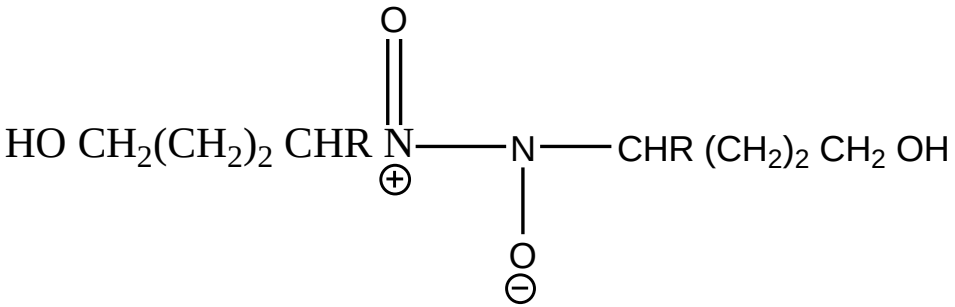
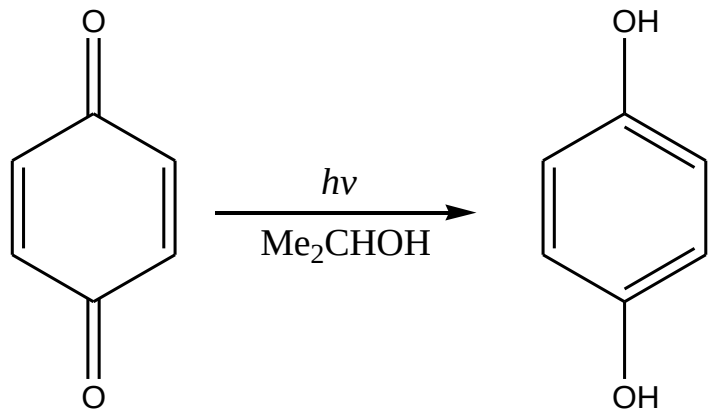
احتمال اضافه شدن دو مولکول به هم و تشکیل دیمر نیز وجود دارد:

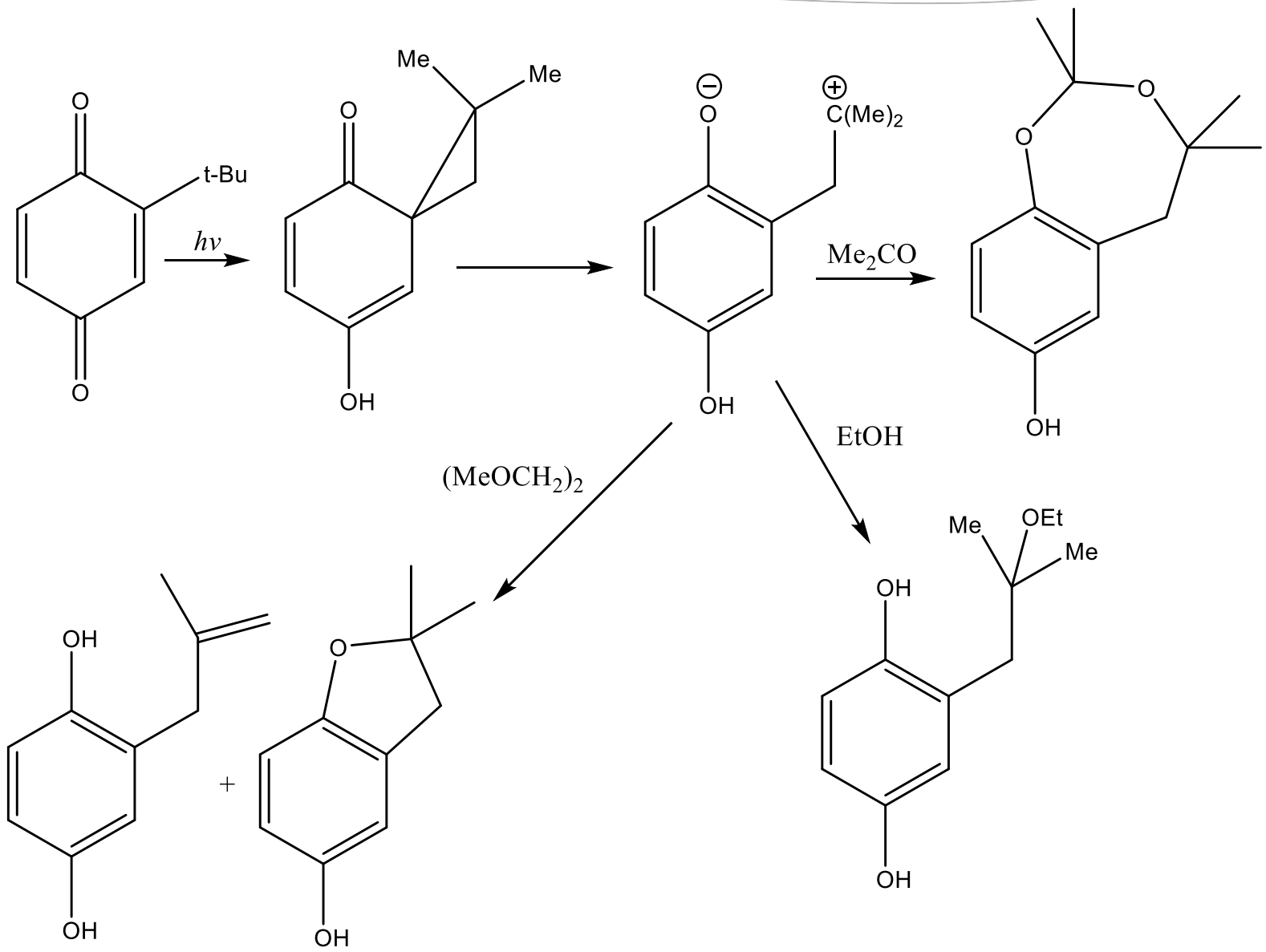


نکات قابل توجه:

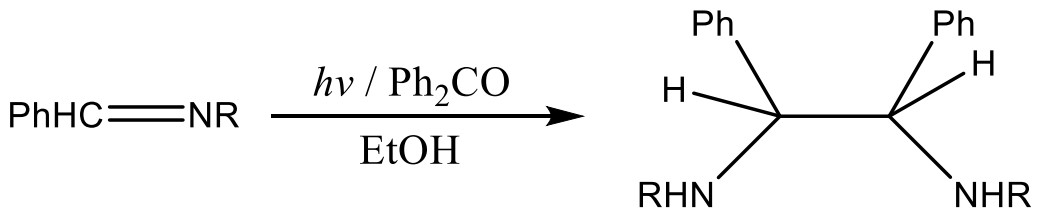
1. در شرایط حرارت, رادیکال آلکوکسی توانایی جذب هیدروژن گاما را ندارد.
2. نیتریت های آلیفاتیک نوع 1و2 این واکنش را انجام می دهند.
3. وجود هیدروژن گاما ضروری است.
4. حالت گذار باید حلقوی شش عضوی باشد.
5. محصول نیترزو، اکسیم و دیمر است.

1و4-بنزوکینون، 1و4-نفتوکینون و 9و10-آنتراکینون واکنش های احیای نوری را در حلال های الکلی با بازده کوانتومی یک پیش می برند.

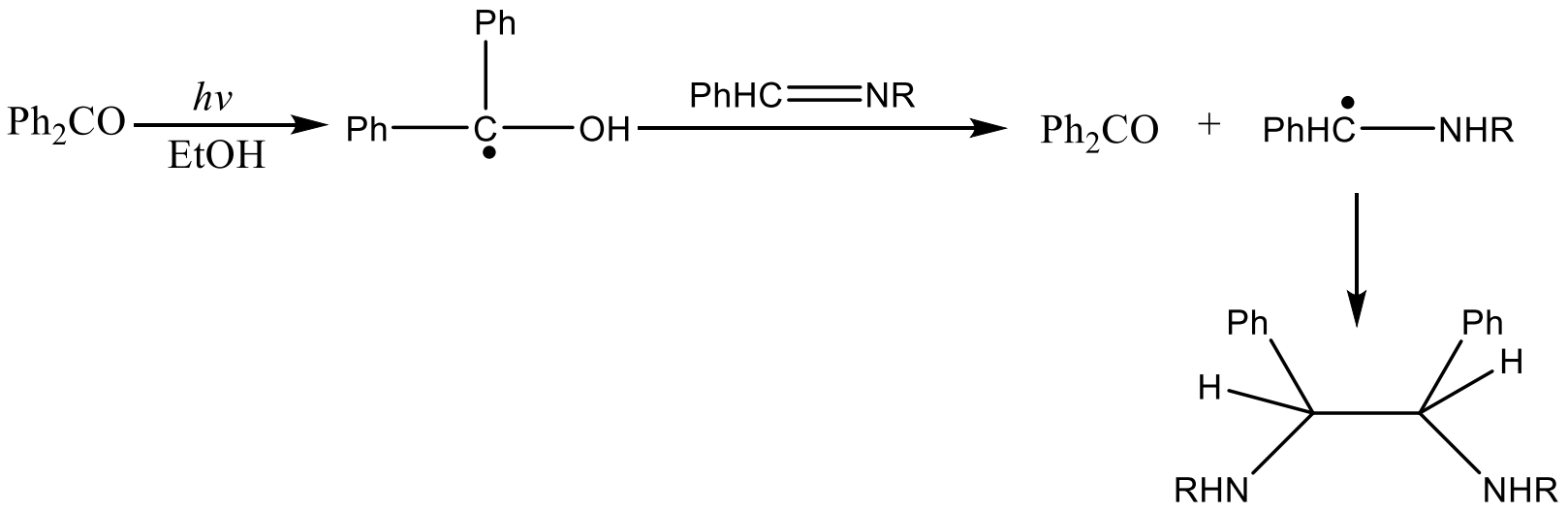



t-Bu
hv
Me
Me
OH
C(Me)2
Me2CO
EtOH
(MeOCH2)2
OEt
OH
OH
OH
OH
OH
OH

ترکیبات ایمینی هم مثل ترکیبات کربونیلی عمل می کنند:



R= C_6H_{11}



Substitution Reaction

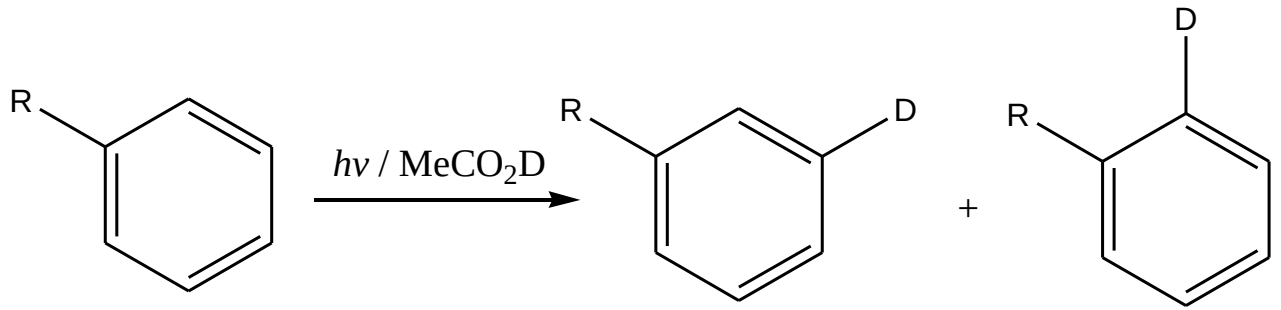
بسیاری از ترکیبات آروماتیک استخلافی در حضور معرف های نوکلئوفیلی یا الکتروفیلی در اثر تابش نور واکنش می دهند. در اغلب اوقات دیده می شود که اثر گروه استخلافی در جهت گیری واکنش با آنچه که در شیمی حالت پایه یافت می شود، تفاوت دارد.

این واکنش ها به دو دسته تقسیم می شوند:

1. واکنش هایی که جهت گیری آنها با واکنش های حالت پایه فرق می کند (کلاس A)

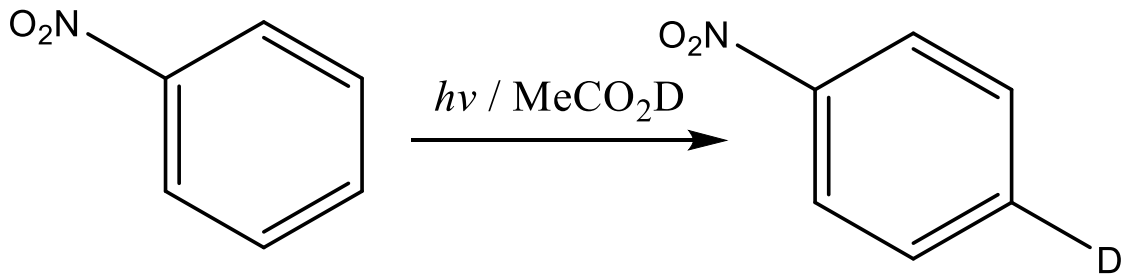
2. واکنش هایی که جهت گیری آنها با واکنش های استخلافی حالت پایه فرق نمی کند (کلاس B)

مثال هایی از واکنش های کلاس A:

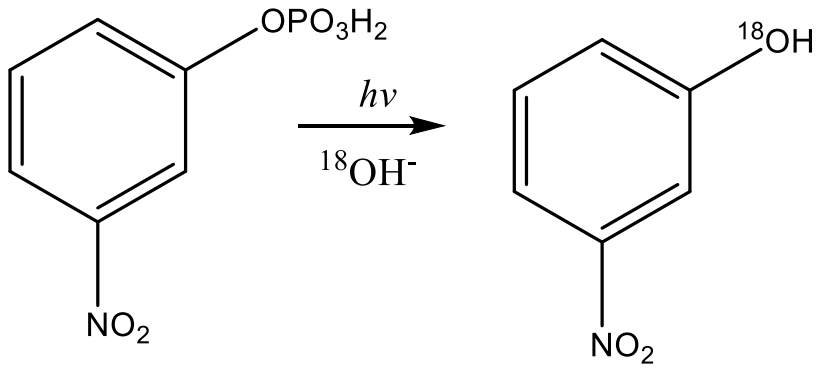


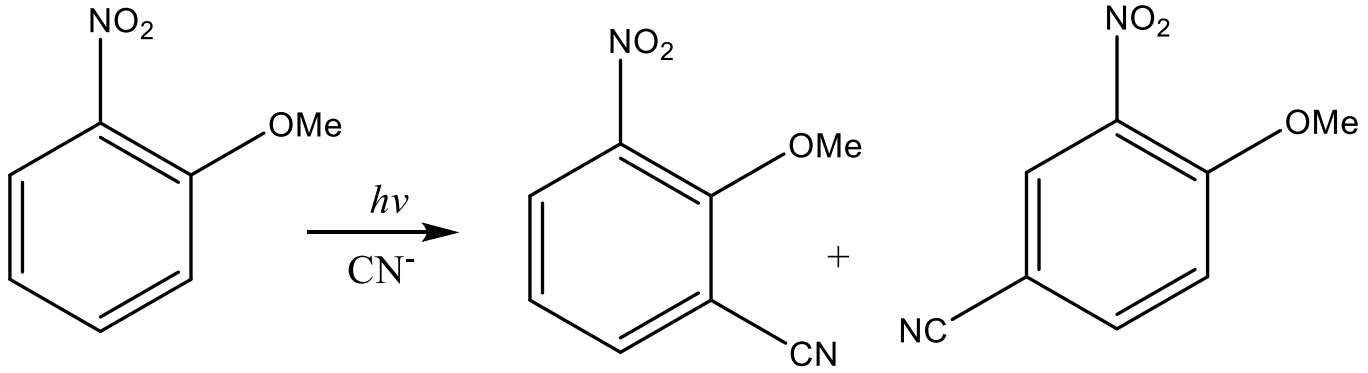
Major Product

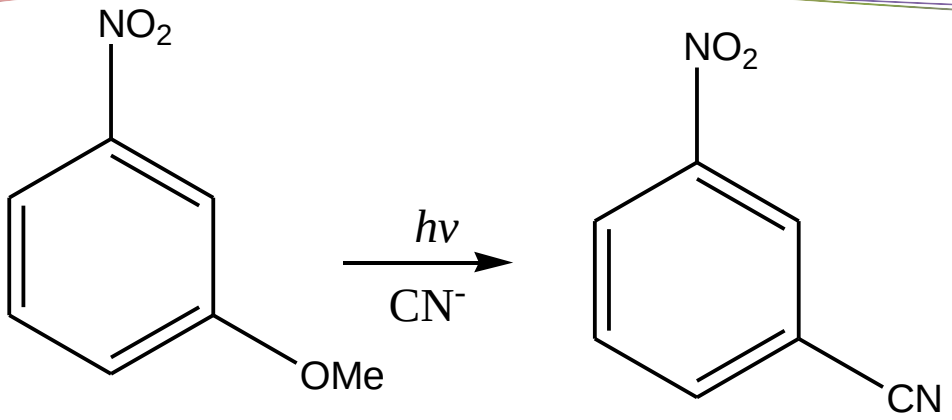
R= Me or OMe

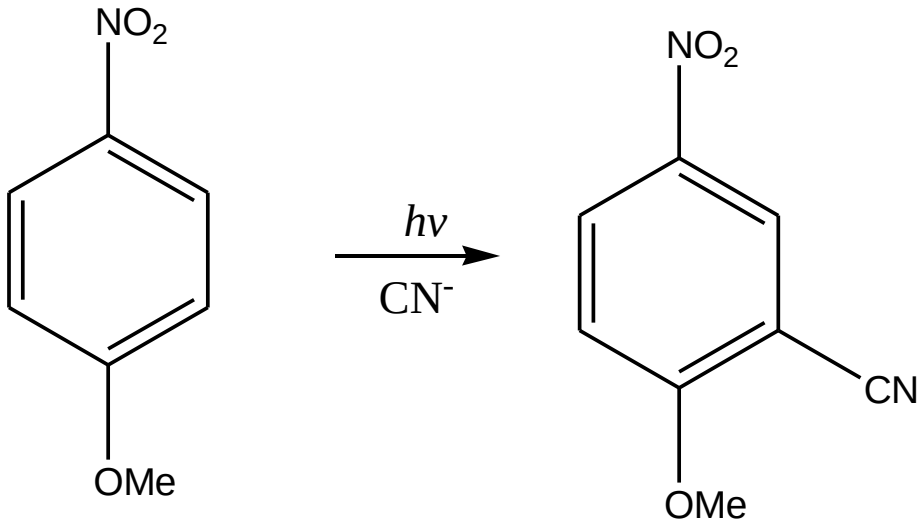


مثال هایی از واکنش های کلاس B:

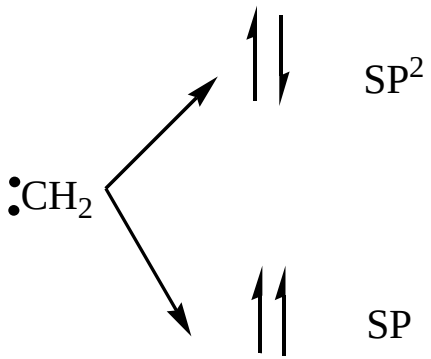




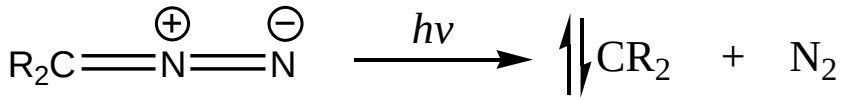

NO2
OMe
hν
CN-
NO2
CN

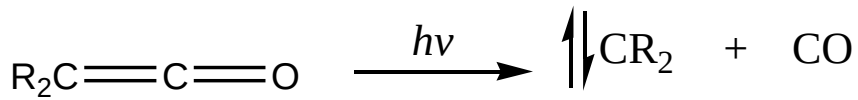

NO2
OMe
hν
CN-
NO2
CN
OMe

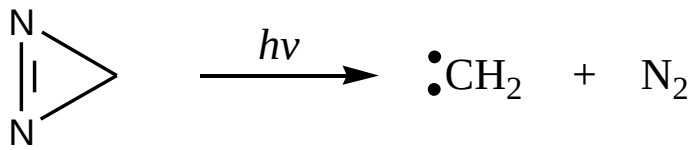
Carbenes & Nitrenes

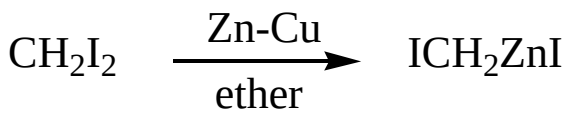


تهیه ی کاربن ها

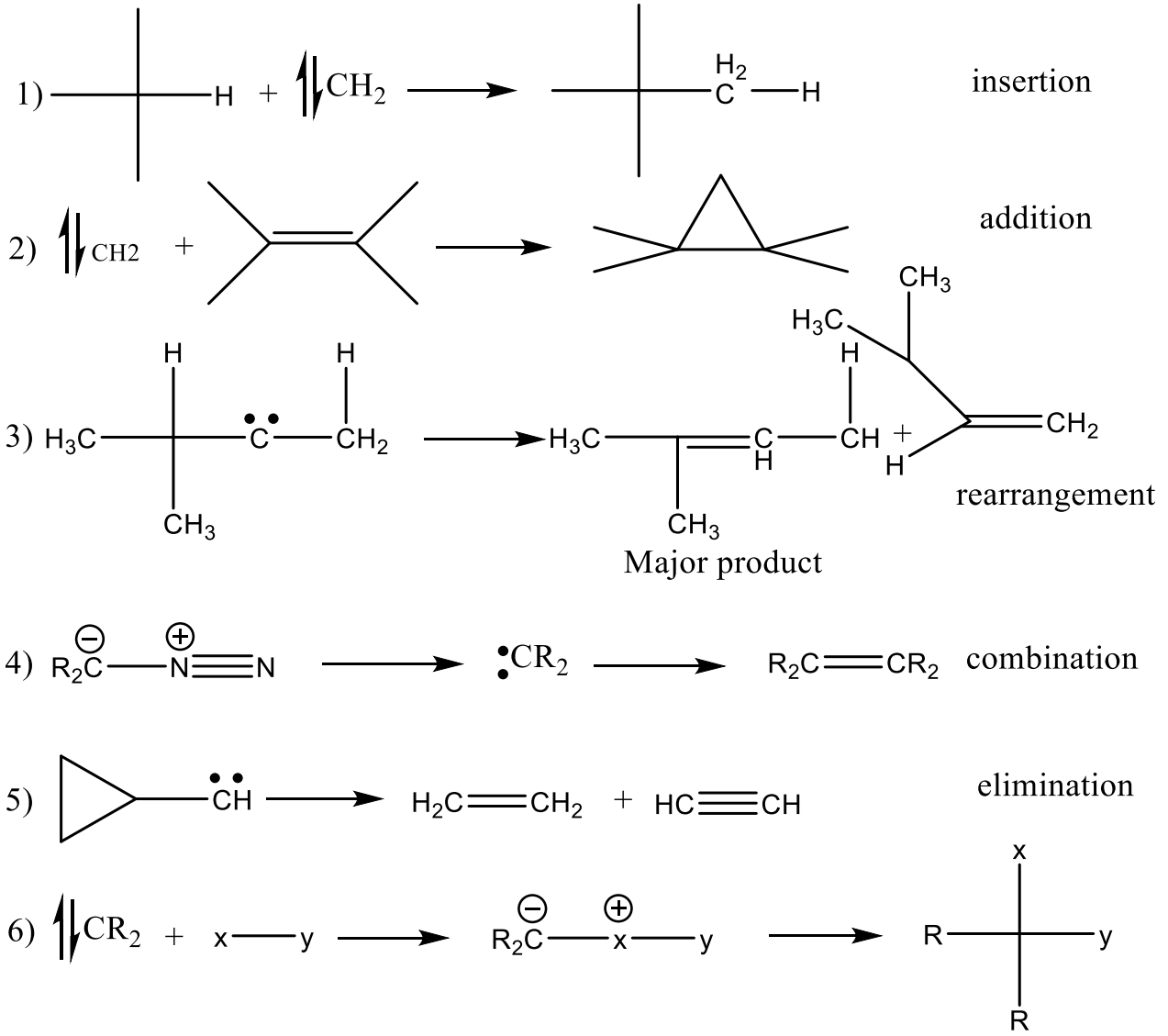






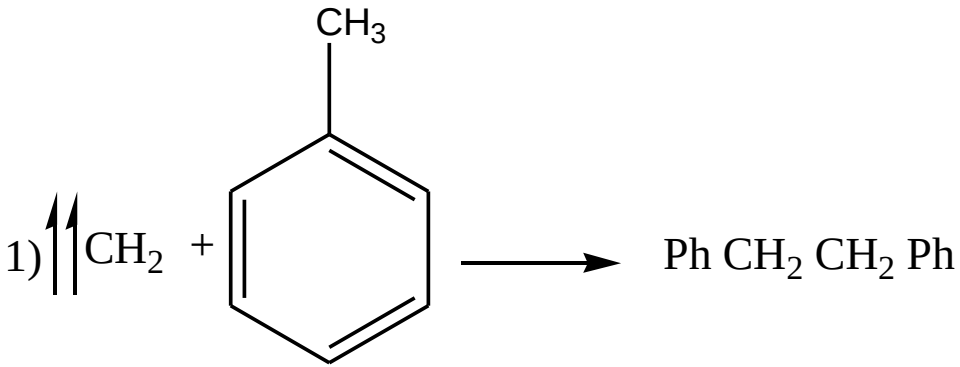


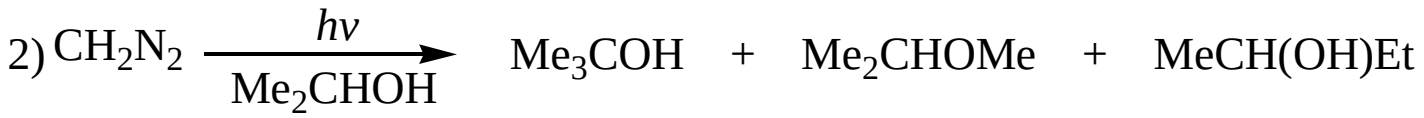
Reactions


1)
insertion
2)
addition
3)
rearrangement
Major product
4)
combination
5)
elimination
6)

واکنش های کاربن تریپلت

این واکنش ها در دماها و فشارهای پایین و در فاز گازی صورت می گیرد.

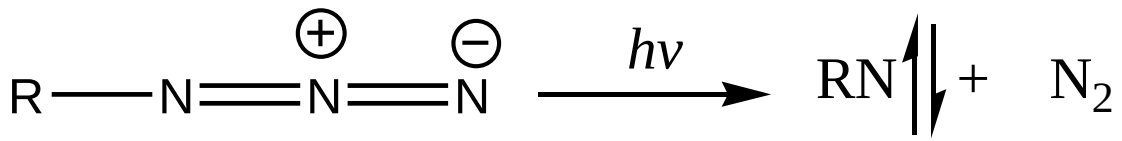




Nitrenes

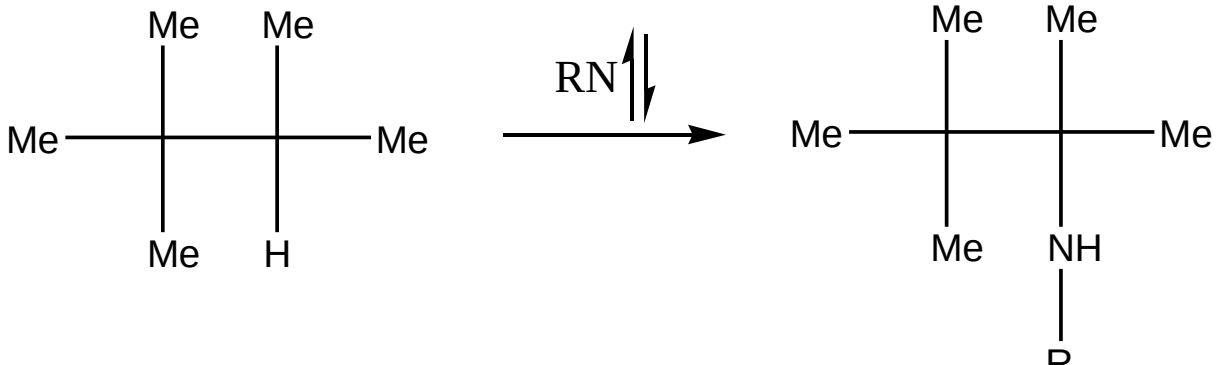
نایترن ها می توانند سینگلت یا تریپلت باشند که در حالت سینگلت رفتار الکتروفیلی و در حالت تریپلت رفتار نوکلئوفیلی دارند.

سنتز نایترن

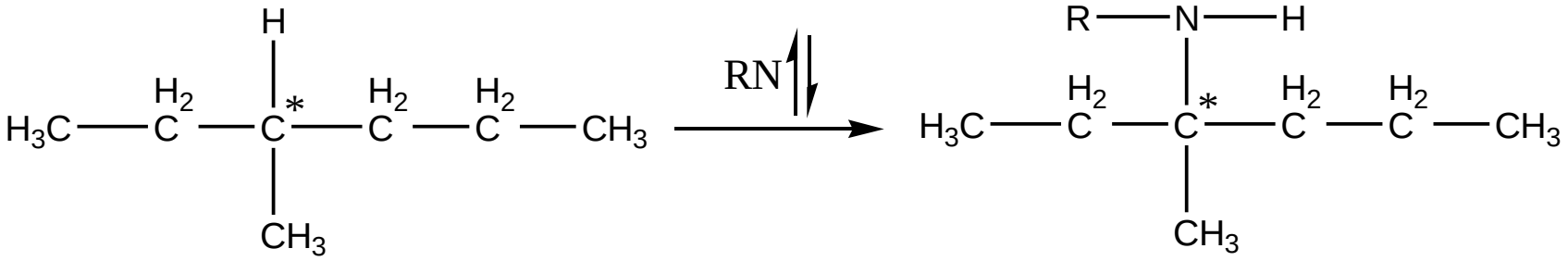


واکنش های نایترن ها

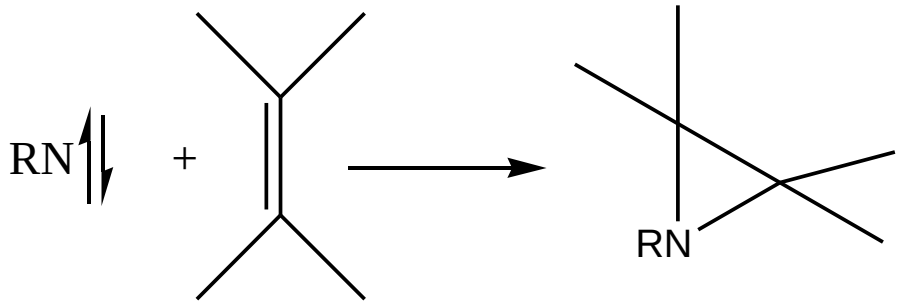
1) insertion



اگر نایترن در پپتید insert شود، فلورسانس ایجاد می کند و شرایطی را فراهم می کند که بتوان پیش بینی کرد که در سلول چه اتفاقی افتاده است.



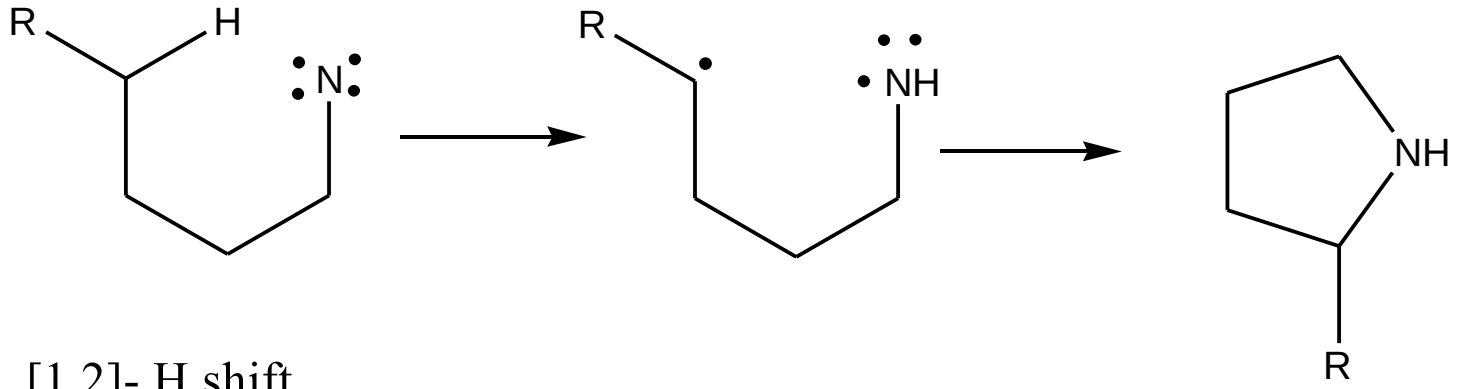
2) Addition reaction



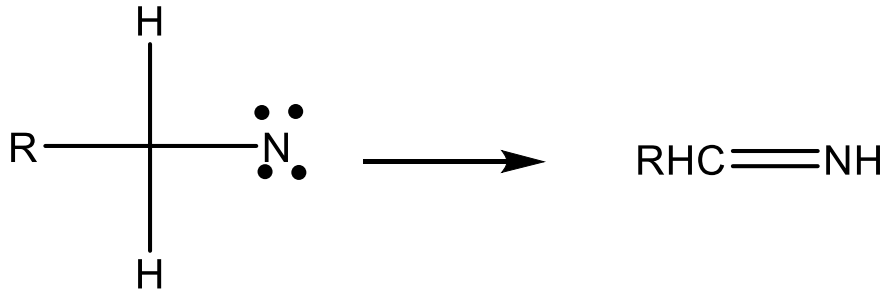
3) Intermolecular Hydrogen Abstraction

$$RCH_2N + 2R'H \longrightarrow RCH_2NH_2 + 2R'^{\bullet}$$

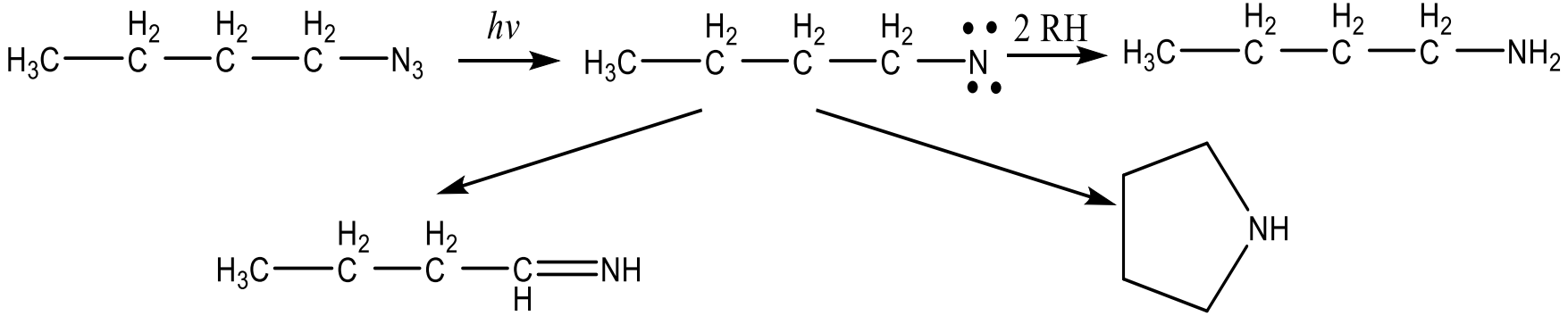
4) Intramolecular Hydrogen Abstraction

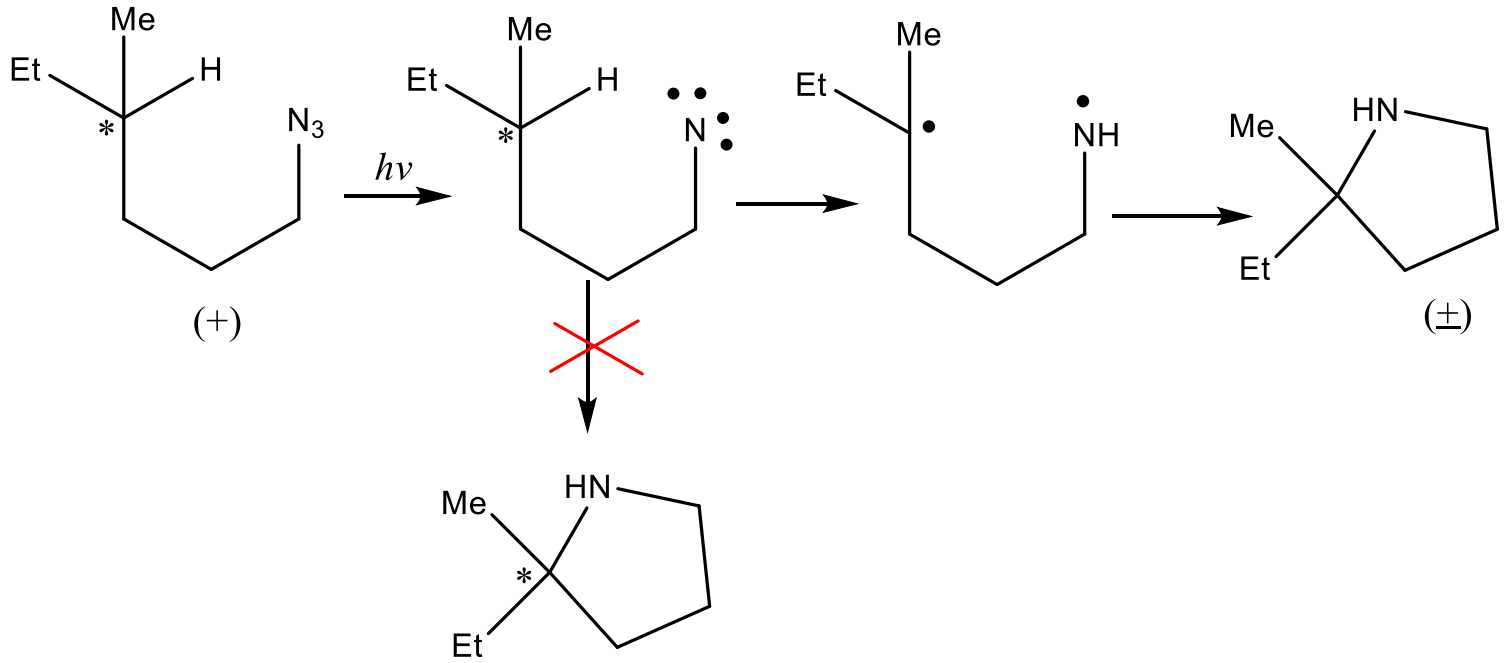


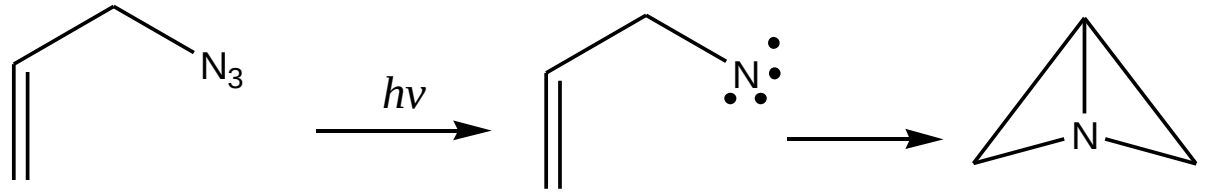
5) [1,2]- H shift

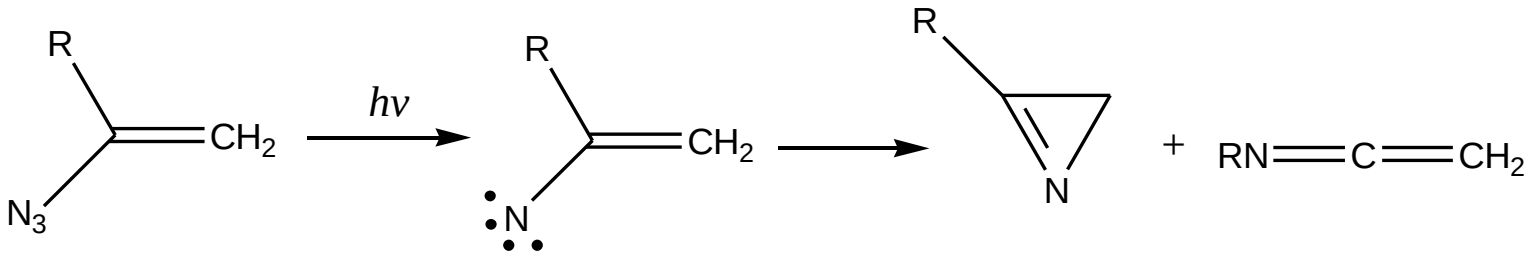


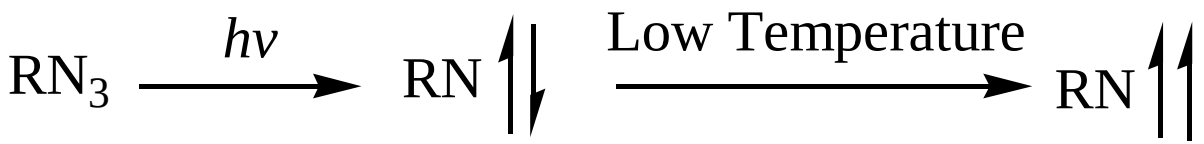
6) Coupling Reaction

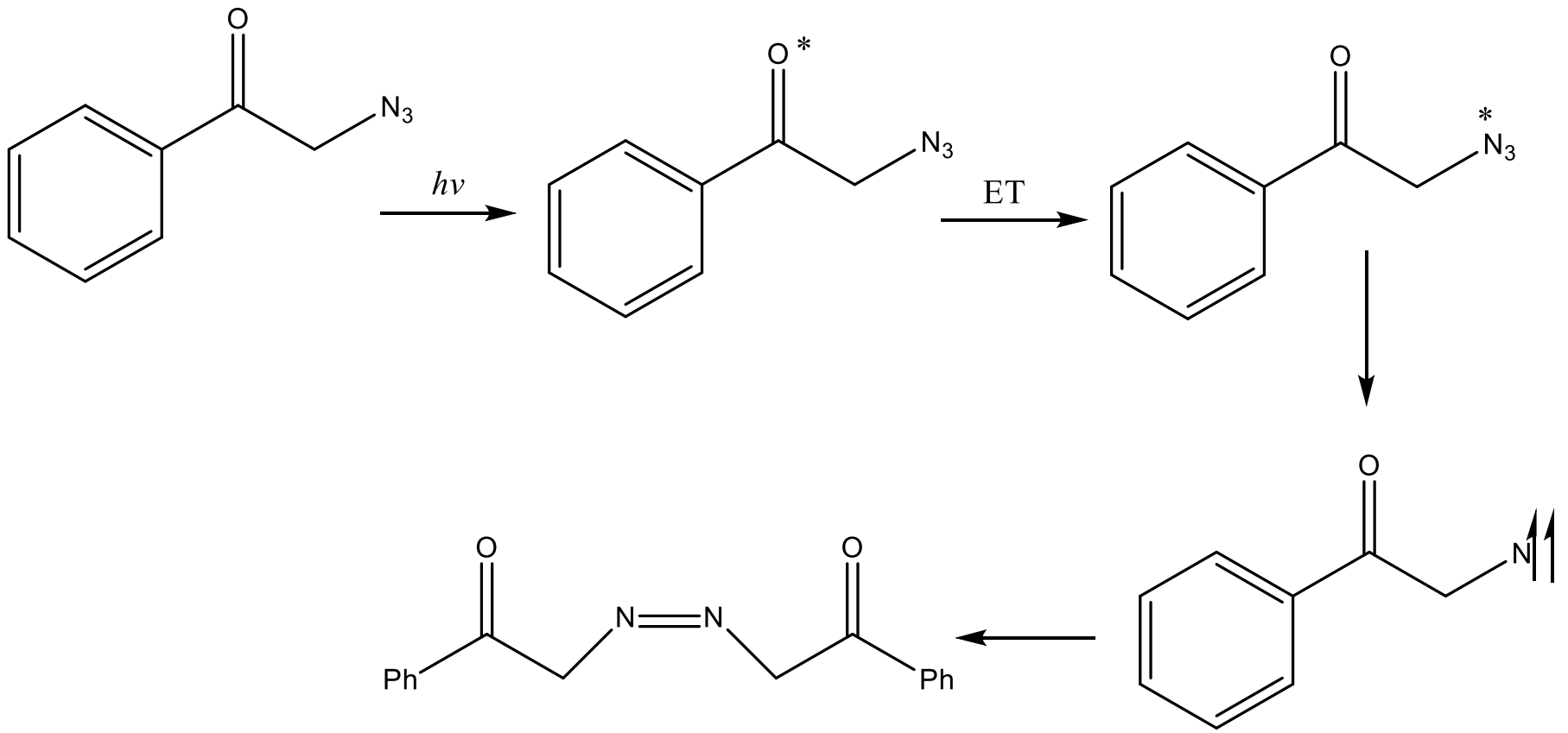

hv
2 RH
NH

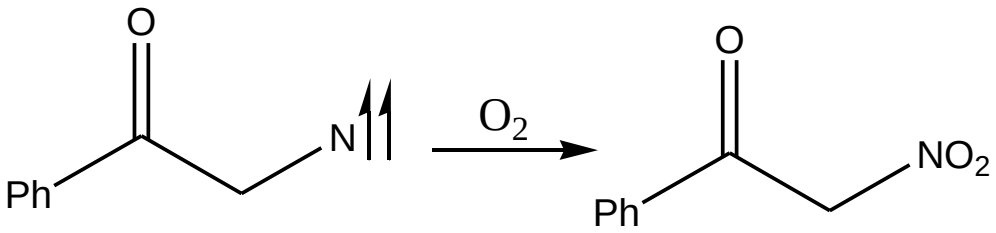

Me
Et
H
N3
hv
N
NH
HN
(+)
(±)

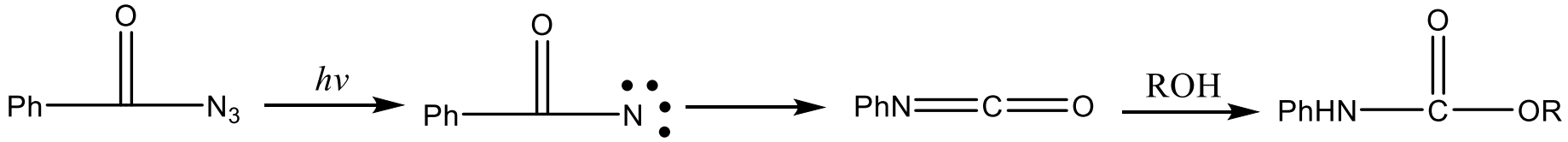

N3
hν
N
N


R
CH2
N3
hν
R
CH2
N
R
N
+
RN
C
CH2


RN3
hν
RN
Low Temperature
RN


O
N3
hv
O*
N3
ET
O
*
N3
O
N
O
N=N
O
Ph
Ph


O
Ph
N
O2
O
Ph
NO2

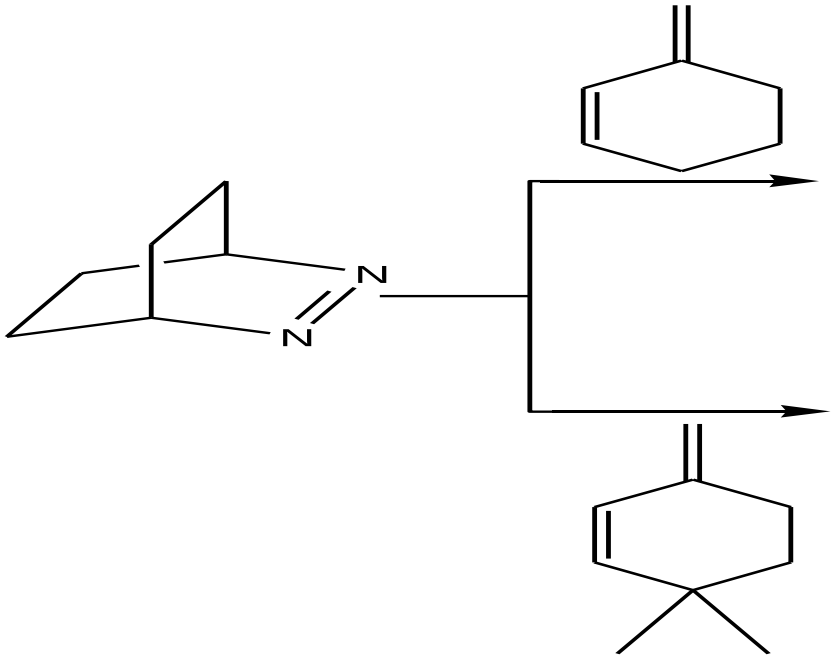

O
Ph
N3
hv
O
Ph
N
PhN
C
O
ROH
O
PhHN
C
OR

✓ در حضور یک دهنده و یک پذیرنده، انتقال انرژی از یک حالت تریپلت به حالت تریپلت دیگر امکان پذیر است.

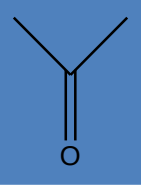
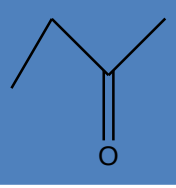
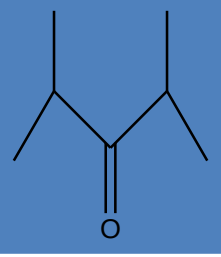
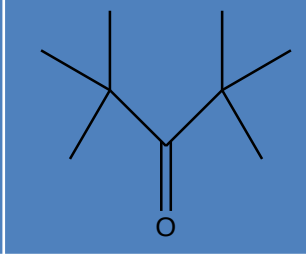
هر چه اختلاف انرژی حالت تریپلت دهنده و پذیرنده بیشتر باشد، امکان انجام واکنش بیشتر می شود.

$$D_{\text{Phenanthrene}} + A_{I_2} \xrightarrow{E_T(D) - E_T(A)}$$

✓ عامل اثرگذار دیگر ممانعت فضایی است که در سرعت خاموش شدن یا برانگیختن تاثیر دارد. به عنوان مثال در واکنش زیر اولی سریعتر واکنش می دهد چون ممانعت ندارد.

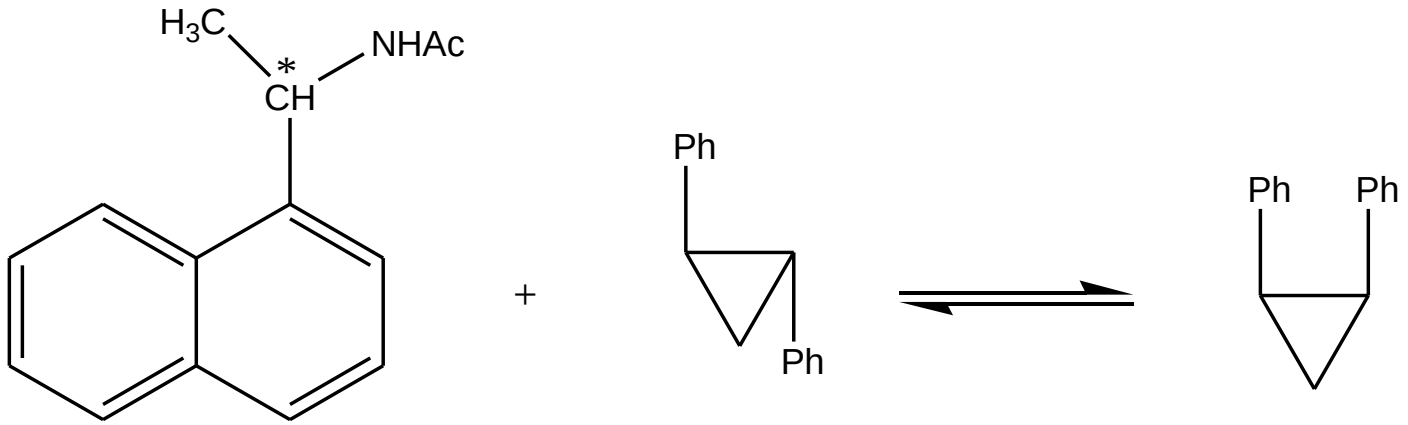


سرعت خاموش شدن بنزن با کتون های مختلف در فاز گازی بررسی شده و نتایج زیر حاصل آمده است:

			
8.3	8.1	6.2	2.0

بر اساس نتایج به دست آمده، هرچه شاخه بیشتر شده، سرعت خاموش شدن کمتر شده است.

در مثال زیر عملا مشاهده می شود که فعالیت نوری از حساس کننده به خاموش کننده منتقل شده است.



Controlled variables

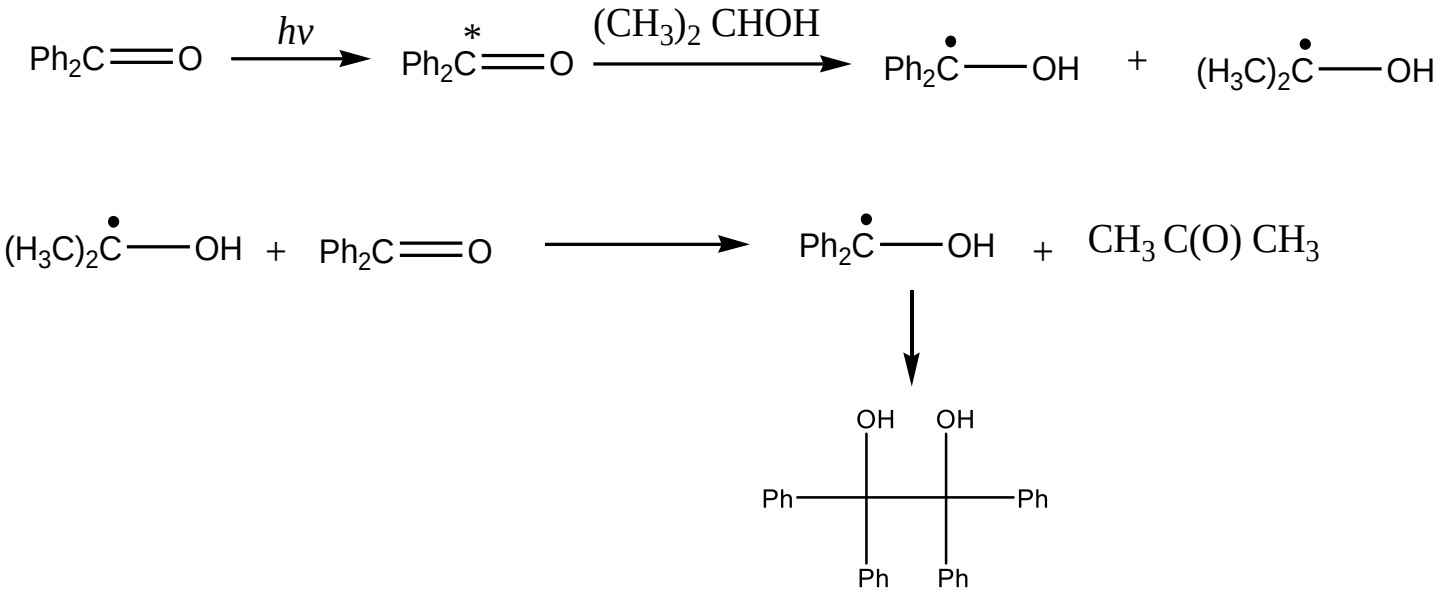
عوامل متعددی در واکنش های نوری اثرگذارند که عبارتند از:

- ✓ اثر شدت تابش می تواند برای تعیین تعداد کوانتای تابشی مورد نیاز، جهت تاثیر بر تغییر شیمیایی ویژه به کار رود. تحت شرایط نرمال، هنگامی که یک مولکول محصول فقط از یک ماده اولیه ی برانگیخته حاصل می شود، سرعت تشکیل محصول مستقیما به شدت تابش جذب شده بستگی دارد.

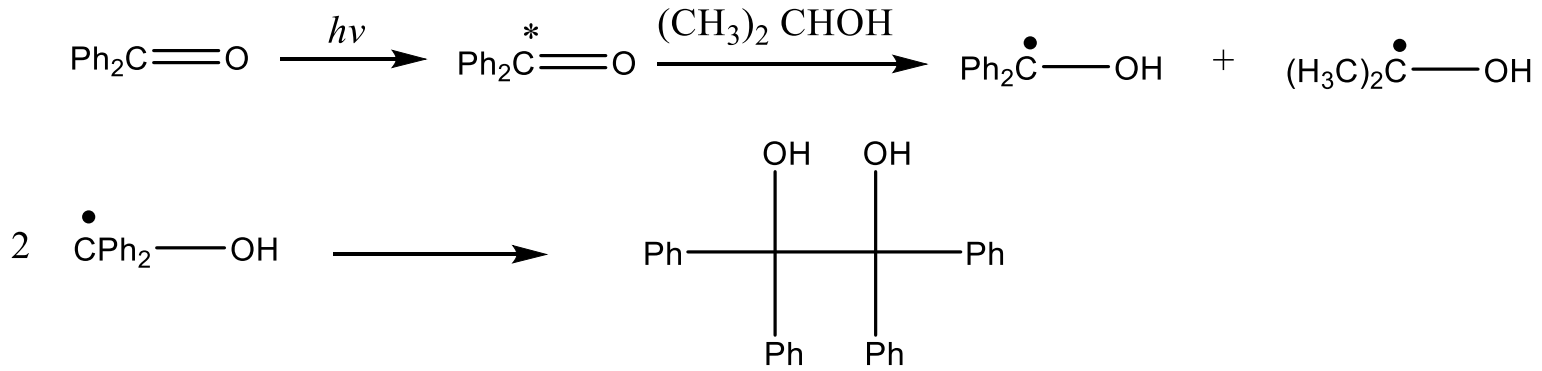
این وابستگی برروی شدت می تواند متفاوت باشد:

1. اگر حالت برانگیخته ی فعال، دو بار برانگیخته شود یعنی در واقع دو فوتون برای تشکیلش مورد نیاز باشد، آنگاه سرعت تشکیل محصول متناسب با مربع شدت تابش خواهد بود.

این گونه واکنش ها هنگامی اتفاق می افتد که غلظت بالایی از حالت برانگیخته ی اول تولید شود و آن هم معمولا به وسیله ی استفاده از یک منبع لیزر و یا به وسیله ی استفاده از دمای پایین ماتریس که در آن طول عمر حالت برانگیخته نسبتا طولانی است, ایجاد شود.



2. احتمال دارد که سرعت تشکیل محصول متناسب با مربع شدت هنگامی ایجاد شود که دو حالت برانگیخته ی منفرد در تشکیل یک مولکول محصول دخالت داشته باشند.

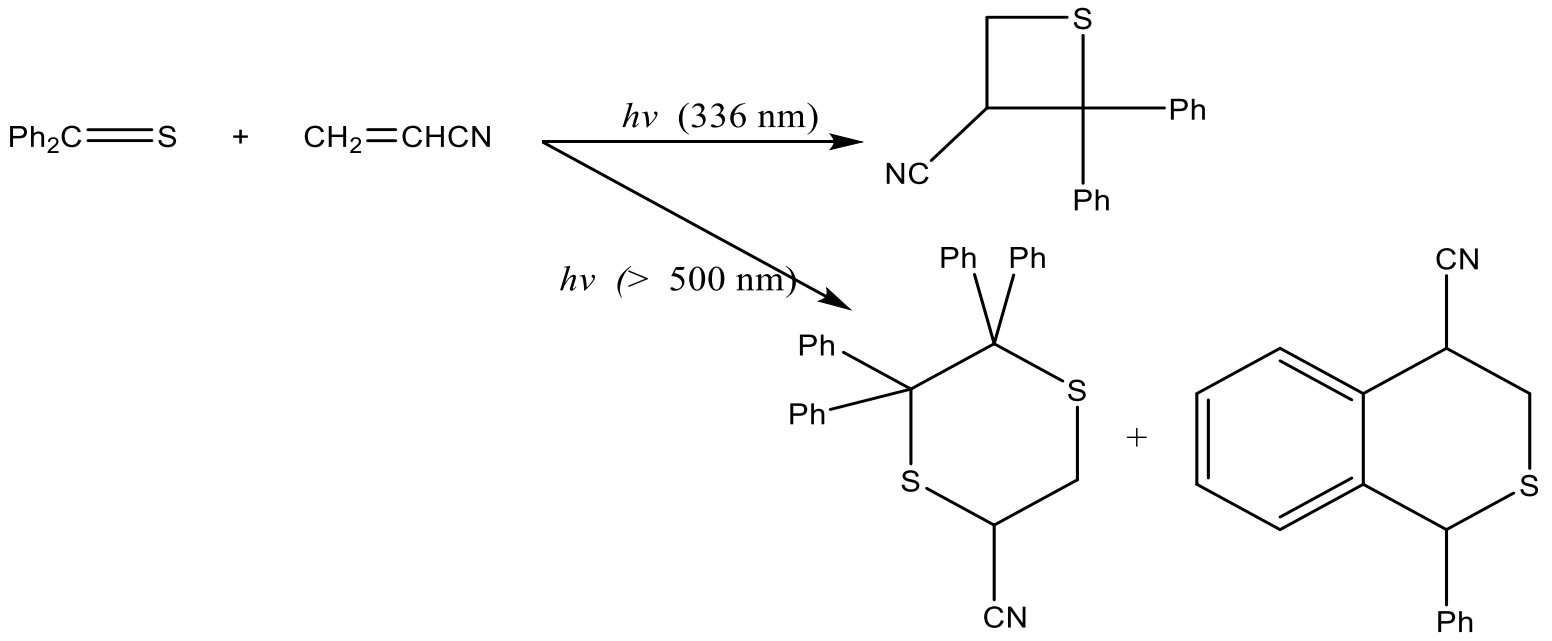


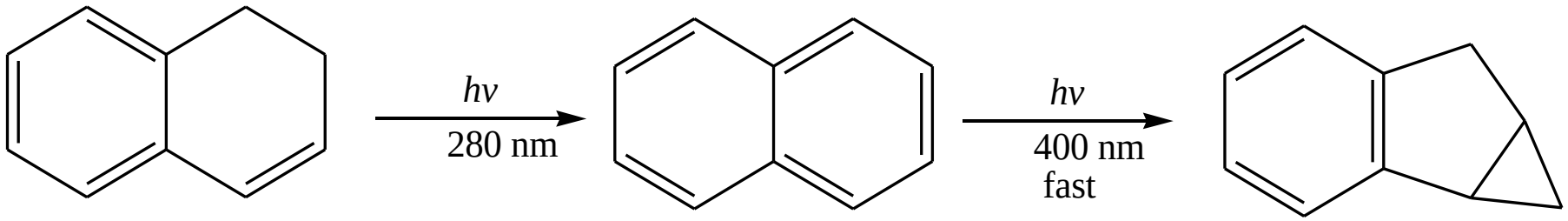
✓ عامل تاثیرگذار دیگر تغییر در طول موج تابش است که می تواند روی واکنش فوتوشیمیایی اثر بگذارد:

1. برای یک ترکیب که دو و یا چند حالت برانگیخته ی قابل دسترس دارد جمعیت اولیه ی این حالات به طول موج تابش برانگیختگی بستگی دارد. در بسیاری از مثال ها ممکن است فقط یک حالت برانگیخته به طور انتخابی جمعیت یابد، در این حالت ممکن است هیچ گونه تاثیری برروی فوتوشیمی واکنش نداشته باشد، زیرا حالت برانگیخته با انرژی بالاتر که در ابتدا تشکیل می شود می تواند به سرعت غیرفعال شده و به حالت برانگیخته با انرژی پایین تری برود تا از آن به بعد واکنش اتفاق بیفتد.

به هر حال اگر یک واکنش شیمیایی با حالت انرژی بالاتر بتواند به طور موثری باغیرفعال شدن رقابت کند اثر طول موج مشاهده خواهد شد.

2. یک تغییر در طول موج ممکن است منجر به تغییر در محصولات اصلی شود:





3. سومین اثر طول موج به ویژه در واکنش های فاز گازی آشکار می شود. در جایی که غیرفعال شدن برخوردی نسبتا آهسته است, غالب فرایندهای شیمیایی خیلی سریعتر در سطح ارتعاشی بالاتر از سطح ارتعاشی پایین ترین اتفاق می افتد. اثر کاهش طول موج برانگیخته از این منظر عبارتست از جمعیت دادن به حالت ارتعاشی بالاتر حالت برانگیخته ی الکترونی و تحت شرایطی که واکنش شیمیایی به طور موثری با غیرفعال شدن ارتعاشی رقابت کند، این منجر به افزایش در ثابت سرعت و راندمان کوانتومی برای واکنش می گردد.

در واکنش های فاز گازی سرعت برخوردها نسبتا کم است اما در فاز محلول سرعت برخوردها زیاد است.

- ✓ اثر فشار: افزایش فشار در فاز گازی سرعت برخورد را زیاد می کند، از این رو سرعت و راندمان غیرفعال شدن ارتعاشی افزایش می یابد.

به عنوان مثال تبدیل زیر با یک راندمان کوانتومی 1.4 در فشار 10 mm-Hg اتفاق می افتد، اما راندمان کوانتومی در فشار 1 atm خیلی کوچک است که بتوان آن را اندازه گرفت.

$$CH_3NC \xrightarrow{h\nu} CH_3CN$$

- ✓ عامل اثرگذار دیگر درجه حرارت است. درجه حرارت می تواند روی ثابت های سرعت و یا کارایی کوانتومی اثرگذار باشد. به نظر می رسد که فرایندهای تابشی و بدون تابش حالت های برانگیخته، عموما خیلی به وسیله ی تغییر در درجه حرارت تغییر نکند. به عنوان مثال طول عمر فسفرسانس یک ترکیب غیرفعال فوتوشیمیایی خیلی شبیه به مقدار اندازه گیری شده در دمای 77 K یا در دمای اتاق، در محلول خیلی خنثی و خالص در یک ماتریس شیشه می باشد.

معمولا واکنش هایی که خیلی سریع هستند، انرژی فعالسازی کمی دارند و میزان وابستگی به درجه حرارت هم کم خواهد بود.

طرز تهیه ی اوزون

$$O_2 \xrightarrow{\text{Far-UV}} O^{\bullet}$$

$$O^{\bullet} + O_2 \longrightarrow O_3$$