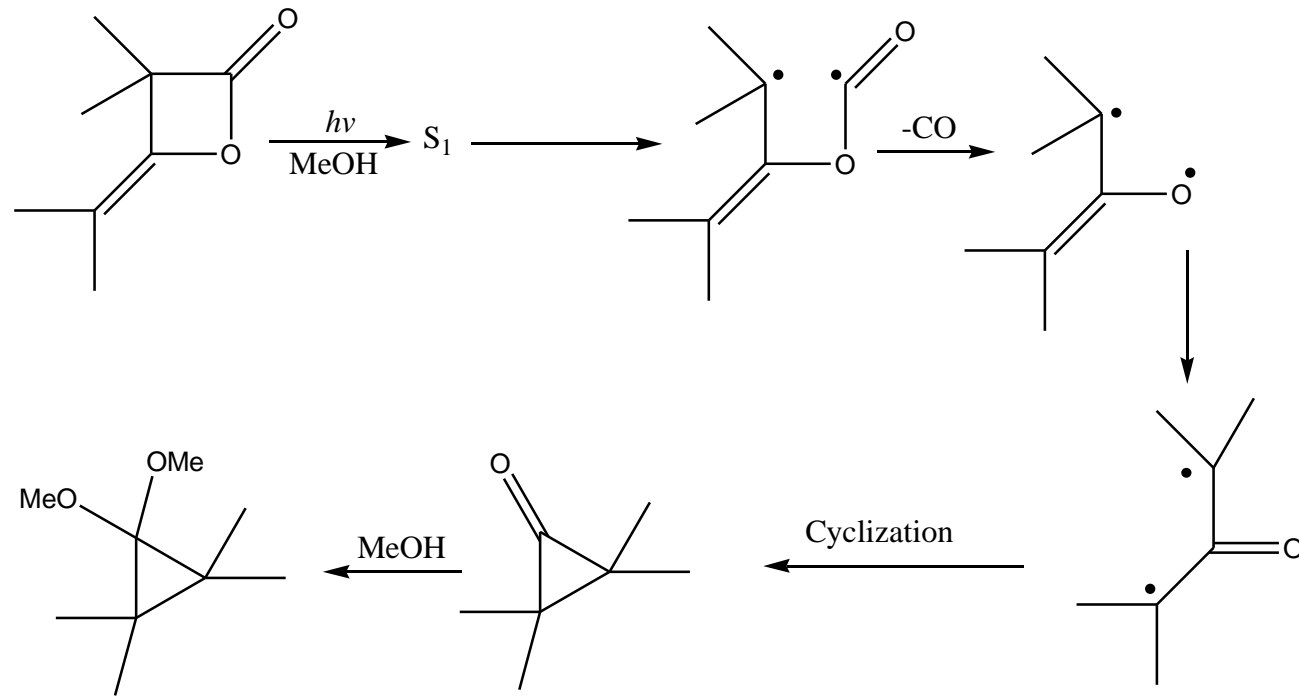
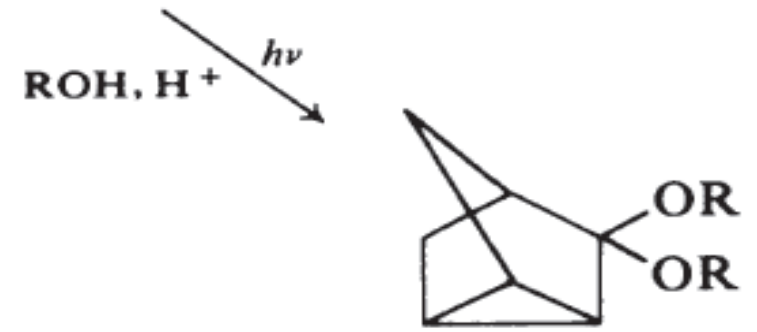
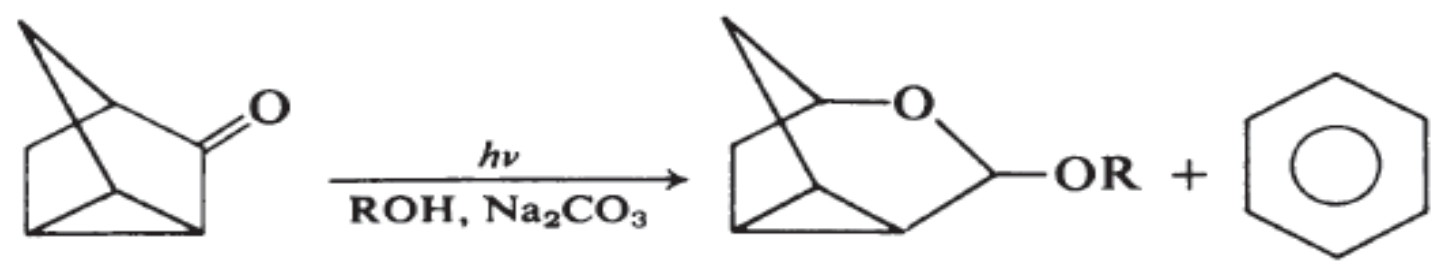
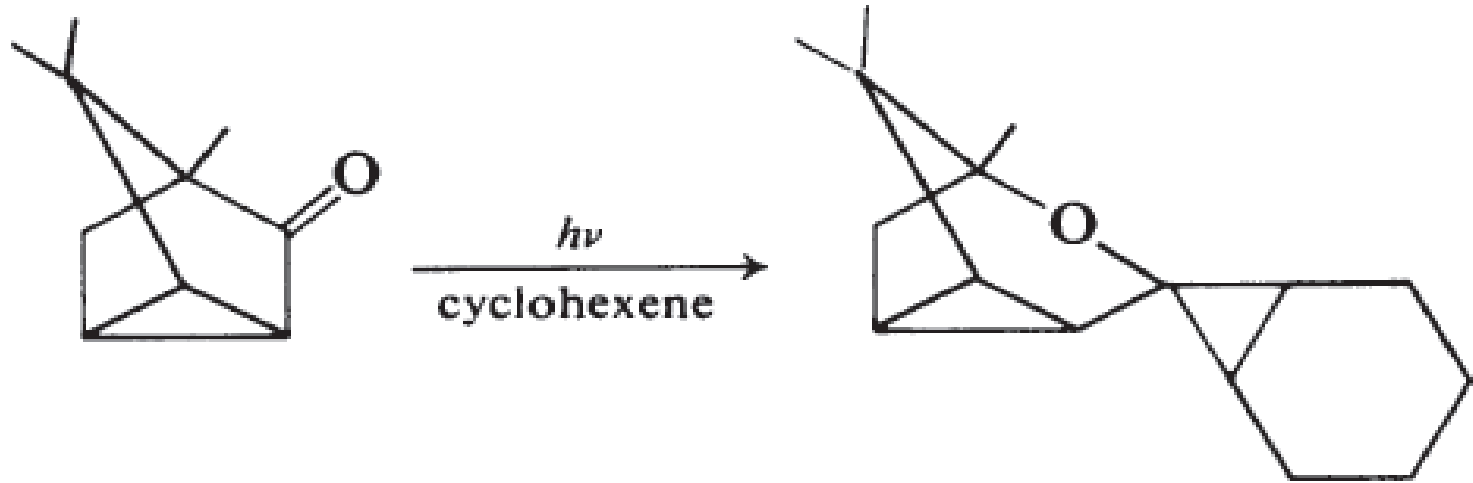
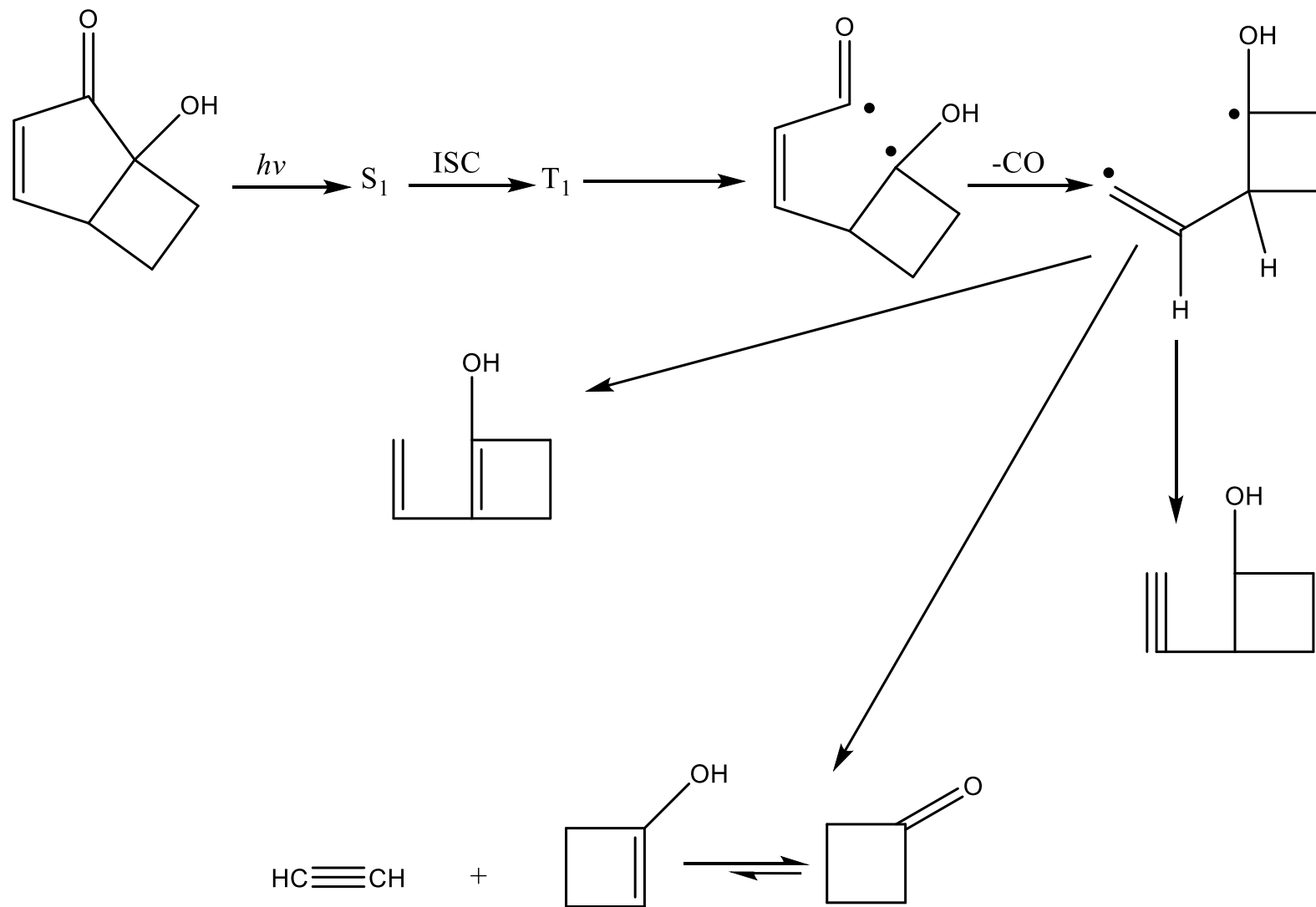
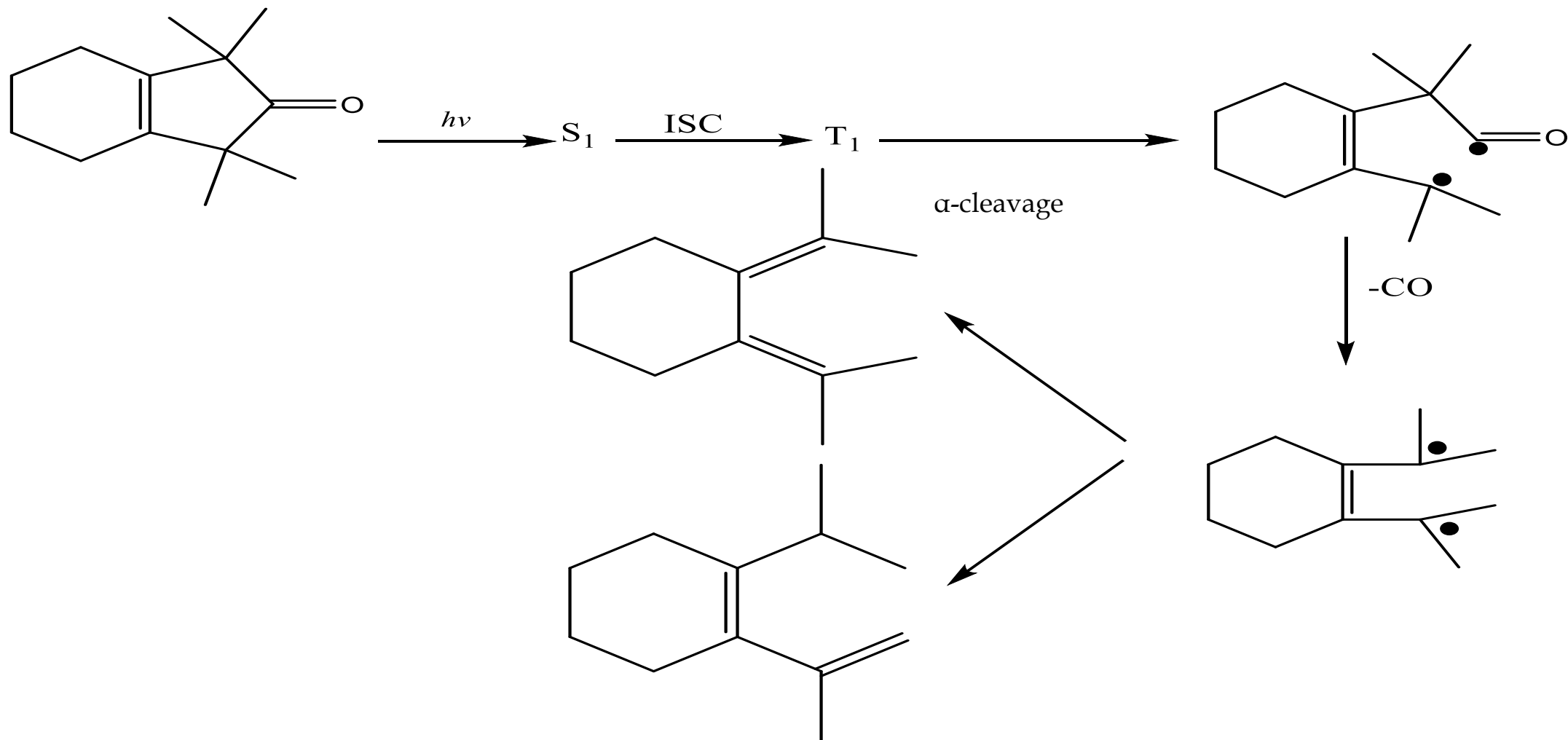


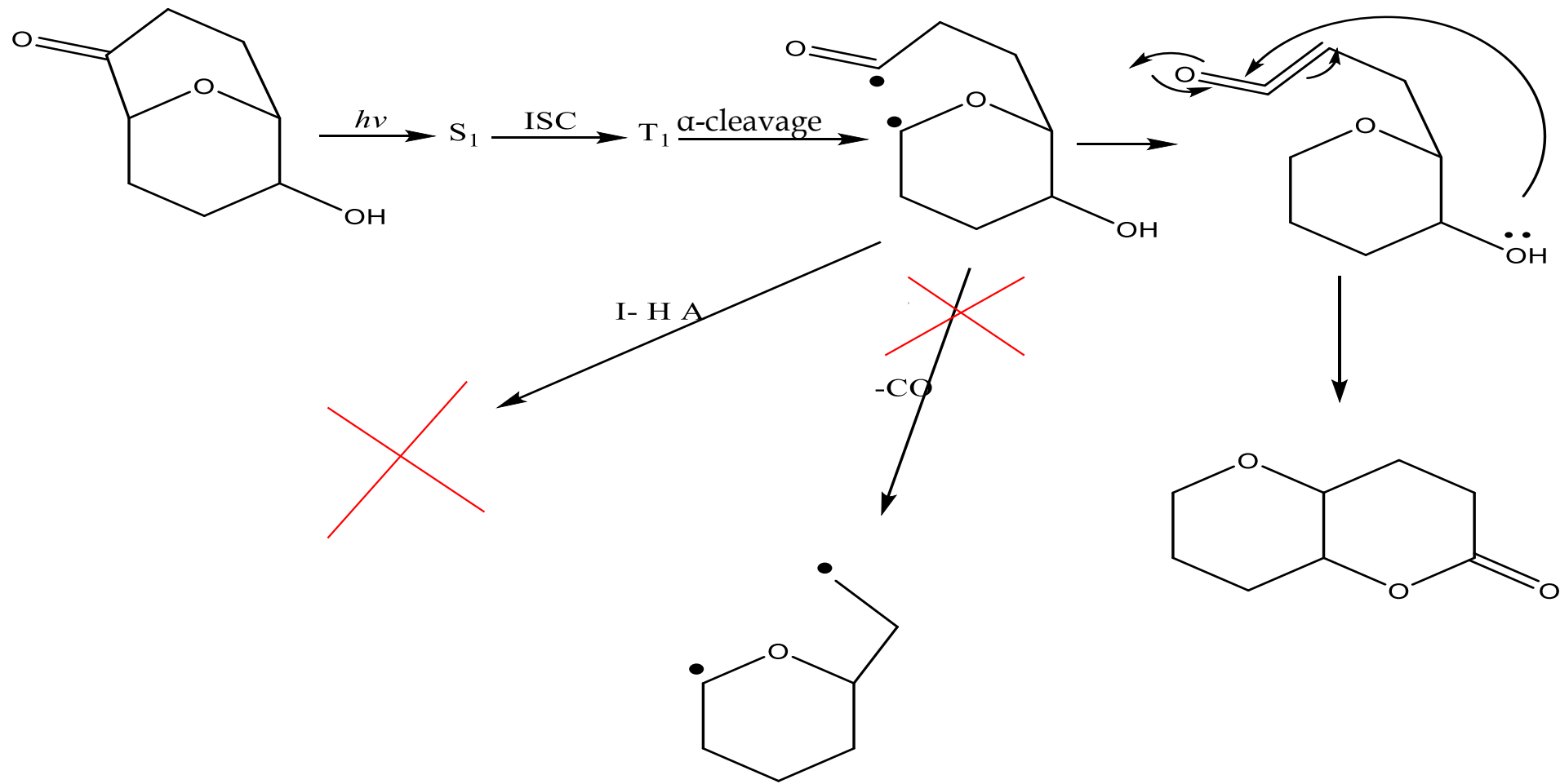
# $\beta, \gamma$ – Unsaturated Ketones or Lactones

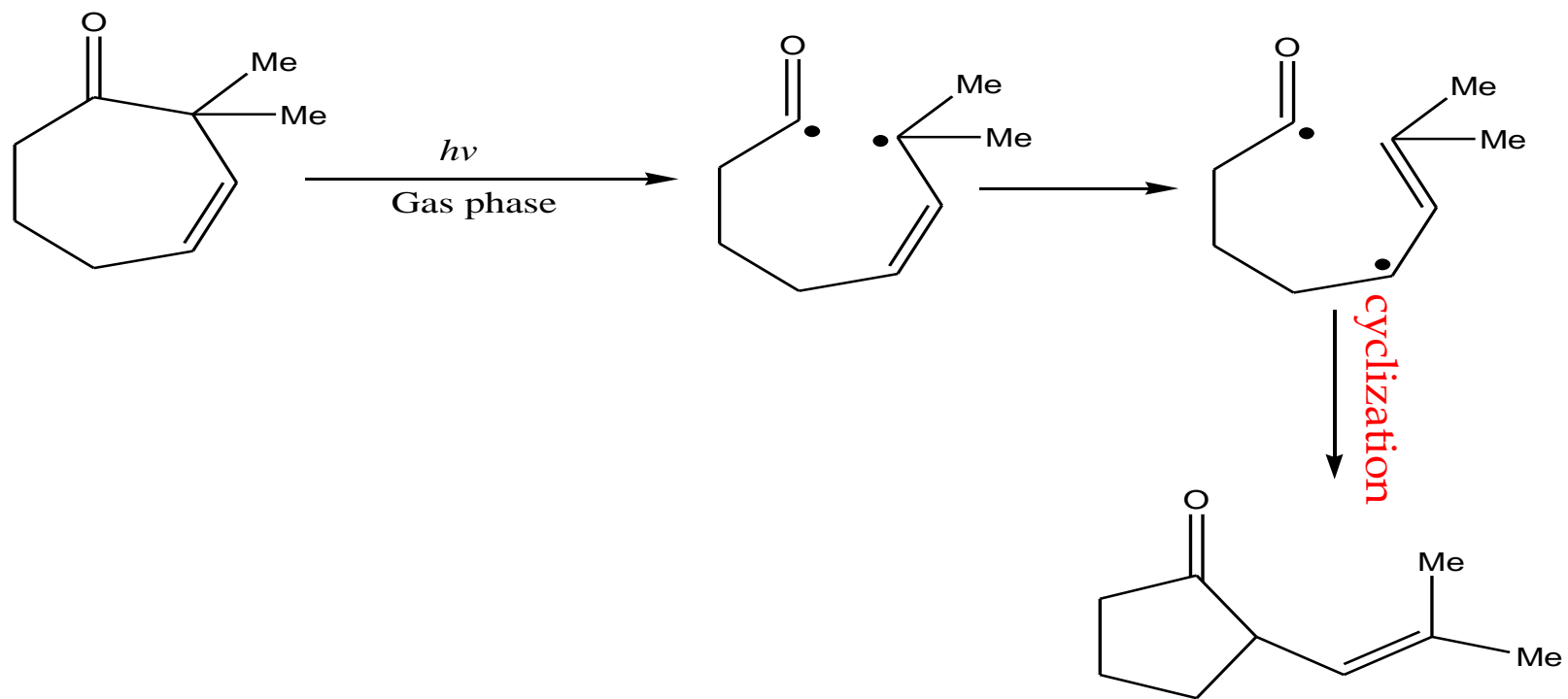
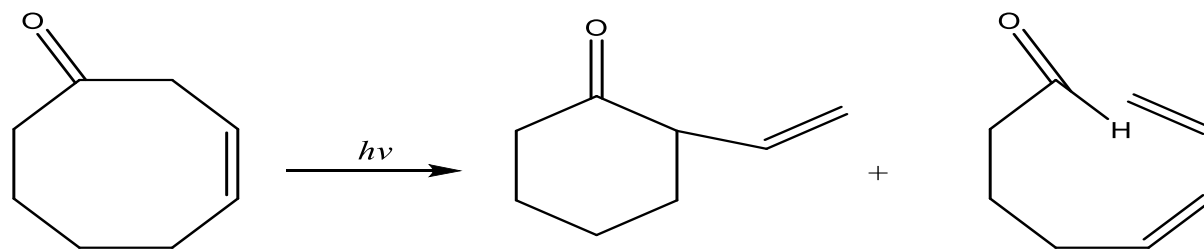


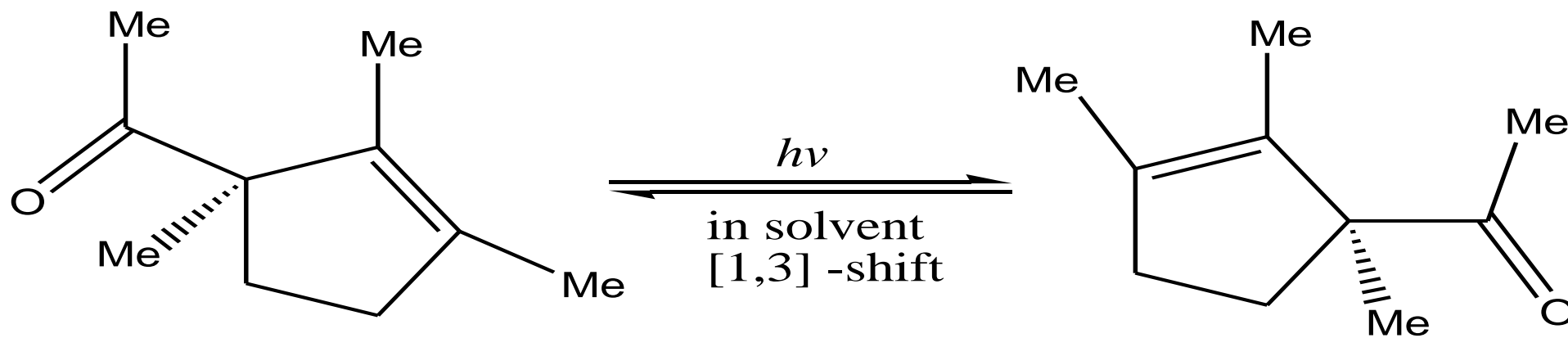
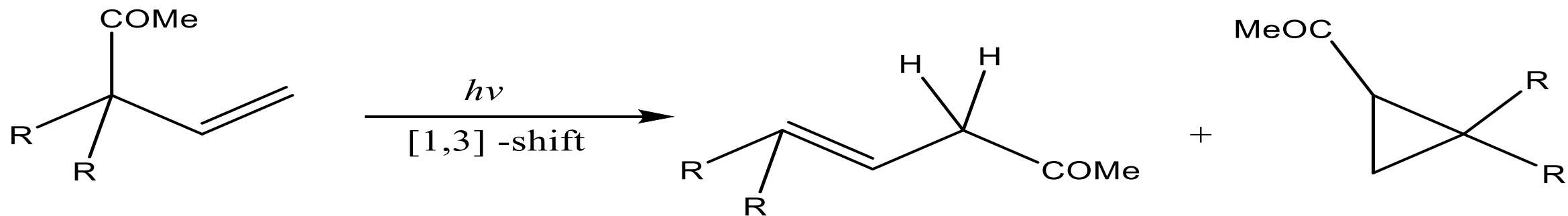


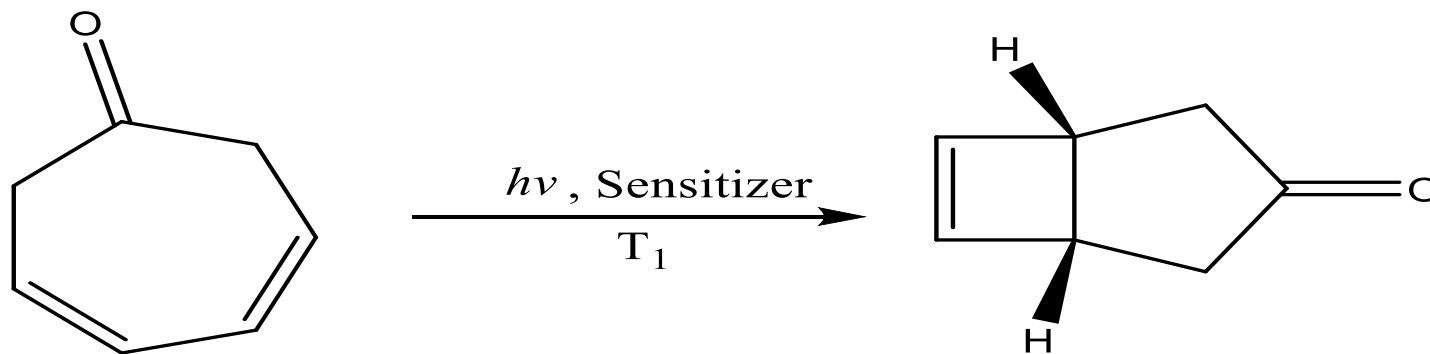
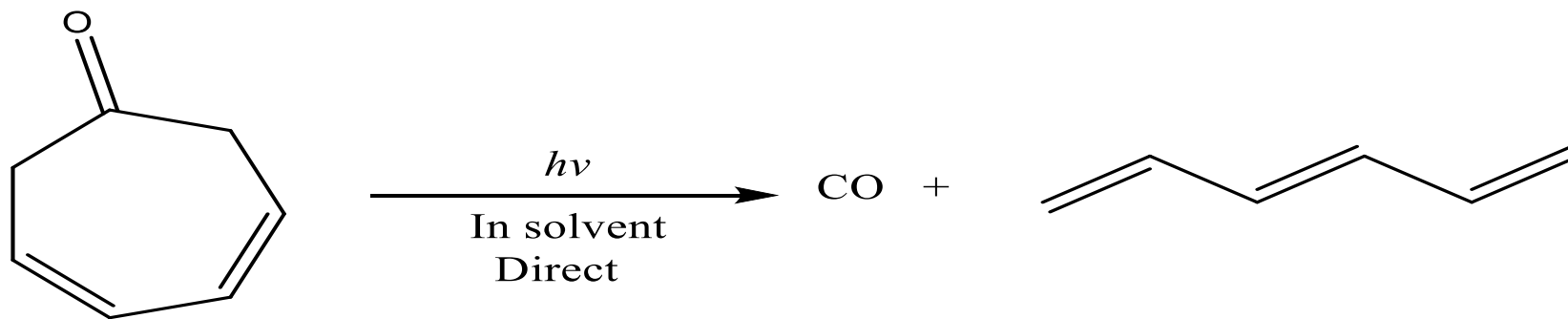




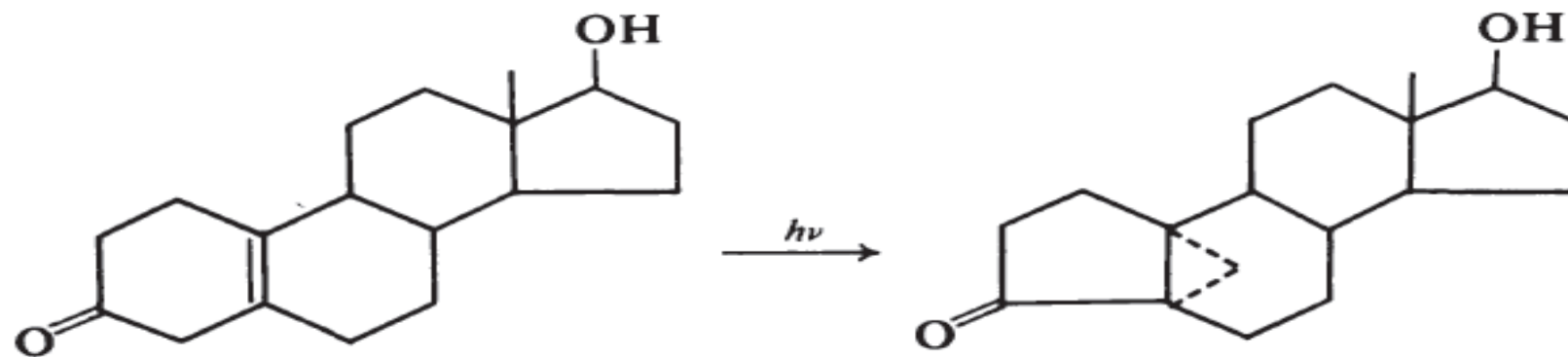
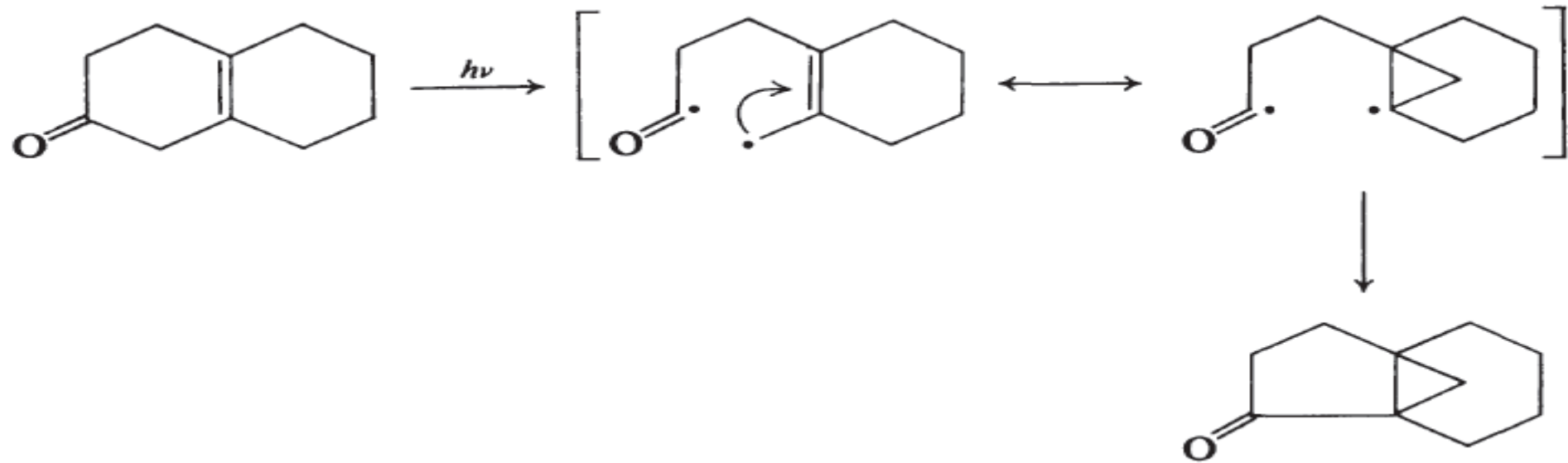


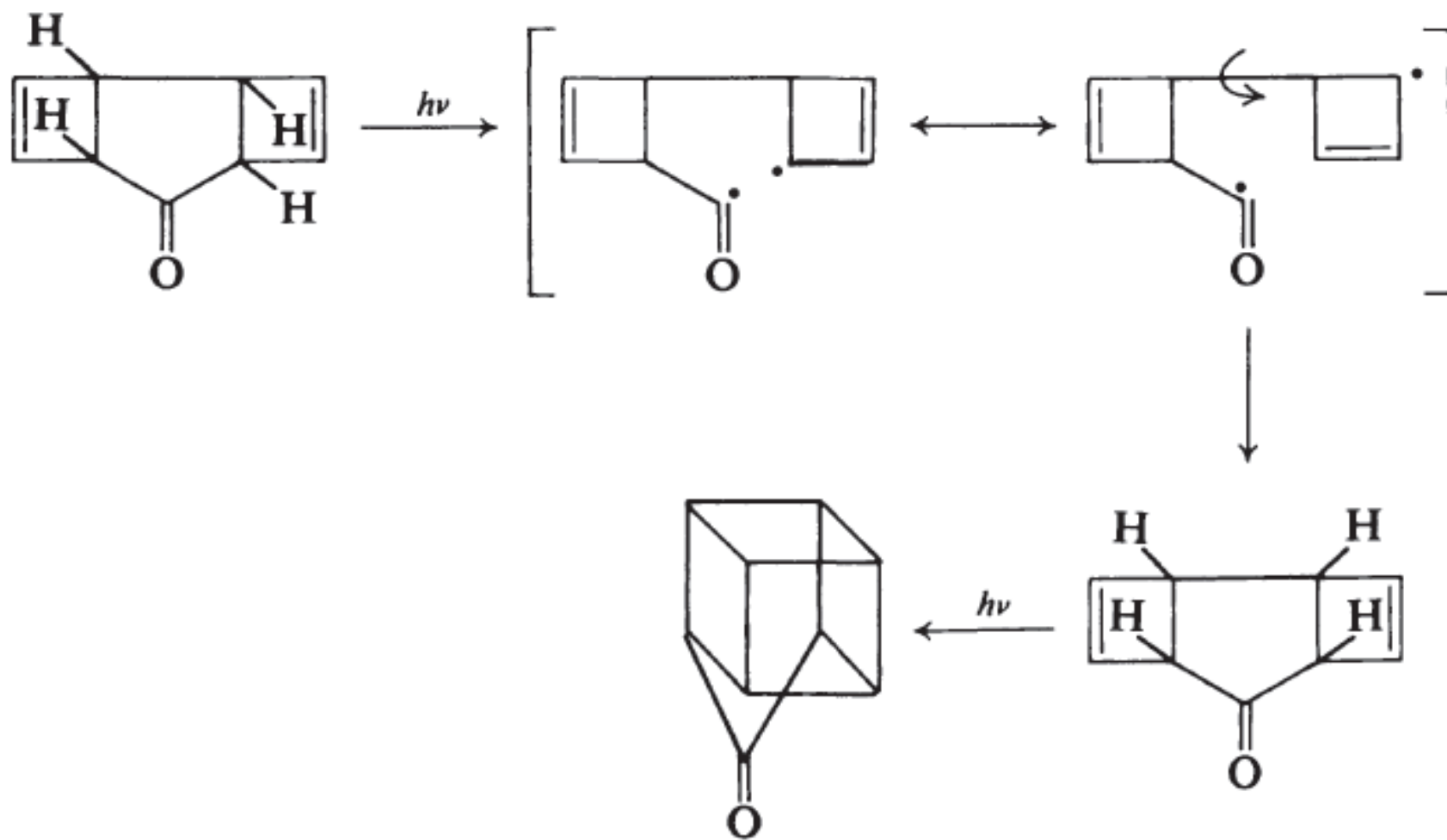


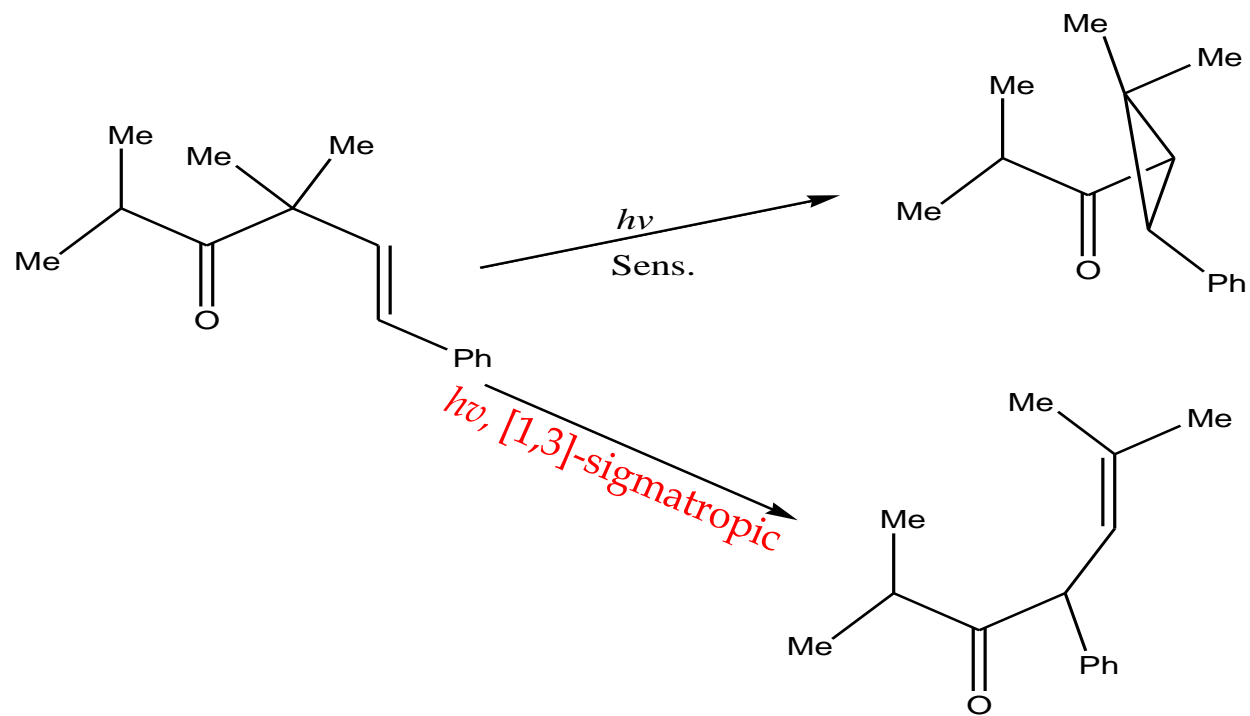
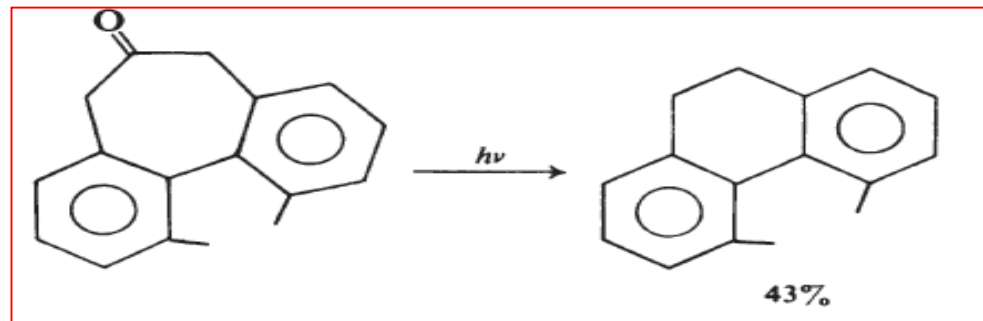




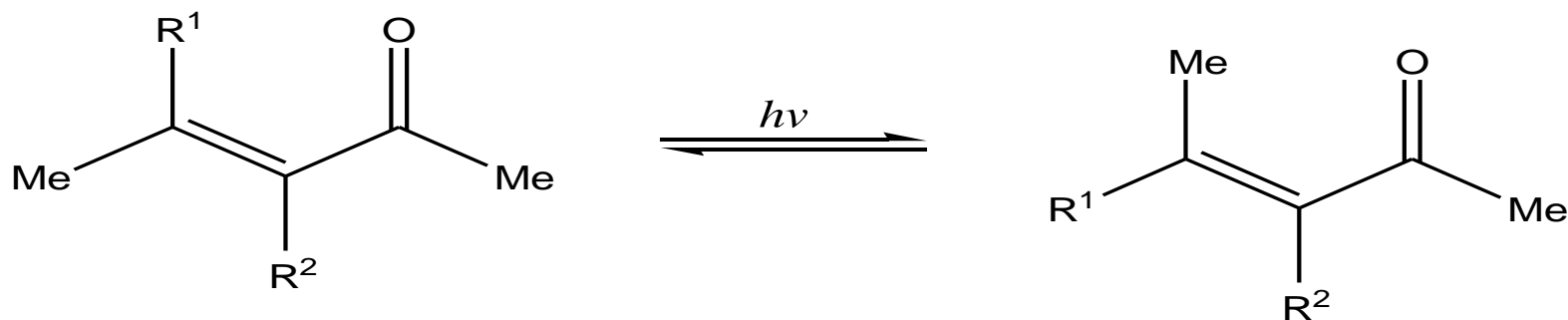








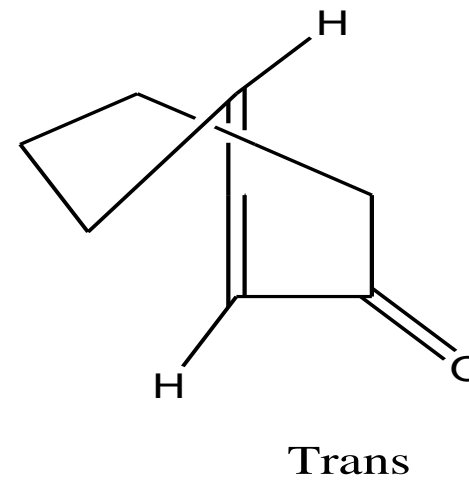
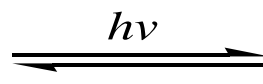
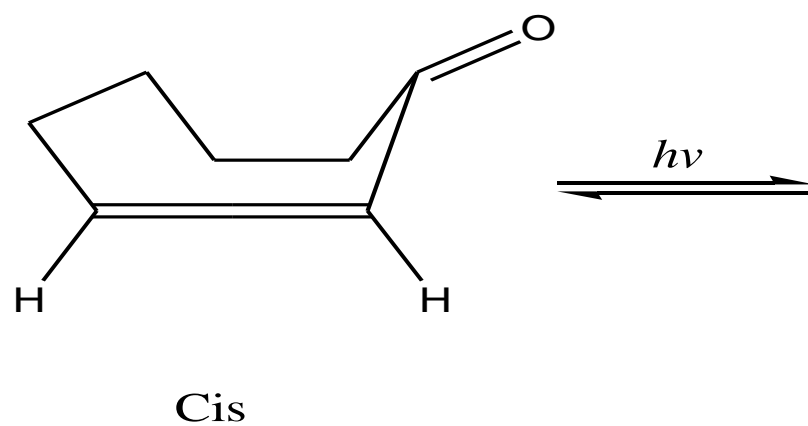
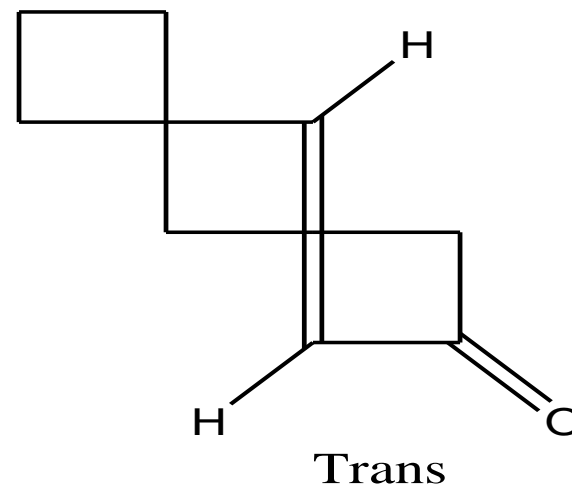
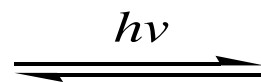
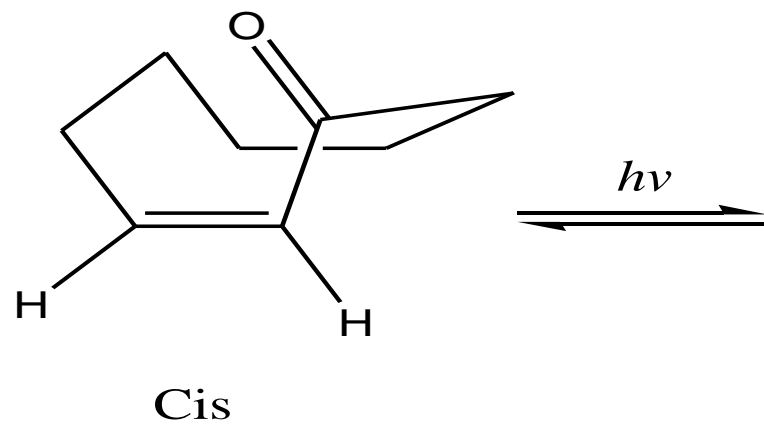
## Cis-Trans Isomerization Reaction



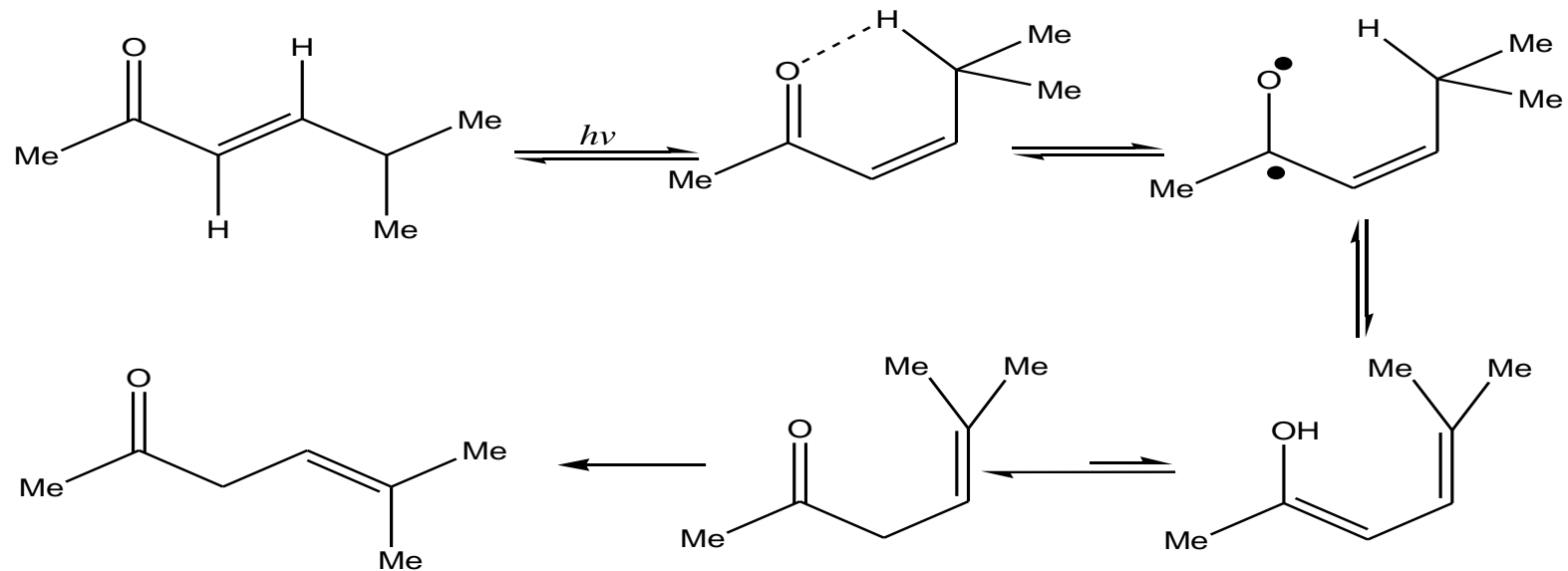
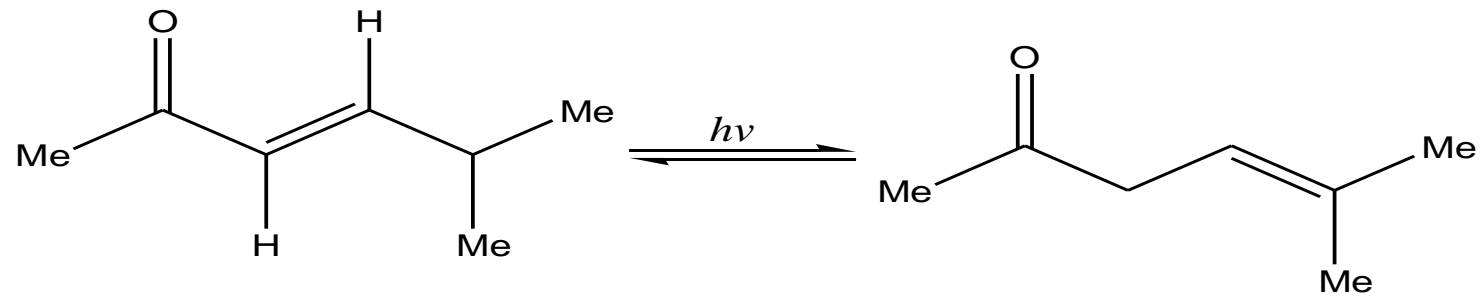
معمولا این واکنش ها در حلال های خنثی مقاوم هستند و تحت تأثیر نور قرار نمی گیرند اما در حلال های الکلی مثل متانول یا ایزوپروپیل الکل عمل ایزومری شدن اتفاق می افتد.

واکنش ایزومری شدن در مورد ترکیبات  $\alpha,\beta$ -غیر اشباع حلقوی مثل سیکلوپنتنون یا سیکلوهگزنون انجام نمی شود ولی برای سیستم های خطی این واکنش انجام می شود.

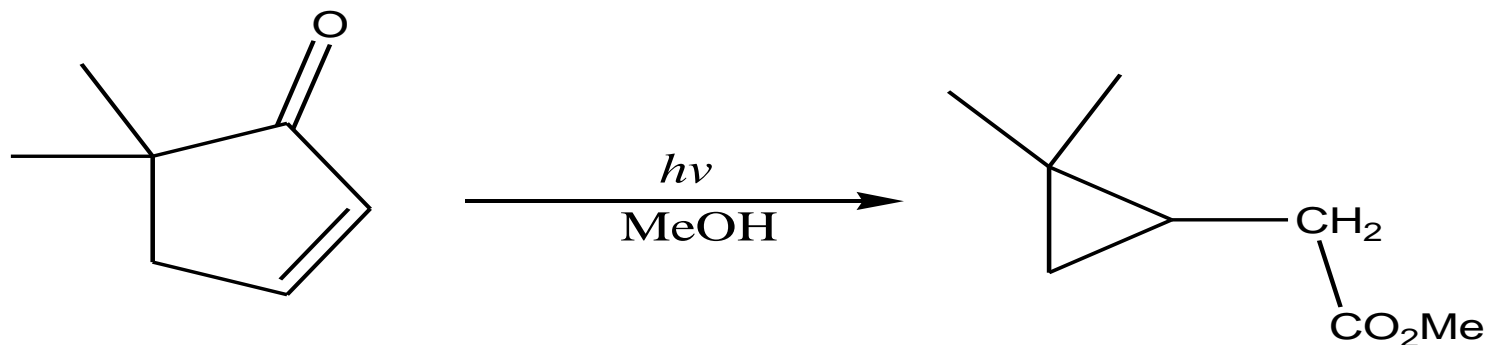
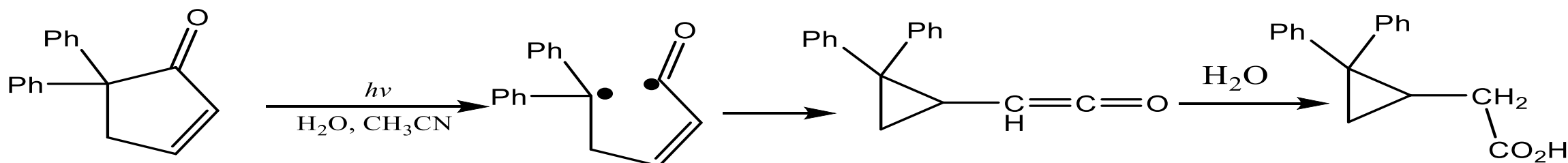
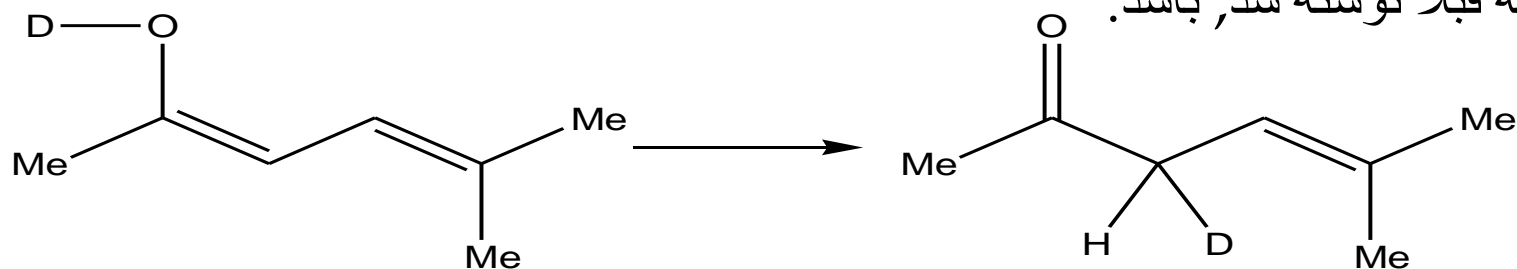
در مورد حلقه های بزرگتر مثل حلقه ی هشت تایی سیکلواکتون این واکنش انجام می شود.



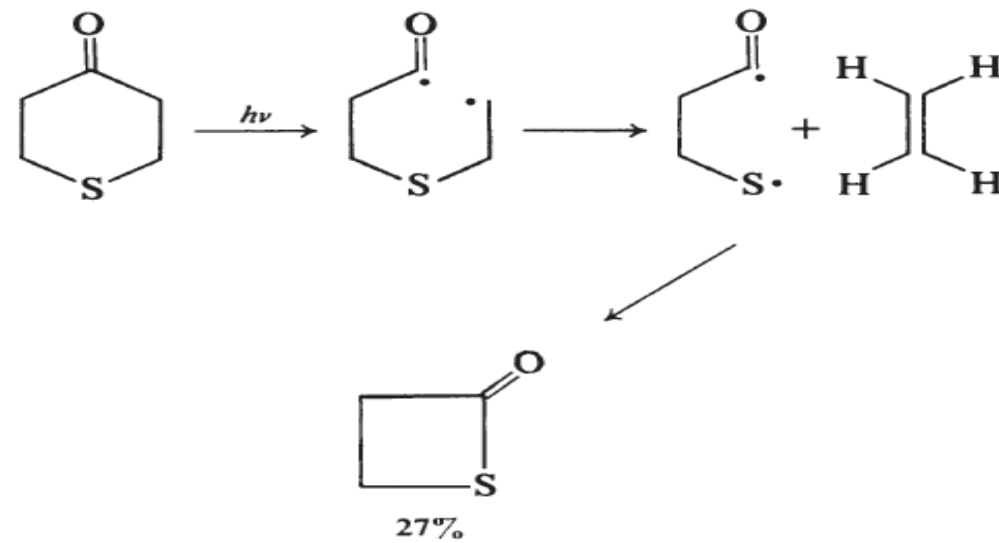
در کنار این واکنش های ایزومری شدن سیس و ترانس امکان انجام واکنش های دیگر هم وجود دارد که با این واکنش ها رقابت می کنند که آن هم به خاطر انعطافی است که در این سیستم ها وجود دارد.



اگر واکنش را در حلال دیوتره انجام دهیم، به عنوان مثال از متانول دیوتره استفاده کنیم، عملاً دیده می شود تعویض هیدروژن با دیوتریوم در فرم انولی صورت می گیرد و نهایتاً فرم زیر را خواهیم داشت که می تواند بیانگر مسیر واکنش به صورتی که قبلاً نوشته شد، باشد.

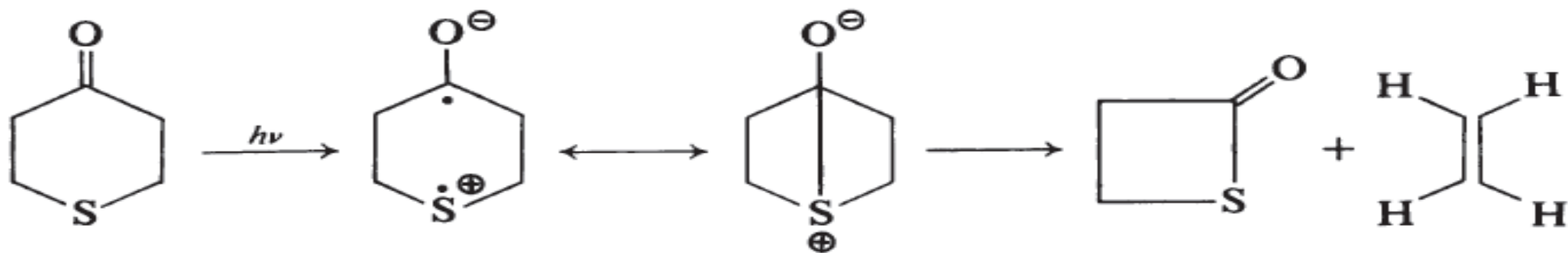


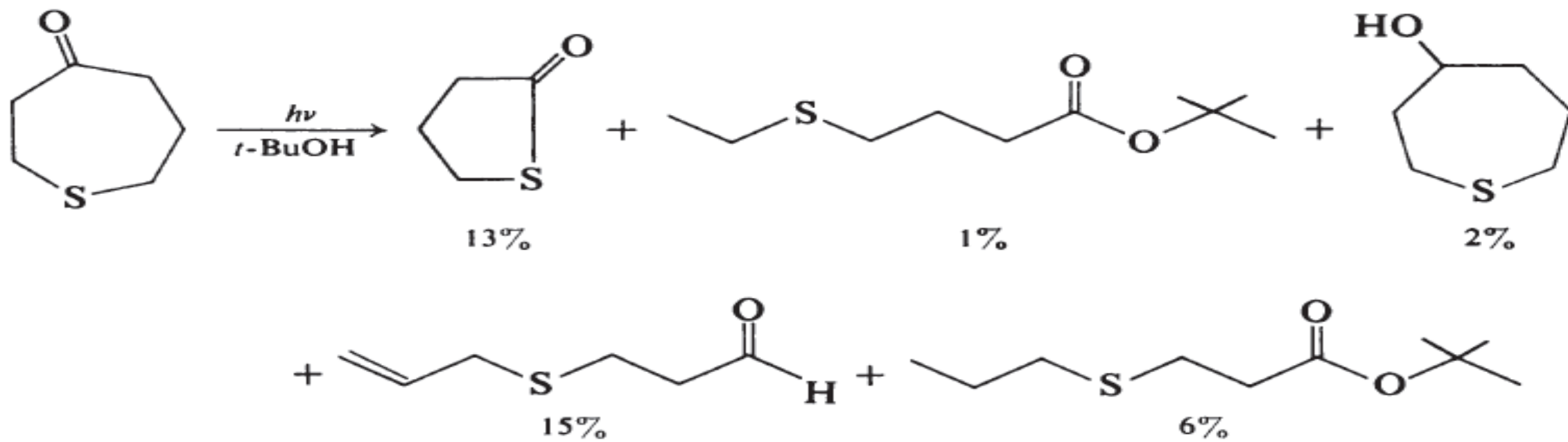
# Cleavage of Keto-Sulfides



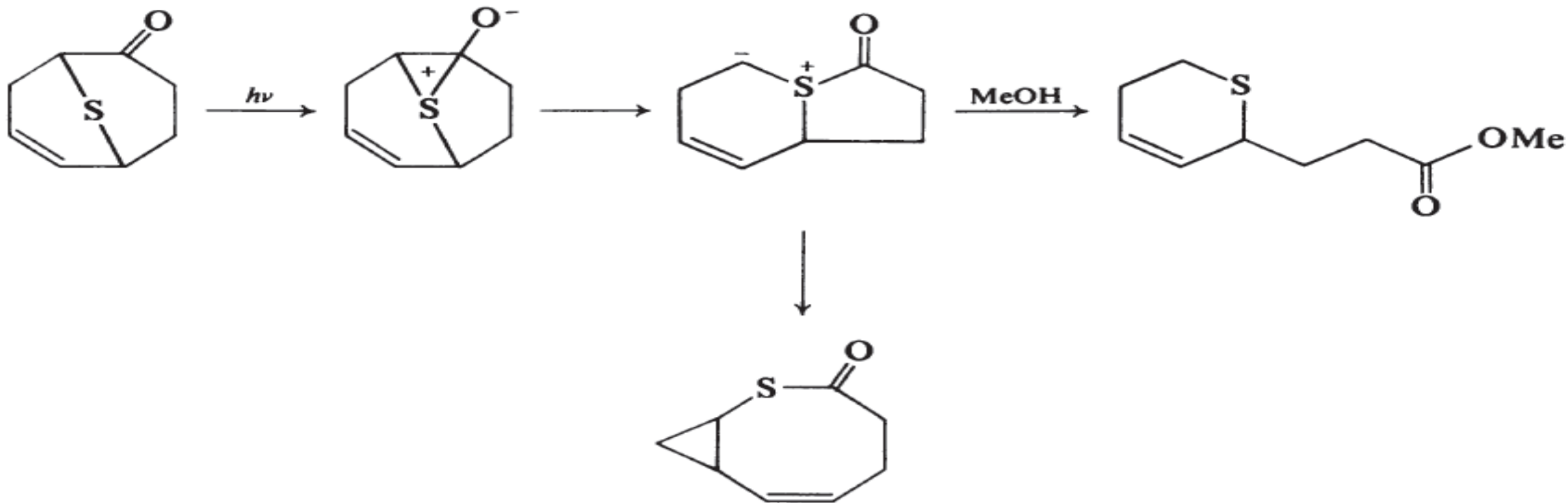


## Alternative mechanism (Electron transfer)

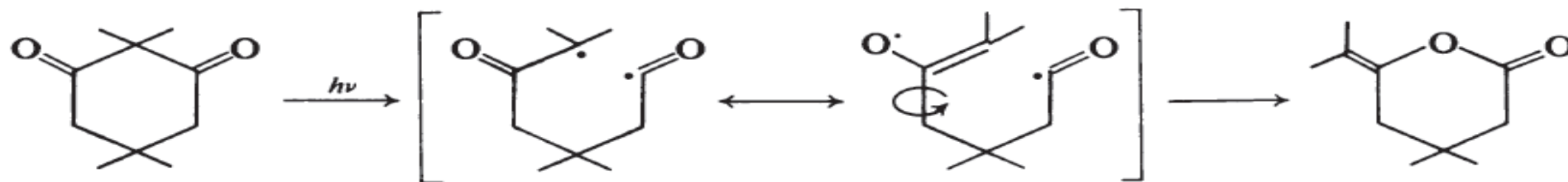
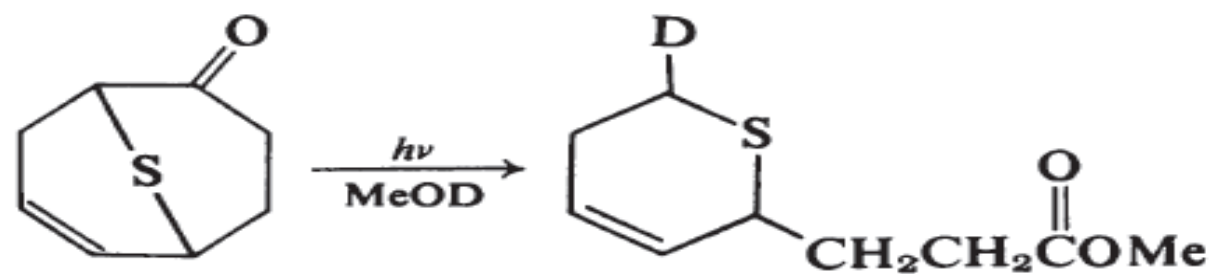




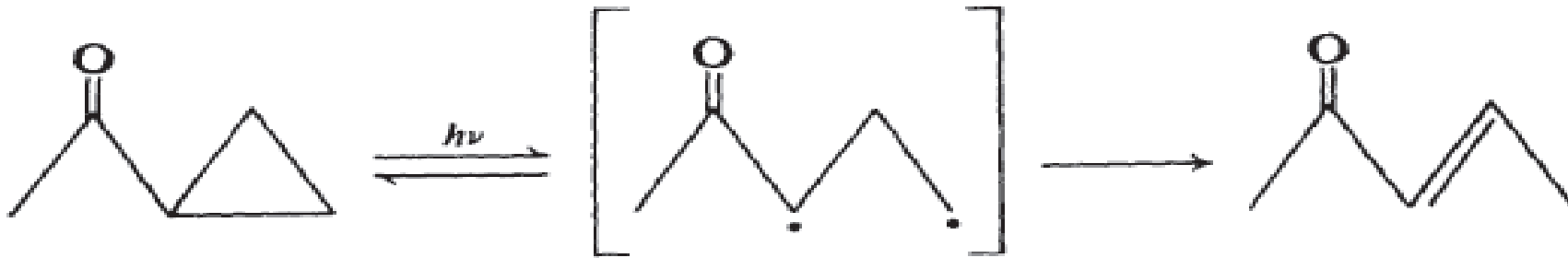
## Proposed electron transfer mechanism



To determine which of these possible pathways was actually operative, the photolysis was carried out in  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Under these conditions the product ester contained one deuterium atom in the C-6 position:

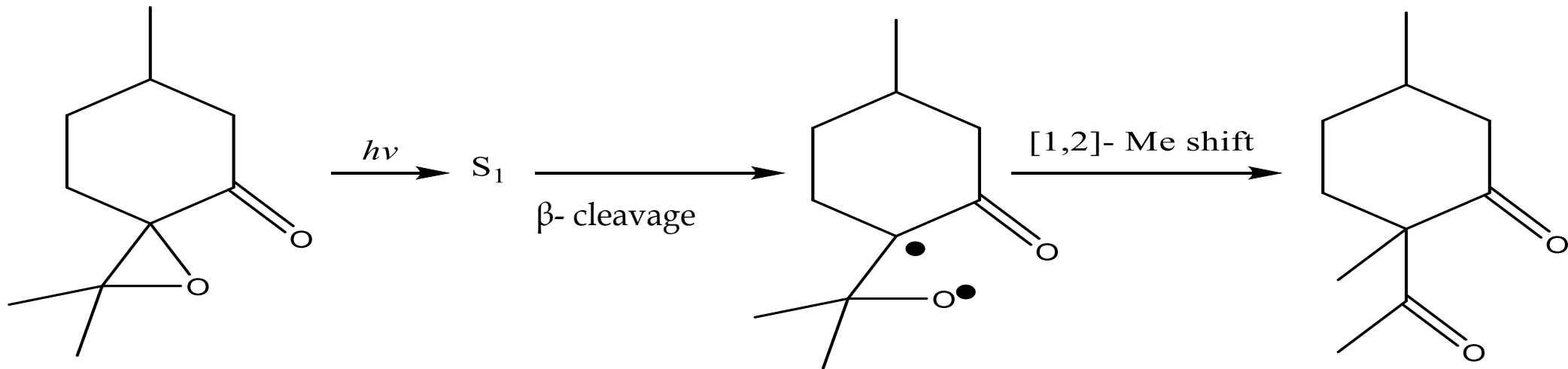


## $\beta$ -Cleavage of Cyclopropyl ketones

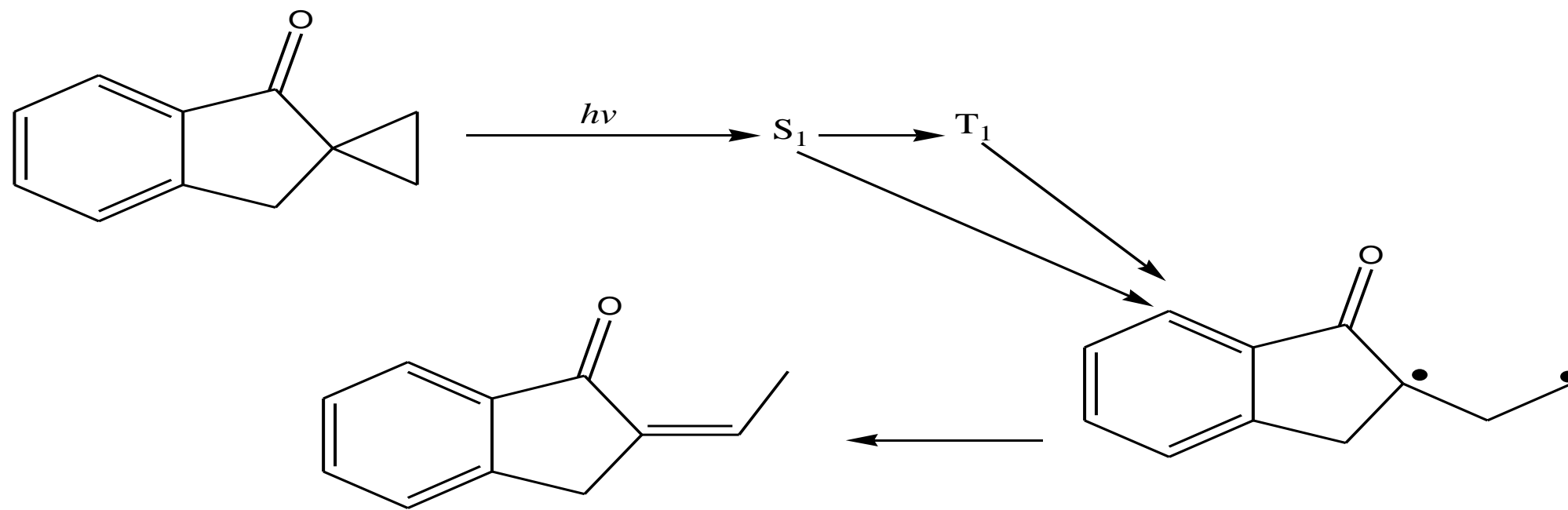


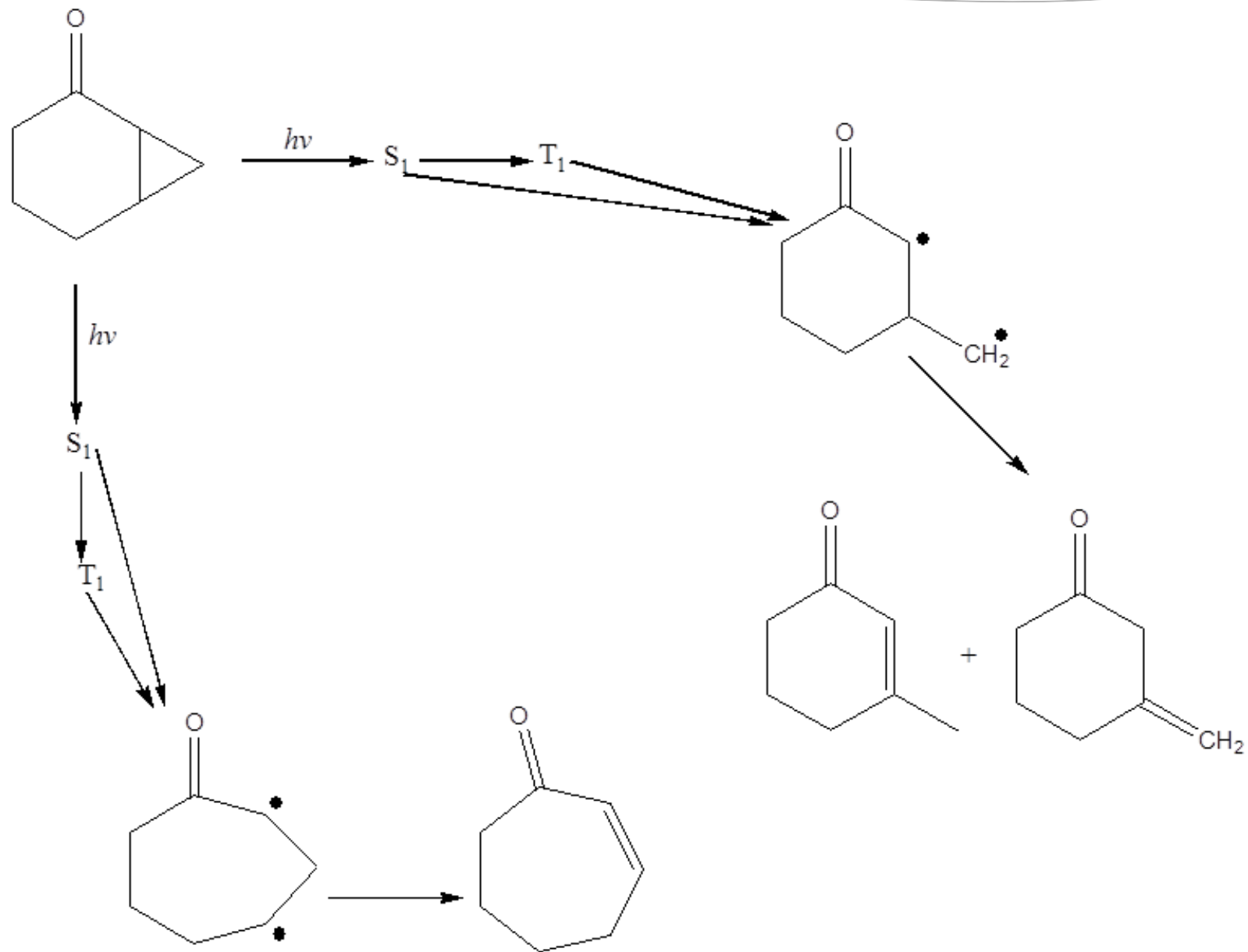
فوتوشیمی این واکنش ها هم از طریق  $S_1$  انجام می گیرد و هم  $T_1$ .

در این واکنش Cyclization و Recombination نداریم، چون به محصول اولیه برمی گردیم که پایدار نیستند.

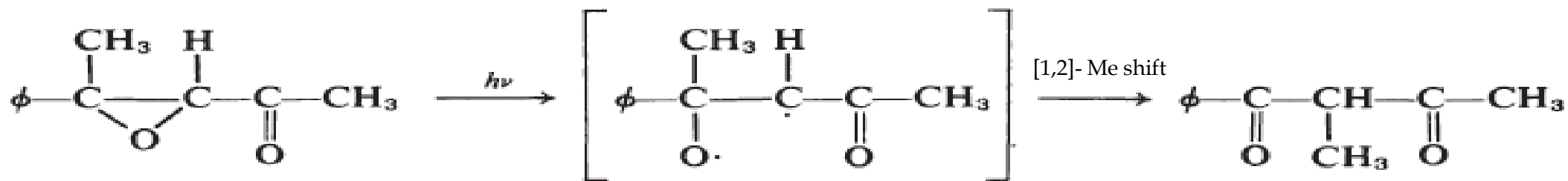
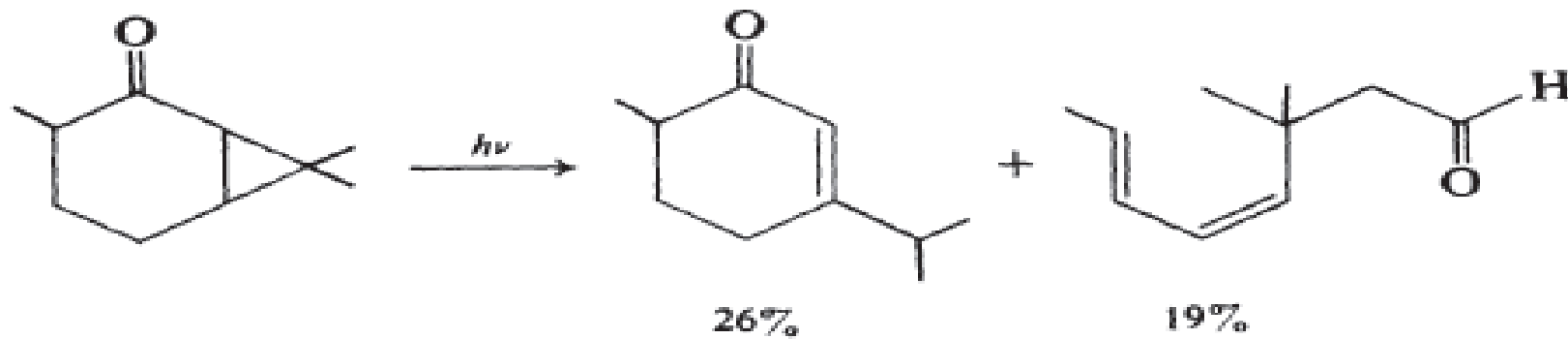


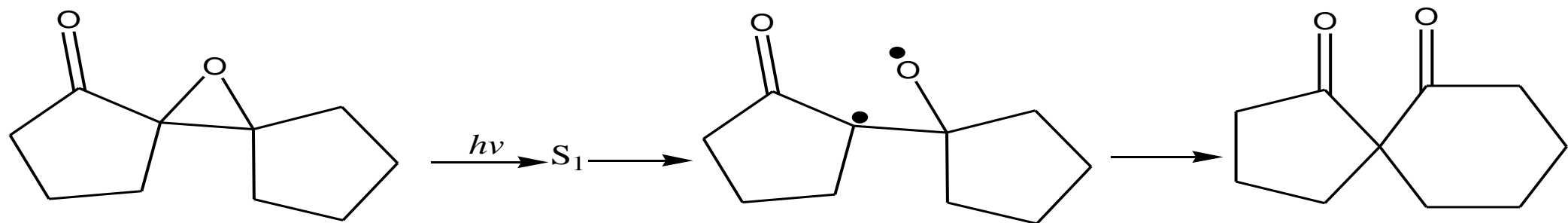
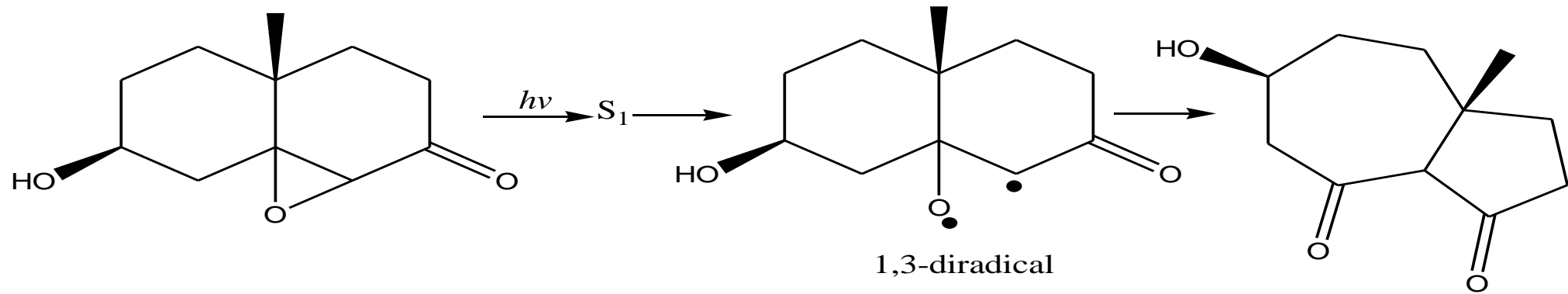
ترکیبات اپوکسیدی بر عکس سیکلوپروپان ها واکنش ها را معمولا بر اساس  $S_1$  انجام می دهند.

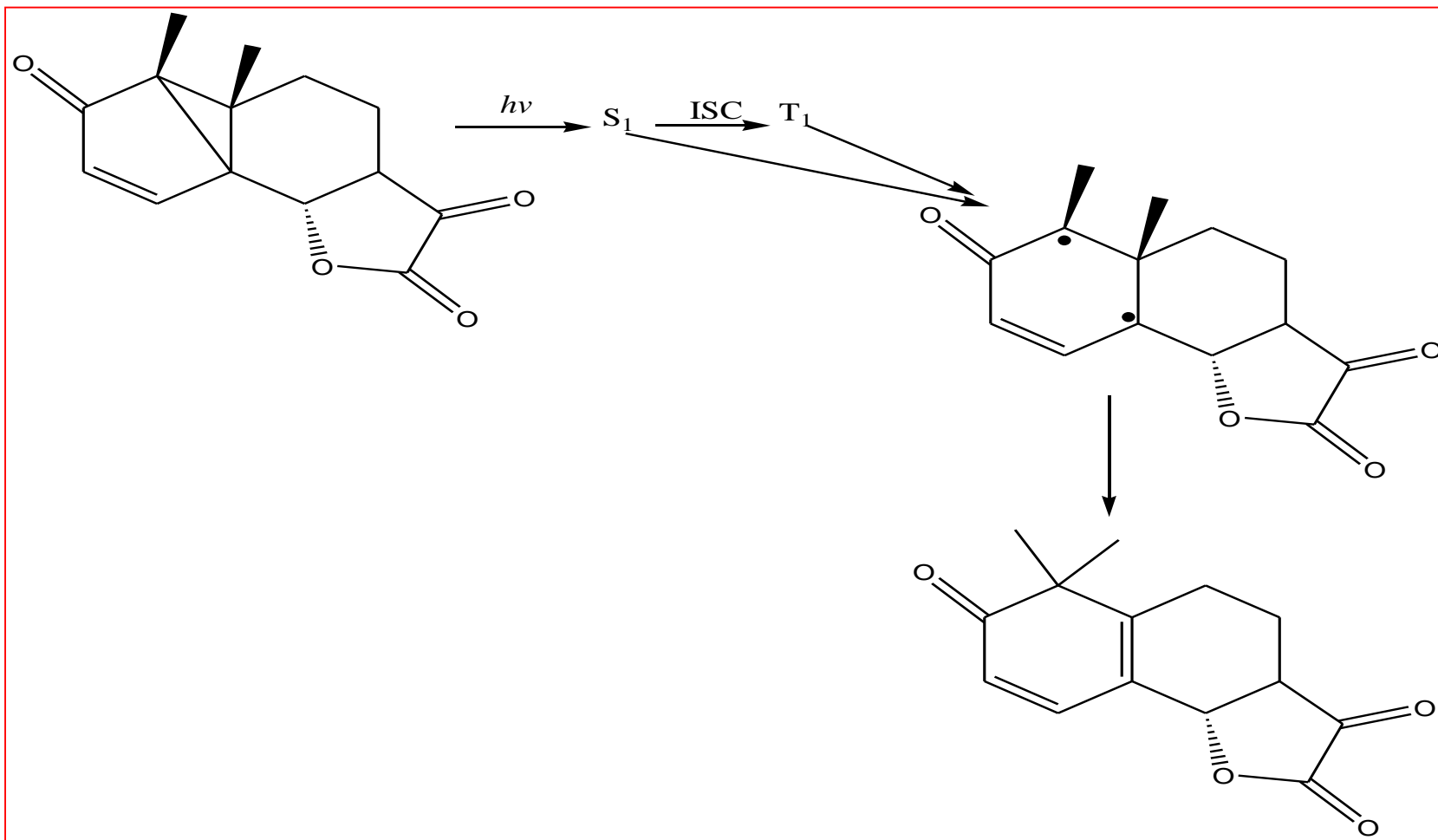




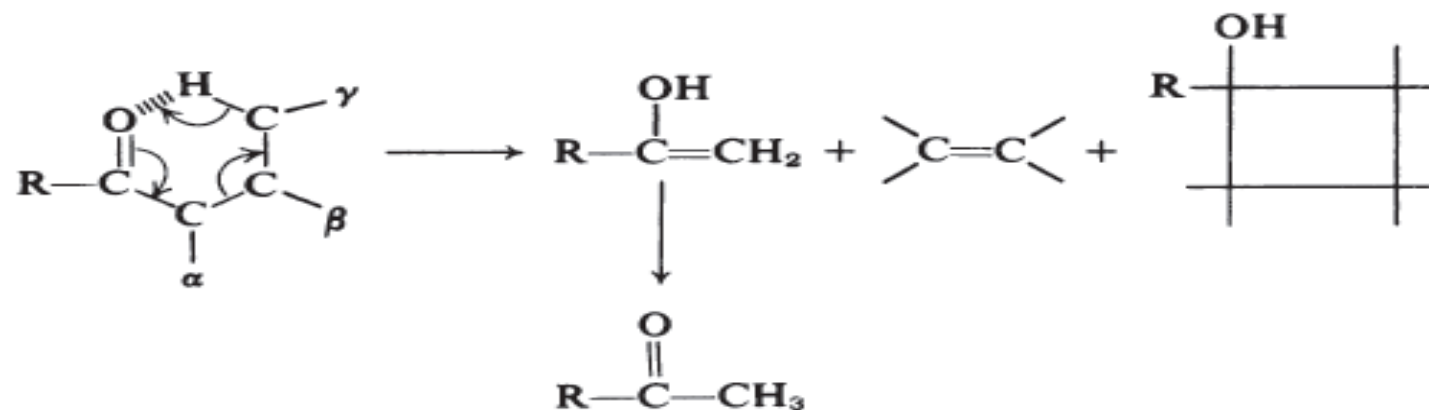






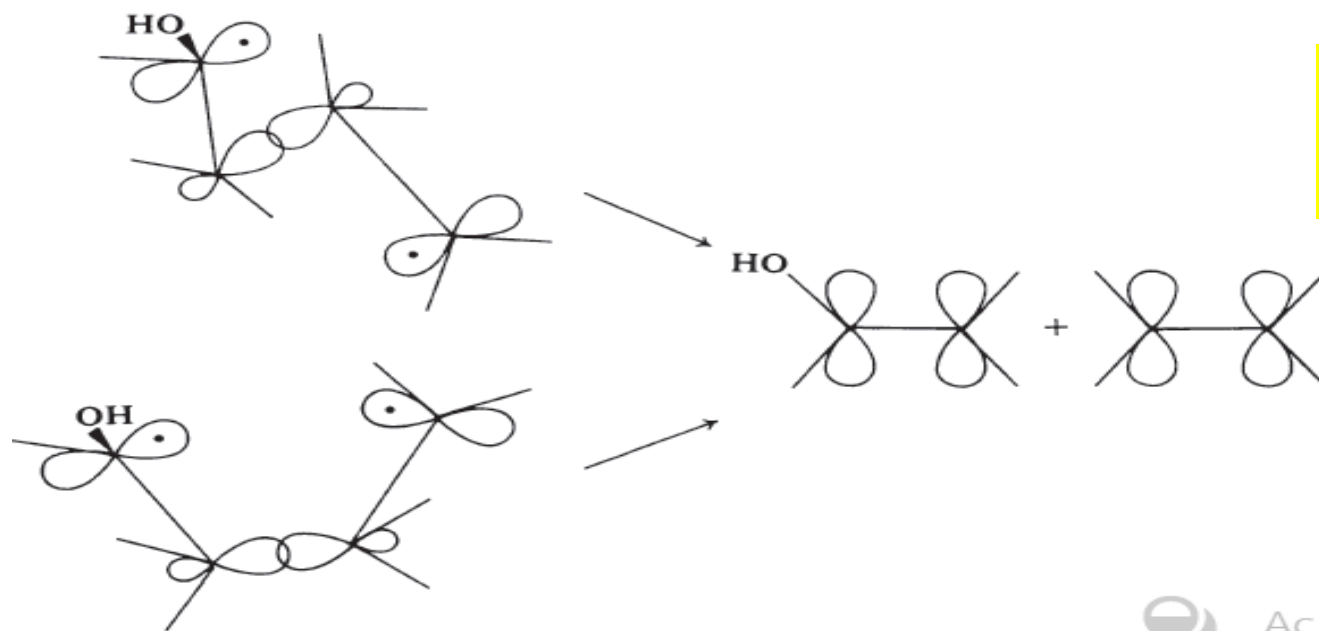


## INTRAMOLECULAR HYDROGEN ABSTRACTION BY KETONES (TYPE II CLEAVAGE)



یکی از روش هایی که به کمک آن می توان فهمید که آیا واکنش Recombination و برگشت به ماده اولیه اتفاق افتاده یا خیر، بحث استرئوشیمی است.

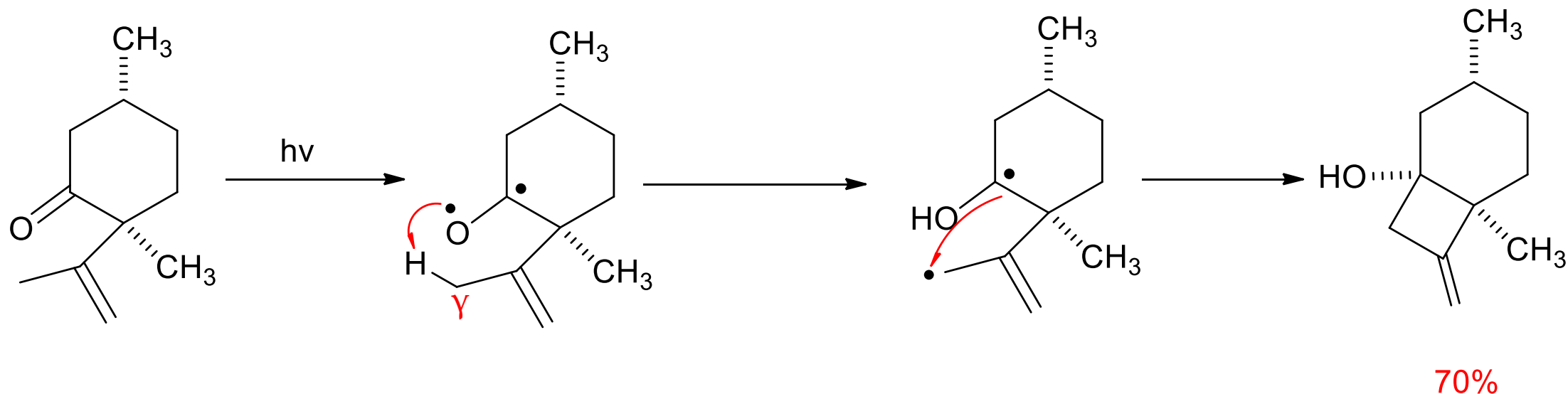
# Stereoelectronic effects



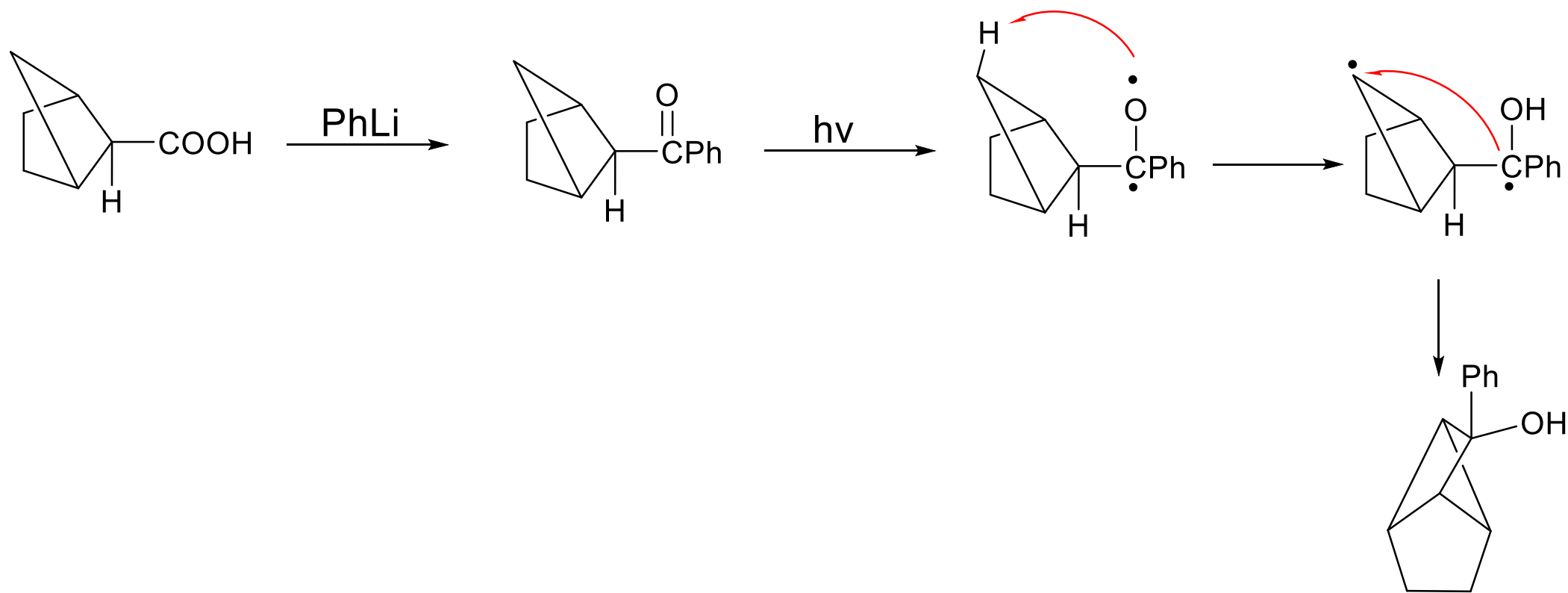
نکته: هر دو ساختار مربوط به  $\beta$ -cleavage می باشد.

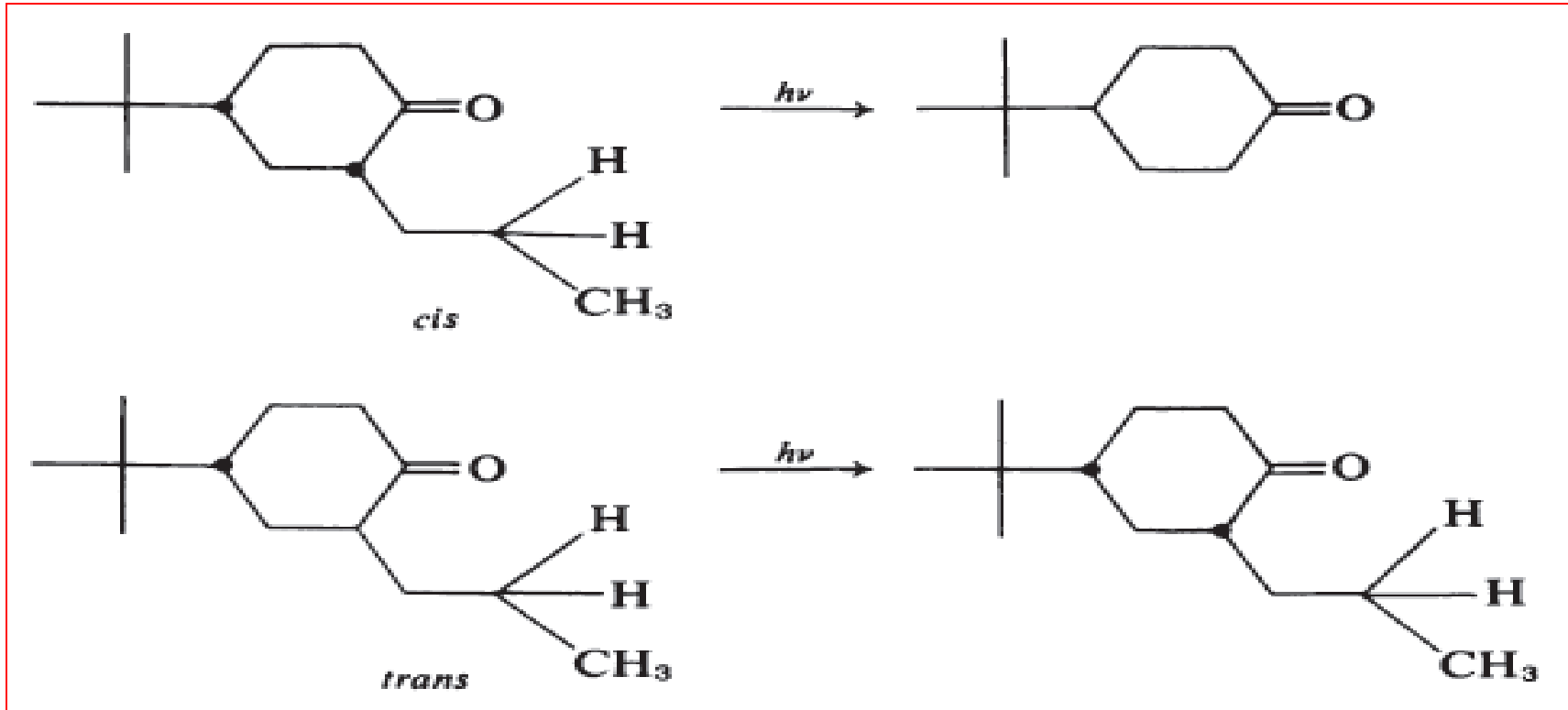
چنانچه اوربیتال های p که تک الکترونی هستند با پیوند  $\beta$  موازی باشند احتمال  $\beta$ -cleavage فراهم می شود و کتون به دست می آید (ساختار اول)، اما اگر اوربیتال های p با پیوند  $\beta$  موازی نباشند (ساختار دوم)، چون امکان هم پوشانی برای اوربیتال ها وجود ندارد cyclization اتفاق می افتد.

- The photolysis of methylisopulegon in cyclohexane by Cookson et al. resulted in the interesting methylene cyclobutanol shown below in a 70% yield:

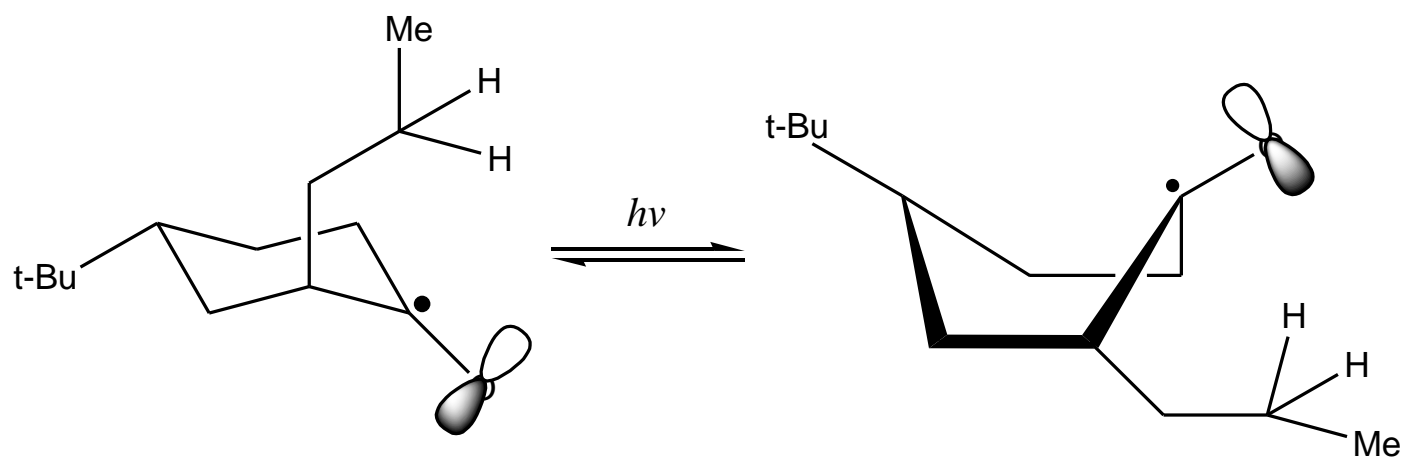
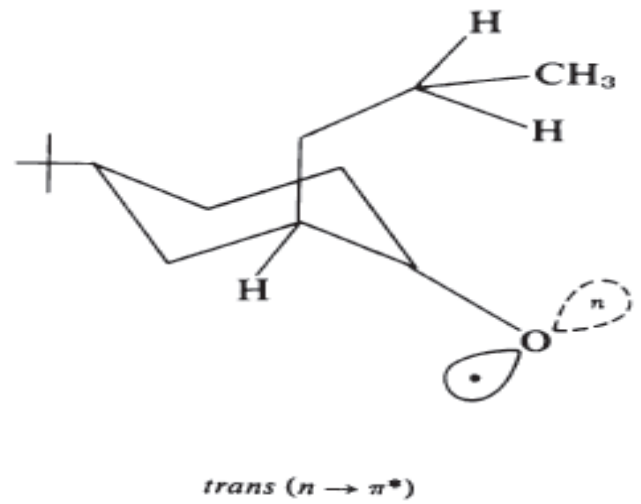
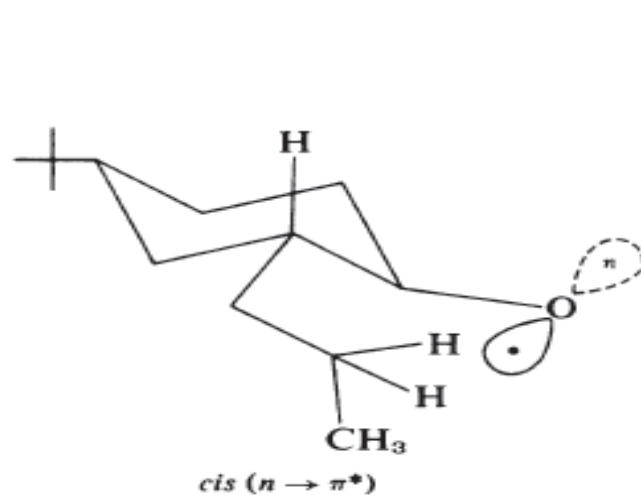


- Padwa and Eisenberg used this reaction to obtain the following highly strained tricyclo compound:

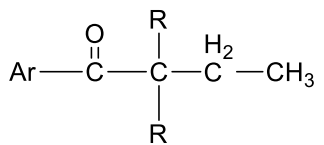
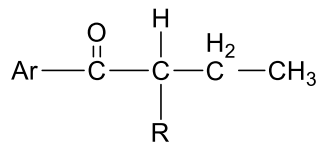
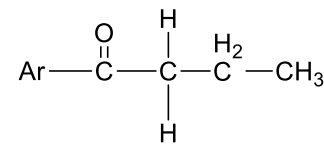




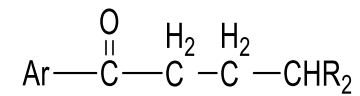
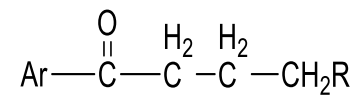
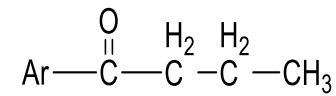




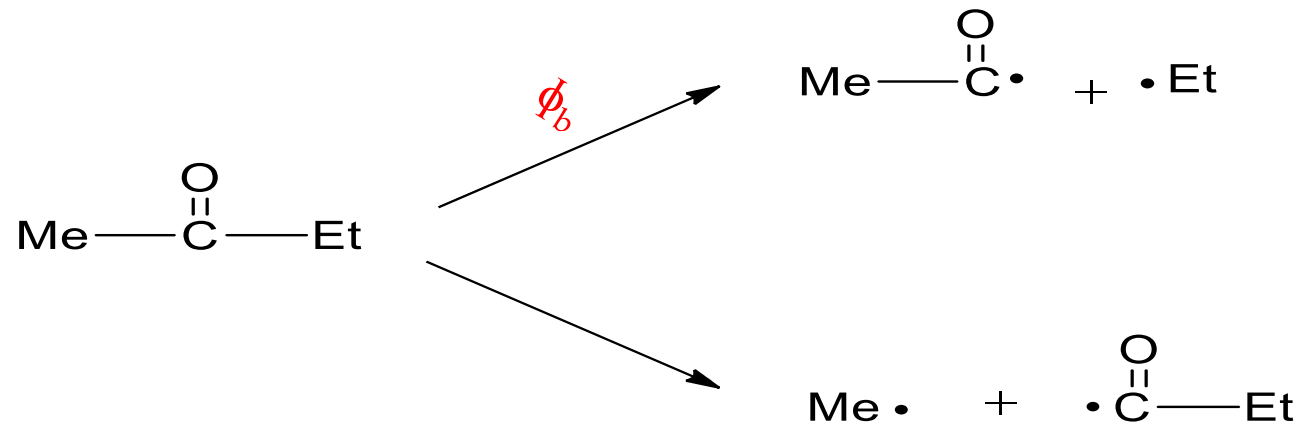
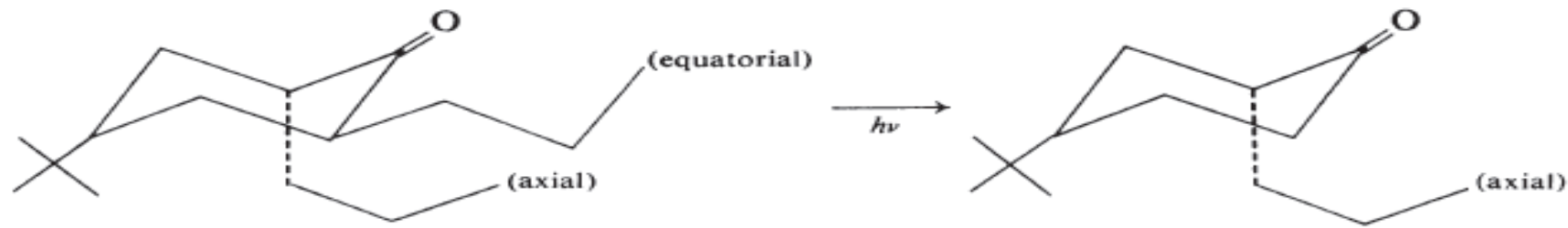
## کتون های آروماتیک دارای H<sub>γ</sub>



بهبتر شدن روند واکنش cyclization



بهبتر شدن روند واکنش β-cleavage



$$\phi_a/\phi_b = 5.5 \quad \lambda = 265 \text{ nm}$$

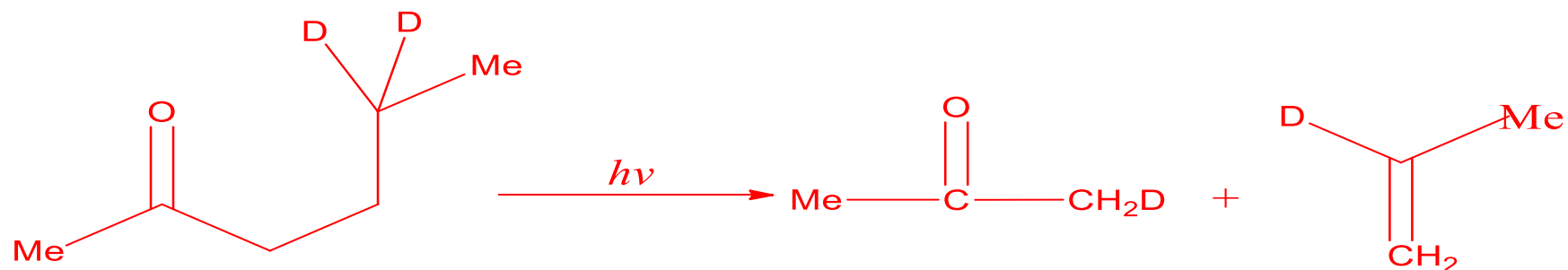
$$\phi_a/\phi_b = 40 \quad \lambda = 313 \text{ nm}$$

با افزایش طول موج ، انرژی سیستم کمتر می شود و انرژی انتقال نیز کمتر می شود بنابراین انتخابگری افزایش می یابد.

معمولا واکنش  $\alpha$ -cleavage یا Norrish Type I در فاز بخار خوب انجام می شود، در حالیکه فوتولیز در حلال های بی اثر کمتر مشهود است. شاید یکی از دلایل این باشد که قفس حلال (Solvent Cage)، این رادیکال ها را کنار هم قرار می دهد و Recombination صورت می گیرد به همین دلیل راندمان کاهش می یابد.

از طرف دیگر، حلال های قطبی راندمان واکنش Norrish Type II را افزایش می دهند شاید یکی از دلایل آن پایدار شدن حالت برانگیخته ی تریپلت باشد.

واکنش Norrish Type II همان انتقال هیدروژن است که به صورت درون مولکولی انجام می شود. برای اینکه نشان دهیم این انتقال به صورت درون مولکولی اتفاق افتاده است کافیست به جای هیدروژن از دیوتریوم استفاده کنیم:



# Substituent Effects

## The Effect of Ring Substituents on Type II Cleavage



Ring substituent	$\Phi_{\text{max}}^a$	$k_r, \text{sec}^{-1} \times 10^{-7}$
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	0.26	0.06
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1.0	1.6
<i>p</i> -Cl	0.8	3.0
H	1.0	14.0
<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	1.0	13.0
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	1.0	29.0

<sup>a</sup> In alcohol solution.

❖ هنگامی که ماهیت الکترونی پایینترین حالت برانگیخته تریپلت از نوع  $n \rightarrow \pi^*$  باشد سرعت واکنش Norrish type II نسبت به وقتی که پایینترین حالت برانگیخته تریپلت  $\pi \rightarrow \pi^*$  می باشد افزایش می یابد.

❖ وقتی گروه های الکترون دهنده روی فنیل قرار دارند باعث افزایش طول عمر حالت تریپلت (نشاندنده حالت تریپلت  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) و کاهش سرعت واکنش شکستن Norrish type II می شود ولی وقتی گروه های الکترون کشنده روی فنیل قرار دارند باعث کاهش طول عمر حالت تریپلت (نشاندنده حالت تریپلت  $n \rightarrow \pi^*$ ) و افزایش سرعت Norrish type II می شود

Effects of  $\gamma$ -Carbon Substituents on Type II Cleavage<sup>(89)</sup>



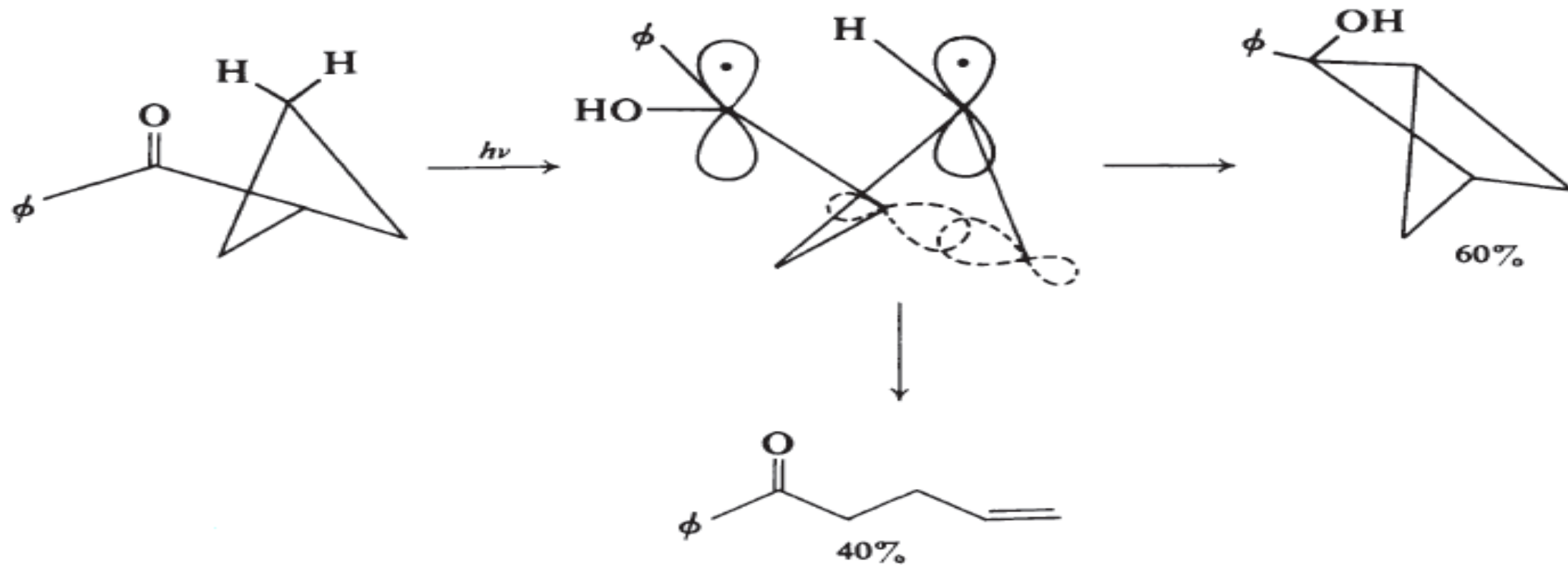
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\Phi_{II}^a$	$k_r, \text{sec}^{-1} \times 10^{-8}$
H	H	0.36	0.08
CH <sub>3</sub>	H	0.33	1.3
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.25	4.8
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	0.24	2.0
$\phi$	H	0.50	4.2
CH <sub>2</sub> =CH	H	0.26	5.0
OH	H	0.31	3.9
OCH <sub>3</sub>	H	0.23	6.2
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	0.03	4.0
Cl	H	0.09	0.3
COOCH <sub>3</sub>	H	0.50	0.1
CN	H	0.30	0.05

<sup>a</sup> In benzene solution with excitation at 3130 Å.

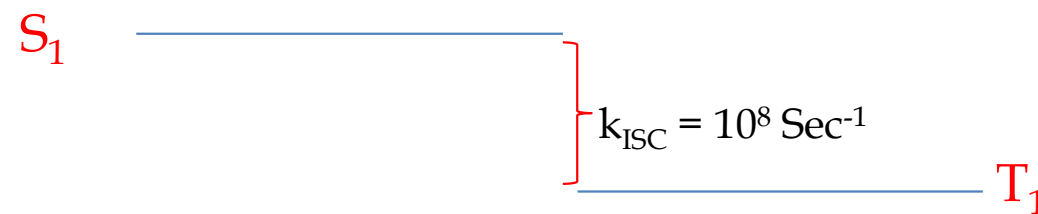
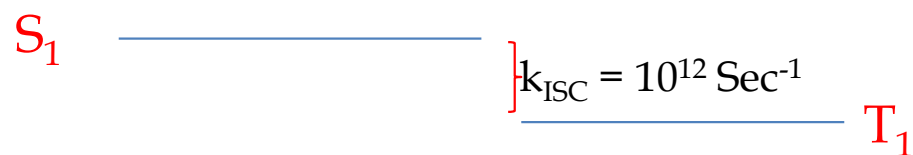
وقتی از اتم هیدروژن نوع اول به سمت اتم هیدروژن نوع سوم پیش می رویم ثابت سرعت واکنش شکستن Norrish type II بدلیل افزایش پایداری رادیکال و کاهش قدرت پیوند C-H افزایش می یابد.

استخلاف های الکترون دهنده باعث پایداری رادیکال و کاهش قدرت پیوند C-H و در نتیجه افزایش ثابت سرعت واکنش شکستن Norrish type II می شود.

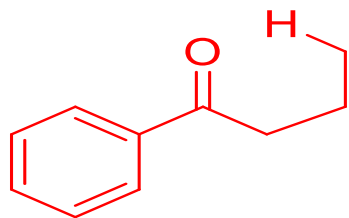
گروه های الکترون کشنده اثر کاهش روی ثابت سرعت واکنش Norrish type II نشان می دهند به نظر می رسد که اثر پایداری رادیکال و اثر القایی گروه های الکترون کشنده بر روی ثابت سرعت واکنش در جهت مخالف هم تاثیر می گذارند.



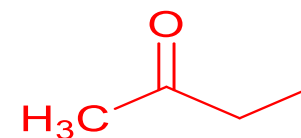
کتون های آروماتیک دارای  $H_\gamma$  معمولا دارای حالت برانگیخته ی تریپلت هستند چون در این حالت اختلاف سطوح  $S_1$  و  $T_1$  کوچک است و ISC راحت صورت می گیرد اما در مورد کتون های آلیفاتیک وضعیت برعکس است.



$S_0$

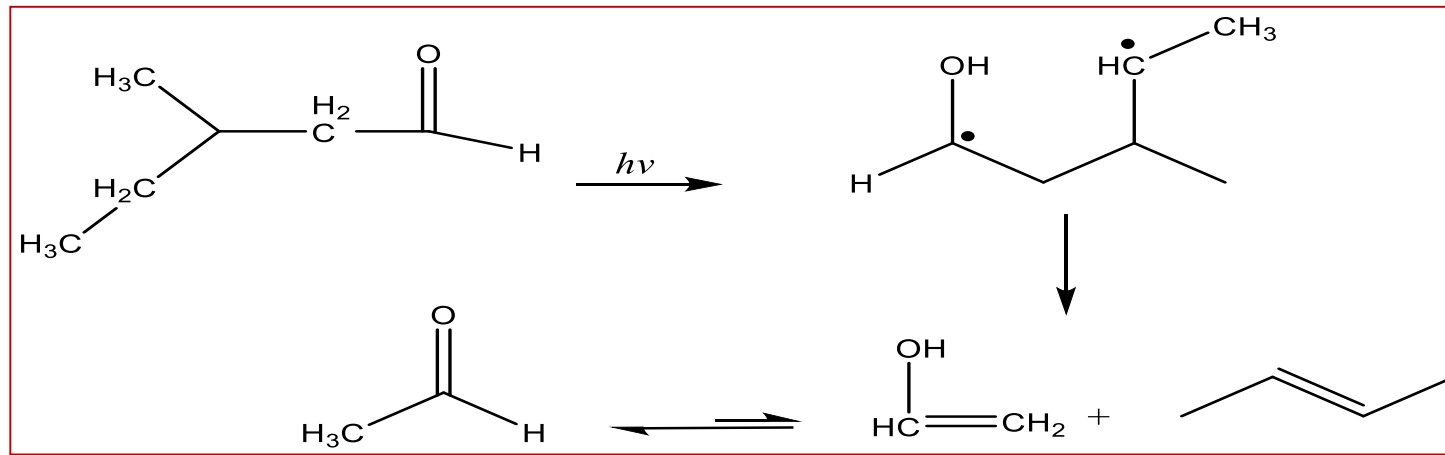


$S_0$

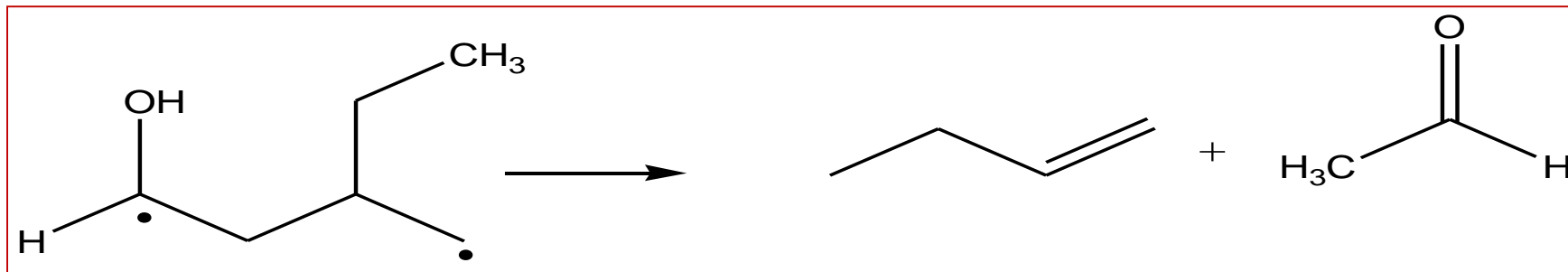




چنانچه در ترکیب دو نوع  $H_\beta$  وجود داشته باشد هیدروژنی انتخاب می شود که در صفحه ی گروه کربونیل قرار گرفته باشد یا به عبارت دیگر منجر به محصول پایدارتر شود.



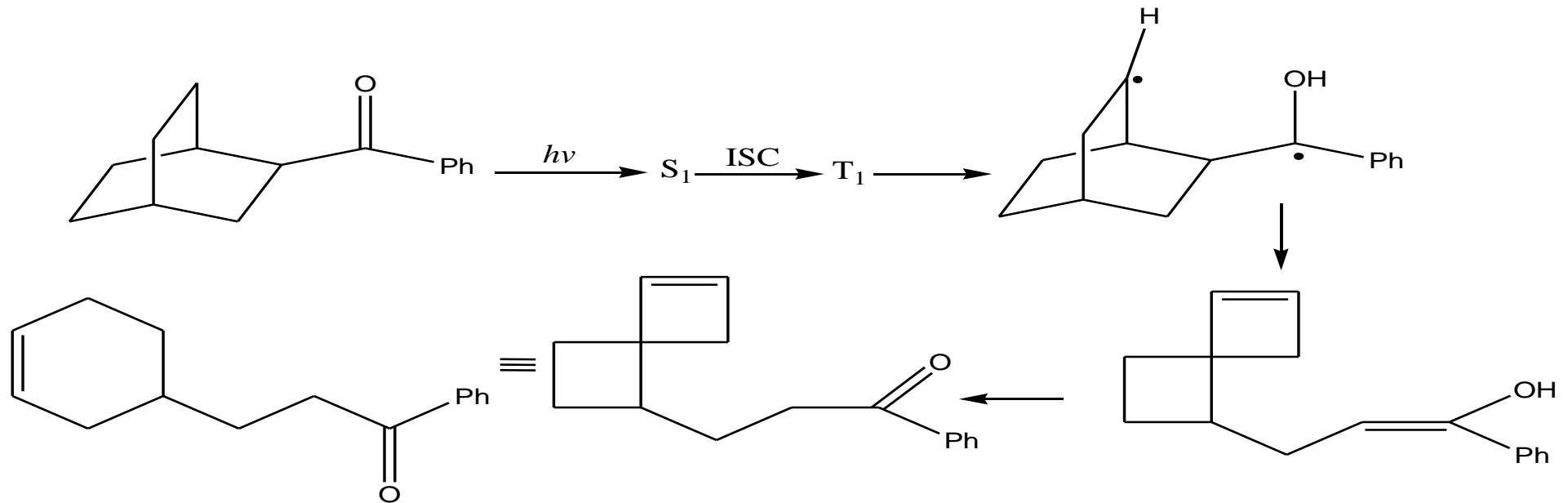
اما مسیر زیر منجر به تولید محصول Minor می شود:

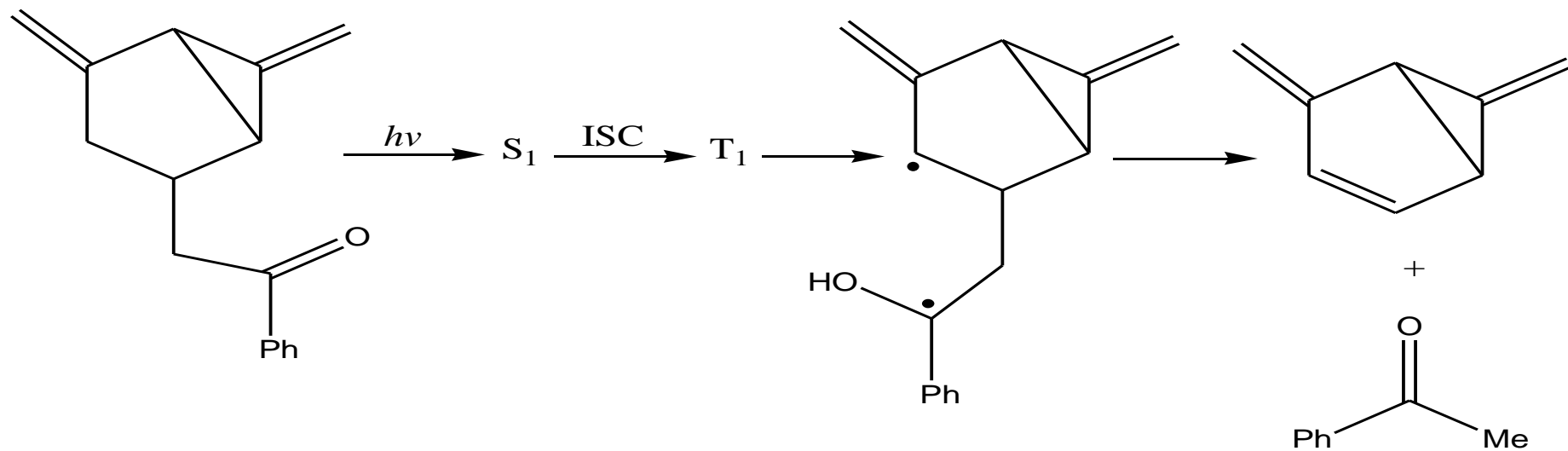
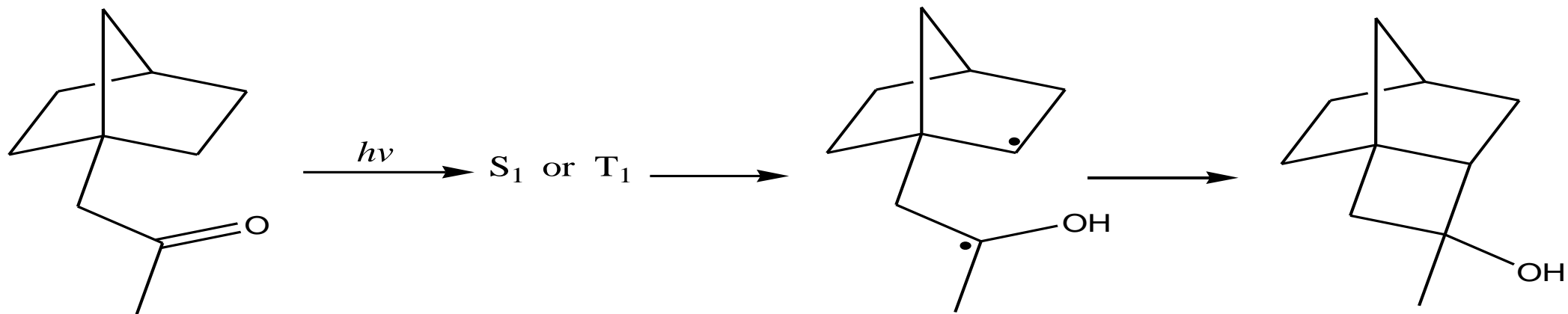


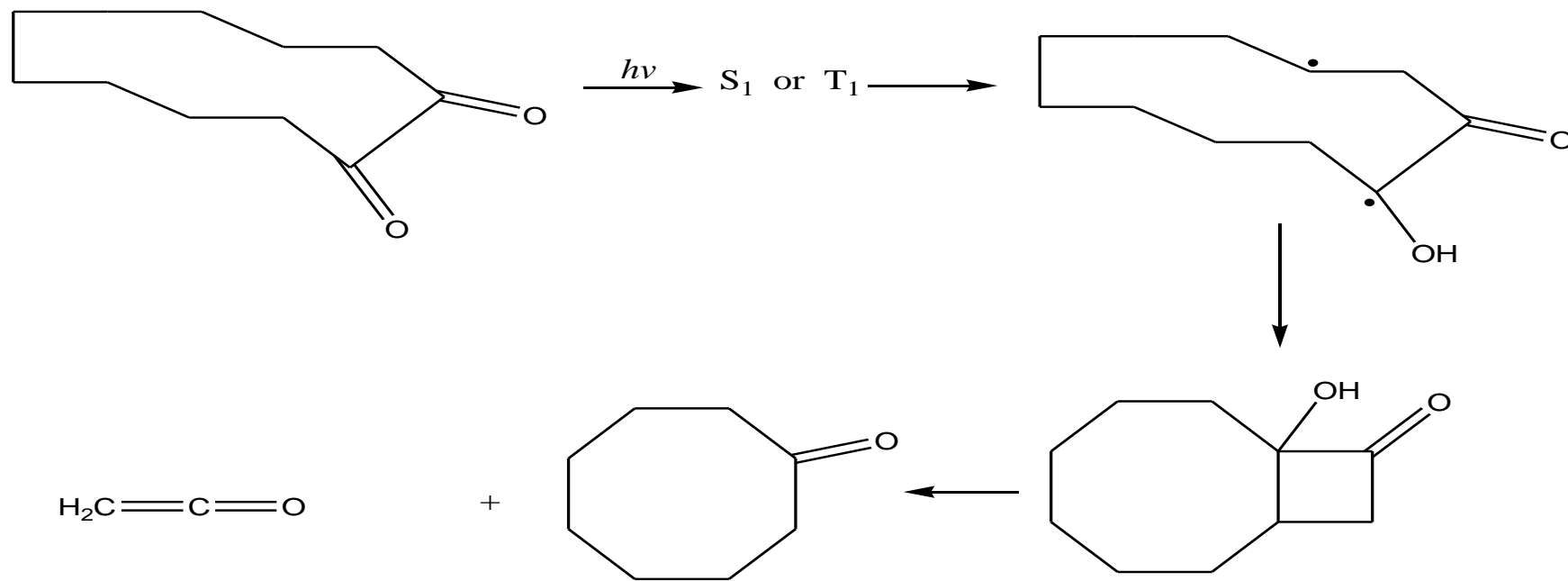
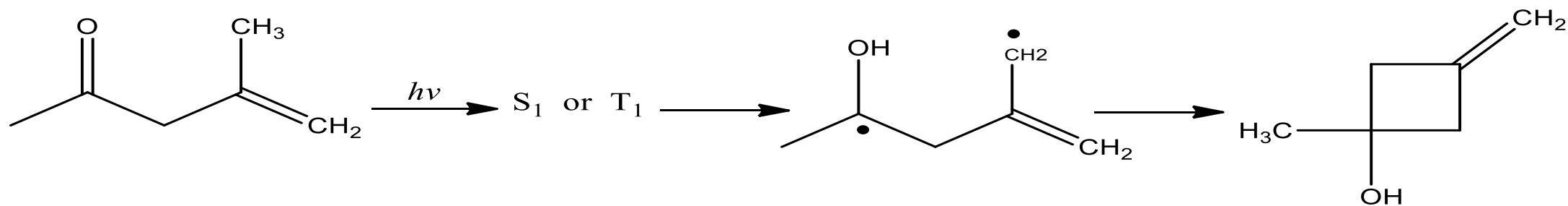
سرعت جذب هیدروژن های مختلف به صورت زیر است:

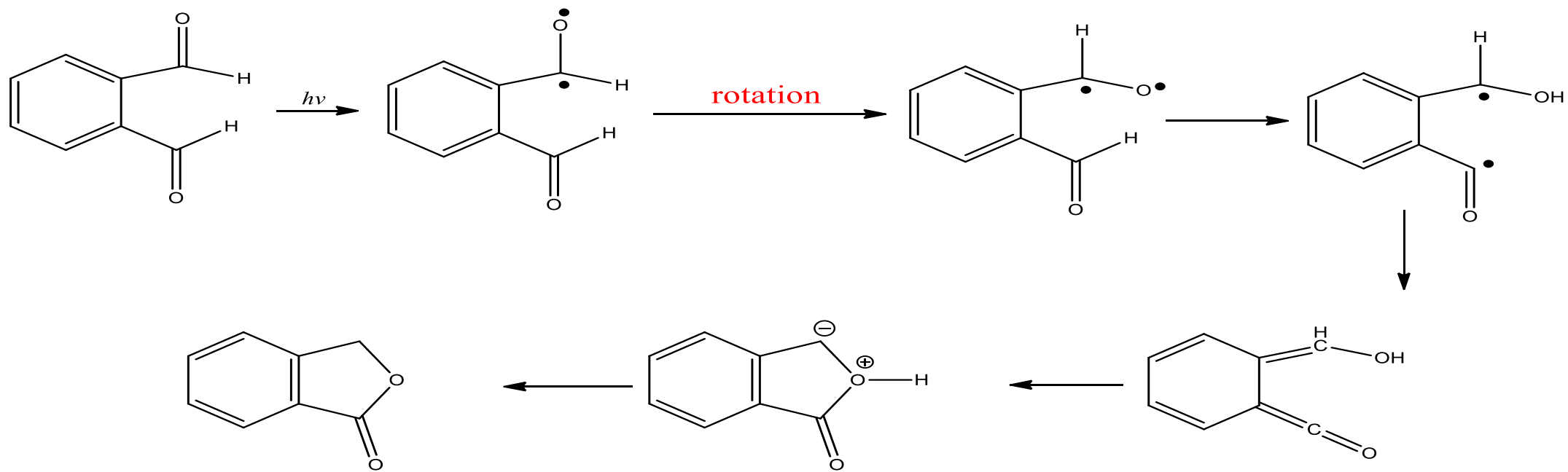


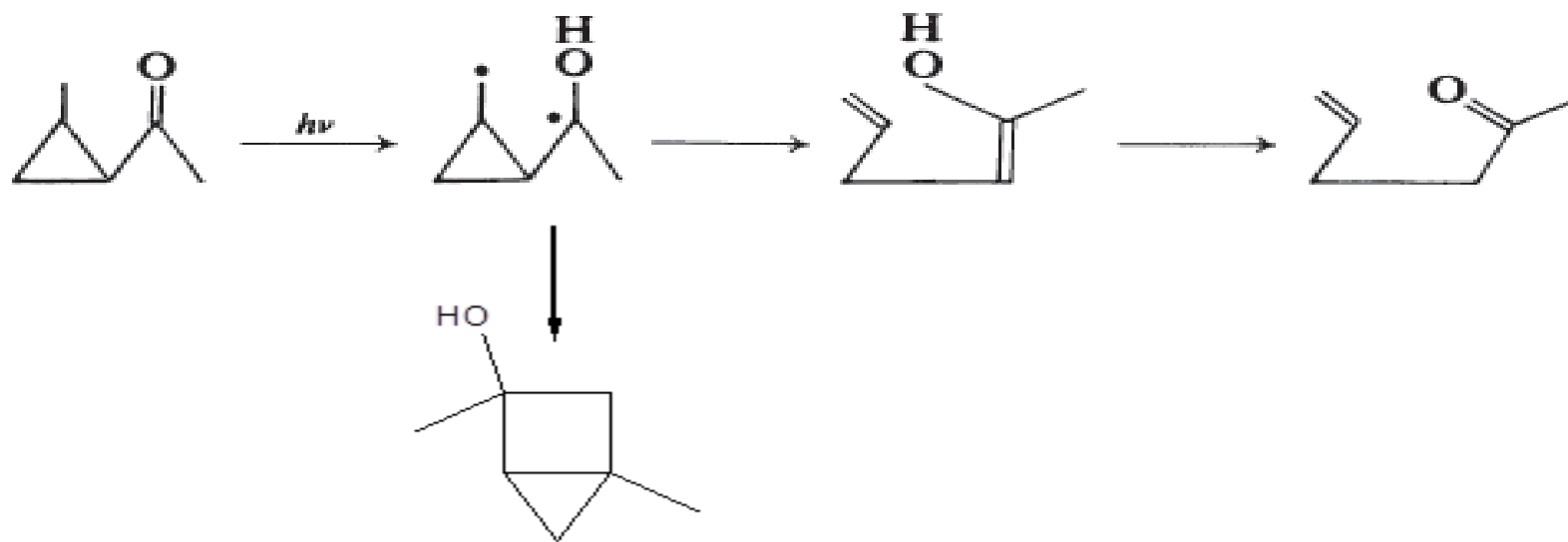
علت اینکه  $H_\gamma$  سریع جذب می شود این است که می تواند در حالت گذار یک سیستم حلقوی شش عضوی ایجاد کند.

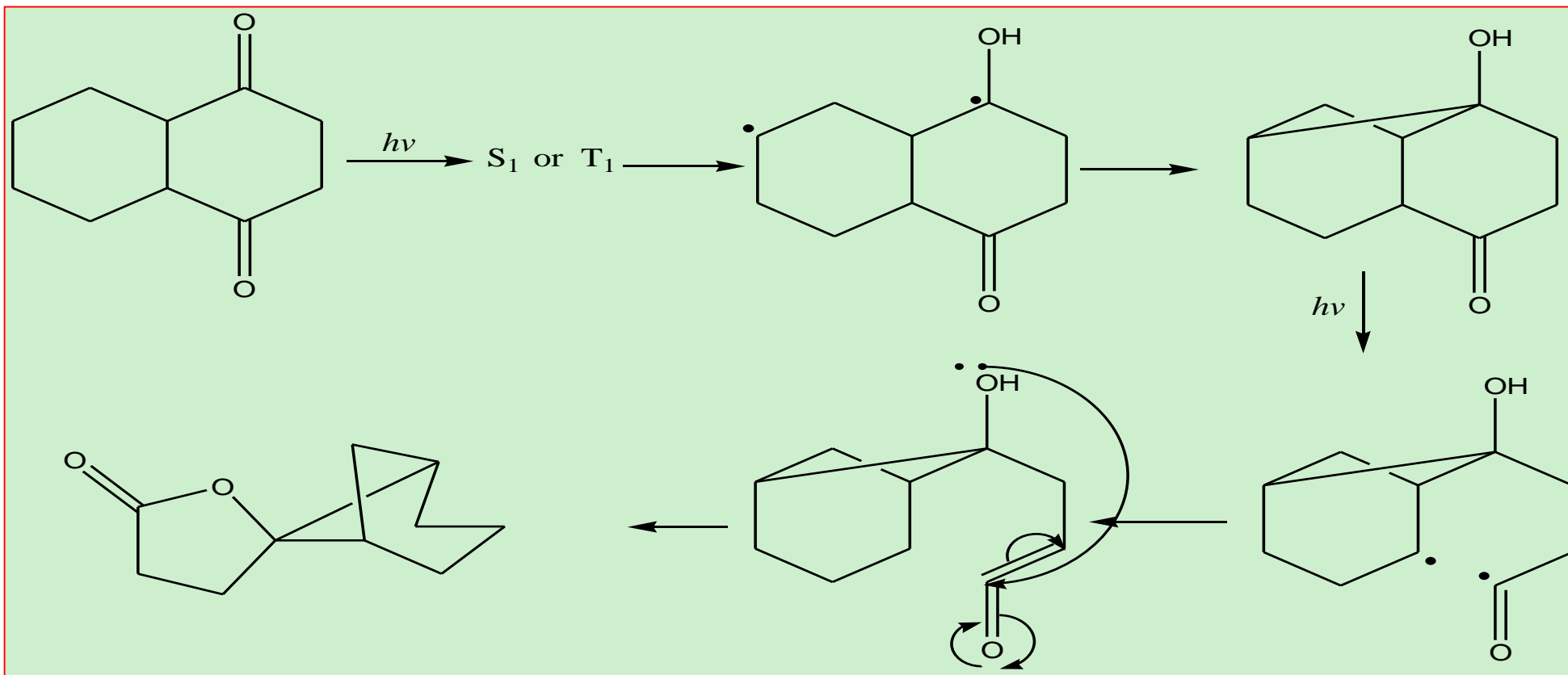


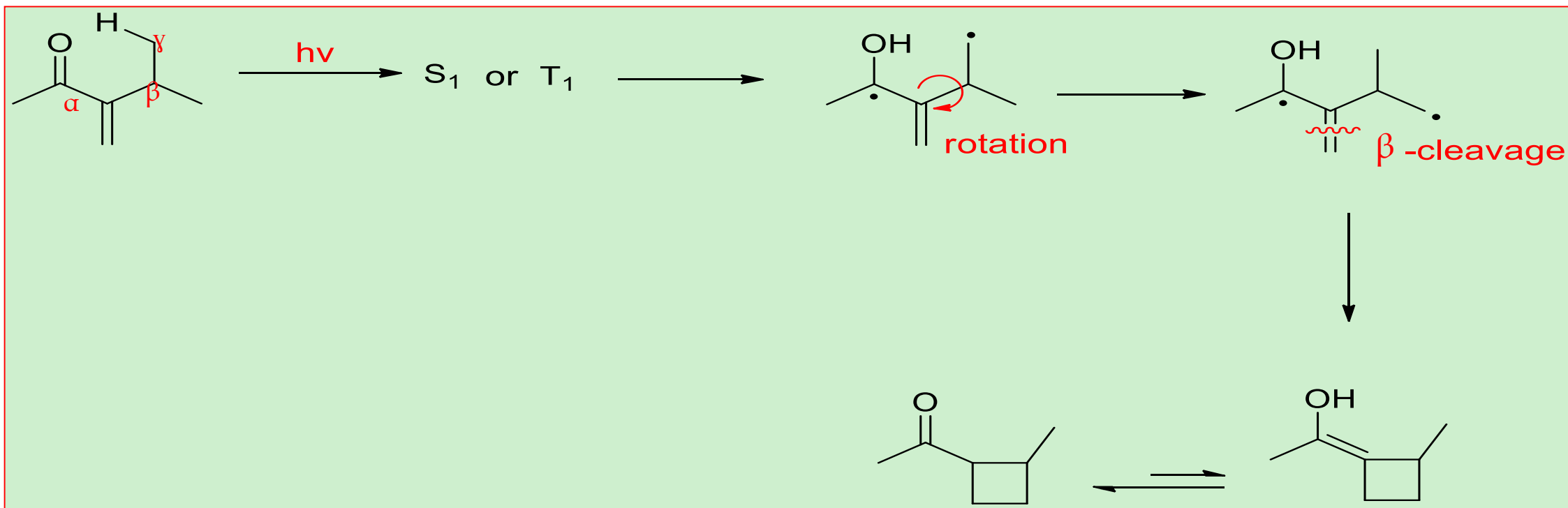




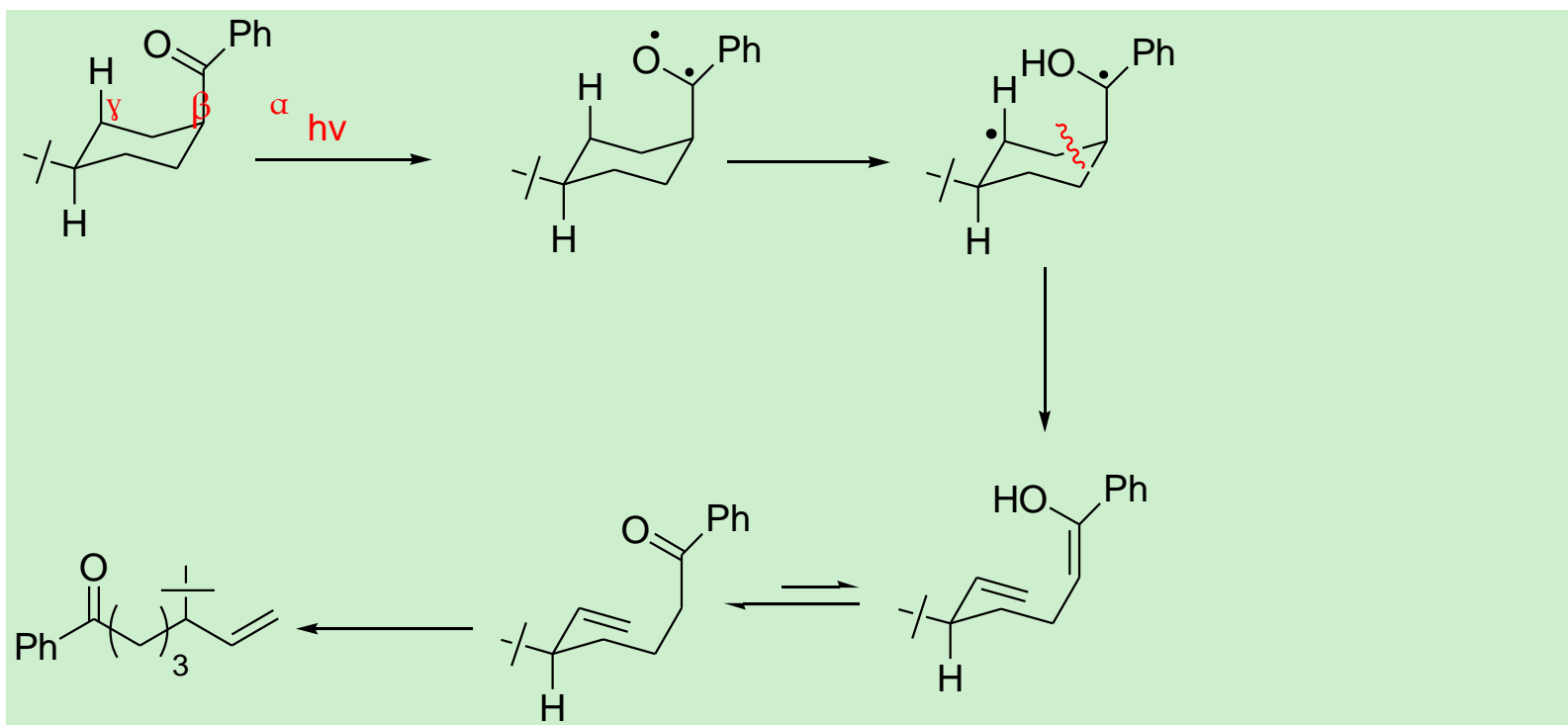




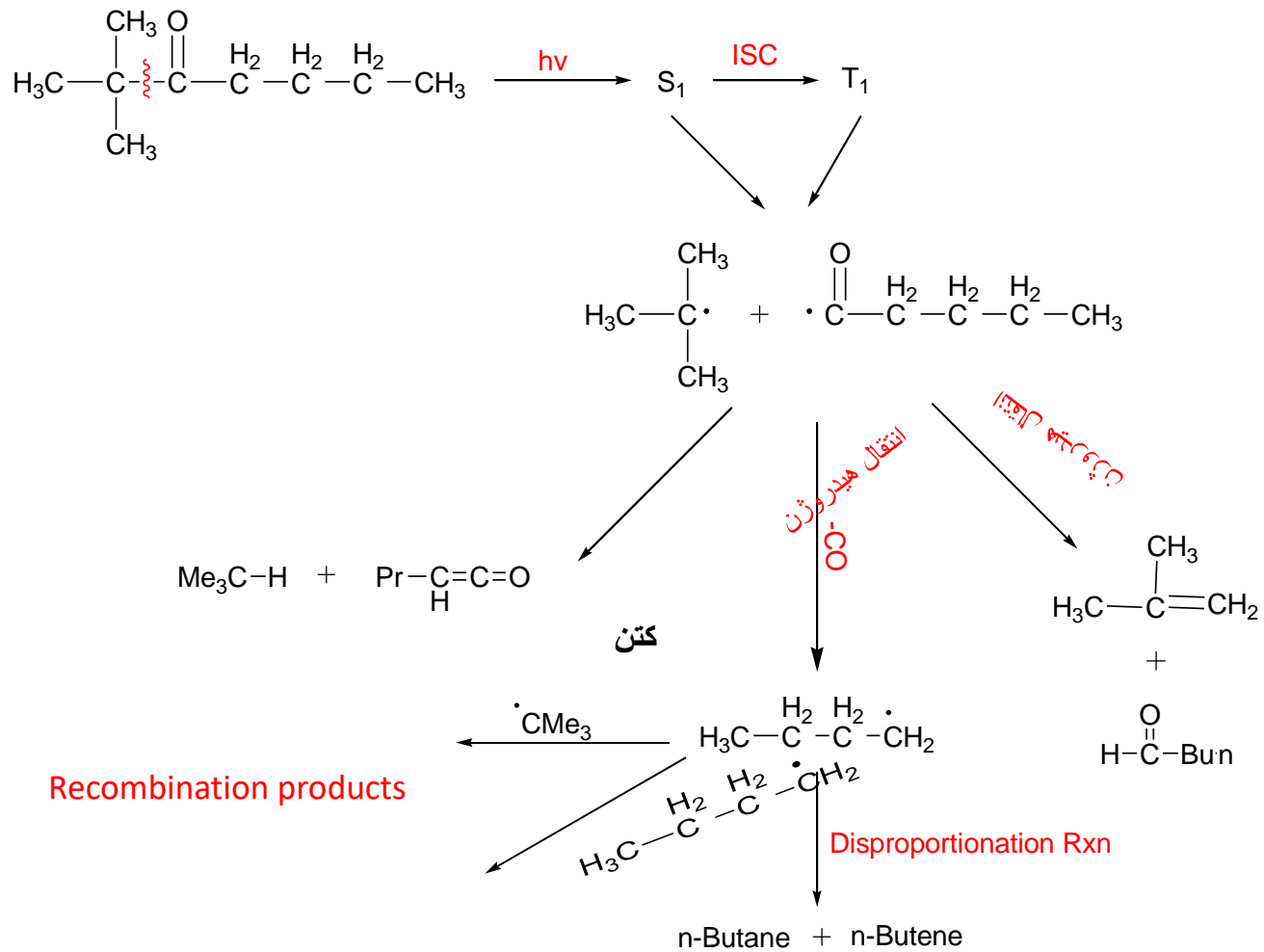


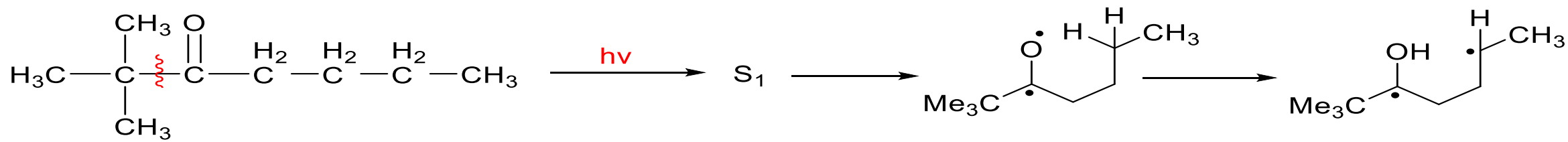






ترکیب زیر هم قادر است واکنش نوع I را انجام دهد و هم نوع II را.





Norrish type II  $\bar{\text{II}}$

