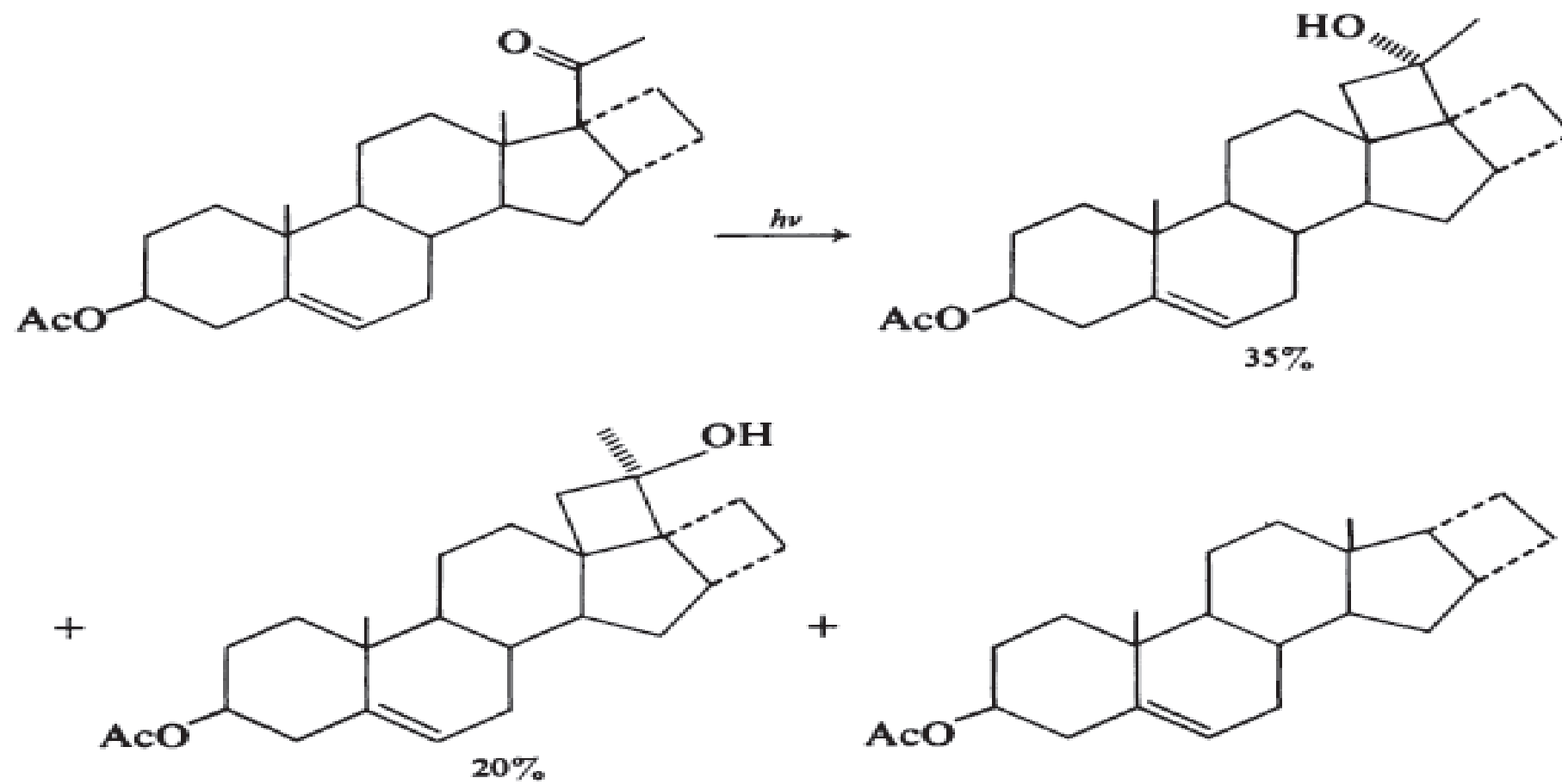
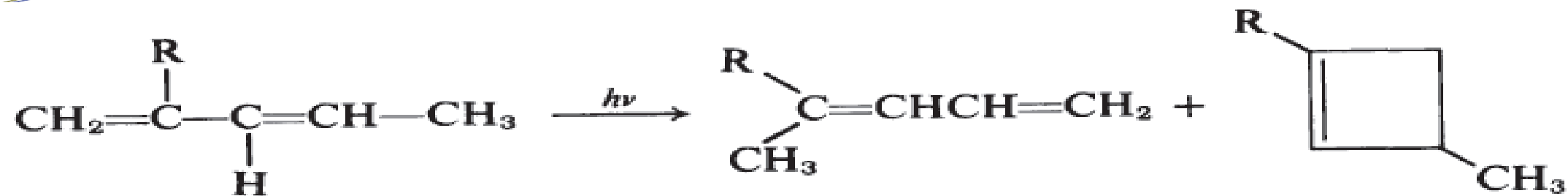
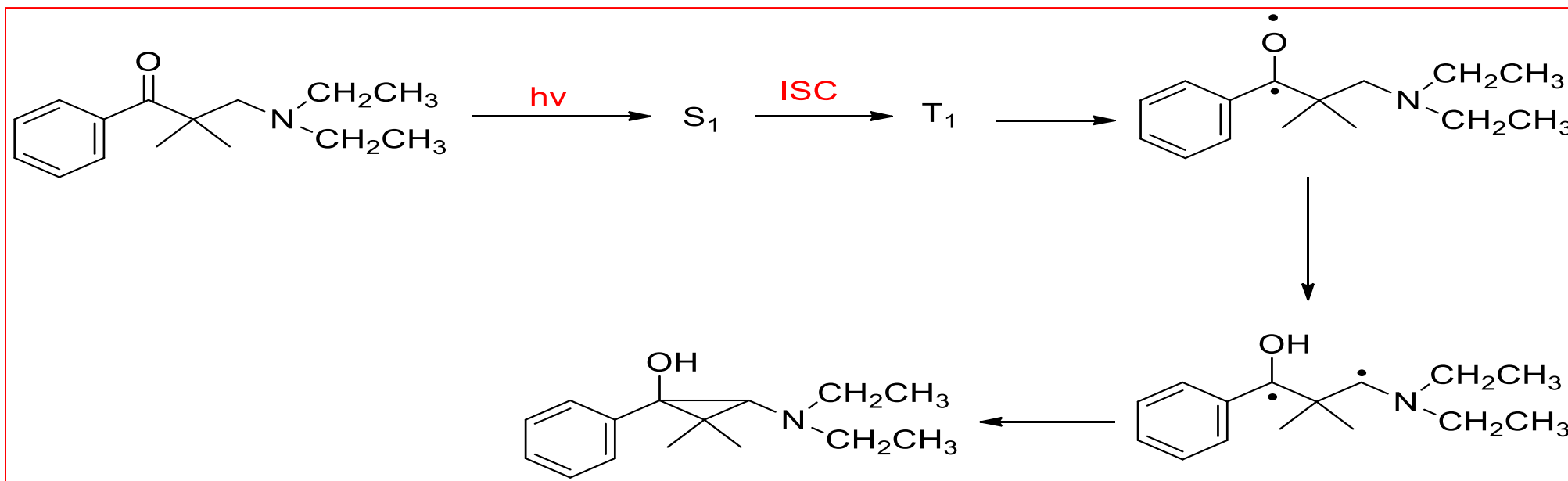
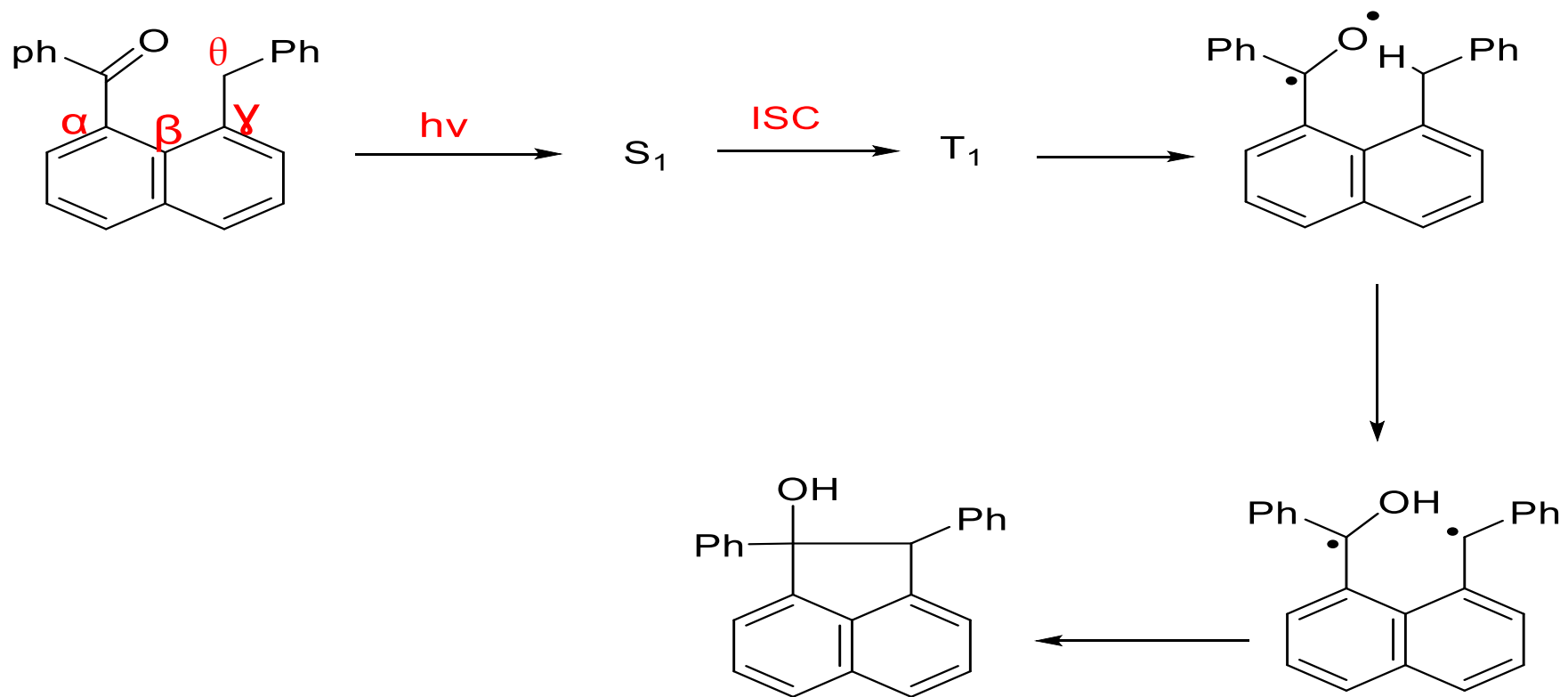


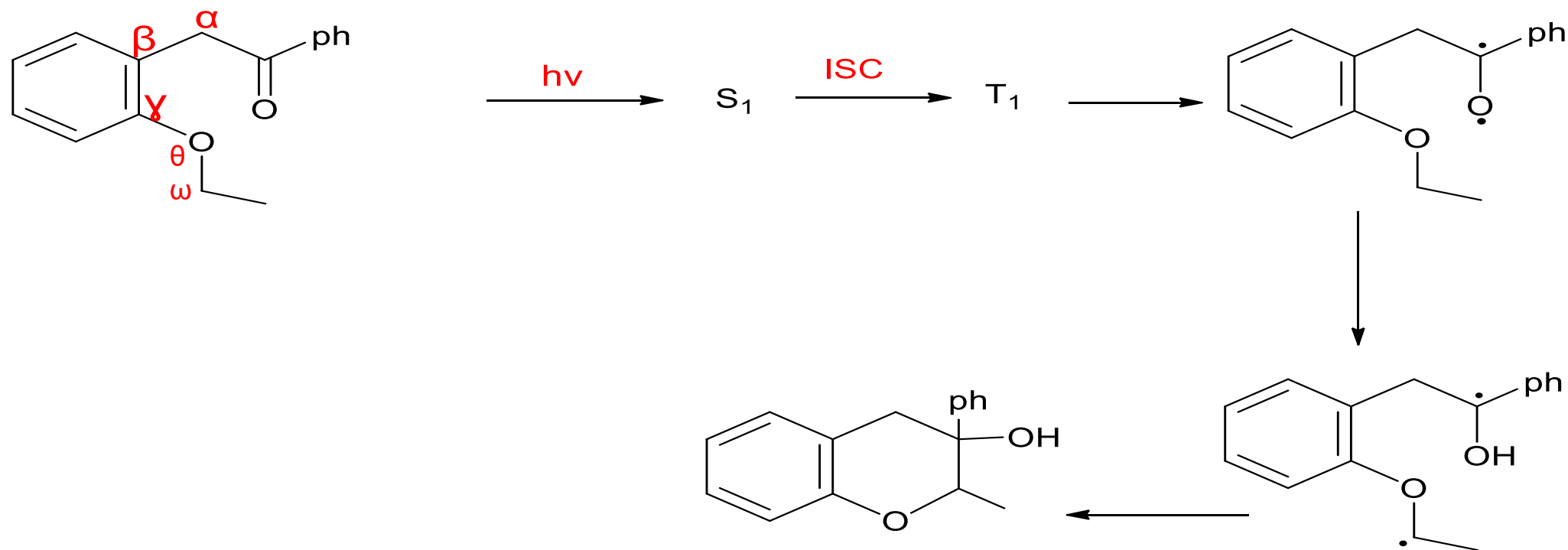


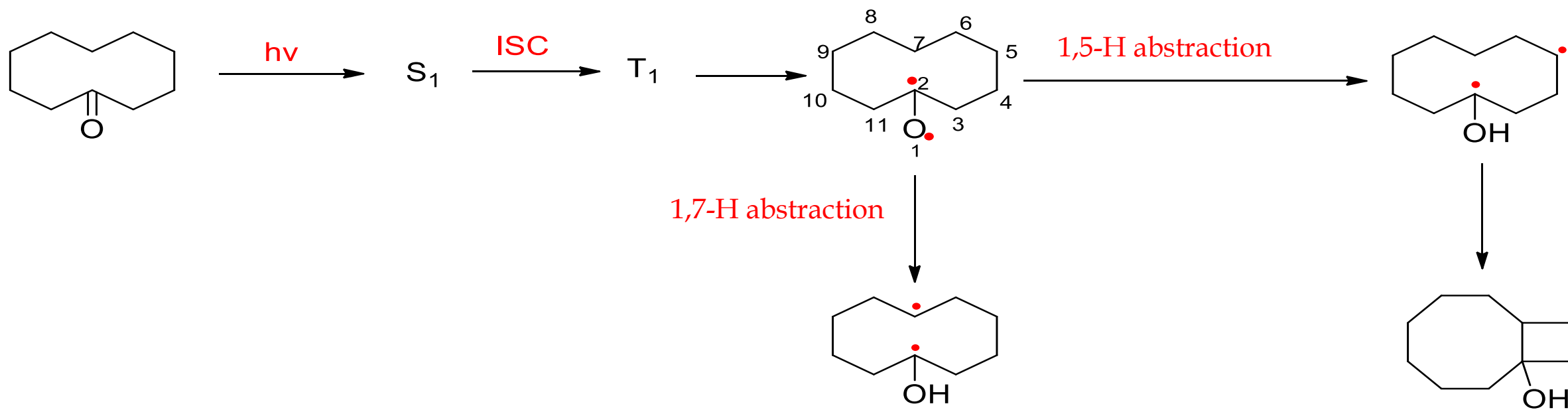


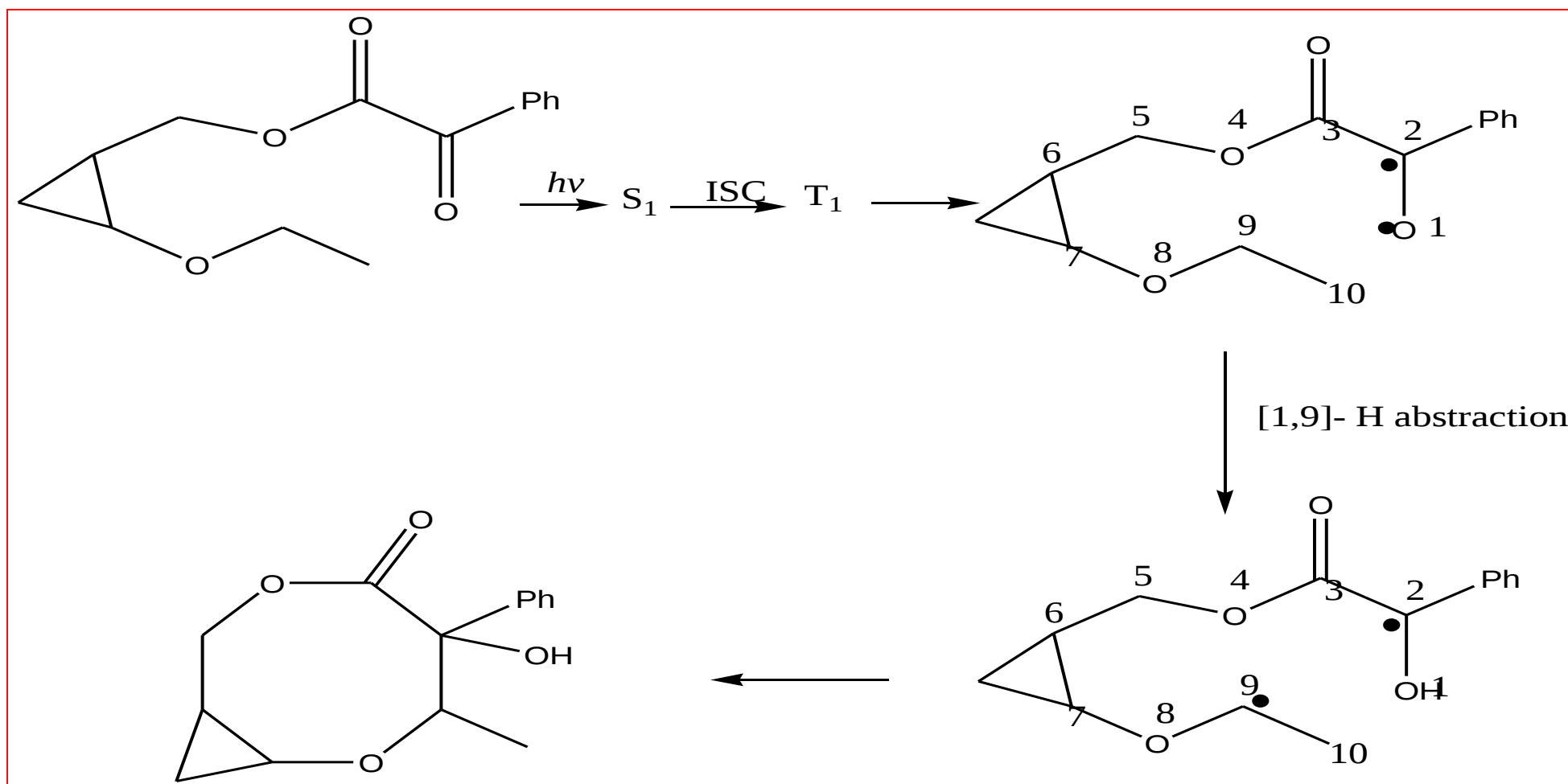
1,5-Hydrogen shift

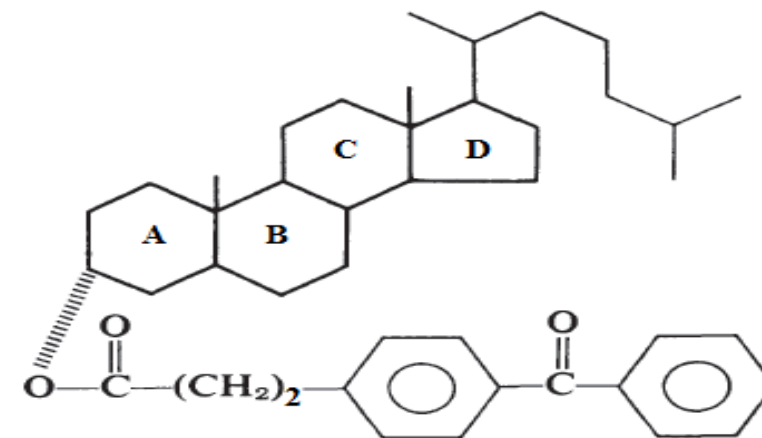
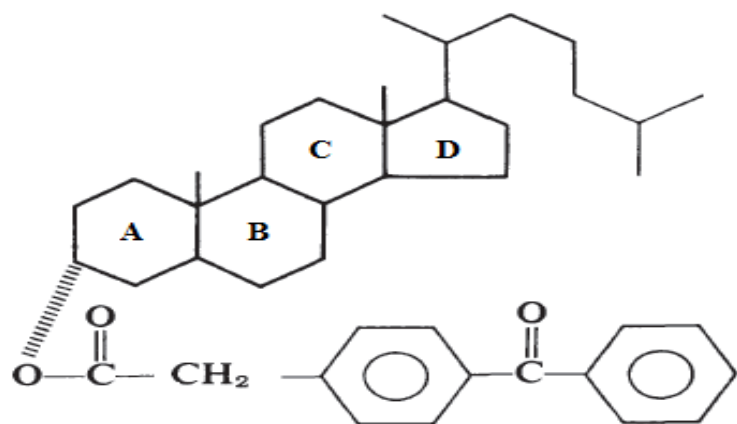




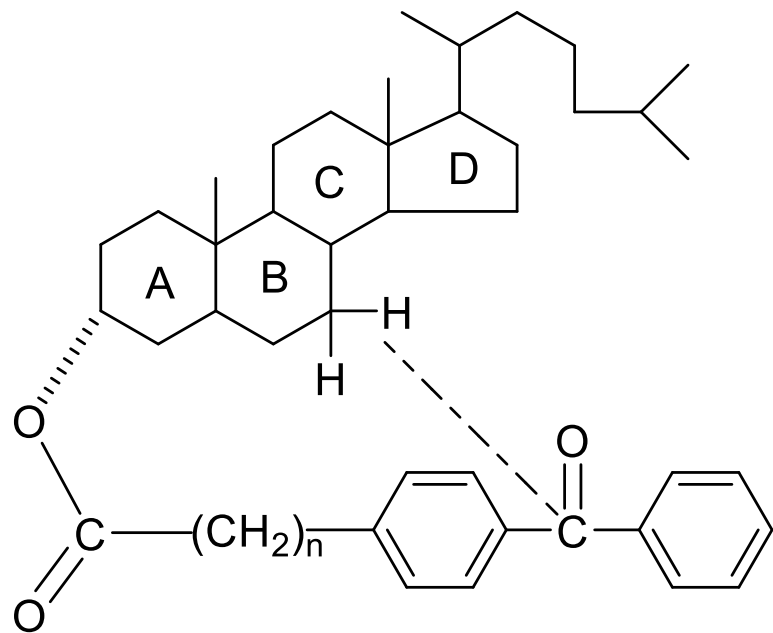




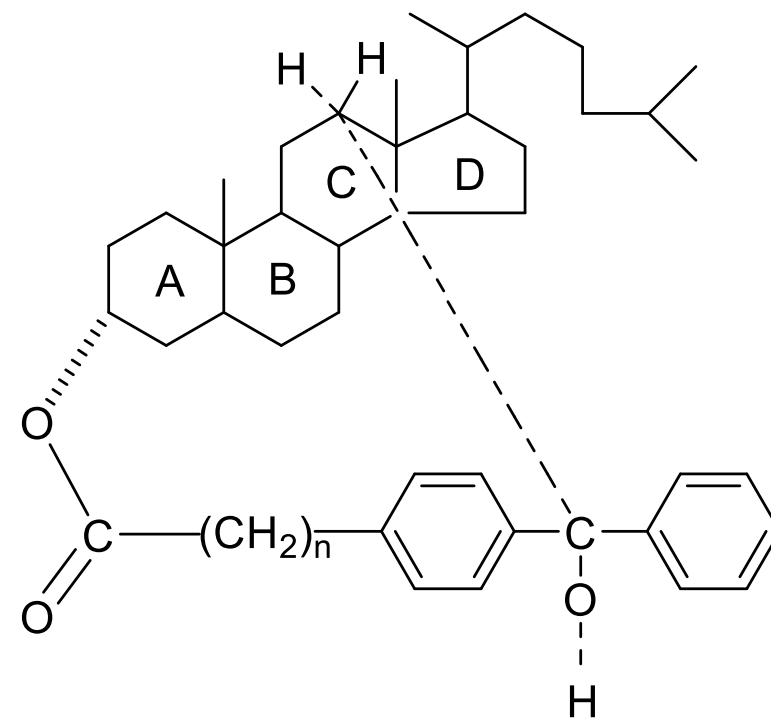




همان طور که مشاهده می شود این دو ساختار استروئیدی فقط یک CH_2 با هم اختلاف دارند. مبنای جذب هیدروژن در این موارد، ساختار مدل است. همان طور که قبلاً بیان شد، انتقال زمانی صورت می گیرد که هیدروژن روی اتم کربنی باشد که در صفحه ی گروه کربونیل قرار دارد.

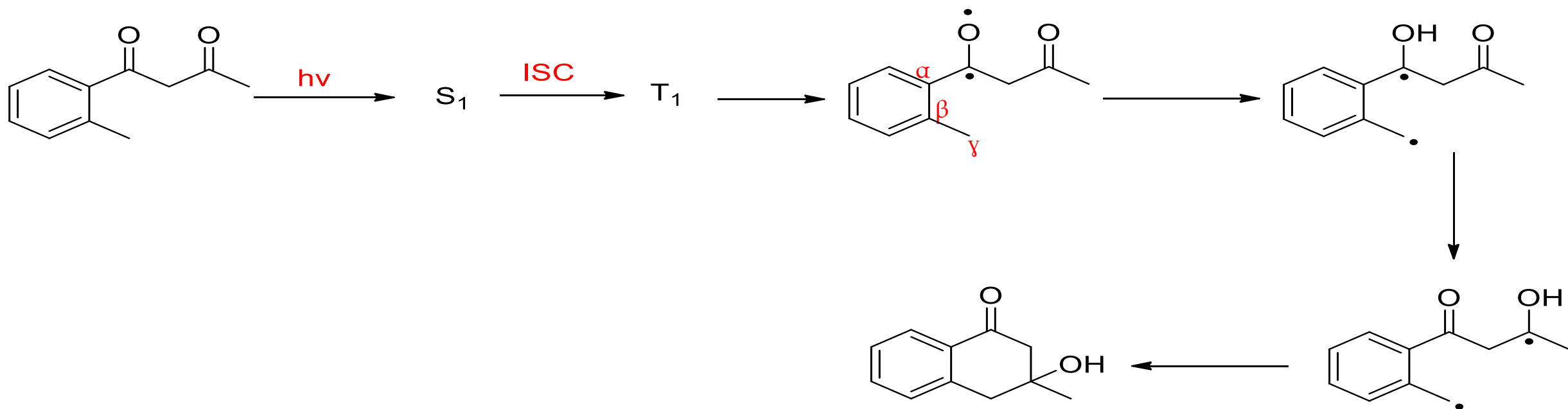


$n = 1$



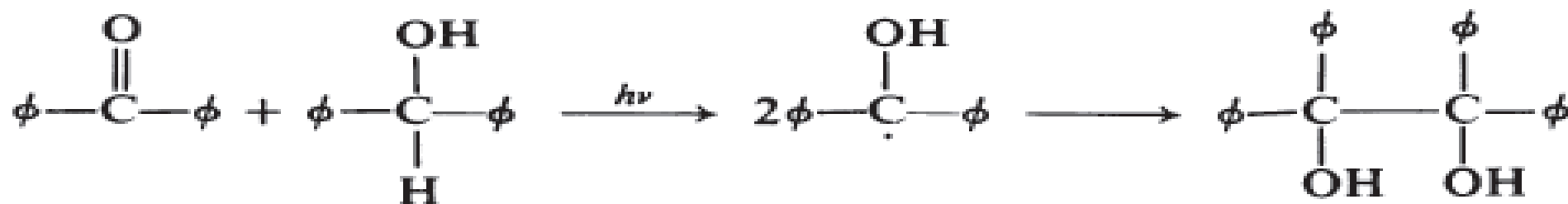
$n = 2$

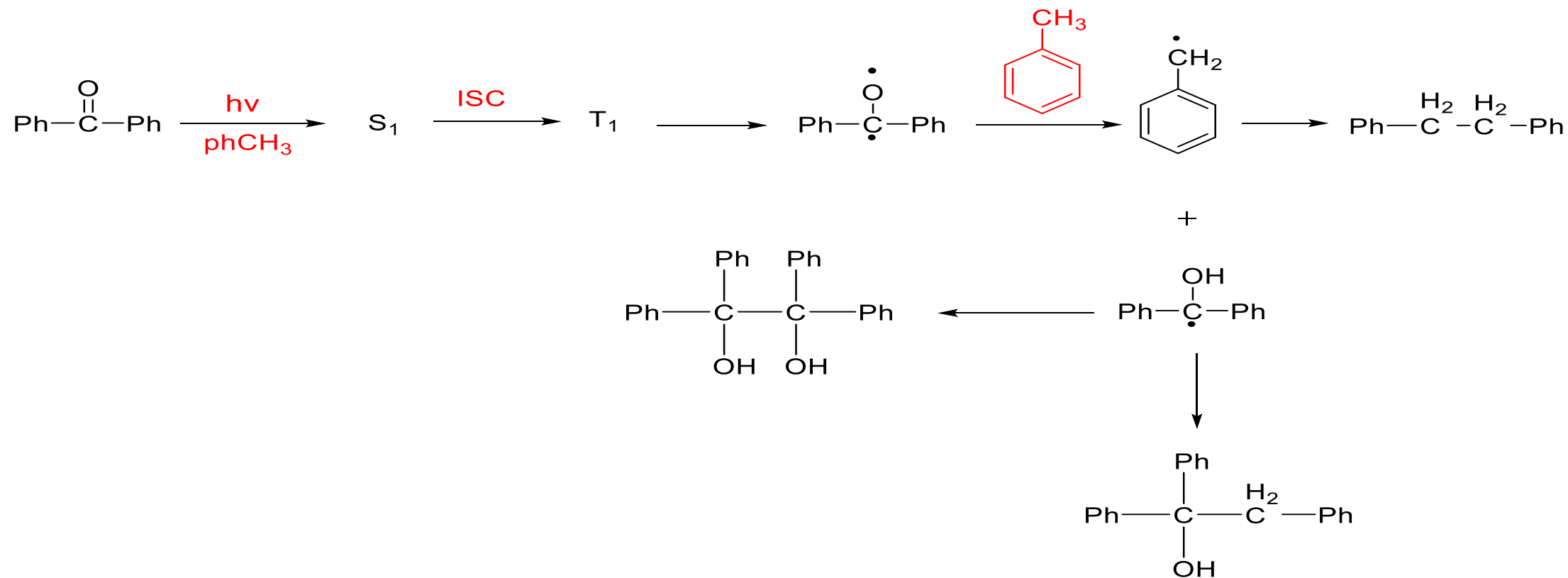
هنگامی که $n = 0, 1$ باشد به نظر می رسد ساختار دارای صورتبندی سختی برای نزدیک شدن دو رادیکال حاصل از جذب هیدروژن برای تشکیل پیوند کربن-کربن می باشد.



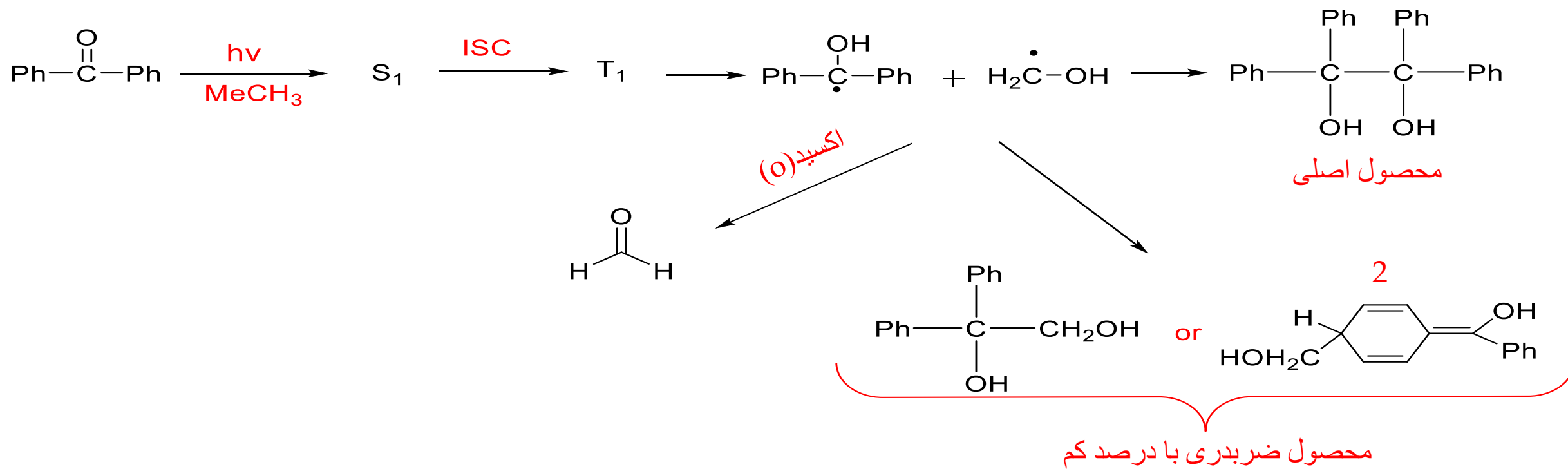
Intermolecular Hydrogen Abstraction

در این دسته از واکنش ها، جذب هیدروژن از مولکولی دیگر صورت می پذیرد، در برخی از موارد این جذب می تواند از مولکول های حلال باشد یا اینکه ترکیب کتونی را در مقابل ترکیبات الکلی قرار دهیم. وقتی مولکول کتونی در مقابل ترکیبات الکلی قرار می گیرد، ترکیبات الکلی تبدیل به کتون می شوند و کتون تبدیل به الکل می شود، به این دسته از واکنش ها اصطلاحاً **Photoreduction** می گویند.

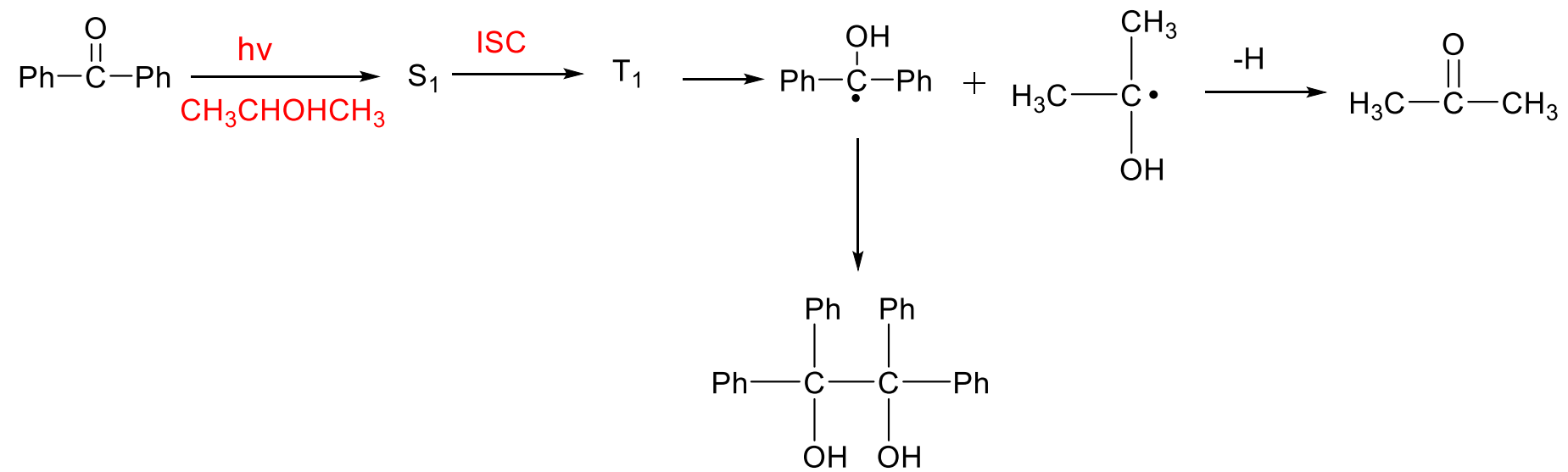


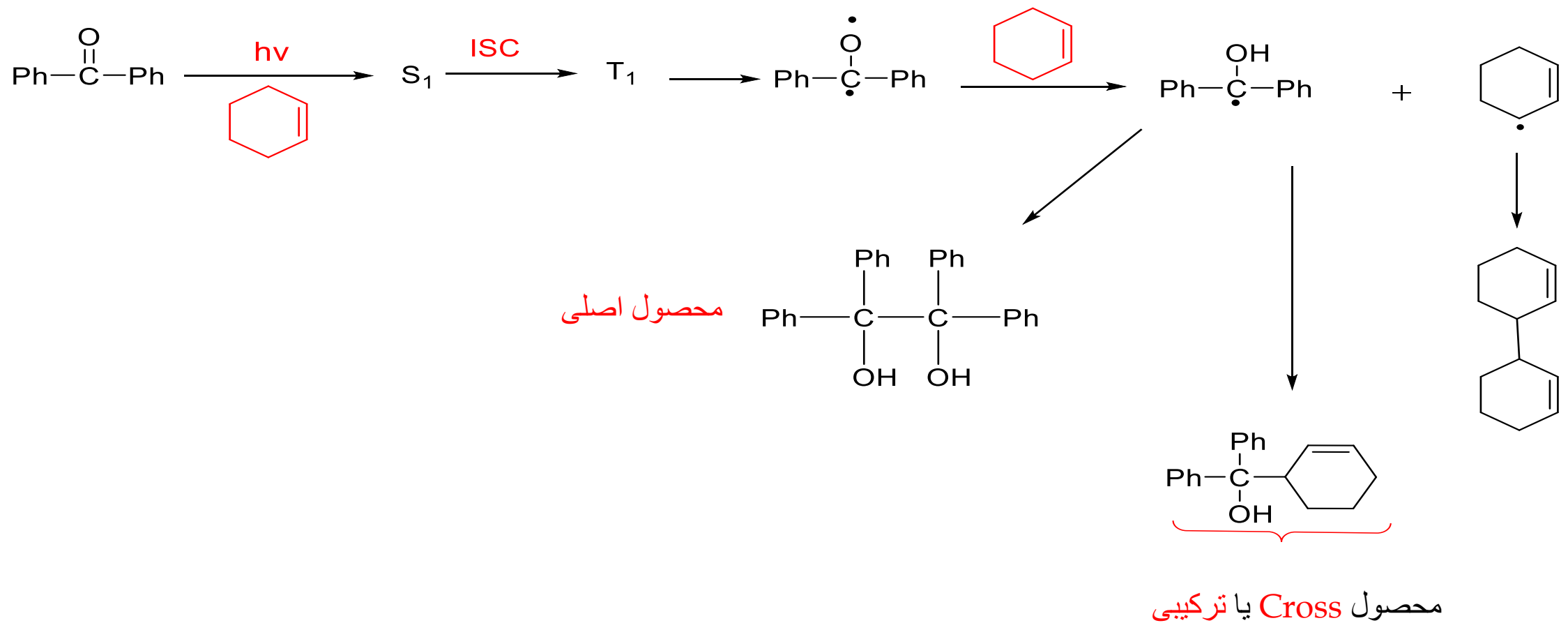


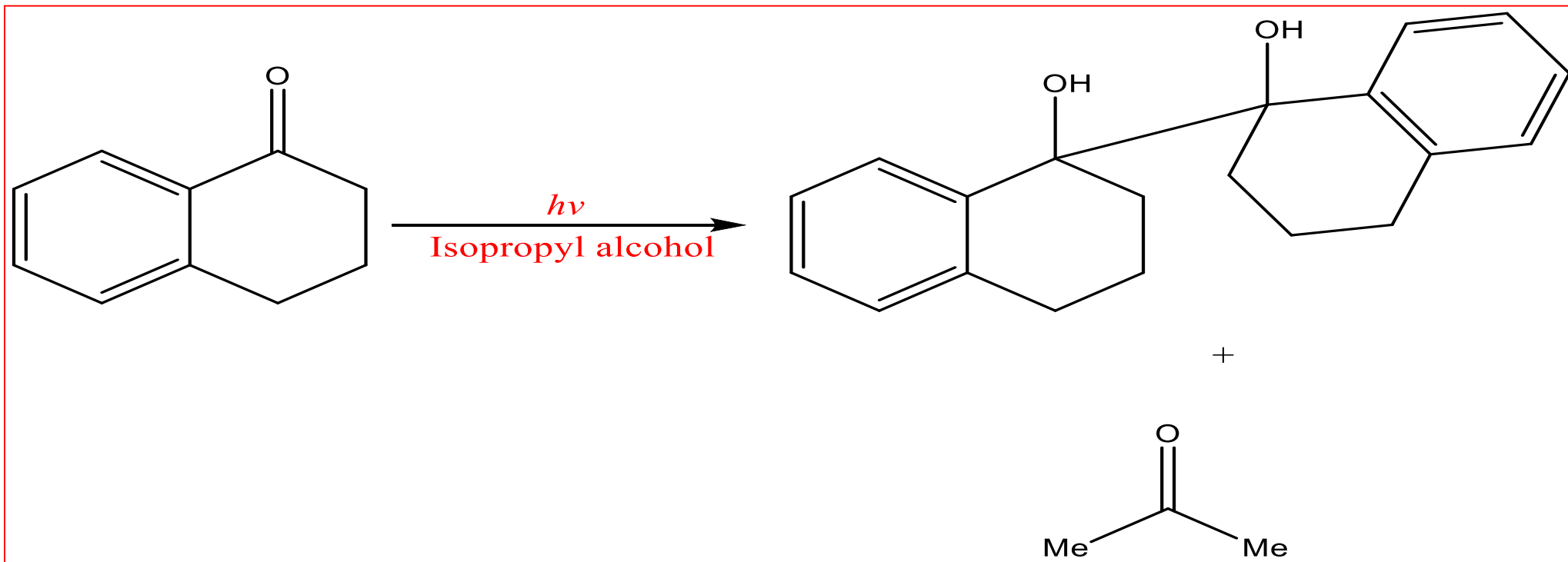
مدت های زیادی اعتقاد بر این بود که ترکیب مخلوط (یا Cross یا ضربداری) اصلاً به وجود نمی آید ولی در عمل دیده می شود که مقداری از این محصول هم به دست می آید.



نکته: در محصول 2 بخاطر ممانعت، $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{OH}$ به حالت پارا اضافه می‌شود.



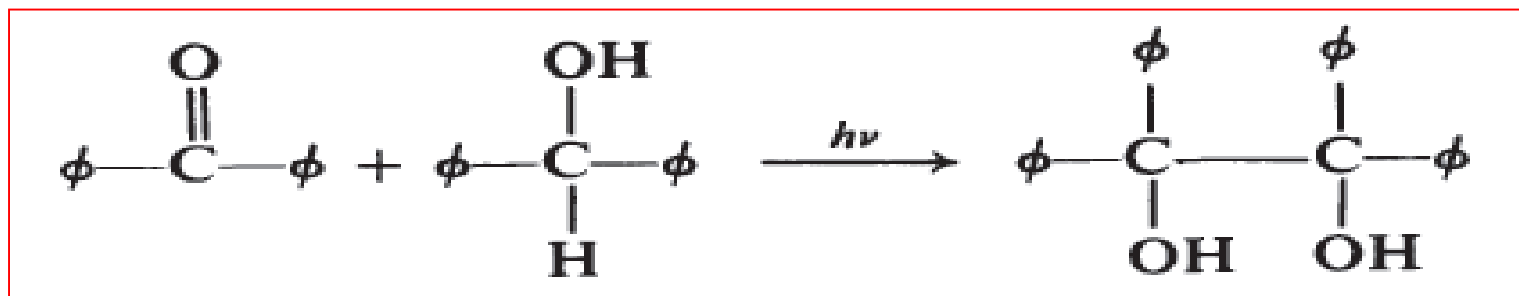




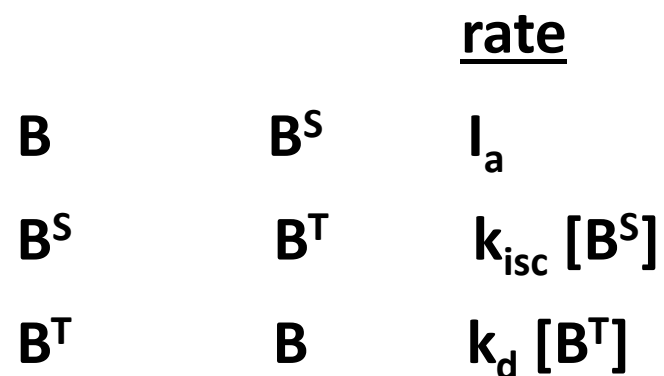
❖ در فاز مایع، α -cleavage در میان کتون های با حلقه ی کوچک اتفاق می افتد، چون مولکول تحت فشار است.

❖ یکی از تفاوت هایی که معمولاً در فوتولیز فاز مایع و گاز وجود دارد این است که در فاز گازی امکان واکنش از سطوح ارتعاشی بالاتر حالت برانگیخته انجام می شود در حالیکه در فاز مایع، انجام واکنش از حالت های ارتعاشی بالاتر منع می شود.

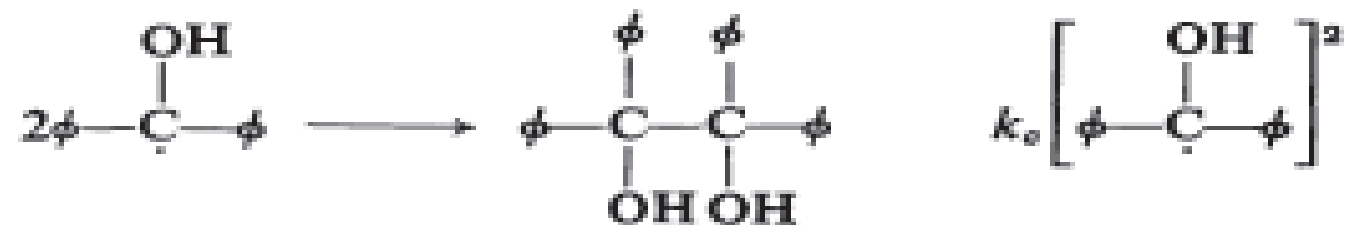
❖ در فاز حلال امکان واکنش های برگشت زیاد می شود (چون Cage ایجاد می شود).



The photoreduction of arylketones



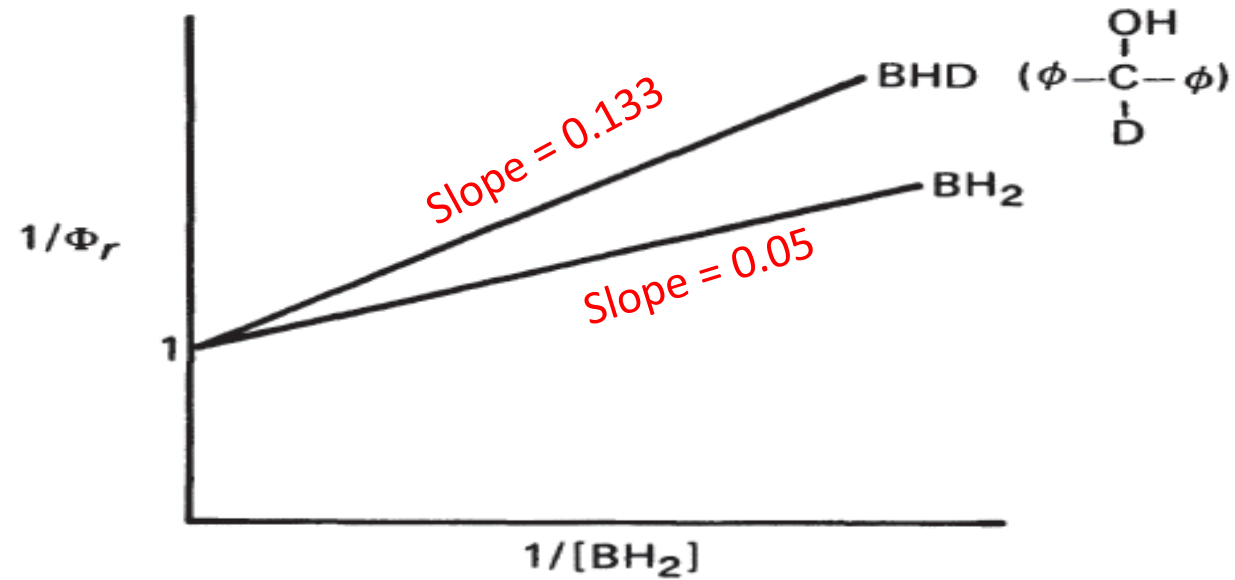
❖ چرا حالت تریپلت در این واکنش دخالت می کند؟
فرض کنید واکنش با حالت تریپلت بنزوفنون (B) شروع شود.



□ اگر مرحله آخر، ترکیب دو رادیکال سریع باشد، مرحله تشکیل کتیل مرحله تعیین کننده سرعت خواهد بود.

$$\Phi_r = \frac{\Phi_{isc} k_r [BH_2]}{k_d + k_r [BH_2]}$$

$$\frac{1}{\Phi_r} = \frac{1}{\Phi_{isc}} + \frac{k_d}{\Phi_{isc} k_r [BH_2]}$$



$$\Phi_{isc} = 1$$

❖ این رابطه خطی با مکانیزم مطابقت دارد اما ثابت کننده نیست که حالت Singlet دخالت ندارد.

1. Hydrogen atom abstraction is bimolecular reaction:

$$k_{\text{diffn}} = 1 \times 10^{10} \text{ lit/mol.s from:}$$

$$k_{\text{diffn}} = 8RT/3000\eta$$

Hammond:

$$k_{\text{diffn}} = 2 \times 10^9 \text{ lit/mol.s}$$

بخاطر اثر ایزوتوپی

$$k_r(\text{max}) \approx 2 \times 10^8 \text{ liters/mole-sec}$$

Since the slope = $k_a/\Phi_{\text{isc}}k_r$ and $\Phi_{\text{isc}} = 1$,

$$k_a/k_r = 0.05 \quad \text{for } \text{BH}_2$$

Therefore

$$k_a(\text{max}) = 0.05k_r = 0.05(2 \times 10^8) = 1 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

$$K_d (\text{decomposition}) = k_{\text{isc}} = k_f \quad \text{ممکن است}$$

زیرا ثابت سرعت فلوروسانس k_f در رقابت با k_d است.

K_d = Radiationless deactivation of the excited state

$$K_f \sim 5 \times 10^6 \text{ Sec}^{-1}$$

مقدار k_f را از روی معادلات محاسبه کرده اند و برابر با:

در واقعیت، با توجه به اینکه هیچگونه فلوروسانسی اتفاق نیفتاده و حساسیت فلوروسانس نیز بالا است بطوریکه دستگاه های فلوروسانس قادرند فلوروسانس با کوانتم یلد 0.001 را شناسائی کنند، از اینرو پیش بینی می شود که ثابت سرعت k_d حداقل 1000 بار بیشتر از k_f باشد. در نتیجه:

$$K_d > 1000 k_f > 5 \times 10^9 \text{ Sec}^{-1}$$

ما قبلاً دیده ایم که از طریق تجربی ماکزیم مقدار k_d بدست آمده برای بنزوفنون برابر با $1 \times 10^7 \text{ Sec}^{-1}$ است.

$$K_d = 1 \times 10^7 \text{ Sec}^{-1}$$

بنا بر این نمونه های که در واکنش احیای نوری دخالت دارند نمی توانند حالت Singlet داشته باشند.

2. Evidence that the reactive state is a triplet follows from the use of triplet quenchers (oxygen and paramagnetic salts). For this we must add a further step to the mechanism:



The expression for the quantum yield now becomes

$$\Phi_r = \frac{\Phi_{isc}k_r[BH_2]}{k_d + k_r[BH_2] + k_q[Q]}$$

or

$$\frac{1}{\Phi_r} = \frac{1}{\Phi_{isc}} + \frac{k_d + k_q[Q]}{\Phi_{isc}k_r[BH_2]}$$

Since $\Phi_{isc} = 1$,

$$\frac{1}{\Phi_r} = 1 + \frac{k_d}{k_r[BH_2]} + \frac{k_q[Q]}{k_r[BH_2]}$$

*Approximate Rate Constants for the
Photoreduction of Benzophenone⁽¹⁾*

Rate constant	Quencher	Value
k_q	Fe[DPM] ₃	2×10^9 liters/mole-sec
k_q	O ₂	1×10^9 liters/mole-sec
$k_r(\text{H})$		5×10^6 liters/mole-sec
$k_r(\text{D})$		1.8×10^6 liters/mole-sec
k_d		$2.6 \times 10^5 \text{ sec}^{-1}$

$$k_q/k_r = 230 \text{ moles/liter} \quad (\text{Q} = \text{O}_2)$$

Since these values are of the same order of magnitude, Hammond assumed that the quenching was diffusion controlled with $k_q = 2 \times 10^9$ liters/mole-sec

Ferric dipivaloyl methide

k_d/k_r را می توان از دو روش بدست آورد:

1 غلظت $[BH_2]$ را ثابت بگیریم $[Q]$ متغیر باشد.

2 اندازه گیری شیب نمودار $1/\Phi$ در مقابل $1/[BH_2]$ در حضور و غیاب $[Q]$.

از روش اول بیشتر استفاده می کنند که $k_q/k_r = 230 \text{ lit/mol}$ برای $Q = O_2$ و برای $Q = Fe[DPM]_3$ مقدار $k_q/k_r = 400$ بدست آوردند. چون مرتبه بزرگی هردو یکسان است پس هاموند حدس زد که quenching تحت کنترل diffusion می باشد از آنجا که برای k_{diffun} طبق رابطه $8RT/3000\eta$ مقدار $2 \times 10^9 \text{ lit/mol}$ بدست آمد. در نتیجه $k_q = 2 \times 10^9 \text{ lit/mol}$ می باشد. با استفاده از این مقادیر k_r را محاسبه کردند که با داده های حاصل از تکنیک photolysis Flash مطابقت دارند.

$$K_q/k_r = 230 \quad (Q = O_2)$$

$$K_q/k_r = 400 \quad (Q = Fe[DPM]_3) \quad \text{Ferric dipivaloyl methide}$$

Hammond فرض کرد که خاموش کردن, مرحله diffusion controlled باشد.

$$:K_q = 2 \times 10^9 \text{ lit.mol}^{-1}.\text{Sec}^{-1}$$

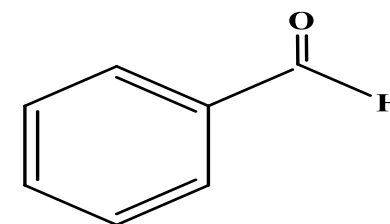
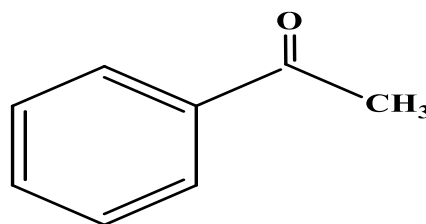
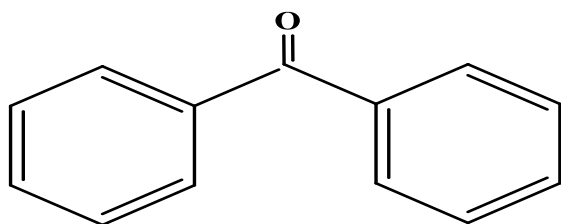
با استفاده از این مقدار برای k_q ثابت سرعت سایر فرآیندها قابل محاسبه است. این مقادیر با مقادیر محاسبه شده از تکنیک Flash photolysis در حالت Triplet مطابقت دارد.

در واقع با ثابت نگهداشتن $[Q]$ و بوسیله اندازه گیری شیب $1/\Phi$ بر حسب $1/[BH_2]$ می توان ثابت های سرعت را اندازه گیری نمود.

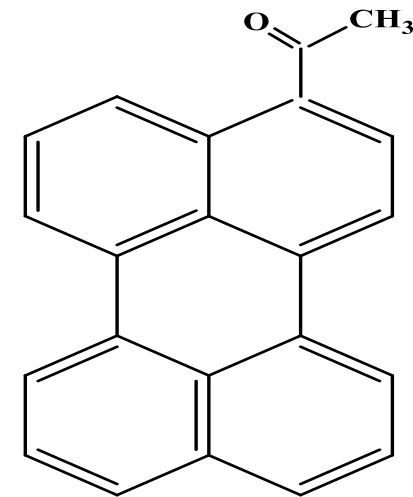
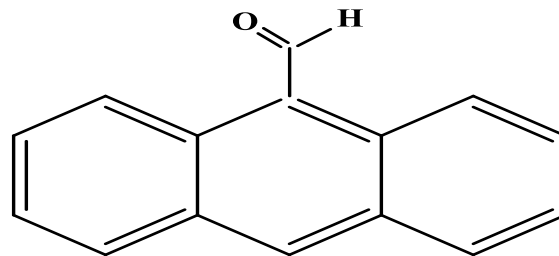
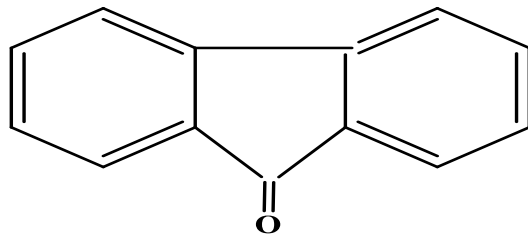
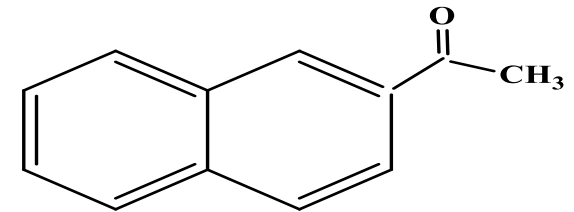
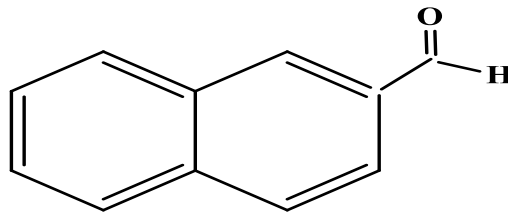
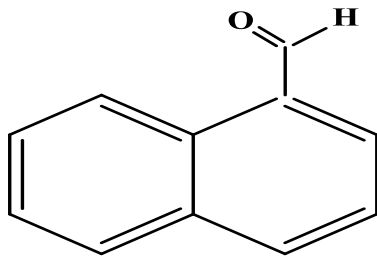
احیای نوری آریل کتون‌ها

جنبه های ساختاری

سه ترکیب کربونیل زیر درایزوپروپیل الکل به عنوان حلال یا در حضور بنزهیدرول تحت تاثیر احیای نوری قرار گرفته‌اند



از طرف دیگر ترکیبات زیر تحت این شرایط متحمل احیای نوری قرار نمی‌گیرند.
اگر انجام شود به کندی و در شرایط سخت تری انجام می‌شود.

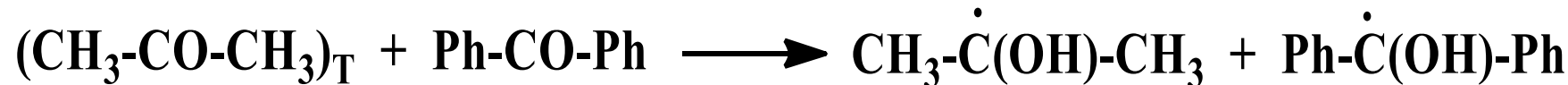


چه عواملی باعث می‌شود که یک ترکیب کتونی یا آلدهیدی واکنش احیای نوری را انجام دهد و دیگری ندهد؟

The triplet energies of some compounds of interest are

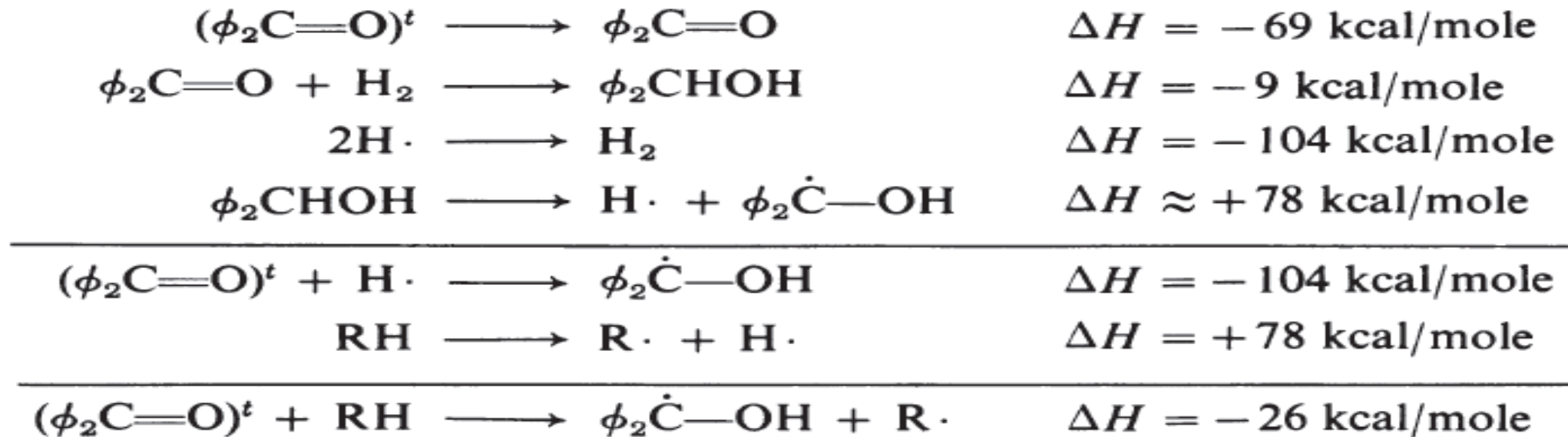
benzophenone	$E_t = 68.5 \text{ kcal/mole}$
acetophenone	$E_t = 73.6 \text{ kcal/mole}$
fluorenone	$E_t = 53.3 \text{ kcal/mole}$

هم چنانکه قبلاً" اشاره شد مرحله تعیین کننده سرعت احیای نوری بنزوفنون جذب اتم هیدروژن بوسیله حالت برانگیخته Triplet استون است که رادیکال کتیل را تولید می کند.



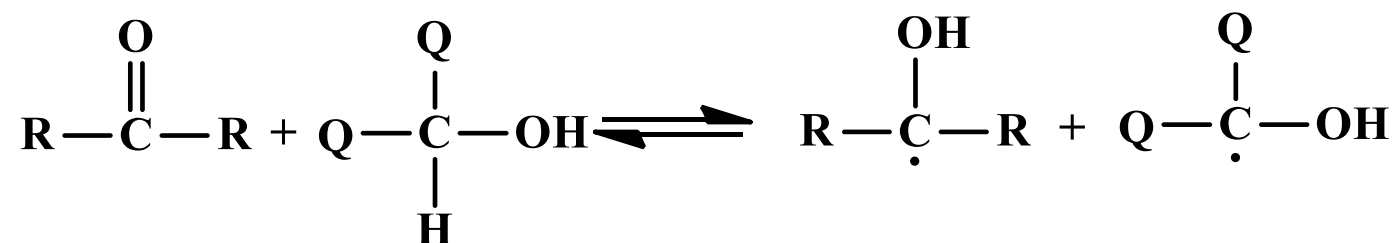
احتمالاً ترکیباتی که واکنش احیای نوری را انجام نمی دهند انرژی کافی برای جذب پروتون را از طریق حالت های Triplet خودشان ندارند تا رادیکال کتیل را تولید کنند (انرژی اکتیواسیون).

جزئیات انرژی واکنش جذب (هیدروژن) برای ترکیب بنزوفنون



Thus for the photoreduction of benzophenone in the presence of benzhydrol ($\text{RH} = \phi_2\text{CHOH}$, $\text{C—H} \approx 78 \text{ kcal/mole}$) the overall reaction is *exothermic* by 26 kcal/mole. For the photoreduction of acetophenone the value calculated in this way is -31 kcal/mole , while for fluorenone the abstraction is still exothermic by 10 kcal/mole. Clearly, the energetics of the abstraction reaction is not the reason why benzophenone and acetophenone photoreduce but fluorenone does not, since the values for the overall reaction would indicate that all three compounds should react. However, this conclusion is not necessarily valid if large activation energies are involved.*

2) Reversible Reaction

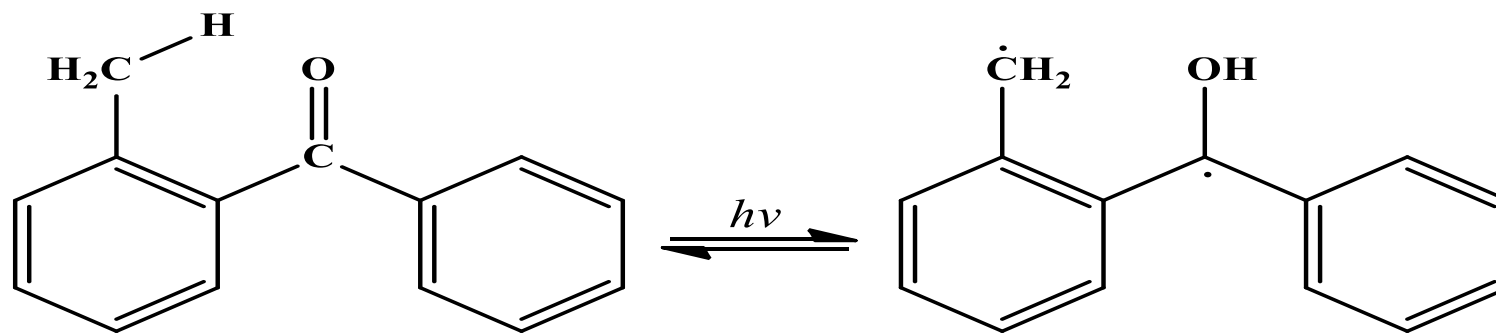


To test this hypothesis, α -naphthaldehyde, which is apparently inert toward photoreduction, was irradiated in the presence of optically active 2-octanol. If a reversible hydrogen abstraction were to occur, a loss of optical activity in the 2-octanol should result. The results showed no loss in optical activity; thus the question of a reversible reaction has been answered.

3) Competitive Reactions

دلیل دیگری که برخی از ترکیبات کتون‌ی واکنش احیای نوری را انجام نمی‌دهند این است که ممکن است درگیر واکنش‌های رقابتی شوند.

به عنوان مثال ترکیب زیر به حالت برانگیخته‌ی تریپلت می‌رود ولی بعد به جای واکنش با حلال، واکنش درون مولکولی می‌دهد:



4) The nature of the excited state

In the case of aromatic ketones we are actually dealing with two distinct chromophores: that due to the aromatic nucleus ($\pi \rightarrow \pi^*$ transitions) and that due to the carbonyl group ($n \rightarrow \pi^*$ transitions). For a simple aromatic carbonyl compound such as benzaldehyde or benzophenone the lowest triplet state is $n \rightarrow \pi^*$ in character. However, as the conjugation in the aromatic nucleus becomes greater (e.g., a naphthyl group), the $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet is lowered in energy and in many cases is actually the lowest triplet state. Since the chemistry we are observing is localized at the carbonyl group, one might expect that a transition localized generally within this same area ($n \rightarrow \pi^*$) would be responsible for the photoreduction, and one localized primarily in the aromatic nucleus would be inactive toward photoreduction. This might then explain why some compounds photo-reduce and some do not.

Quantum Yields for the Photoreduction of Benzophenones^a

Ketone	Φ_r in IPA	T_1	EPA, IPA E_T , cm ⁻¹	EPA τ^{77° , msec	Φ_r in C ₆ H ₁₂	T_1	MC E_T , cm ⁻¹	MC τ^{77° , msec
Benzophenone	1.0	$n \rightarrow \pi^*$	24,400 (413 nm)	5.4	0.5	$n \rightarrow \pi^*$	24,000 (417 nm)	5.1
4-F—	1.0	$n \rightarrow \pi^*$	24,400	5.6	—	$n \rightarrow \pi^*$	24,100	13
4-Cl—	1.0	$n \rightarrow \pi^*$			—	$n \rightarrow \pi^*$		
4-Br—	1.0	$n \rightarrow \pi^*$	24,400	5.4	—	$n \rightarrow \pi^*$	24,100	21
4- ϕ — (and 3- ϕ —)	0.1	$\pi \rightarrow \pi^*$	22,000	200	0.05	$\pi \rightarrow \pi^*$	21,500	150
4,4'-MeO—	1.0	$n \rightarrow \pi^*$	24,400	32	—	$n \rightarrow \pi^*$	24,100	25
4-HO—	0.02	CT	24,400	36	0.9	$n \rightarrow \pi^*$	24,100	34
3-H ₂ N—	0.03	CT	20,000	145	0.03	CT, $\pi \rightarrow \pi^*$	22,300	100
4-H ₂ N—	0.00	CT	22,000	200	0.20	?	23,500	33
4,4'-Me ₂ N—	0.00	CT	22,000	106	0.60	$n \rightarrow \pi^*$	23,000	41

^a IPA, isopropyl alcohol; MC, methyl cyclohexane; EPA, 5:5:2, ether: isopentane: alcohol; τ^{77° is the lifetime in rigid glasses at 77°K

مشتقات بنزوفنون در حالتی که پائین ترین سطح Triplet را در انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ دارند واکنش های احیای نوری را بخوبی انجام می دهند. در حالت های که انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ انرژی کمتری دارند احیای نوری ضعیف می شود. در حالی که آن های که پائین ترین Triplet مربوط به Charge transfer دارند ضعیف ترین واکنش را دارند.

از طرف دیگر در حلال های غیر قطبی مثل سیکلو هگزان که در آن $n \rightarrow \pi^*$ پائین ترین انرژی را دارد راندمان کوانتومی احیای نوری در 4,4'-Me₂N تقویت می شود چون حلال قطبی باعث افزایش انرژی $n \rightarrow \pi^*$ می گردد و در نتیجه احیای نوری کم می شود.

راندمان کوانتومی در ایزوپروپانول با فاکتوری برابر با 100 کاهش می یابد اگر چه اختلاف در انرژی حالت های Triplet زیاد نیست. این مطلب مجددا نشان می دهد که فاکتوری که به ساختمان الکترونی پائین ترین حالت Triplet مربوط می شود مسئول تغییر در فعالیت با استخلاف است.

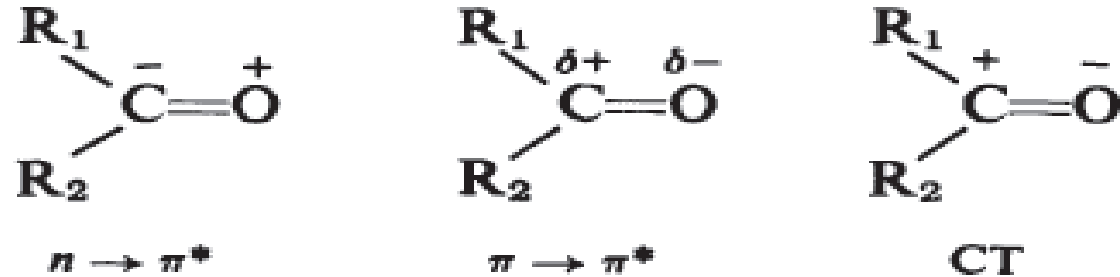
Since CT and $\pi \longrightarrow \pi^*$ transitions are red-shifted (i.e., toward lower energy) in polar solvents such as isopropyl alcohol and $n \longrightarrow \pi^*$ transitions are blue-shifted, replacement of the polar solvent with cyclohexane lowers the energy of the $n \longrightarrow \pi^*$ triplet state so that, in the case of 4,4'-dimethylaminobenzophenone, the lowest triplet is of the $n \longrightarrow \pi^*$ type and the quantum yield for photoreduction rises from zero in isopropanol to 0.6 in cyclohexane.

TABLE 3.7. Solvent Shifts for Various Transitions in *p*-Substituted Benzophenones^{(44),a}

State	Intensity (log ϵ)	Solvent shift, cm^{-1}	Energy range, cm^{-1}	<i>S</i> – <i>T</i> splitting, cm^{-1}
$n \longrightarrow \pi^*$	2	—800	30,000	< 3,000
$\pi \longrightarrow \pi^*$	4	+ 600	40,000	10,000
CT	3–4	+ 2500	30,000	> 3,000

^a In proceeding from a polar to a nonpolar solvent.

سیستم های کتونی با انتقالات مختلف از نظر بار به صورت زیر هستند:



چرا انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ باز هم می تواند واکنش احیای نوری را انجام دهد اما به کندی؟

چون حالت های الکترونی کاملاً خالص نیستند، یعنی انتقال π^* مقدار n خصلت π^* دارد و عکس آن نیز صادق است در واقع می توان گفت در حالت های تریپلت بخشی از انتقالات π^* است و بخشی هم $\pi \rightarrow \pi^*$

$$T = a (n \rightarrow \pi^*) + b (\pi \rightarrow \pi^*)$$

a and b are mixing coefficients

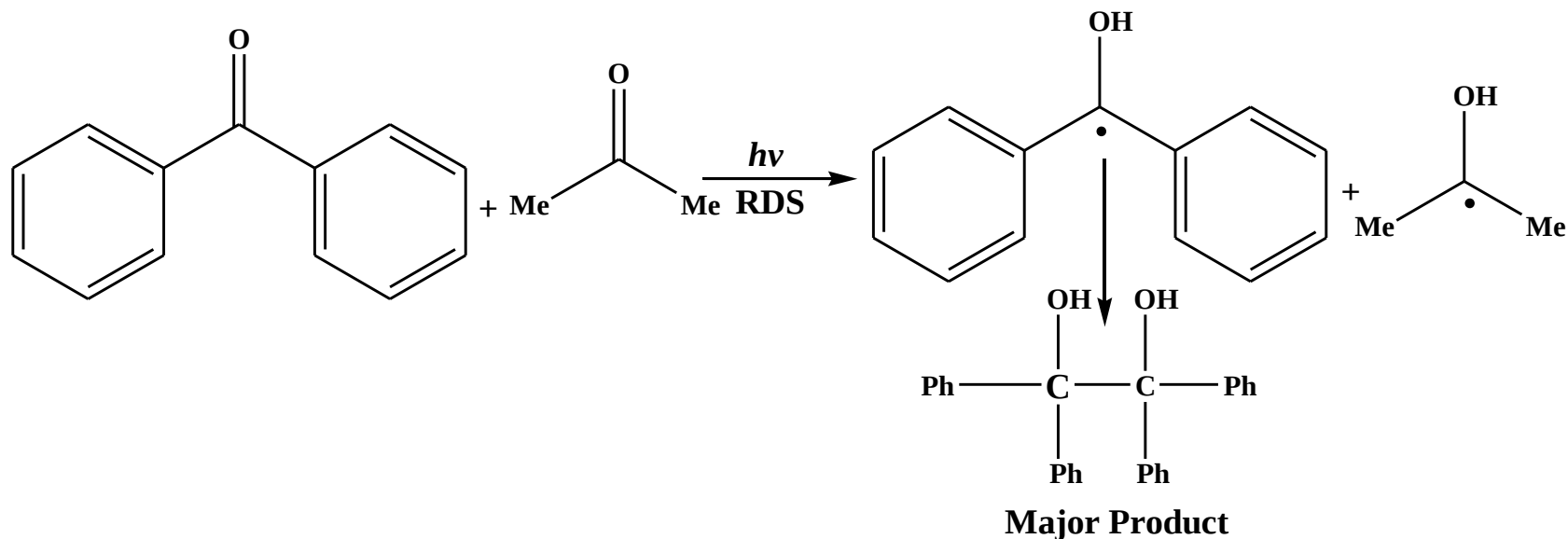
در برخی از سیستم ها مثل سیستم های زیر ممکن است انرژی های انتقال خیلی متفاوت نباشند اما طول عمر سیستم های رادیکالی با هم فرق کند و علت آن این است که نوع انتقالات با هم فرق دارند. در جدول زیر اگر چه راندمان کوانتومی برای احیای نوری استوفنون وپارا-متیل استوفنون در ایزو پروپانول تقریبا برابر هستند اما این دو ترکیب در طبیعت در پائین ترین سطوح حالت های **Triplet** خود با هم فرق دارند. هم چنانکه این تفاوت نیز بوسیله اختلاف در طول عمرهای فسفرسانس نشان داده شده است. این نتیجه باید از اختلاف مقدار خصلت های $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ در پائین ترین حالت **Triplet** آنها ناشی شود .

Quantum Yields for the Photoreduction of Acetophenones

Compound	2-Propanol	E_T, cm^{-1} ($\times 10^{-4}$)	E_T, kcal	τ_p	Φ_p
	313 nm Φ ketone				
Acetophenone	0.68	2.59	74.1	0.004	0.74
<i>p</i> -Me—	0.66	2.55	72.8	0.084	0.61
<i>m</i> -MeO—	0.006	2.53	72.4	0.25	0.35

نتایج حاصله:

- اختلاف در فعالیت نسبت به واکنش احیای نوری از اختلاف در خصلت پایین ترین حالت برانگیخته‌ی تریپلت ناشی می شود.
- ترکیباتی که دارای پایین ترین حالت تریپلت π^* هستند از همه بیشتر نسبت به واکنش های احیای نوری فعال می باشند.
- برای ترکیباتی که پایین ترین حالت های تریپلت را برای $\pi^* \rightarrow n$ دارند فاکتورهایی که فاصله ی انرژی (گپ انرژی) بین حالت های تریپلت بالاتر $\pi \rightarrow \pi^*$ و پایین ترین تریپلت $\pi^* \rightarrow n$ را کاهش می دهند فعالیت نوری را کم می کنند.
- برای ترکیباتی که پایین ترین حالت تریپلت آن ها $\pi \rightarrow \pi^*$ باشد فاکتورهایی که فاصله ی انرژی بین حالت تریپلت بالایی $\pi^* \rightarrow n$ و پایین ترین حالت تریپلت را کاهش می دهند فعالیت را نسبت به احیای نوری افزایش می دهند.



❖ For compounds having lowest $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet states, factors that increase vibronic coupling with higher $n \rightarrow \pi^*$ triplets and spin-orbit coupling with $n \rightarrow \pi^*$ singlets will increase reactivity through mixing of the states. Since vibronic and spin-orbit coupling depend inversely upon the energy separation between the states, closely lying $n \rightarrow \pi^*$ singlet and triplet states will couple more strongly with the lowest $\pi \rightarrow \pi^*$ triplet than higher lying states.

Vibronic coupling (also called nonadiabatic **coupling** or derivative **coupling**) in a molecule involves the interaction between electronic and nuclear vibrational motion.

واکنش ثانویه

فرآیند شیمیائی اولیه در مورد احیای نوری کتونهای آروماتیک جذب اتم هیدروژن از حلال است. مانند احیای نوری بنزوفنون در ایزوپروپیل الکل در محیط واکنش از طریق ستن برانگیخته T جهت تشکیل رادیکال کتیل. محصول نهائی بنزپیناکول با راندمان کوانتومی 1 است.

در این بخش واکنش های نوع دوم که بعد از تشکیل رادیکال کتیل حاصل می شوند مورد بررسی قرار می گیرند که منجر به محصولات ناشی از کتون و منبع هیدروژنی اولیه می شوند.

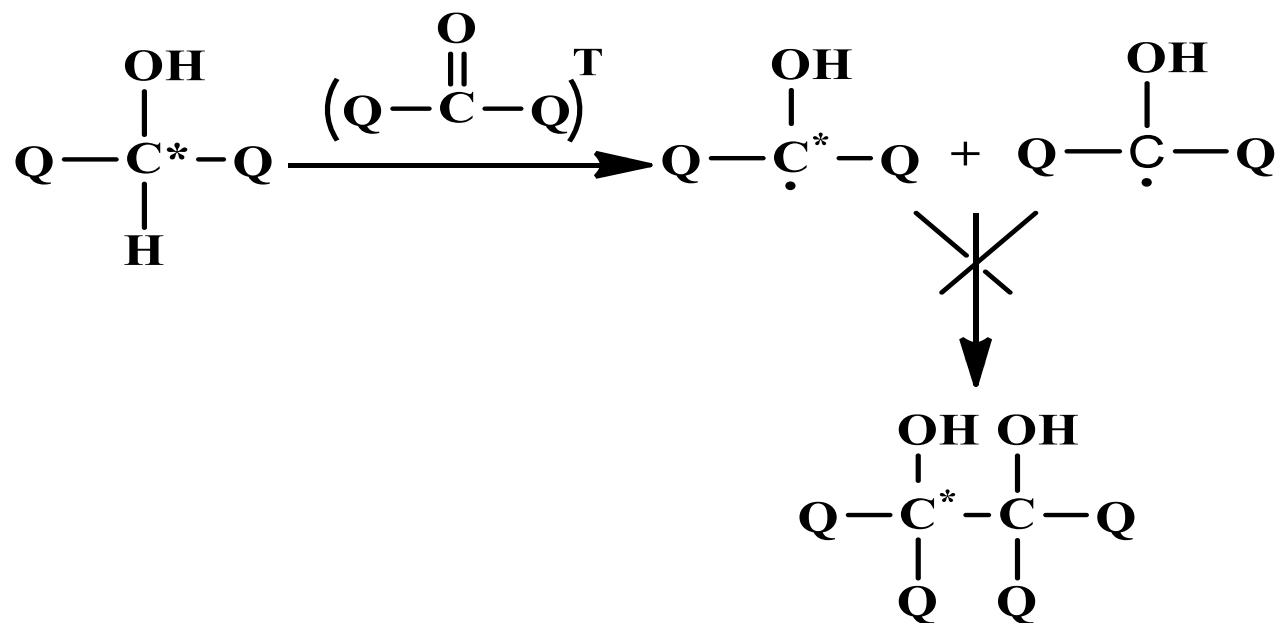
در زمینه ی واکنش های احیای نوری دو دسته بحث داریم:

✓ برای اینکه احیای نوری رخ ندهد در همان ابتدای واکنش اتفاقی برای مواد اولیه بیفتد که واکنش پیش نرود

✓ بعد از اینکه واکنش انجام شد (مرحله ی RDS رخ داد) و رادیکال تشکیل شد اتفاقی برای رادیکال بیفتد و از احیای نوری جلوگیری کند و منجر به محصول واکنش نشود.

اگر از الکلی استفاده کنیم که فعال نوری باشد و پس از تشکیل شدن محصول، الکلی فعالیت نوری اش را از دست ندهد نتیجه می گیریم که واکنش برگشتی نیست. یعنی الکلی در واکنش شرکت نکرده است. چون در غیر اینصورت راسمیک می شود.

اگر از بنزهیدرول نشان گذاری شده C^{14} استفاده شود و محصول بنزپیناکول بدست آمده را برای دیدن C^{14} بررسی کنیم دیده می شود که هیچگونه C^{14} در محصول یافت نمی شود. این نشان می دهد که یک نوع انتقال سریع رادیکال هیدروژن از رادیکال کتیل حاصله از جذب هیدروژن بنزهیدرول اتفاق افتاده است.

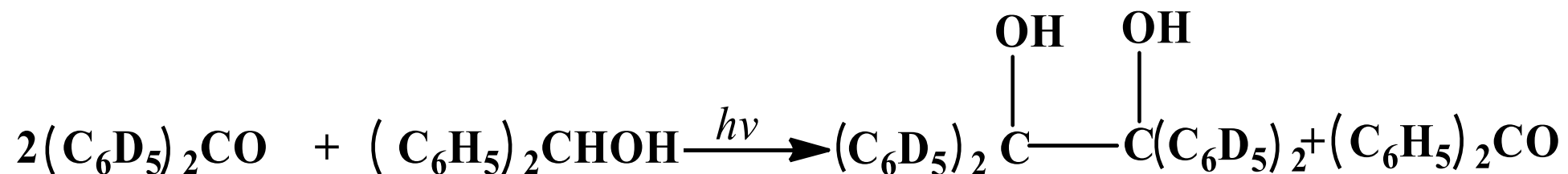


A possibility is fast exchange with ground state benzophenone:

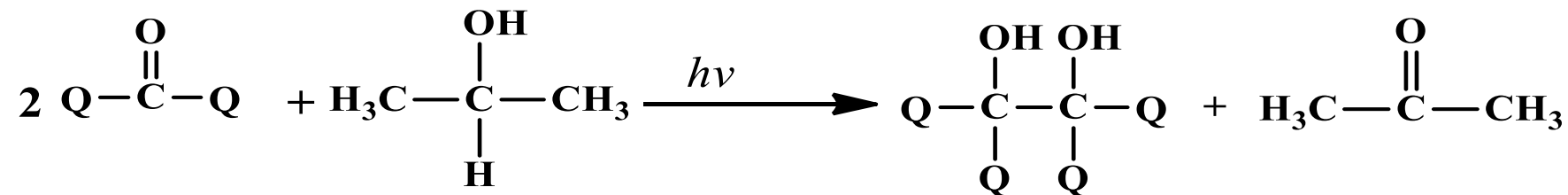
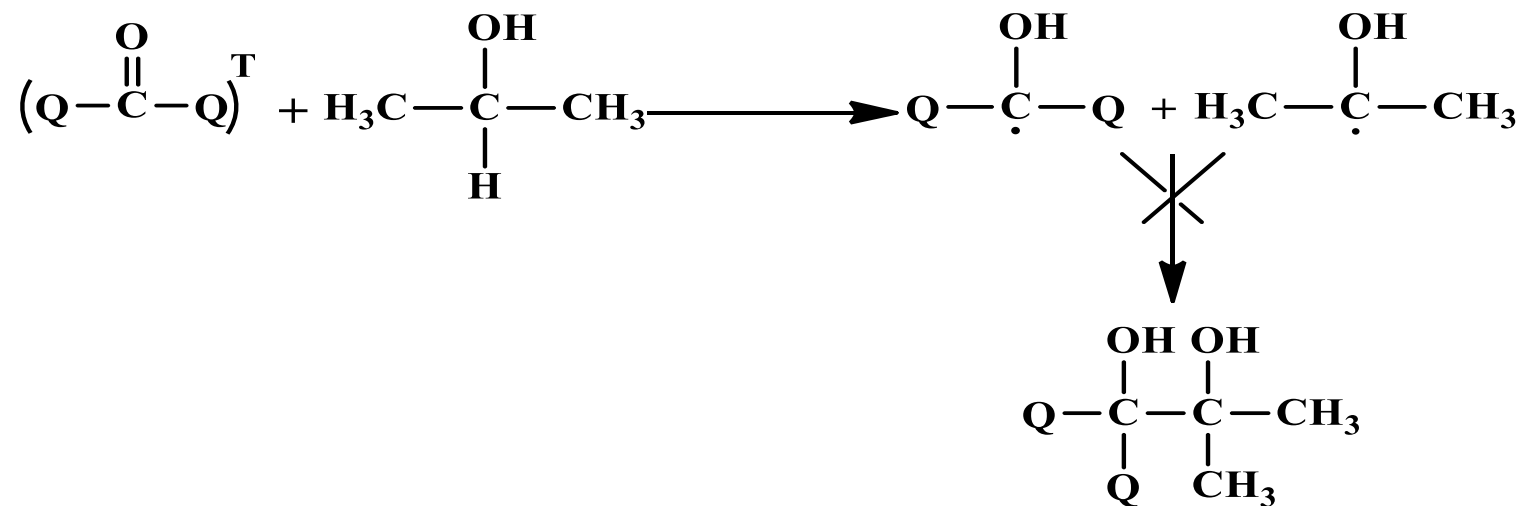


در عمل در محصول کربن نشان دار دیده نشد و این یعنی سرعت انتقال هیدروژن از رادیکال بنزهیدرول نشاندار سریعتر از واکنش با رادیکال بنزهیدرول دیگر است.

نتایج مشابهی بوسیله آقای شنک بدست آمد هنگامیکه بنزوفنون دیوتره شده را با بنزهیدرول احیا ئ نوری کرد و تنها بنز پیناکول دیوتره شده جدا نمود.



اگر فرآیند شیمیایی اولیه هنوز جذب هیدروژن باشد تا بنزوفنون کتیل رادیکال تولید کند می توان انتظار داشت که تا مقداری Pinacol مخلوط بدست آید، در حالیکه در عمل استون و بنز پیناکول حاصل می شود.



❖ واکنش احیای نوری بنزوفنون در مجاورت خاموش کننده هایی مثل O_2 یا Ferric dipivaloyl methide که از نوع تریپلت هستند خاموش می شود که این خاموش شدن واکنش، دال بر تریپلت بودن بنزوفنون است.

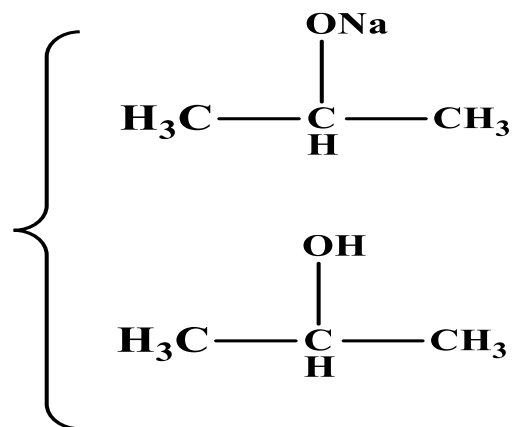
❖ واکنش احیای نوری بنزوفنون را در حضور نفتالن به عنوان خاموش کننده انجام دادند. در حضور نفتالن بنزوفنون تحریک می شود و به حالت تریپلت در می آید و در مقابل نفتالن خاموش می شود. در اینجا مقداری احیای نوری رخ می دهد و صددرصد متوقف نمی شود، پس نتیجه می گیریم که باید این انتقال انرژی نسبت به جذب هیدروژن سریعتر انجام شود.

❖ مرکاپتان ها یا دی سولفیدها هم باعث کند شدن واکنش می شوند هر چند که این نوع از خاموش کننده ها متفاوت از موارد قبلی عمل می کنند.

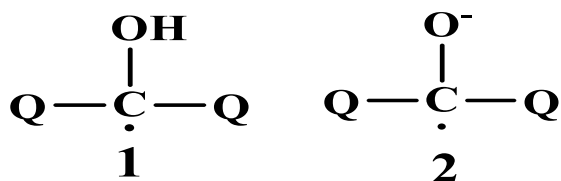
یکی از این اختلافات ناشی از این حقیقت است که در غیاب مرکاپتان احیای نوری بنزوفنون در حضور 2-اکتانول فعال نوری انجام می گیرد، بدون اینکه الکل واکنش نداده فعالیت نوریش را از دست بدهد یعنی در غیاب مرکاپتان، راسمیزاسیون نداریم. اما در حضور مرکاپتان راندمان واکنش احیای نوری به شدت پایین می آید و الکل واکنش نداده راسمیک می شود.

پس تیول برعکس نفتالن رادیکال ها را درگیر می کند نه مواد اولیه را

این نشان می دهد که واکنش خاموش شدن توسط مرکاپتان بر روی واکنش نوع دوم موثر است و بر فرآیند نوع اول (جذب هیدروژن) موثر نیست (بر عکس نفتالن). برای اینکه نشان دهند مکانیسم خاموش کردن در این سیستم ها متفاوت است از سدیم ایزوپروپوکساید در عوض ایزوپروپانول استفاده کردند:



زمانی که بنزوفنون در حضور سدیم ایزوپروپوکساید تابش دهی می شود احیای نوری اتفاق می افتد و محصول تشکیل شده بنزهیدرول است و بنزپیناکول نمی باشد. استفاده از نفتالن به عنوان خاموش کننده، سبب خاموش شدن تشکیل بنزهیدرول به همان مقداری که بنزپیناکول را خاموش می کرد می شود. اما هنگامی که از ایزوپروپانول استفاده می شود، ترکیب کتون تریپلت در حضور مرکاپتان خاموش می شود. اما در حضور مرکاپتان به عنوان خاموش کننده محصولات با همان تأثیرات نفتالن خاموش نمی شوند و این بدان معناست که دو حالت واسطه ی نوع دوم متفاوت به صورت زیر وجود دارد:

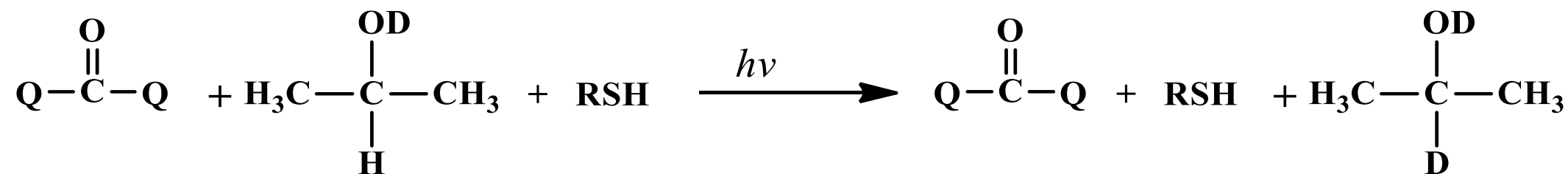


حالت های واسطه (1) برای احیای نوری در ایزوپروپانول

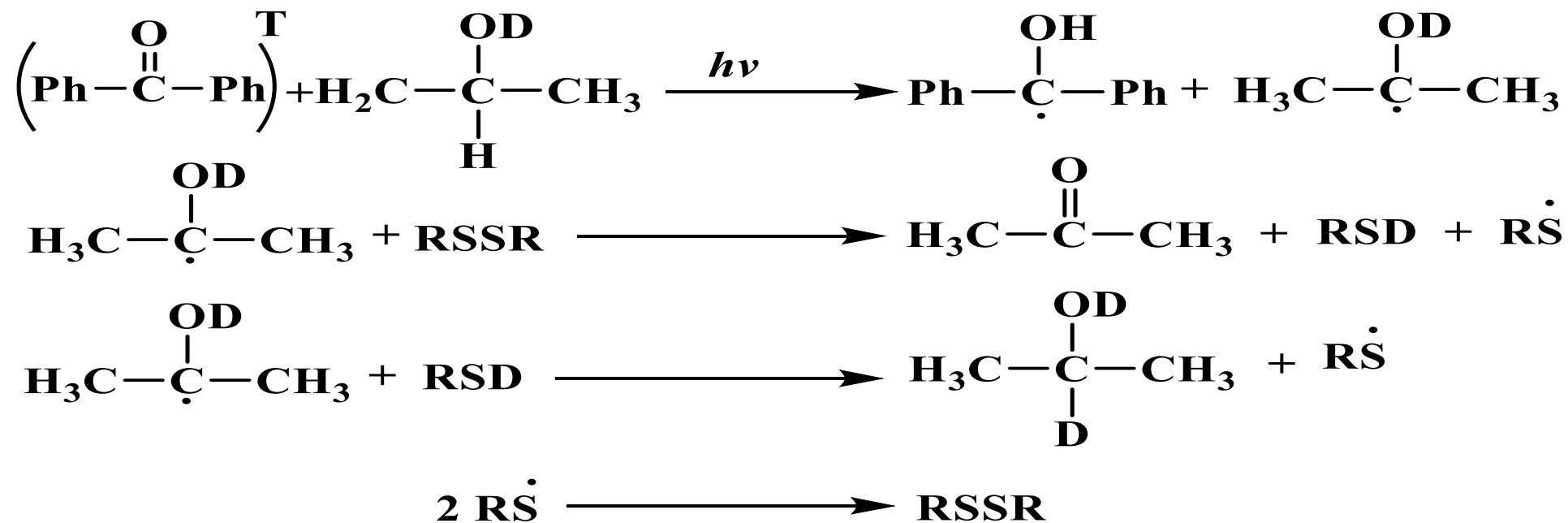
و (2) برای احیای نوری با سدیم ایزوپروپوکساید است

هنگامی که از مرکاپتان یا دی سولفید به عنوان خاموش کننده استفاده می شود، این دو مشتق سولفور به مقدار برابر در ممانعت از واکنش احیای نوری دخالت می کنند. در واقع در خلال واکنش این دو مشتق به هم تبدیل می شوند. مخلوط های تعادلی یکسانی از مرکاپتان ها و دی سولفید ها بدست می آید صرفنظر از اینکه کدام اول به مخلوط واکنش اضافه می شود. بعلاوه مقداری از ترکیبات سولفور مصرف نمی شوند.

یکی از واکنش هایی که در این سیستم ها اتفاق می افتد به صورت زیر است:



در غیاب مرکاپتان یا در حضور نفتالن به عنوان خاموش کننده، هیچ محصول دیوتره ای از این نوع به وجود نمی آید. چون حضور مرکاپتان از تشکیل رادیکال های کتیل جلوگیری نمی کند، دخالت دومین دیوتریوم باید از انتقال نوع زیر حاصل شود:



ترکیبات سولفوری از واکنش های بعدی رادیکال های کتیل تشکیل شده ممانعت می کند.

مکانیزم ممانعت از احیای نوری بنزوفنون بوسیله ترکیبات سولفور

