

Раздел 3. Основные типы фотохимических

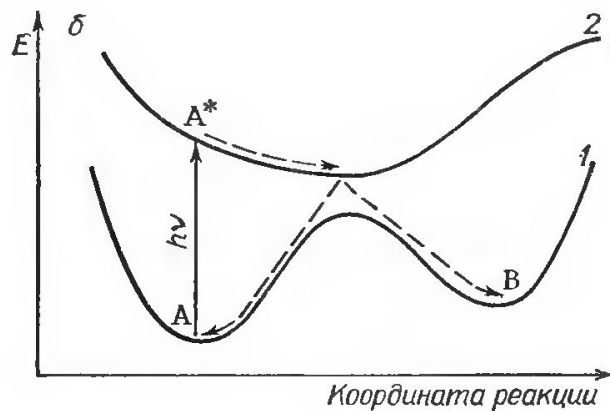
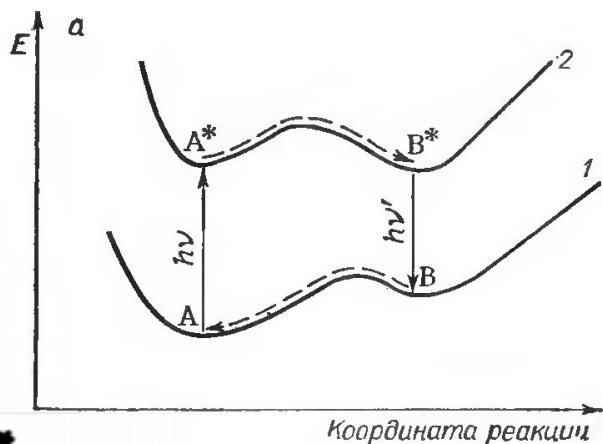
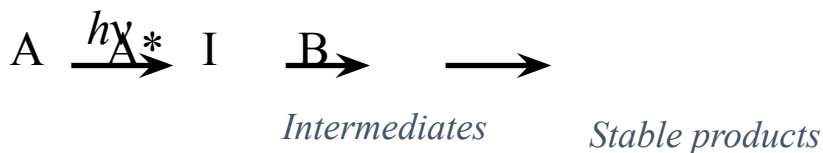
Тема 3.1. Фотохимическая диссоциация химических соединений.

1. Классификация и особенности фотохимических реакций
2. Механизм фотодиссоциации.
3. Фотохимическая диссоциация (n, σ^*) -, (n, π^*) -, (π, π^*) -возбужденных состояний.
4. Фотохимическая диссоциация галогенов и галогенпроизводных

Тема 3.2. Фотозамещение. Фотоприсоединение.

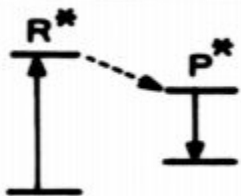
1. Реакции внутримолекулярного фотозамещения.
2. Реакции межмолекулярного фотозамещения.
3. Присоединение типа $\pi + \sigma$. Циклоприсоединение.
4. **Перициклические реакции.**
5. Правила Вудворда-Хоффмана
6. Теория граничных молекулярных орбиталей
7. Концепция «Ароматического переходного состояния»

Классификация и особенности фотохимических реакций

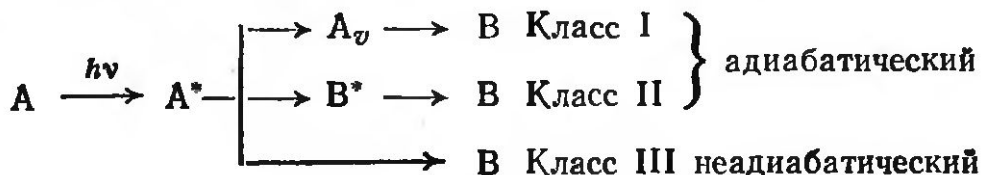


Фотохимические реакции:

- Фотодиссоциация
 - Фотоприсоединение
 - Фотозамещение
 - Фотоциклоприсоединения
 - Фотоизомеризация
 - Фотоперегруппировка
 - Фотоокисление
 - Фотовосстановление
- и др. фото....



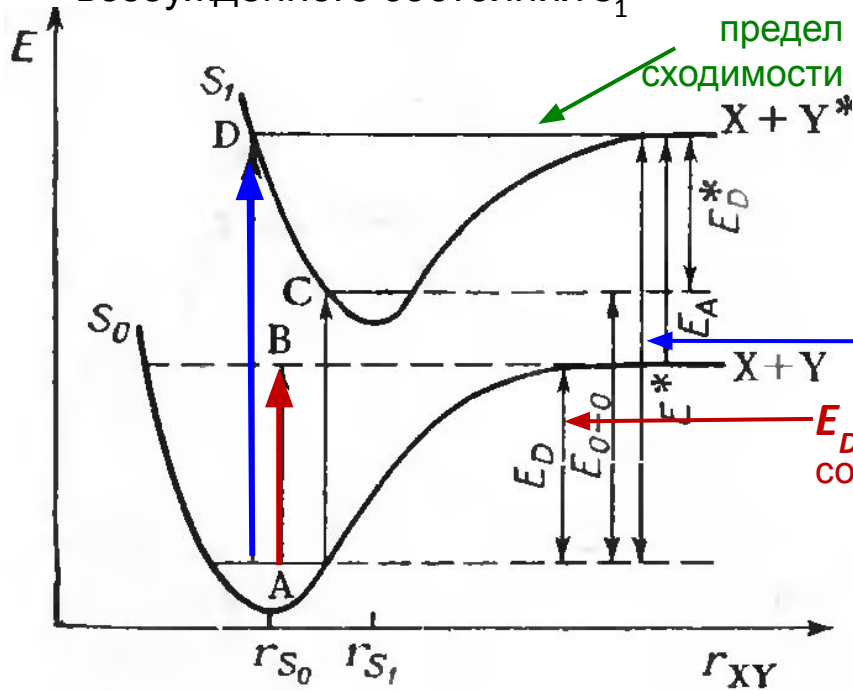
Адиабатический (а) и неадиабатический (б) пути фотохимической реакции:
1 и 2—сечения потенциальной поверхности основного и возбужденного состояний.



- I - термические реакции колебательно-возбужденных основных состояний
- II – дезактивация - на стадии конечного продукта (образования эксимеров)
- III – дезактивация на стадии переходного состояния фотореакции

Механизм фотодиссоциации двухатомных молекул

1. Случай: Фотодиссоциация при наличии одного связывающего возбужденного состояния S_1



$A \rightarrow B$ термическая диссоциация (при возбуждении колебательных уровней)

$A \rightarrow D$ фотодиссоциация (из электронного возбужденного состояния)

E^* - энергия фотодиссоциации

E_D - энергия диссоциации основного состояния

предел сходимости

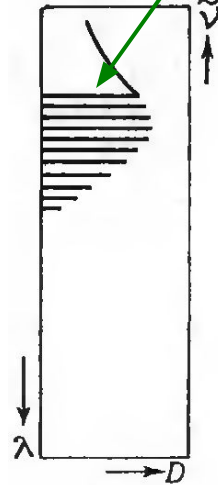


Схема спектра поглощения в газовой фазе

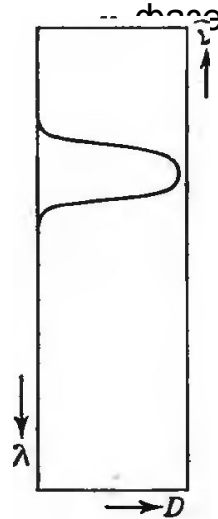
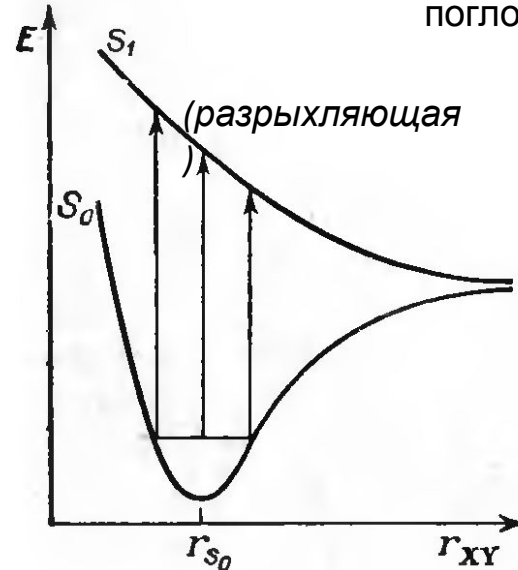
Энергия связи в возбужденном состоянии: E_{D-0}

$$E_D = E^* - E_A$$

2. Случай:

Фотодиссоциация при наличии одного возбужденного состояния S_1 с разрыхляющей кривой потенциальной энергии

В спектре газовой фазы нет линейчатого поглощения, а только сплошное т.к. возбужденное состояние не имеет дискретных колебательных уровней



3. Случай: Предиссоциация

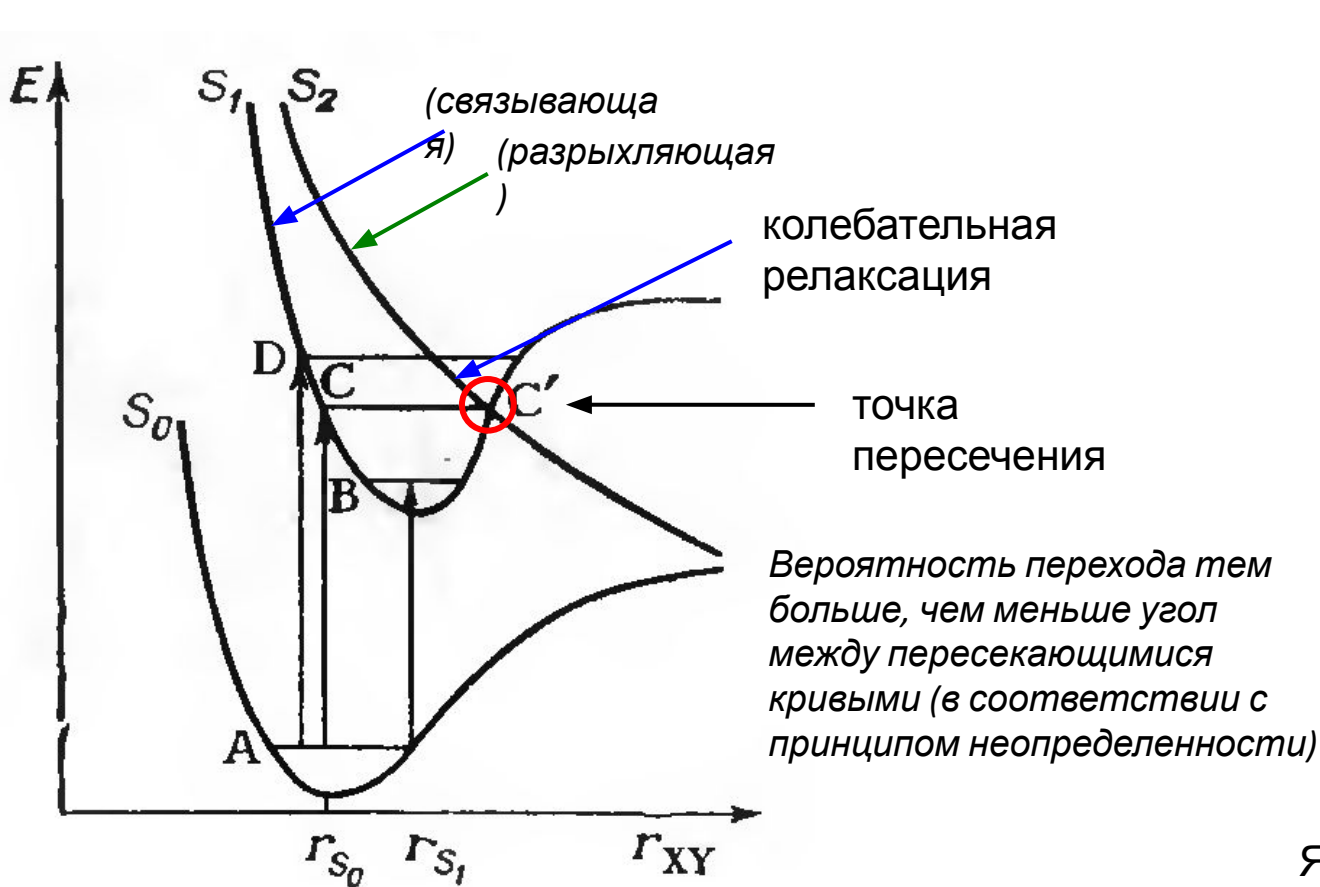
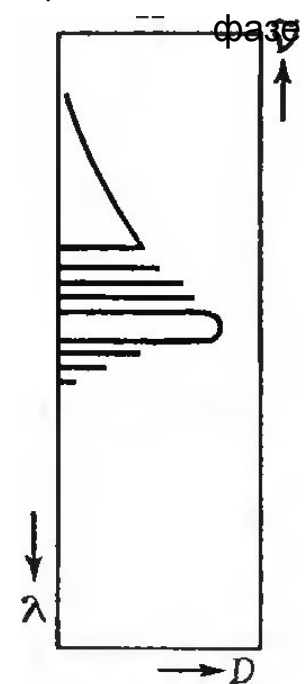


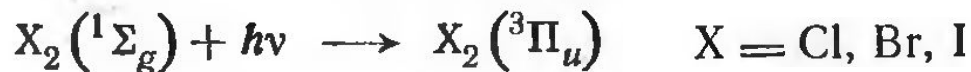
Схема спектра поглощения в газовой фазе



Предиссоциация возникает при «пересечении» потенциальных кривых двух различных возбужденных электронных состояний и наличия канала безызлучательного внутримолекулярного обмена энергией между ними.

Явление предиссоциации проявляется в спектрах поглощения и испускания. В области предиссоциации спектры становятся диффузными.

Фотохимическая диссоциация галогенов и галогенпроизводных [(n,σ*)-возбужденных состояний]



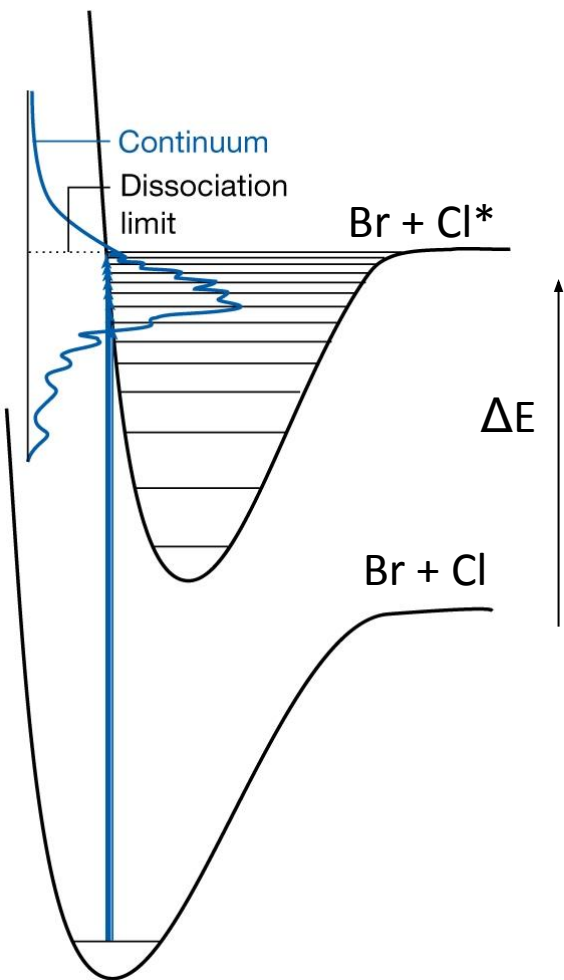
Спектральные характеристики галогенов в газовой фазе

Галоген	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ , л/(моль·см)	λ начала сплошного поглощения, нм	E_D , кДж/моль (ккал/моль)	λ фотона с энергией E_D , нм
F ₂	284,5	6	—	155 (37)	773
Cl ₂	330	66	478,5	243 (58)	493
Br ₂	420	200	510	193 (46)	622
I ₂	520	950	498,9	151 (36)	794

Фотодиссоциация галогенангидридов кислот

Соединение	Первичные продукты фотолиза	Длина волны облучения, нм	Квантовый выход* (условия измерения)
Cl—NO	Cl· + ·NO	< 760	2 (газовая фаза, 365—630 нм) 1,0 (гексан, 365 нм)
Cl—CN	Cl· + ·CN	< 320	—
Cl—COCl	Cl· + ·COCl	< 270	0,9 (газовая фаза, 254 нм)
Cl—CO	2·COCl	< 380	0,8 (газовая фаза, 254 нм)
COCl	Cl· + ·COCOSCl		1,8 (газовая фаза, 365 нм)

* Квантовый выход выше 1 объясняется вторичными реакциями, например, $R-Cl + Cl \cdot \longrightarrow R \cdot + Cl_2$.

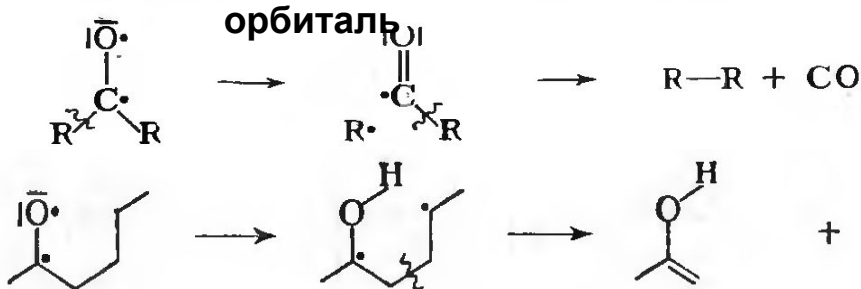
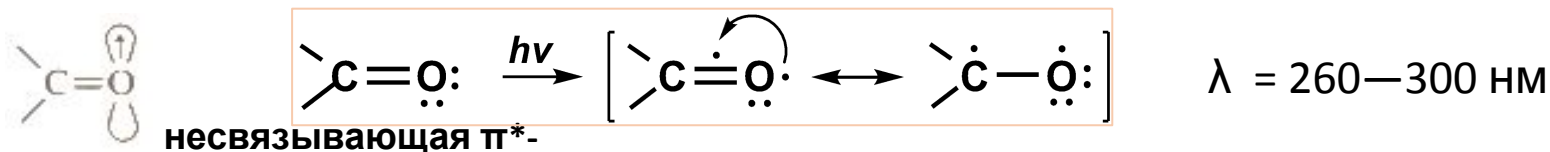


Фотохимическая диссоциация (n,π*)-, (π, π*)-возбужденных состояний

синглет-синглетный переход (π-π*) в ненасыщенных углеводородах



переход (n-π*) - для карбонилсодержащих соединений



Расщепление связи С-С, соседней с карбонильной гр.

(α-расщепление, расщепление по Норришу типа I)

Внутримолекулярный отрыв атома водорода из γ-положения (расщепление по Норришу типа II):

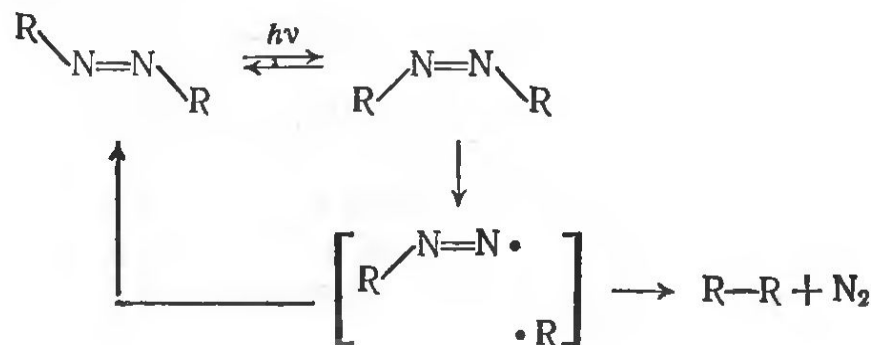
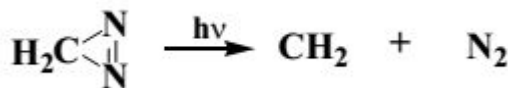
переход (n-π*) - для азосоединений

λ = около 350 нм -

алифатические

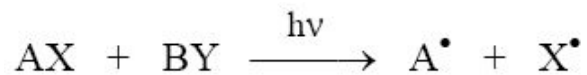
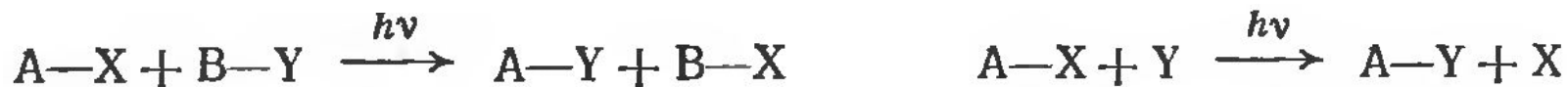
λ = около 450 нм -

ароматические



Тема 3.2 Фотозамещение

Реакции фотозамещения в органических соединениях могут протекать как по радикальному, так и по гетеролитическому механизму.



Фотозамещение в алифатических соединениях протекает в основном по радикальному пути

Для ароматических соединений радикальный механизм замещения наблюдается в том случае, если энергия связи ароматического кольца с заместителем является слабой и рвется при облучении светом, например, как это происходит для иодпроизводных

Образующиеся радикалы могут реагировать либо с внешними партнерами - **реакции межмолекулярного фотозамещения** (при фотоиндуцированных цепных радикальных реакциях), либо внутримолекулярно - **реакции внутримолекулярного фотозамещения** (при реакции Бартона или гипоиодитной), превращаясь в продукты замещения.

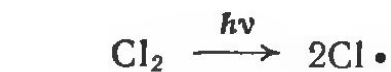
К реакциям фотозамещения относятся **реакции обмена лигандов в комплексных соединениях металлов переменной валентности** при их



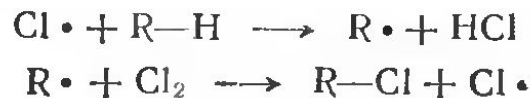
Реакции межмолекулярного

фотозамещения

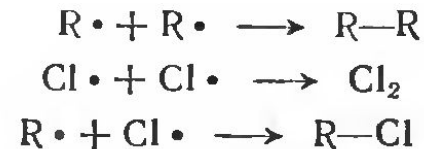
Хлорирование алифатических углеводородов:



рост цепи



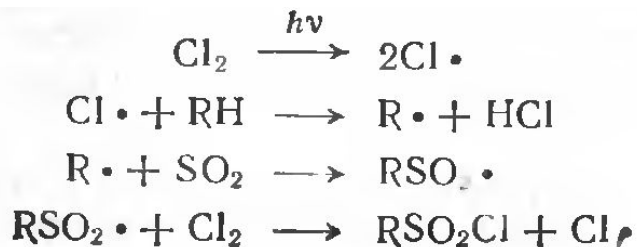
обрыв цепи



Легкость замещения связей C—H уменьшается в ряду третичная > вторичная > первичная

Фотохимическое сульфохлорирование: в отношении 50:3:8:1 (газ. ф., 27°C) при хлорировании; 1600:82:1 (газ. ф., 127°C) при бромировании.

типичные примеры фотогалогенирования:



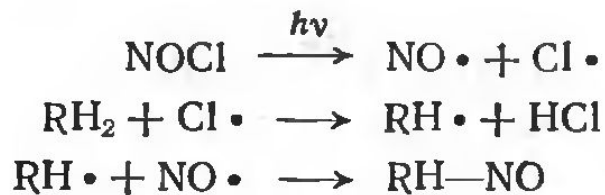
а) фотохлорирование и фотобромирование алкилароматических соединений

Отношение активностей первичных и вторичных атомов водорода - ~1:3

б) фотохлорирование и фотобромирование алифатических углеводородов

Фотоокисление: Замещение без цепного механизма

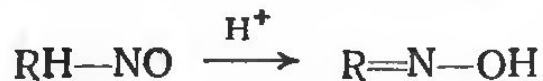
в) фотохлорирование алифатических углеводородов и углеводородов в алифатическом положении



Фотолиз NOCl

Образование алкильного радикала

Нитрозирование



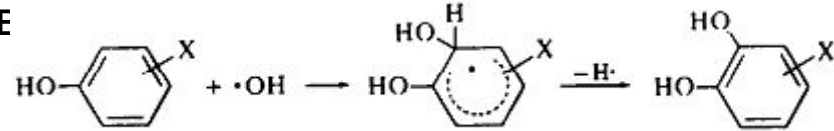
Нитрозо-оксимная перегруппировка

Реакции межмолекулярного фотозамещения ароматических соединений

Радикальные реакции фотозамещения ароматических соединений можно разделить на реакции:

❖ при которых первичный **радикал образуется из реагента**

- 1) аминирование 2-антрахинонсульфо кислоты радикалами NH_2 (из гидразина)
- 2) гидроксильное замещение замещенных фенолов при фотолизе с H_2O_2



❖ при которых первичный **радикал дает ароматическое соединение** (арильные радикалы):

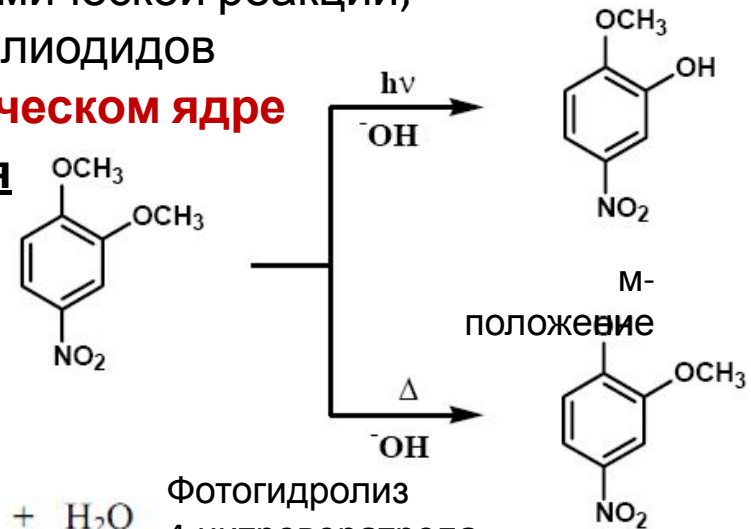
- 1) расщепление арилдиазониевых соединений;
- 2) расщепление ароматических перекисей и освобождение арильного радикала в результате вторичной термической реакции;
- 3) расщепление арилгалогенидов, особенно арилиодидов

меняются правила ориентации ароматического ядра

Гетеролитическое фотозамещение в ароматическом ядре

❖ Реакции нуклеофильного фотозамещения

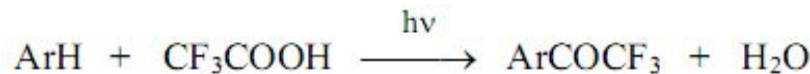
замещаемые группы: галогенид-, метокси-, нитро-, цианогруппы, эфиры фосфорной кислоты;
нуклеофилы: гидроксид-, метокси-, роданид-, цианат-, нитрит-, цианид-, сульфит-ионы и др.



Фотогидролиз 4-нитровератрола:

❖ Реакции электрофильного фотозамещения

- обмена водорода
- ацилирование

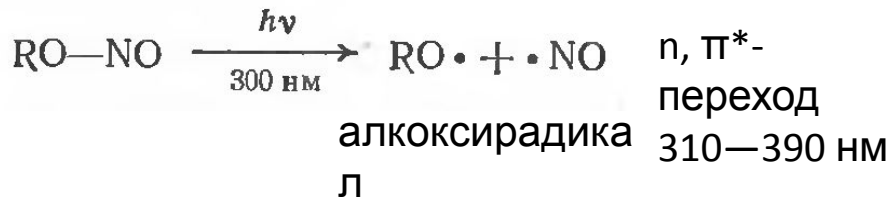


Реакции внутримолекулярного фотозамещения

Фотолит эфиров азотистой

кислоты:
Реакция

Бартона:



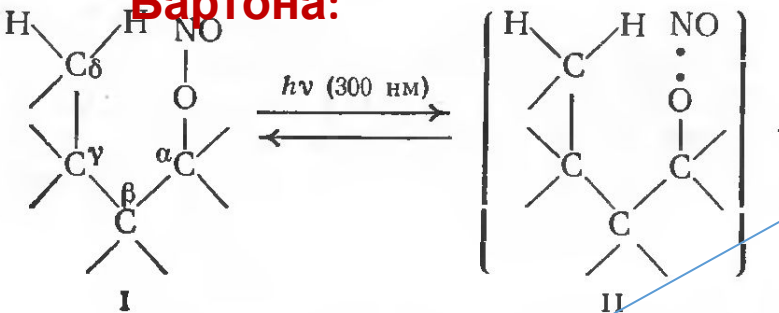
шестичленное циклическое переходное состояние

внутримолекулярный 1,5-переход водорода

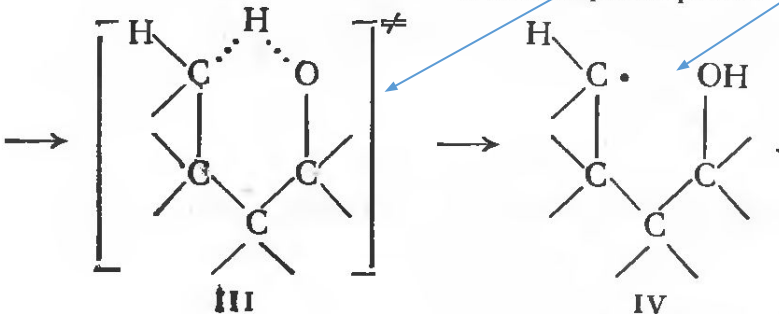
рекомбинация с $\cdot\text{NO}$

Для алкокси-радикалов возможны другие превращения:

- а) рекомбинация с радикалом NO с образованием исходного соединения;
- б) отрыв атома водорода от растворителя и реакция радикала растворителя с радикалом NO;
- в) фрагментация и стабилизация радикальных фрагментов при взаимодействии с радикалом NO;



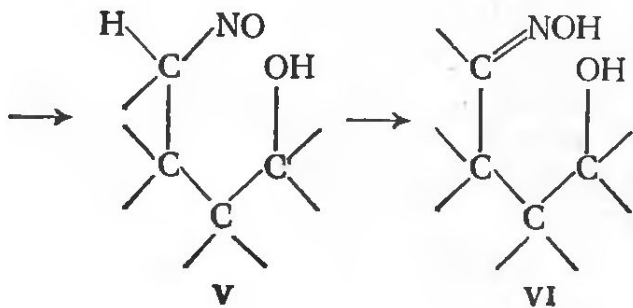
в клетке растворителя



+ $\cdot\text{NO}$

Для алкокси-радикалов возможны другие превращения:

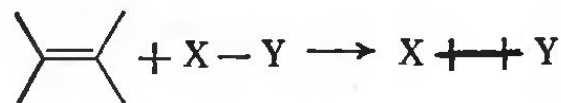
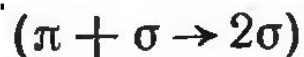
- а) рекомбинация с радикалом NO с образованием исходного соединения;
- б) отрыв атома водорода от растворителя и реакция радикала растворителя с радикалом NO;
- в) фрагментация и стабилизация радикальных фрагментов при взаимодействии с радикалом NO;



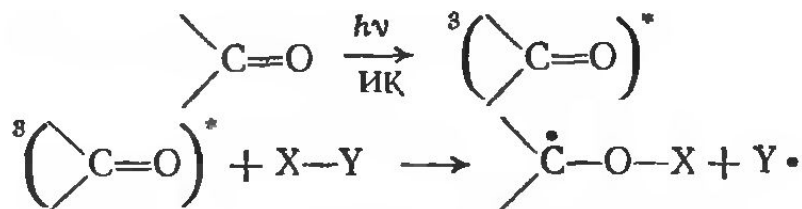
C-
нитрозосоединение

σ -
оксииминоспирт

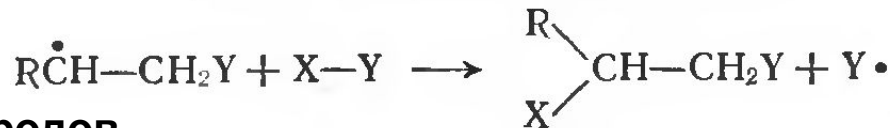
Фотоприсоединение. Присоединение типа



Сенсибилизированное (инициированное) присоединение:

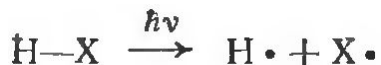


Прямое фотовозбуждение:



1. Присоединение галогенов, галогеноводородов

и полигалогеналканов



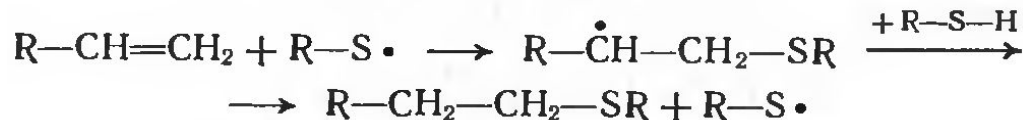
присоединение происходит против правила Марковникова



стереоспецифичное транс-

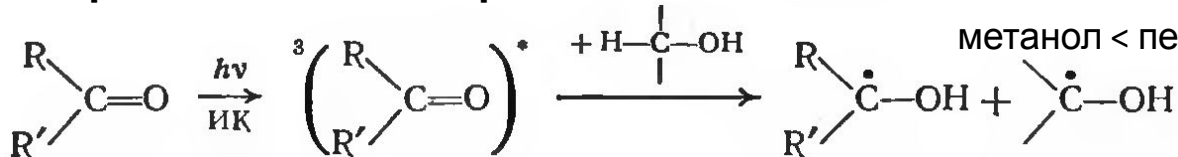
2. Присоединение сероводорода, тиолов и родственных соединений

соединений

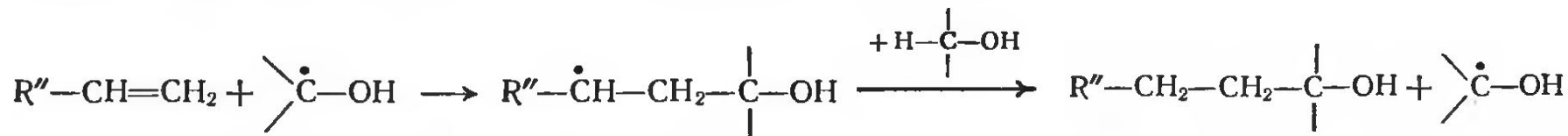


3. Присоединение спиртов, альдегидов и аминов

Активность увеличивается в ряду:



метанол < первичные спирты < вторичные спирты



Перициклические реакции

- согласованные реакции с переходным циклическим состоянием

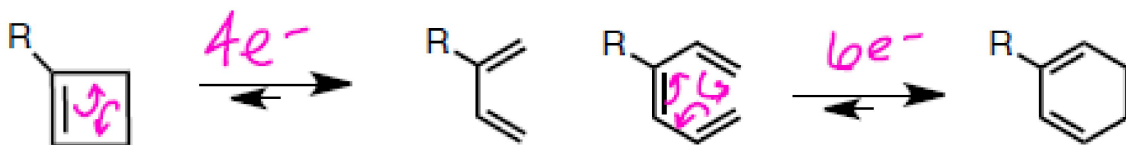
Основные типы:

1. Циклоприсоединение

- 2 π-системы
- обмен π-на σ-связи
- классифицируют как [m+n],
m&n = # конъюгированных атомов
в каждой π-системе

2. Электроциклические

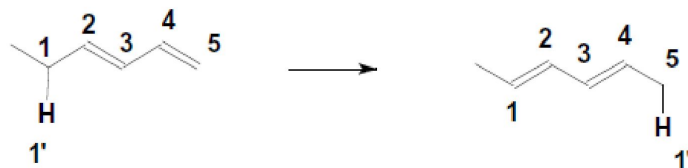
- открытие и закрытие кольца
- обмен π- на σ-связи
- классифицируют по числу электронов



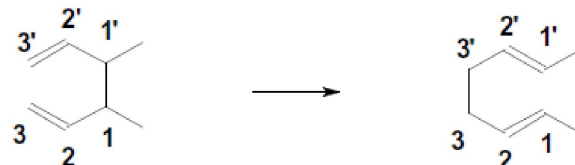
[1,n] shifts, for example [1,5]

3. Сигматропные перегруппировки

- реорганизация σ- и π- связей
(миграция σ-связи)
- число связей остается неизменным
- классифицируют как [m,n]-перегруппировке
или [m,n]-сдвиг
- (m, n = число атомов в фрагменте)

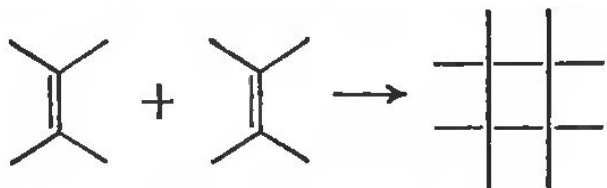


[n,m] shifts, for example [3,3] (Cope rearrangement)

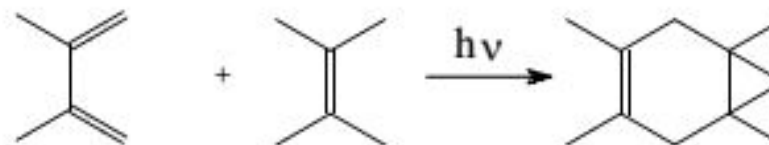


Реакции циклоприсоединение

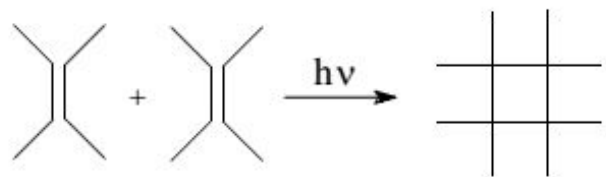
(присоединения типа $\pi + \pi$) ($\bar{\pi} + \bar{\pi} \rightarrow 2\sigma$)



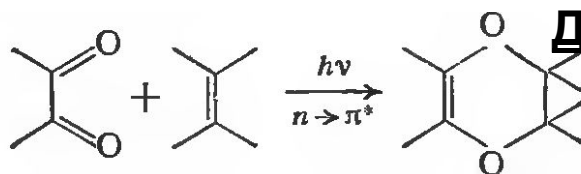
$2\pi + \pi$ ([4 + 2] – присоединение)



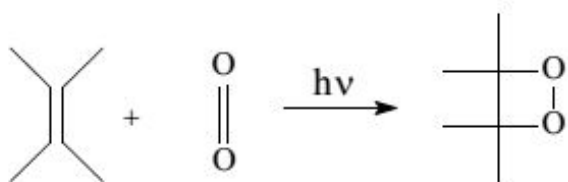
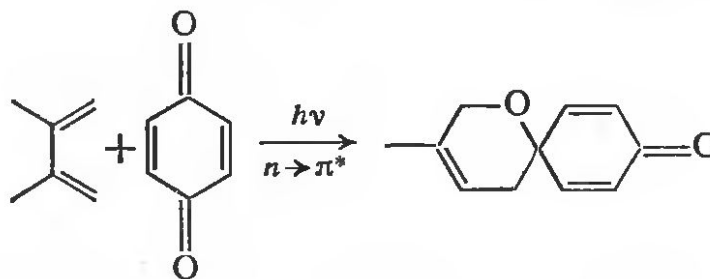
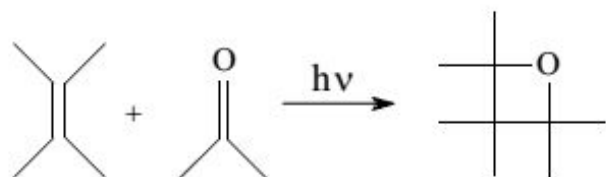
$\pi + \pi$ ([2 + 2] –



соответствует хорошо известной термической реакции

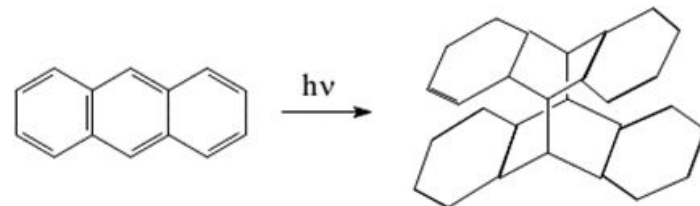


Дильса - Альдера:



Фотоприсоединение 1,3-диенов к хинонам можно считать аналогичным реакции Патерно-Бюхи

$2\pi + 2\pi$ ([4 + 4] – присоединение)



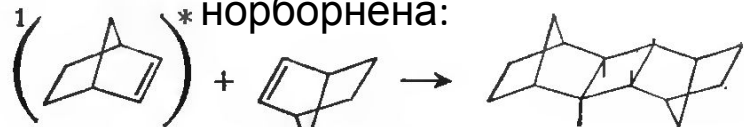
Реакция Патерно-Бюхи

Циклоприсоединение ($\pi + \pi$ [2 + 2])

[2+2]-Автоприсоединение моноолефинов

димеризация

1 (норборнена):

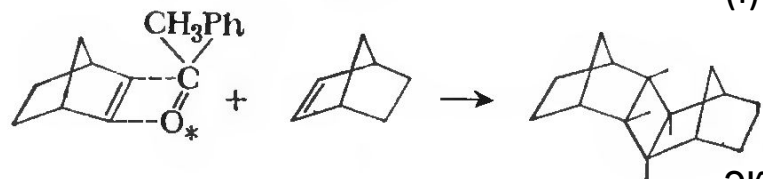


I ($\Phi \approx 0,1$)

без сенсibilизаторов

экзо, экзо-димер

(I)



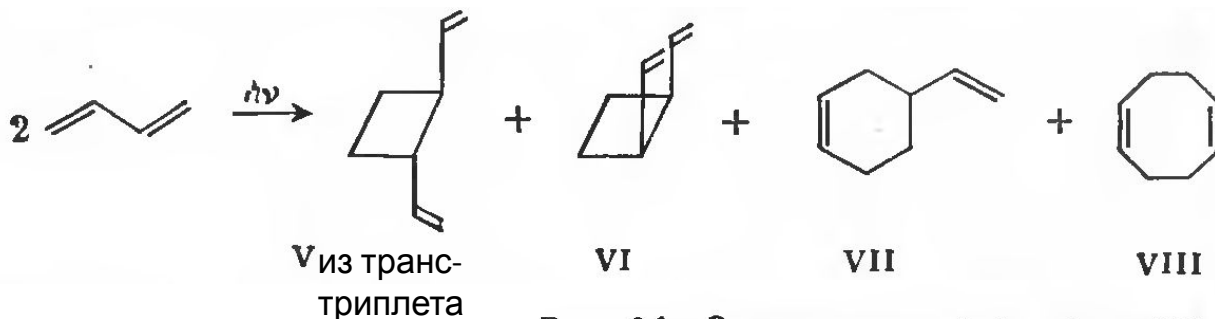
II ($\Phi \approx 0,1$)

в присутствии сенсibilизаторов

экзо, эндо-димер

(II)

[2+2]-Автоприсоединение сопряженных ди- и полиолефинов



V из транс-триплета

VI

VII

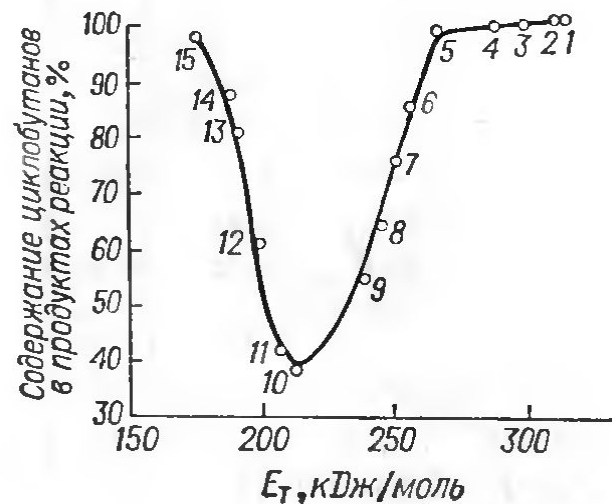
VIII

продукты

[2 + 2]-, [4 + 2]- и [4 + 4]-
циклодимеризации

Рис. 9.1. Зависимость состава продуктов фотодимеризации бутадиена от энергии триплетного уровня сенсibilизатора:

1—ксантон; 2—ацетофенон; 3—бензальдегид;
4—бензофенон; 5—антрахион; 6—2-ацетонафтон;
7—1-нафталдегид; 8—днaцетил; 9—бензил;
10—камфорхинон; 11—пирей; 12—бензаитрон;
13—эозин; 14—антрацен; 15—9, 10-дибромантрацен.



3

Все 3 теории верные!

Теории

1. Woodward–Hoffmann (Вудворда-Хоффмана): Сохранение орбитальной симметрии - реакция протекает легко, когда существует соответствие между симметрией орбиталей реагентов и продуктов;

- 1-ая исторически
- использование корреляционных диаграмм

2. Fukui: Теория граничных молекулярных орбиталей

- квантовохимическая теория реакционной способности, в которой при анализе взаимодействия молекул учитывается только взаимодействие граничных МО-

- основана на ВЗМО/НСМО взаимодействиях

3. Dewar–Zimmerman: концепция «Ароматического переходного состояния»

- не зависит от знания симметрии различных молекулярных орбиталей полиена и поэтому может быть приложена к переходным состояниям, не имеющим симметрии.