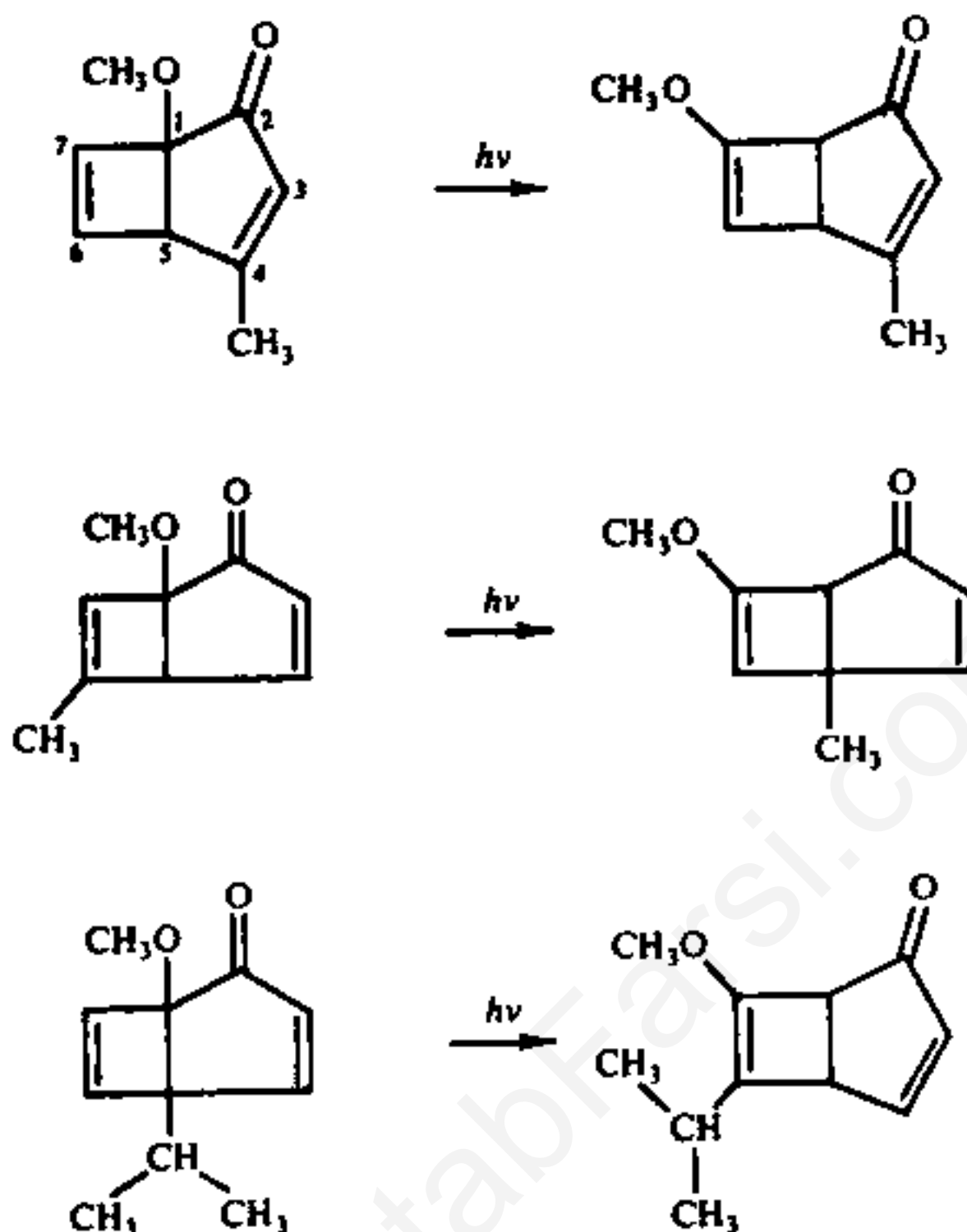
شکل ۵-۱



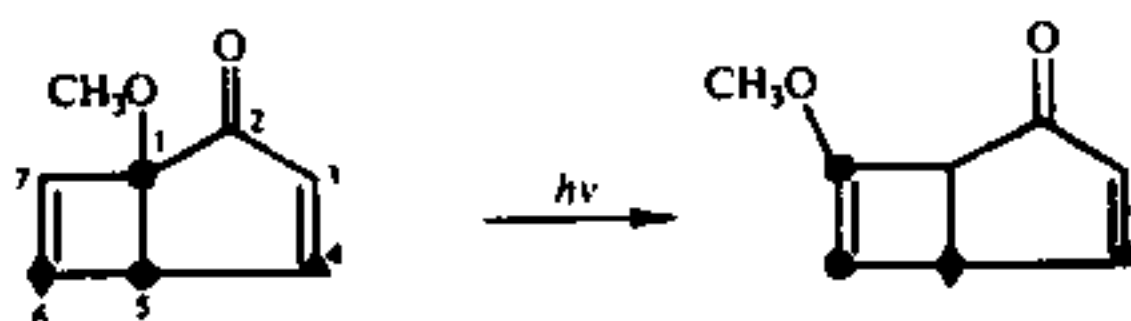
این فرایند در خور آزمایشهای بیشتری است. ظاهراً، چنین به نظر می‌رسد که گروه متوکسی از کربن ۱ به کربن ۷ حرکت کرده است. اما، در واقع، قضیه چنین نیست. جابه‌جایی اتمها در این ایزومر سازی، بسیار پیچیده‌تر از انتقال ساده گروه متوکسی می‌باشد.



ماهیت جابه‌جاییهای انجام شده را به وسیله آزمایشهای گوناگون نشاندار کردن با گروههای آلکیل بررسی شده است. نوآراییهای مطالعه شده، در زیر نمایش داده شده‌اند.



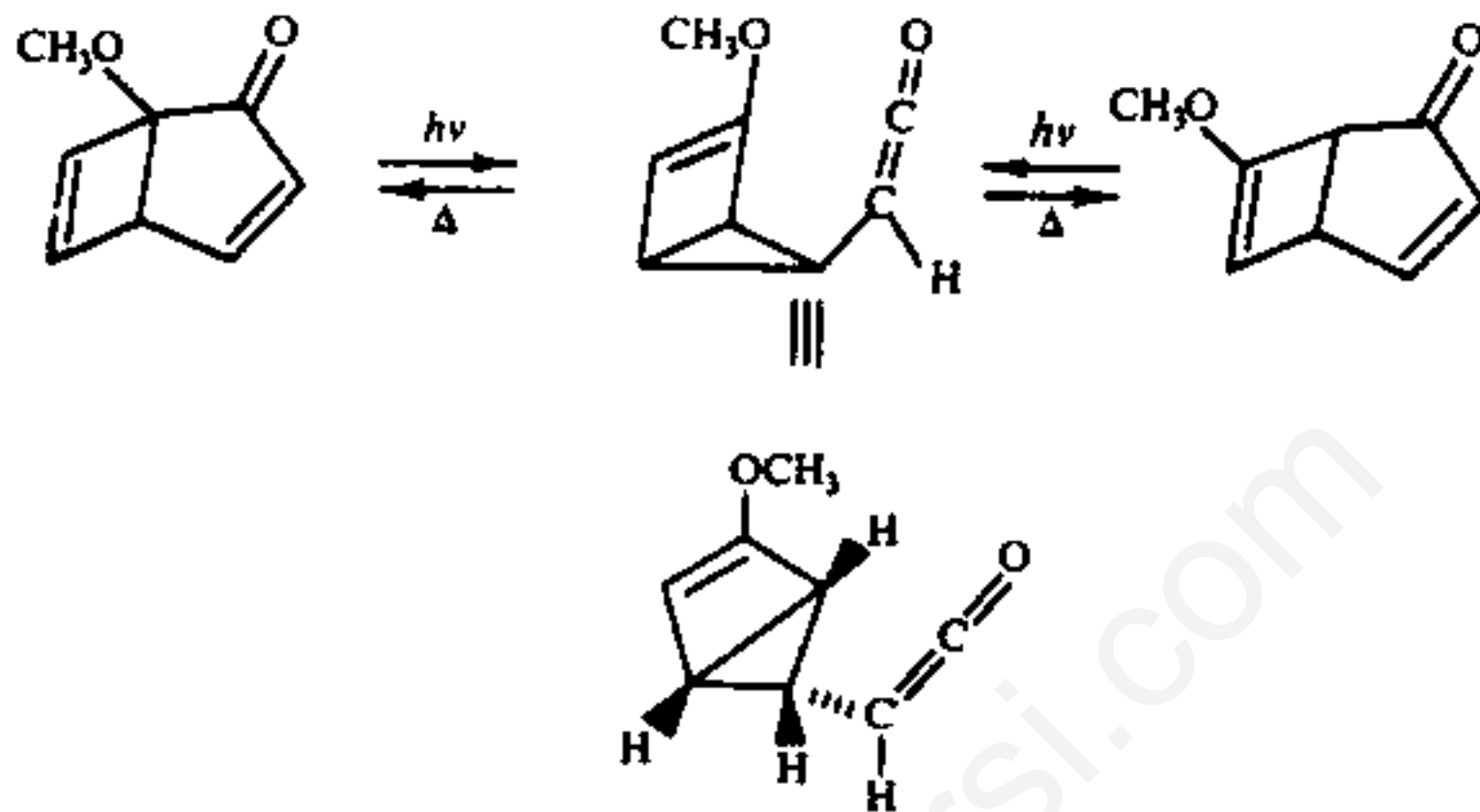
حاصل این مطالعه‌ها نشان می‌دهد که اتمهای کربن ۱ و ۷ و اتمهای ۵ و ۶ در اثر نوآرایی جابه‌جا می‌شوند؛ در حالی که، اتم کربن ۴ در جای خود باقی می‌ماند. گونه دیگری از آزمایشهای نشاندار کردن، لازم است تا پیچیدگی افزونتر این نوآرایی را بر ملا سازد. تابش نور به ۱-متوکسی بی‌سیکلو [۰.۲.۳] هپتا-۳،۶-دی‌ان-۲-ان در دمای نیتروژن مایع (-196°C , 77°K)، حضور یک ترکیب حدواسط را که دارای جذب گروه کربونیل کیتینی در طیف فرورسرخ (مادون قرمز) می‌باشد، نشان می‌دهد. این کیتین،



●، ◆، ▲ و ■ بیانگر نشانه در این موقعیتها هستند

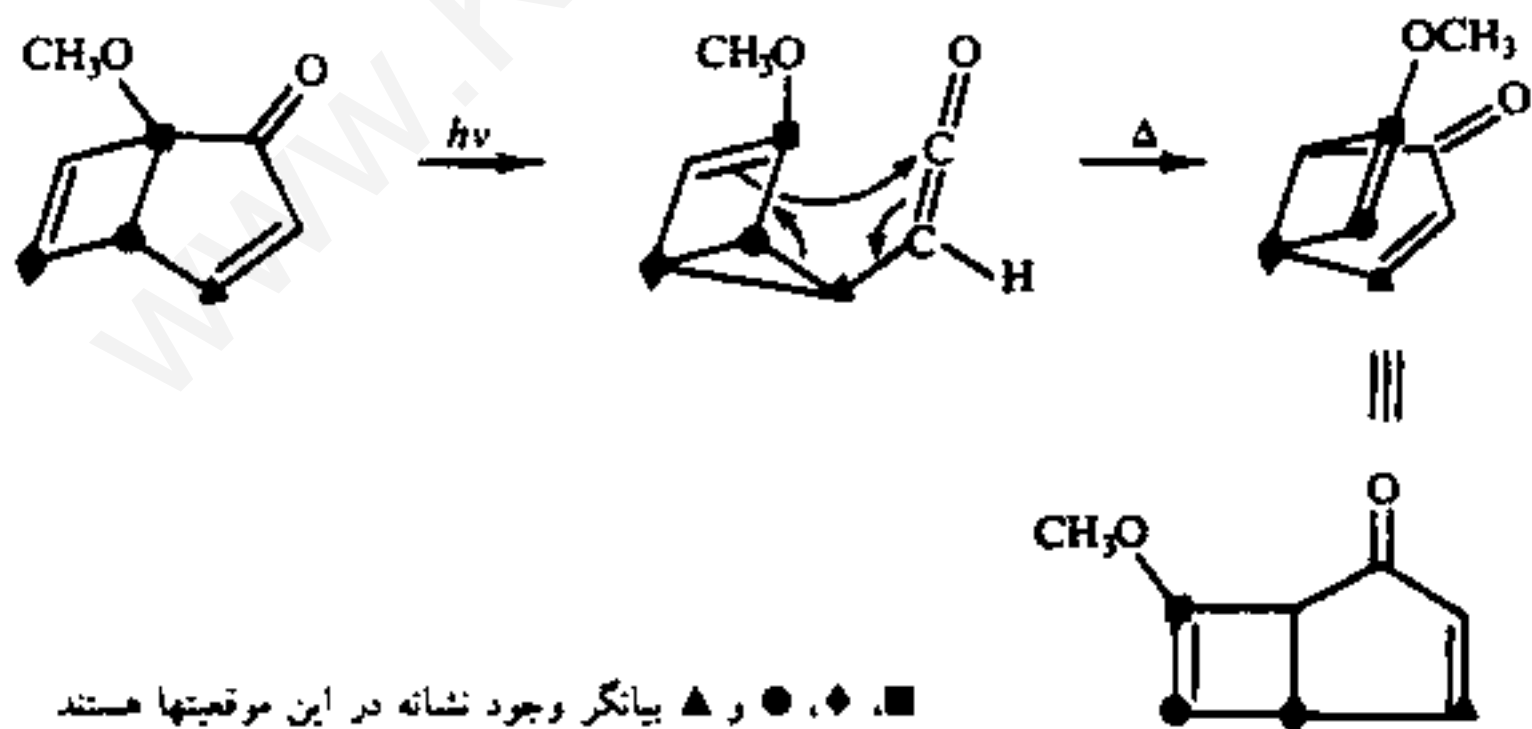
طی تابش نور به ۷-متوکسی بی‌سیکلو [۰.۲.۳] هپتا-۳،۶-دی‌ان-۲-ان نیز مشاهده می‌شود. در -70°C ، کیتین حد واسط دستخوش ایزومری گرمایی شده و به یک کتون دوحلقه‌ای تبدیل می‌شود.

ساختار کیتین به صورت سیس، سیس-۲- متوکسی بی سیکلو [۰.۱.۲] پنت-۲-ان-۵- ایل کیتین تعیین شده است. تبدیل فتوشیمیایی کتونهای دوحلقه‌ای به کیتین، نوعی برش α (نوع اول نوریش) می‌باشد که احتمالاً در تراز برانگیخته (n, π^*) رخ می‌دهد (فصل ۴ را ببینید). ایزومری گرمایی کیتین به کتون دوحلقه‌ای نتیجه نوآرایی کوپ است (به فصلهای ۲ و ۶ مراجعه کنید).



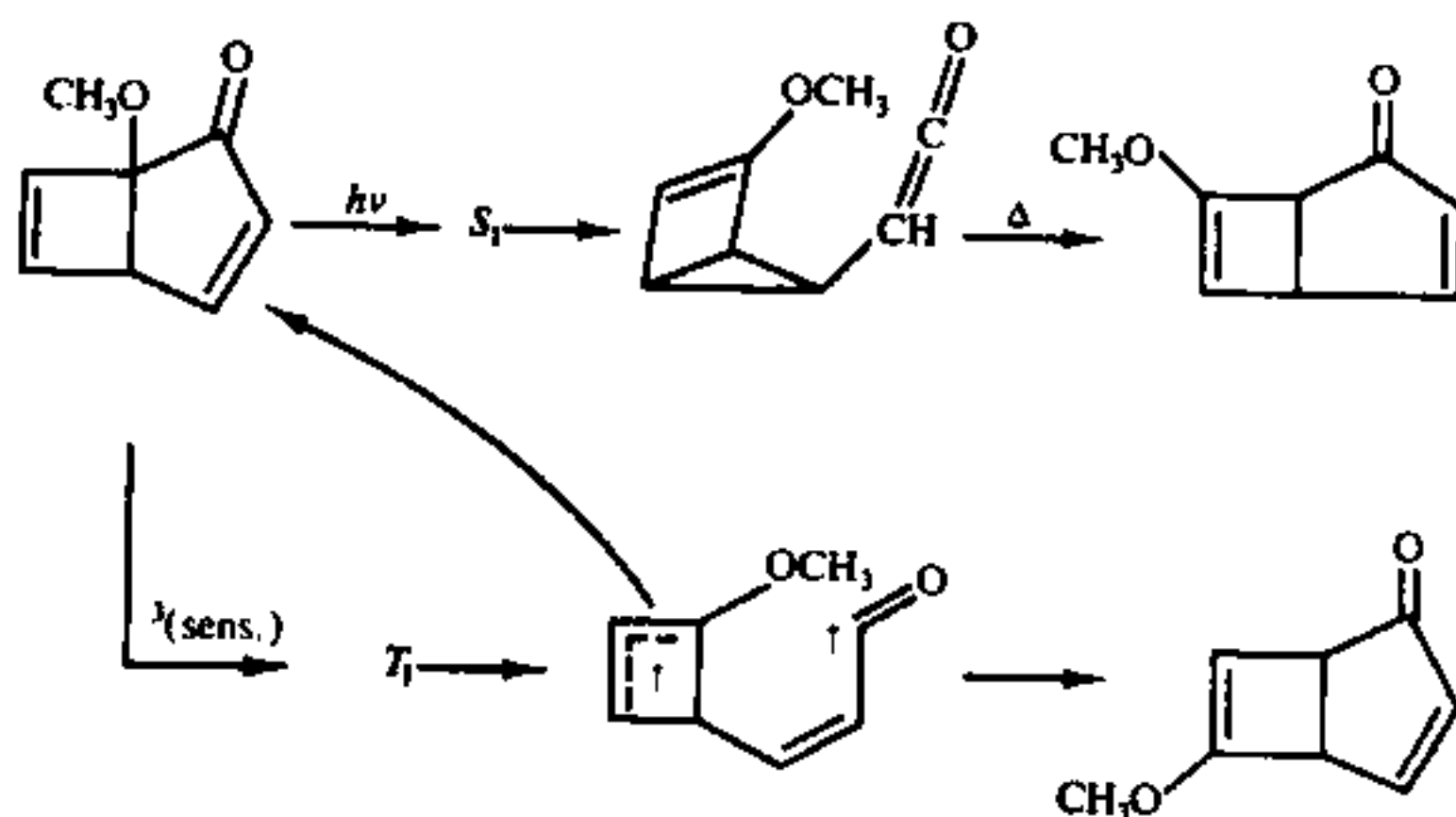
سیس، سیس-۲- متوکسی بی سیکلو [۰.۱.۲] پنت-۲-ان-۵- ایل کیتین

این نوآرایی در سیستم سیس-دی وینیل سیکلو پروپان (فصل ۲) رخ می‌دهد. وجود گروه فعال کیتین و، همچنین، انرژی زیاد تراز پایه سیستم بی سیکلو پنتین، به فرایند نوآرایی سرعت می‌بخشد. نوآرایی از طریق حد واسط کیتین می‌تواند نتایج حاصل از آزمایشهای نشاندار کردن آنها را تفسیر و تحلیل کند.



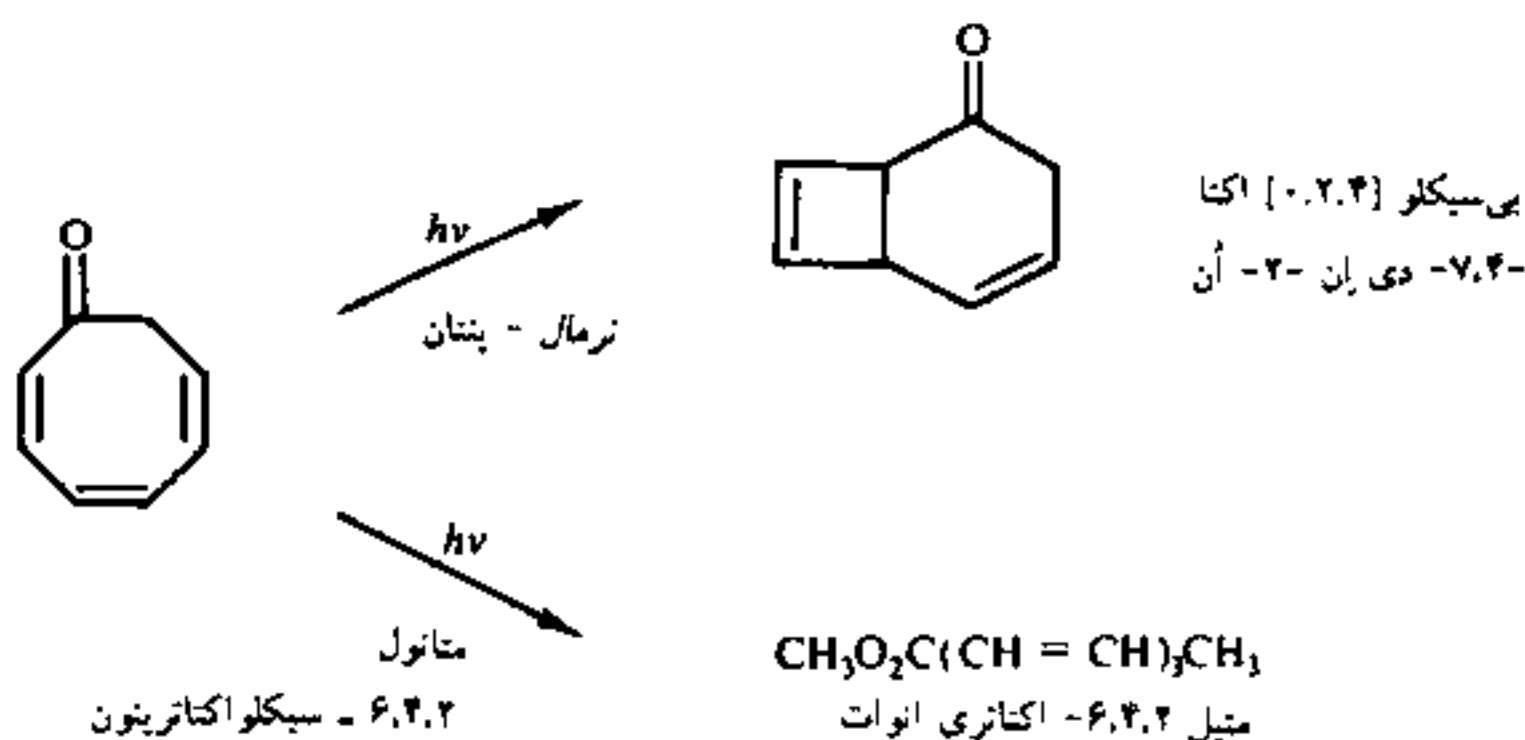
●، ◆، ▲ و ■ بیانگر وجود نشانه در این موقعیتها هستند

مطالعات مربوط به حساس سازی نشان می‌دهد که مسیر تبدیل ۱-متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا-۳،۶-دی-ان-۲-ان به کیتین، شامل تراز S_1 به صورت (n, π^*) کتون است، در حالی که تراز T_1 منجر به محصول دیگری (۶-متوکسی بی سیکلو [۰.۲.۳] هپتا-۳،۶-دی-ان-۲-ان)، احتمالاً، از طریق یک حد واسط دو رادیکالی، می‌شود.

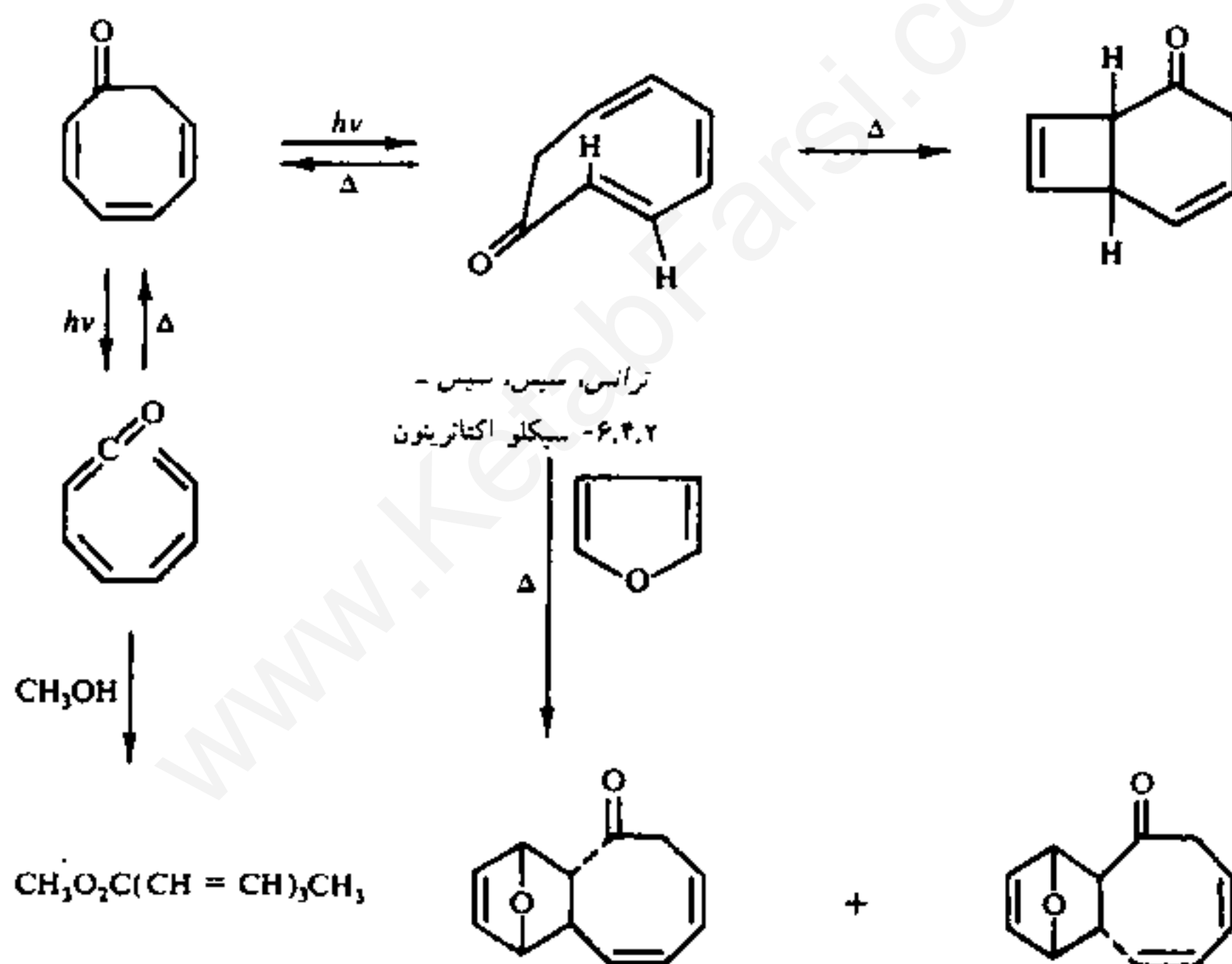


۵ - ۳ فتوشیمی در دمای پایین

در بخش پیشین، به مسئله ایجاد شده به وسیله تراز پایه ناپایدار یک حد واسط (کیتین یاد شده) در فرایند فتوشیمیایی اشاره کردیم. یکی از اسلوبهای بسیار مفید برای رصد و مشاهده حدواسطهای ناپایدار، تابانیدن نور در دمایی است که این مواد از عمر کافی برخوردار باشند. روشهای طیف بینی گوناگونی برای به دست آوردن و بررسی ماهیت شیمیایی حد واسطها مورد استفاده قرار می گیرد. در مراحل بعد، با بهره گیری از روشهای شیمیایی برای به دام انداختن و بررسی بیشتر در مورد حدواسطها، به مطالعه جزئیات ساختار آنها می پردازند. در اینجا به بررسی نمونه هایی از کاربرد اسلوب دمای پایین می پردازیم. تابش نور به ۶،۴،۲- سیکلو اکتاتری انون در پنتان نرمال منجر به تشکیل فتوایزومر دو حلقه ای می شود، در حالی که تابانیدن نور در متانول، ایزومرهای هندسی متیل ۶،۴،۲- اکتاتری انوات را پدید می آورد. تشکیل استر در متانول، به روشنی، احتمال وجود یک حدواسط کیتیندار را مطرح می سازد، اما چنان حد واسطی مشاهده نشده است. نمی توان، از پیش، ترکیب حدواسطی برای تشکیل فتوایزومر دو حلقه ای پیشنهاد کرد، زیرا این فرایند یک واکنش الکتروسیکلی مجاز است (ر. ک. فصل ۶).



تابانیدن نور به ۶،۴،۲-سیکلو اکتاتری انون در دمای پایین در یک سلول مادون قرمز بسته و تحت خلا که دیواره‌های آن از جنس سدیم کلرید می‌باشد انجام پذیرفت. پس از تابش نور، سلول مادون قرمز برای ثبت طیف به دستگاه مادون قرمز منتقل می‌شود. تابانیدن نور در ۷۷ درجه کلوین (ماده سرد کننده نیتروژن مایع) فوراً منجر به پدیدار شدن چند جذب جدید در طیف مادون قرمز می‌شود. ناحیه کربونیل، جذبهای جدیدی در 2115 cm^{-1} و 1731 cm^{-1} نشان می‌دهد. از جذب مربوط به گروه کربونیل فتوایزومر دو حلقه‌ای در 1710 cm^{-1} اثری دیده نمی‌شود. بنابراین، ترکیب اخیر یک محصول اولیه فتوشیمیایی (در شرایط آزمایش) نیست. جذب ناحیه 2115 cm^{-1} مربوط به گروه کیتین است. آزمایشهای بعدی نشان داد که جذب 1731 cm^{-1} مربوط به ترانس، سیس، سیس-۶،۴،۲-سیکلو-اکتاتری انون می‌باشد. این ترکیب پرکشش - کُرنش را می‌توان طی واکنش افزایشی دیلز - آلدران با فوران به دام انداخت. همین کتون فشرده، پدید آورنده فتوایزومر دو حلقه‌ای بی سیکلو [۰.۲.۴] اکتا-۴ و ۷-دی ان-۲-ان می‌باشد.



۵ - ۴ کارایی کوانتومی

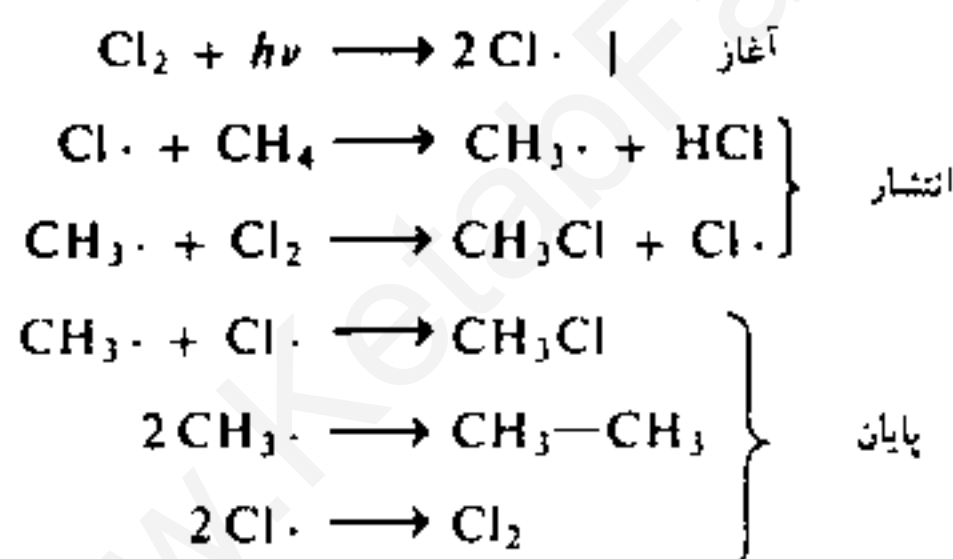
اکنون لازم است اصطلاح جدیدی، یعنی کارایی کوانتومی را، که جایگاه بااهمیتی در مطالعه مکانیسمهای فتوشیمیایی دارد، معرفی کنیم. کارایی کوانتومی (یا بهره کوانتومی)، معیاری برای سنجیدن کارایی نور مورد استفاده در یک واکنش فتوشیمیایی است. کارایی کوانتومی برای تشکیل یک فراورده (Φ_{form}) را به صورت تعداد مولکولهای آن فراورده در ازاء هر کوانتم نور جذب شده تعریف می‌کنیم.

کارایی کوانتومی برای ناپدید شدن ماده اولیه (Φ_{dis}) را به صورت شمار مولکولهای ناپدید شده ماده اولیه بازاء هر کوانتم نور جذب شده تعریف می کنیم. اگر یک واکنش فتوشیمیایی تنها یک فرآورده داشته باشد کارایی کوانتومی تشکیل محصول و کارایی کوانتومی ناپدید گشتن ماده اولیه با همدیگر برابر خواهند بود. در صورتی که چند فرآورده

$$\Phi_{form} = \frac{\text{شمار مولکولهای تشکیل شده محصول}}{\text{شمار کوانتای جذب شده}}$$

$$\Phi_{dis} = \frac{\text{شمار مولکولهای ناپدید شده ماده اولیه}}{\text{شمار کوانتای جذب شده}}$$

پدید آیند، مجموع کاراییهای تشکیل آنها برابر کارایی ناپدید شدن ماده اولیه خواهد بود. کارایی کوانتومی واکنشهایی که دستخوش مکانیسمهای زنجیری نمی شوند برابر صفر تا یک است. ممکن است فرایندهای زنجیری رادیکال آزاد، کارایی کوانتومی بسیار بزرگ (هزاران) داشته باشند. علت این امر آن است که واکنش فتوشیمیایی آغازگر فرایندهای زنجیری است. برای نمونه، کلردار کردن متان با نور، دارای کارایی کوانتومی بزرگی است، زیرا زنجیره واکنشها طولانی است. پیش از پایان یابی واکنش، فرایند زنجیری چندین بار تکرار می شود.



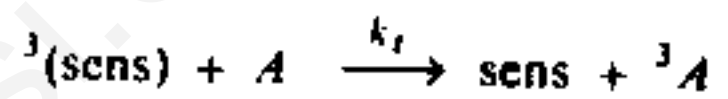
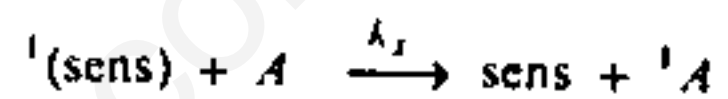
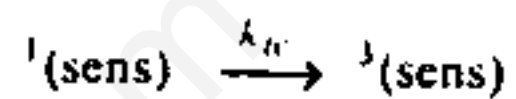
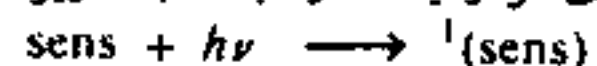
۵ - ۵ حساس سازی

آزمایشهای مربوط به حساس سازی نقش تعیین کننده ای در مطالعه مکانیسم واکنشهای فتوشیمیایی دارد. مبانی حساس سازی، در فصل ۳ مورد بررسی قرار گرفت. این مسئله که آیا تراز برانگیخته سه گانه در واکنش فتوشیمیایی نقشی داراست یا نه را با استفاده از حساس کننده می توان پاسخ گفت. برای یک آزمایش مناسب حساس سازی، بایستی حساس کننده ای با انرژی تراز سه گانه (T_1)، با کارایی گذار بین سیستمی (Φ_{isc})، و با ثابت سرعت گذار بین سیستمی (k_{isc}) معلوم به کار گرفته شود. در گذشته چنین تصور می شد که اگر کارایی گذار بین سیستمی زیاد باشد، سرعت مناسبی برای گذار بین سیستمی تضمین خواهد شد. اما، چنین نیست. برای نمونه، تری فنیلن که دارای کارایی بالایی در گذار بین سیستمی می باشد، دارای تراز برانگیخته S_1 با عمر نسبتاً زیاد است. همین امر مستلزم کوچک بودن ثابت

سرعت گذار بین سیستمی می باشد.

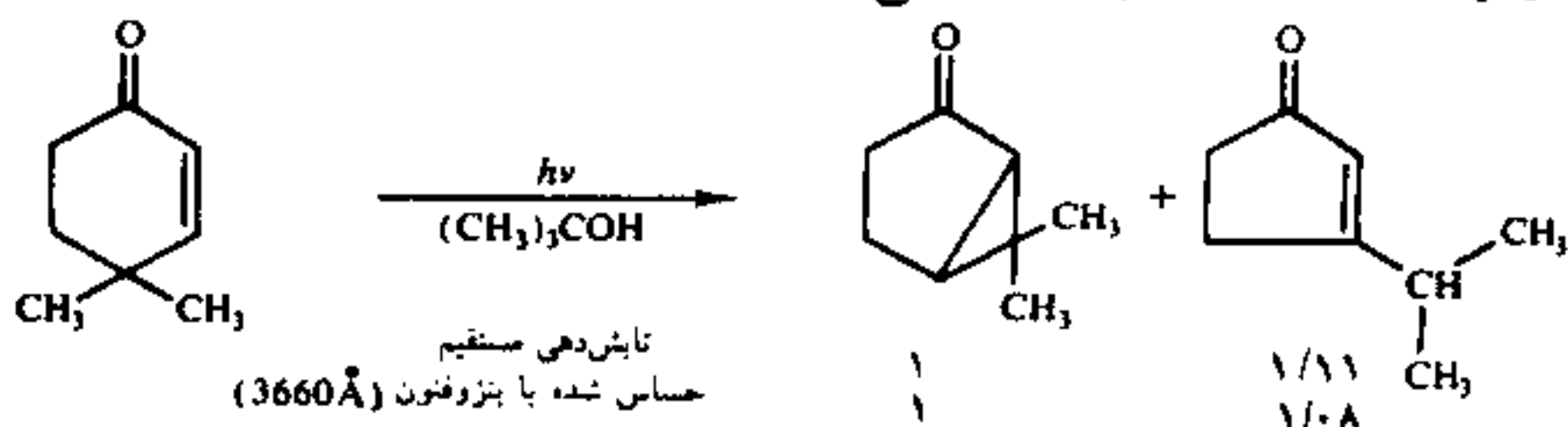
حساس کننده	E_T (کیلوکالری بر مول)	Φ_{ic}	k_{ic} (sec^{-1})
استوفنون	۷۴	۱/۰	10^{10}
بنزوفنون	۶۸	۱/۰	10^{11}
تری فنیلن	۶۸	۰/۹۵	10^8

با انتخاب حساس کننده‌هایی که انرژی انتقال تراز یگانه ($E_{S_1} \rightarrow S_0$) آنها پایینتر از انرژی مربوط در ترکیب جذب کننده انرژی باشد، و همچنین، با پایین نگهداشتن غلظت ترکیب جذب کننده A (تا حد ممکن)، می توان از پدیده انتقال انرژی در تراز یگانه جلوگیری کرد. سرعت‌های نسبی گذار بین سیستمی و انتقال انرژی تراز یگانه را با نسبت زیر می توان نشان داد:



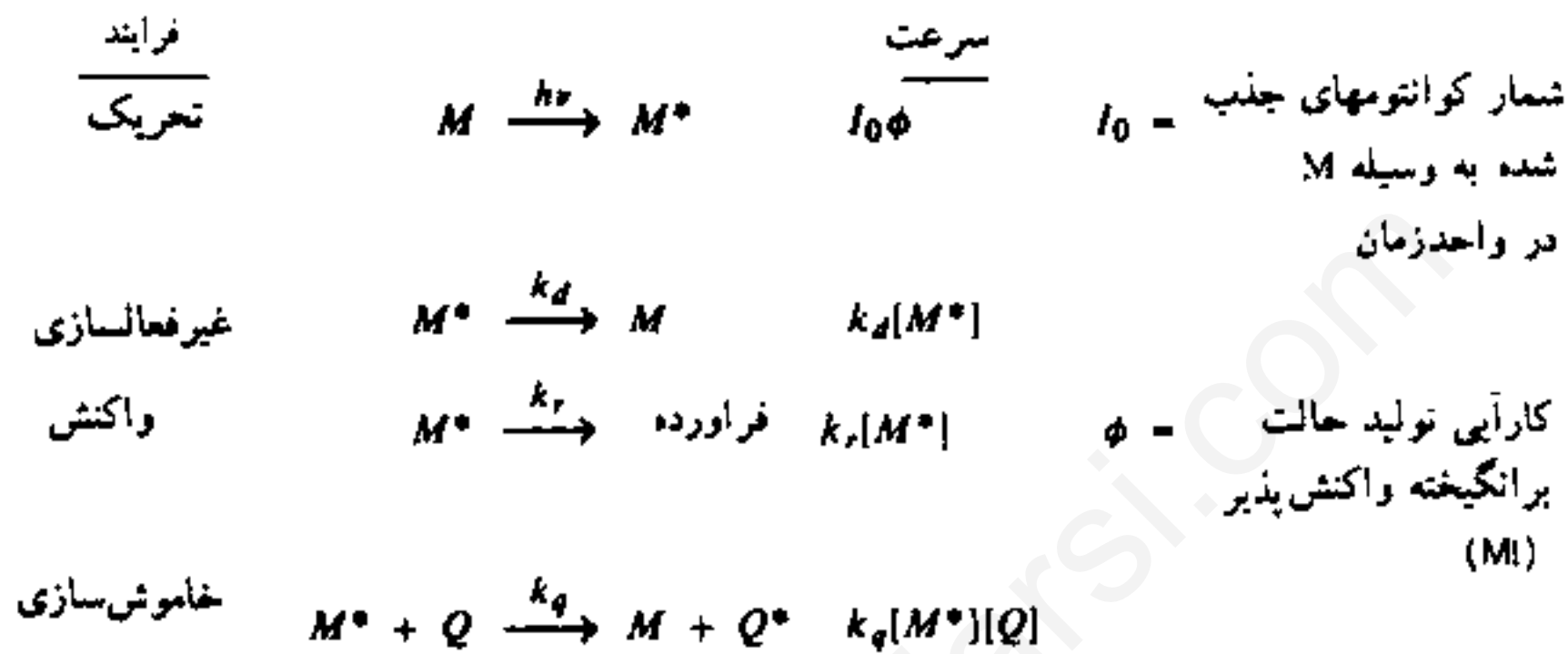
$$\frac{k_{ic} [{}^1(\text{Sens})]}{k_S [{}^1(\text{Sens})] [A]} = \frac{k_{ic}}{k_S [A]}$$

بالاترین مقداری که k_S می تواند دارا باشد، همان مقدار مربوط به ثابت سرعت کنترل شده به وسیله نفوذ، یعنی $10^9 - 10^{10}$ می باشد. در صورتی که k_{ic} تا حد 10^8 sec^{-1} کوچک باشد، در این صورت انتقال انرژی تراز یگانه می تواند فرایندی عمده به حساب آید. این نکته به ویژه هنگامی که غلظت ماده جذب کننده انرژی بالا باشد، دارای اهمیت است. علاوه بر محدودیتهای یادشده، در یک آزمایش مناسب حساس سازی بایستی به نکات زیر توجه کرد. ماده حساس کننده بایستی تمام و یا بخش معلومی (قابل سنجشی) از نور را جذب کند. این شرط هنگامی تحقق می پذیرد که انرژی تراز سه گانه حساس کننده، دست کم، ۳ کیلوکالری بر مول بالاتر از انرژی تراز سه گانه ترکیب جذب کننده باشد. واکنش، می بایستی همان فرآورده‌ها را با همان نسبت که در غیاب حساس کننده پدید می آورد در حضور آن نیز تشکیل دهد. برای نمونه، نوآرایی ۴،۴ - دی متیل - ۲ - سیکلو هگزانون را در ترشیری - بوتیل الکل که دو فرآورده اولیه با همان نسبت در تابش نور مستقیم و یا در حضور بنزوفنون، به وجود می آورد، در نظر می گیریم. اگر نسبت فرآورده‌ها در دو آزمایش تفاوت پیدا کند، در آن صورت برخی واکنشهای مربوط به تراز یگانه و یا شرکت یکی از ترازهای سه گانه بالاتر (مثلاً T_2) رخ داده است.



۵ - ۶ خاموش‌سازی

خاموش‌سازی، یکی دیگر از اسلوبهای مفید برای تعیین مکانیسم واکنشهای فتوشیمیایی است. خاموش‌سازی واکنشهای نوری و، همچنین، خاموش‌سازی نشر نور از ترازهای برانگیخته امکانپذیر می‌باشد. در بررسی مکانیسم واکنشها از هر دو نوع خاموش‌سازی استفاده می‌شود. اگر مکانیسم ساده‌ای، نظیر آنچه که در زیر آمده است، با فرض غلظت حالت - پایا برای تراز برانگیخته (M^*)، بررسی سینتیک سیستم بر اساس کارایی کوانتمی واکنش در حضور و عدم حضور خاموش‌کننده، در نظر بگیریم. غلظت حالت - پایا M^* هنگامی فرا می‌رسد که سرعت تولید M^* برابر با مجموع سرعتهای تباهی آن باشد. این



رابطه را برای به دست آوردن غلظت M^* حل می‌کنیم.

$$I_0\phi = k_d[M^*] + k_r[M^*] + k_q[M^*][Q]$$

$$[M^*] = \frac{I_0\phi}{k_d + k_r + k_q[Q]}$$

این کمیت را می‌توان برای بیان کارایی کوانتمی فرایند به کار برد. در غیاب یک خاموش‌کننده، جمله $k_q[Q]$ صفر است.

$$\Phi = \frac{\text{سرعت تشکیل فراورده}}{\text{سرعت جذب کوانتا}} = \frac{k_r[M^*]}{I_0\phi} = \frac{k_r\phi}{k_d + k_r + k_q[Q]}$$

آنگاه می‌توان نسبت کارایی کوانتمی را در غیاب خاموش‌کننده به کارایی کوانتمی در حضور آن به دست آوریم. معادله حاصل، یک خط راست را برای نسبت کاراییهای کوانتمی برای واکنشهای خاموش شده و خاموش نشده (Φ/Φ_0) به صورت تابعی از غلظت خاموش‌کننده به دست می‌دهد، که به نمودار اشترن ولمر مشهور است.

$$\frac{(\Phi \text{ فراورده})_0}{(\Phi \text{ فراورده})_q} = \frac{k_r\phi/(k_d + k_r)}{k_r\phi/(k_d + k_r + k_q[Q])} = \frac{k_d + k_r + k_q[Q]}{k_d + k_r}$$

$$\frac{(\Phi \text{ فراورده})_0}{(\Phi \text{ فراورده})_q} = 1 + \frac{k_q[Q]}{k_d + k_r}$$

Stern-Volmer plot ... ۲