

Раздел 4. Фотохимия различных классов органических соединений

Тема 4.1. Предельные и непредельные углеводороды. Галоидсодержащие соединения.

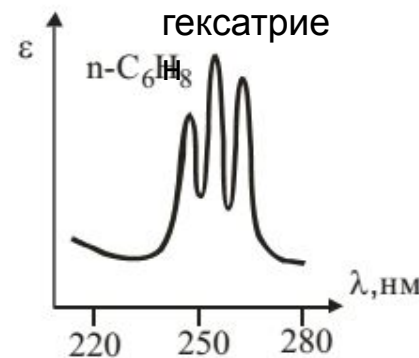
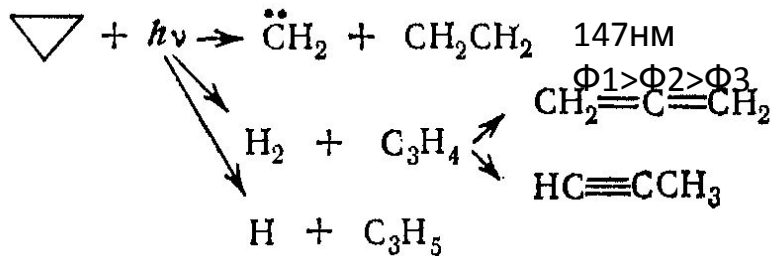
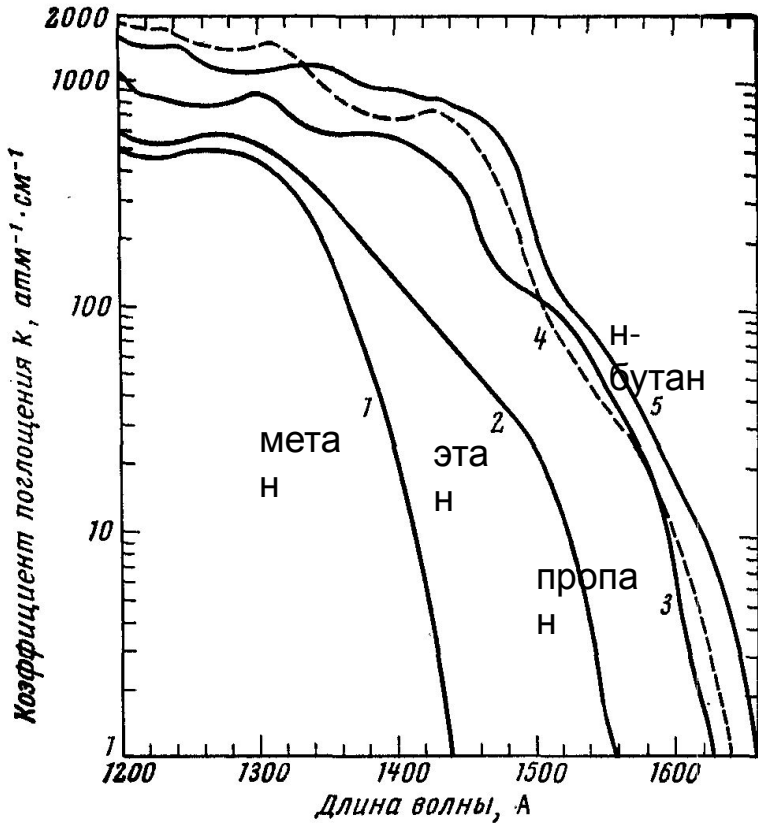
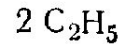
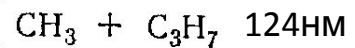
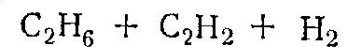
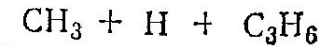
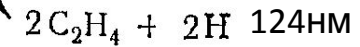
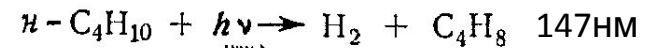
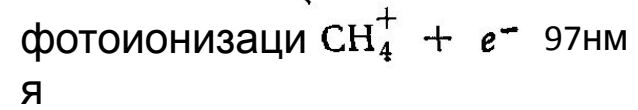
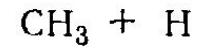
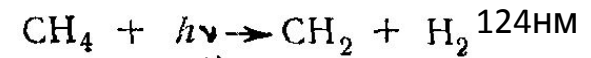
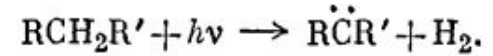
- цис, транс-Изомеризации алкенов.
- Фотохимические превращения диенонов и родственных соединений.
- Присоединение галогенов, галогеноводородов и полигалогеналканов.

Тема 4.2. Азотсодержащие соединения.

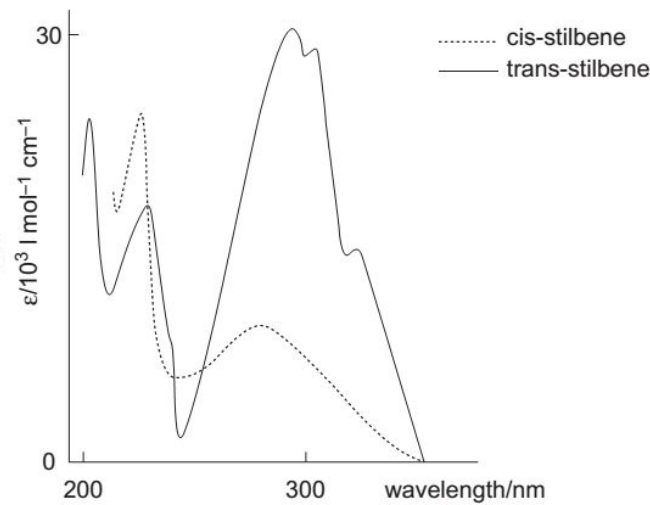
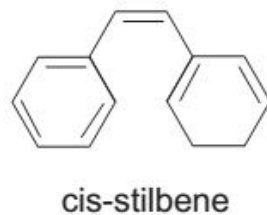
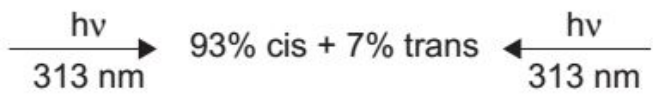
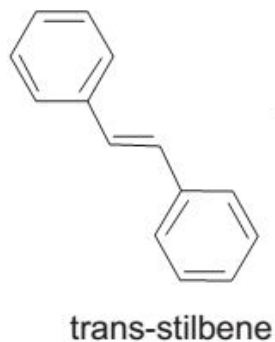
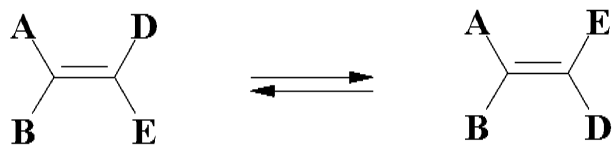
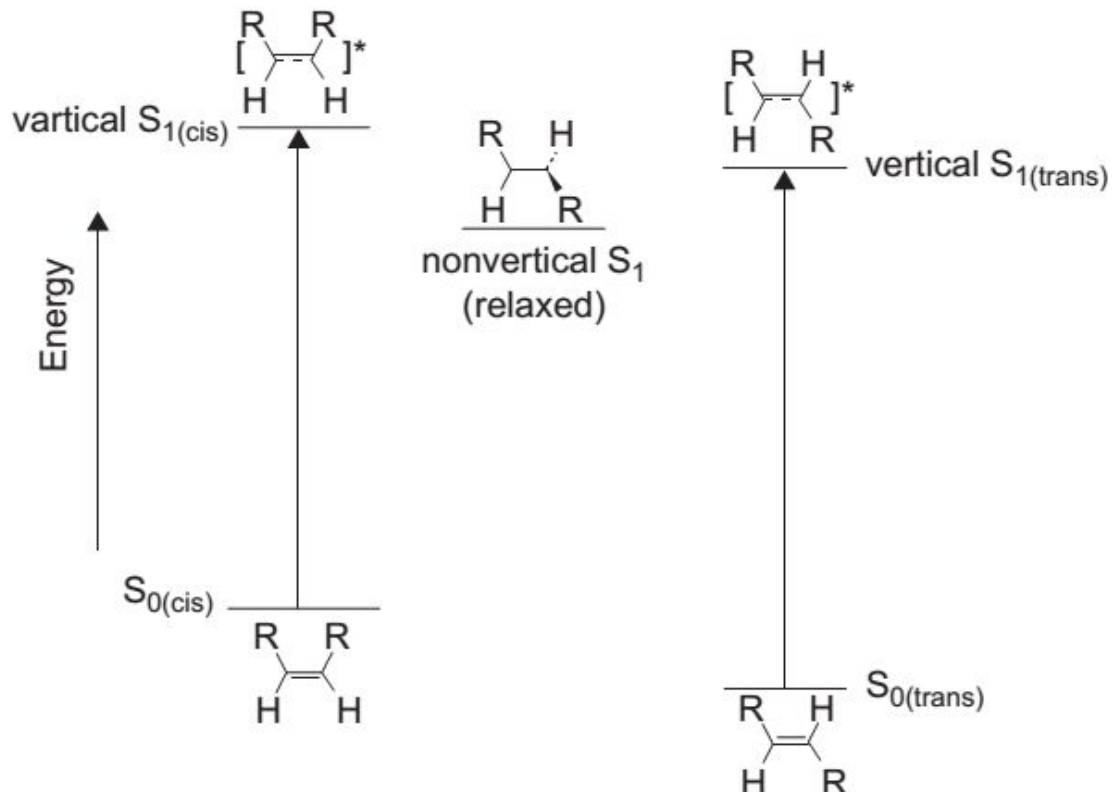
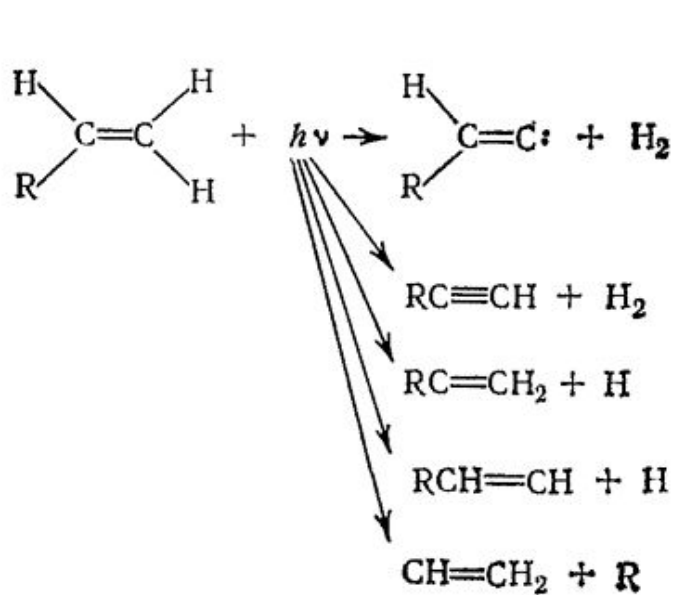
- Азосоединения, амины, имины и оксимы.
- Диазосоединения, азиды, N-оксиды.
- Нитросоединения.

Пределные и непредельные углеводороды

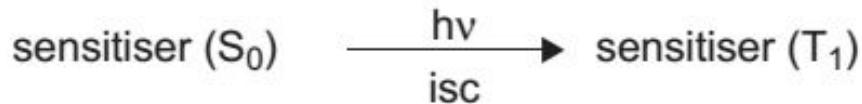
Преобладающим видом первичной фотодиссоциации парафинов при фотолизе светом 147-129нм - молекулярное отщепление водорода:



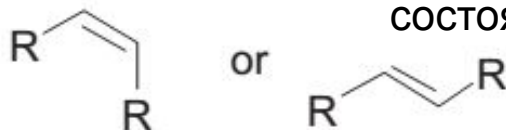
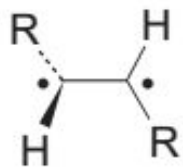
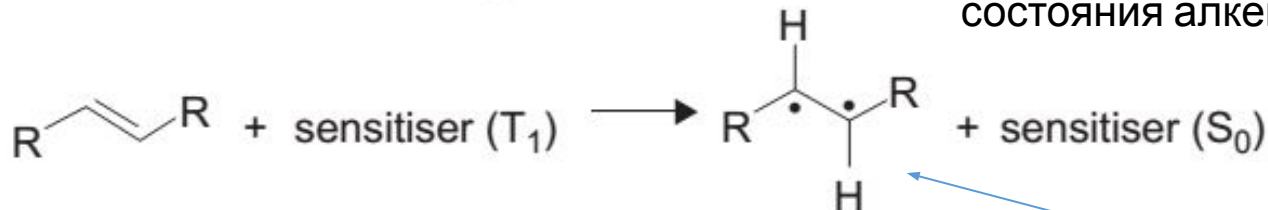
цис, транс-Изомеризации алкенов



Фотосенсиблизированная геометрическая изомеризация алкенов



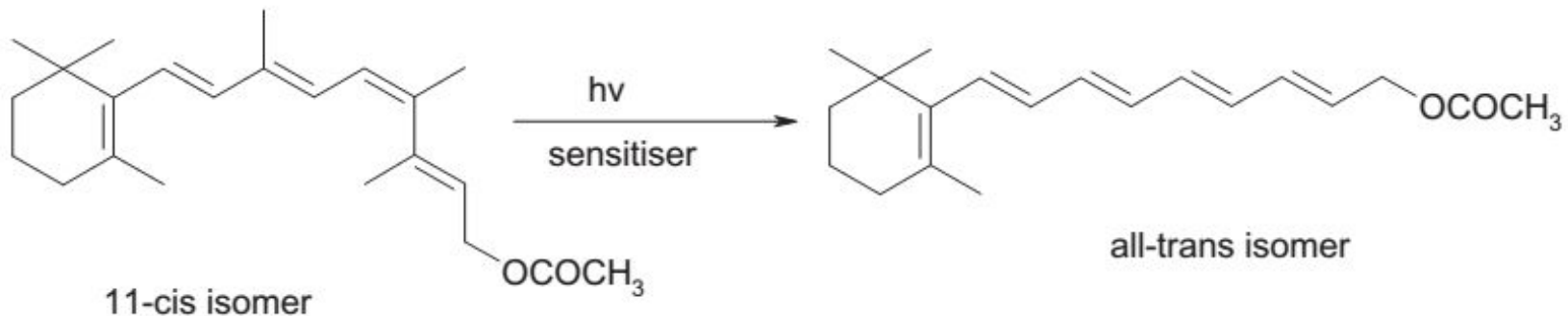
реакции переноса энергии на основное
состояния алкена:



возбуждает алкен до его триплетного
состояния

для процесса передачи энергии, необходимо, чтобы
энергия триплета сенсibilизатора была больше, чем
алкена

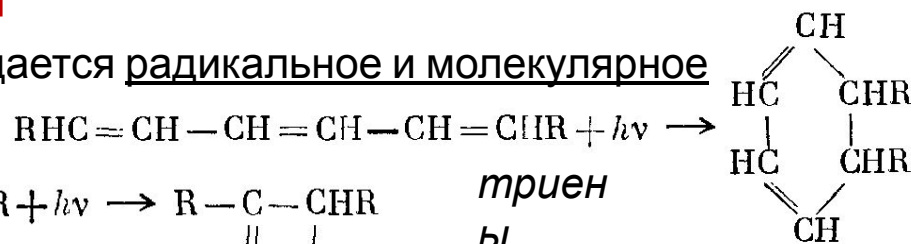
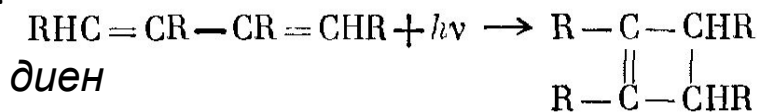
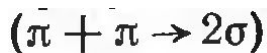
Сенсиблизированная цис-транс изомеризация ретинол ацетата (витамина А-ацетата)



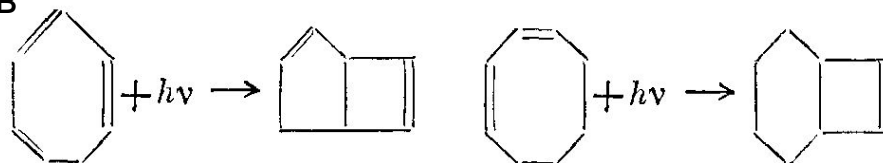
Фотохимические превращения диенов и родственных соединений

При фотолизе при малых давлениях наблюдается радикальное и молекулярное расщепление сопряженных диенов.

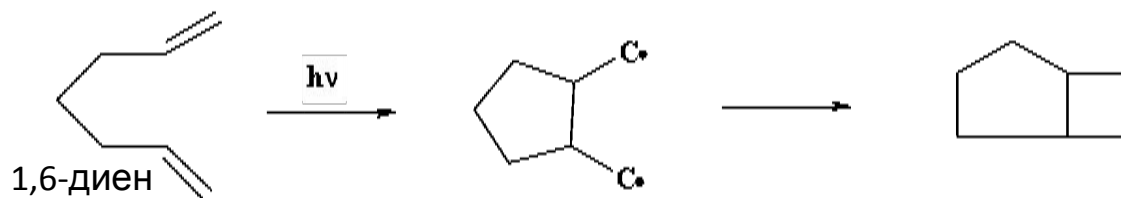
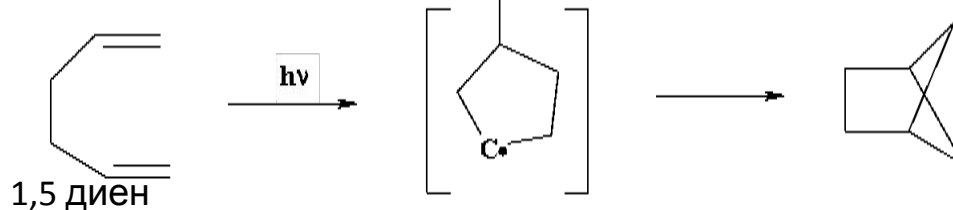
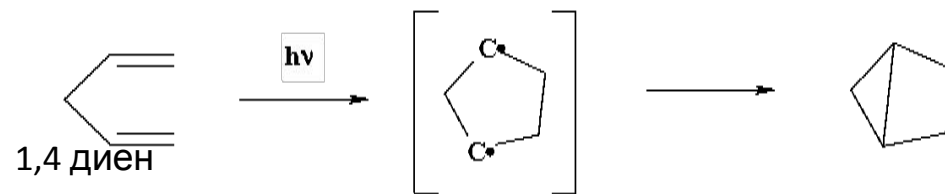
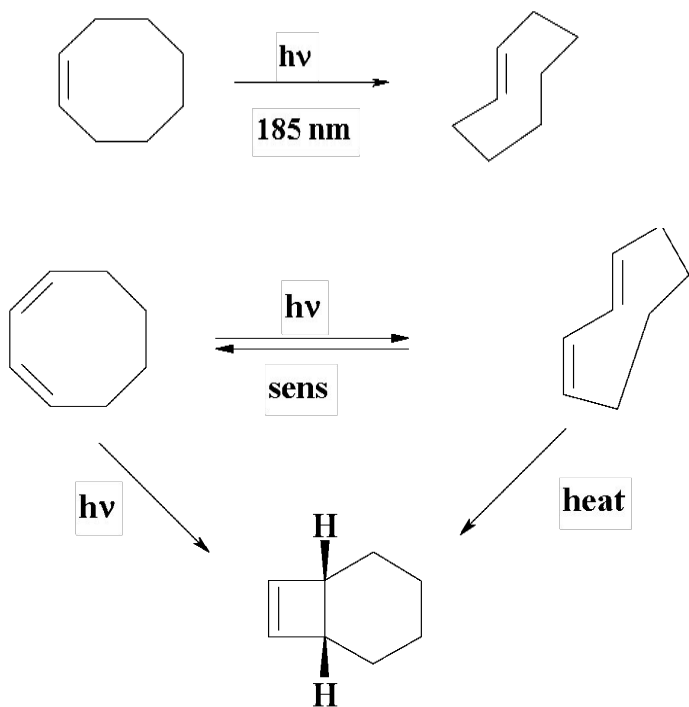
В растворе – циклизация:



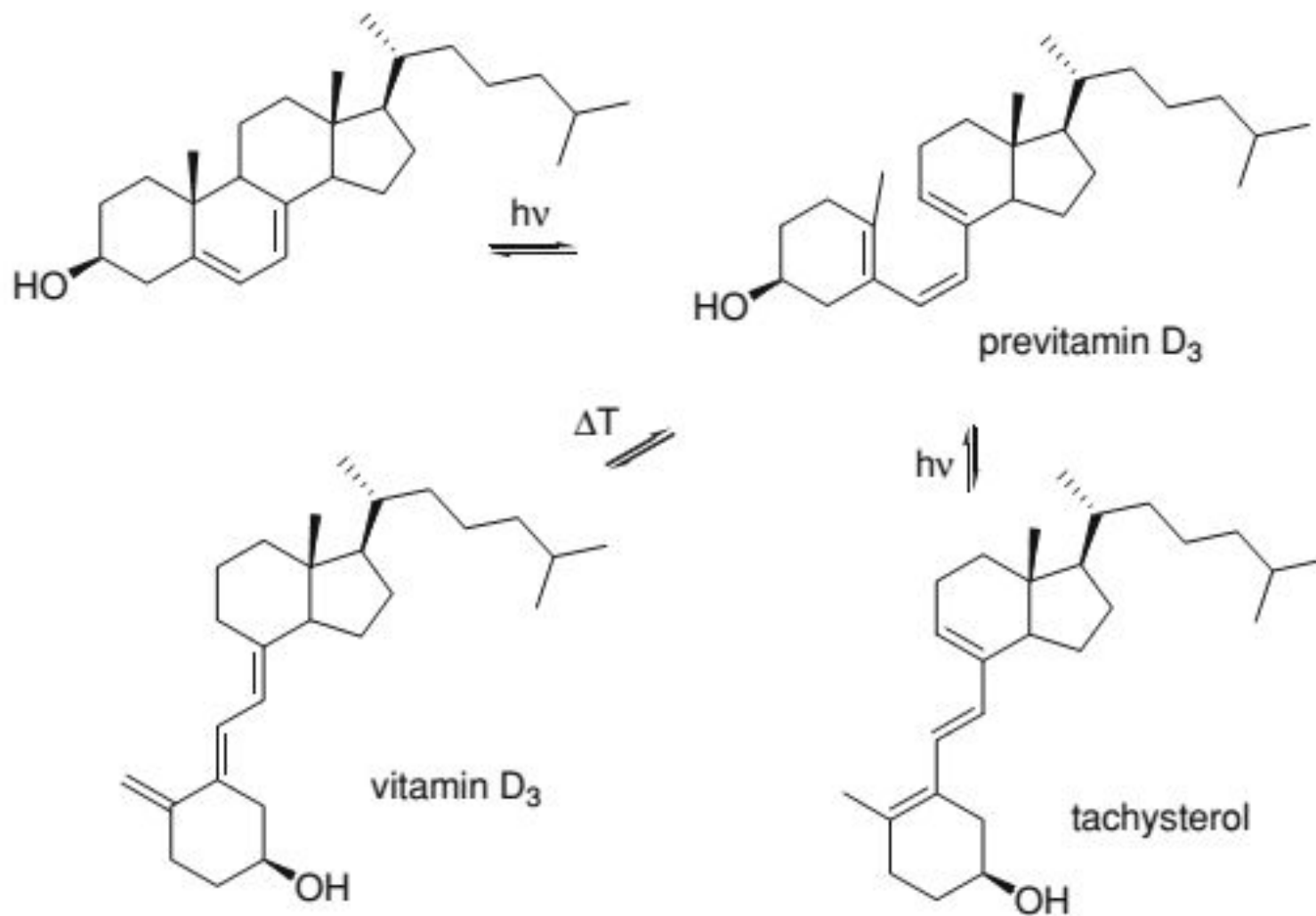
Фотолиз 7 и 8-членных циклических полиенов приводит к замыканию связи через кольцо с образованием бициклических соединений:



Внутримолекулярное циклоприсоединение [2+2]

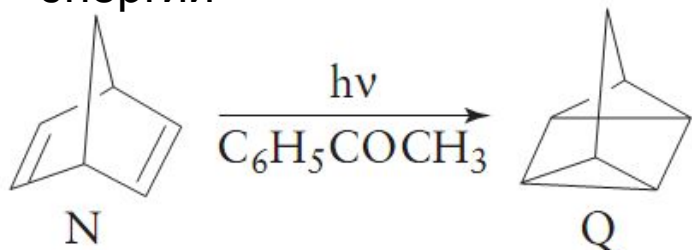


Синтез витамина D



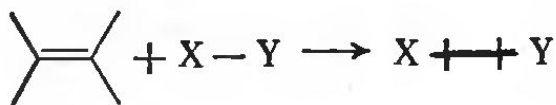
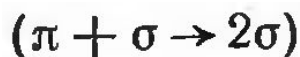
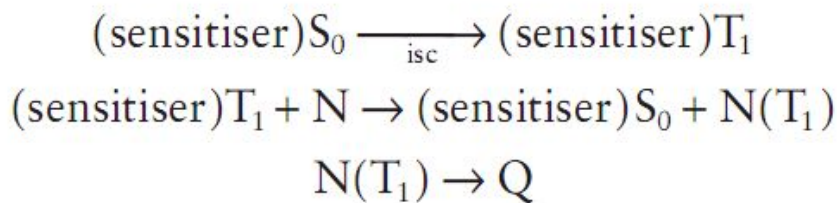
Фотосенсибилизированные реакции присоединения алкенов

Хранение Солнечной энергии



норборнадие
н

богатые по энергии
квадрицикланы



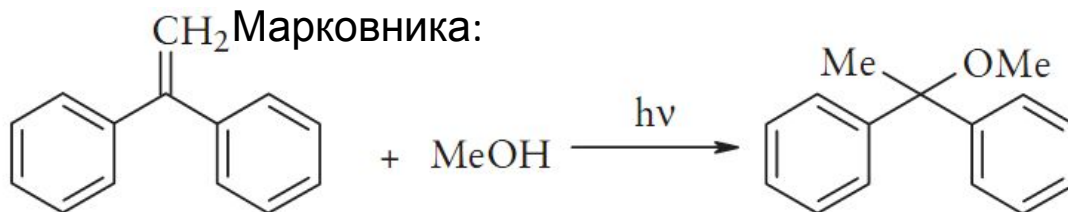
1. Присоединение галогенов,
галогеноводородов

2. Присоединение сероводорода,
тиолов и родственных соединений

3. Присоединение спиртов,
альдегидов и аминов

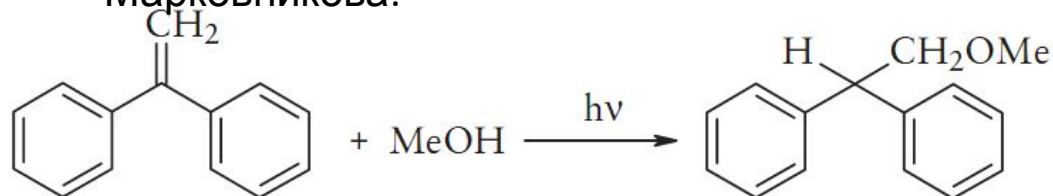
1) доноры электронов (1-метоксинафтаден), по правилу

Марковника:

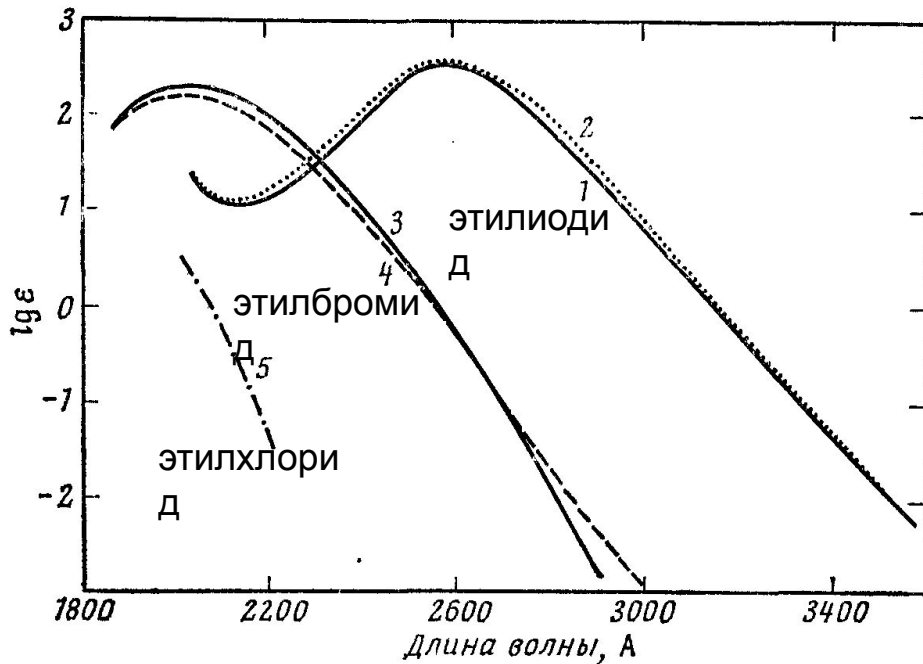


2) акцепторы электронов (метил п-цианобензоат), против правила

Марковникова:



Галоидсодержащие соединения

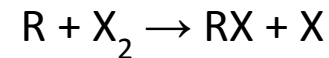
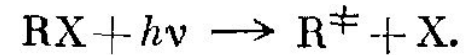


Спектры поглощения в газовой фазе метилиодида (1), этилиодида (2), метилбромида (3), этилбромида (4) и в спиртовом растворе этилхлорида (5)

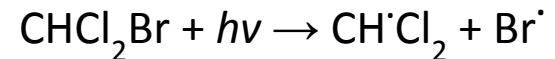
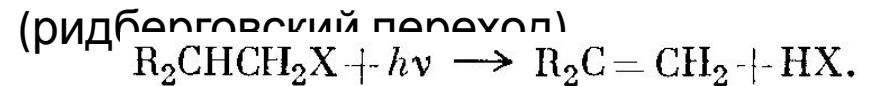
1. Фотодиссоциация галогенов и галогенпроизводных
2. Фотогалогенирование алифатических углеводородов
3. Фотоприсоединение галогеноводородов и полигалогеналканов к алкенам

Первая полоса поглощения алкилгалогенидов в УФ области, **n-σ*-переход** $\epsilon \sim 10^3 - 10^2$

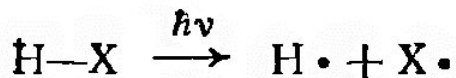
- диссоциативные первичные процессы



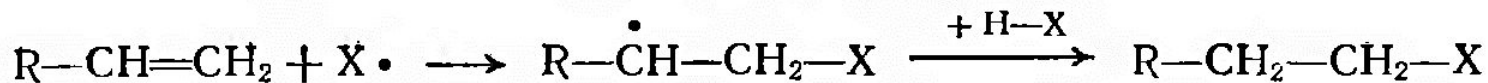
Вторая интенсивная полоса поглощения в вакуумном УФ (194нм, $\epsilon \sim 7700$), которая связана с первым разрешенным переходом несвязывающего электрона p на s -орбиталь этого атома



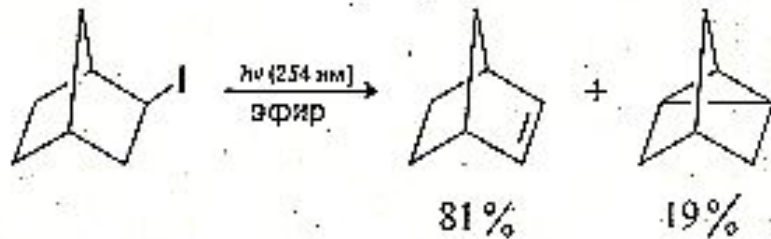
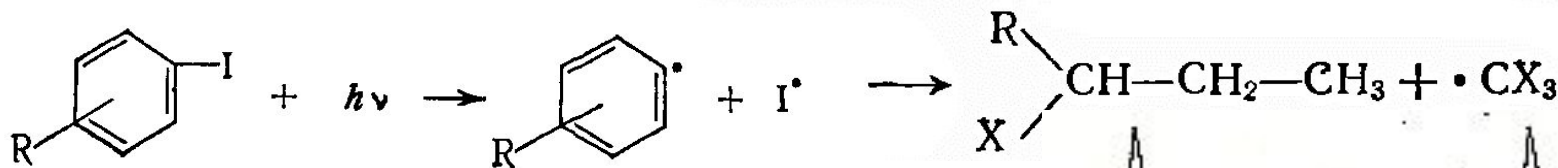
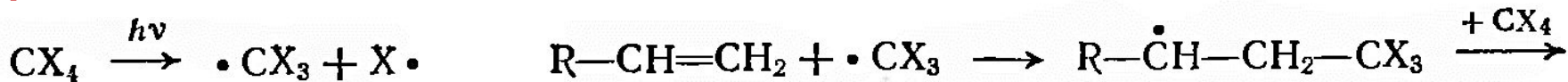
Присоединение галогеноводородов:



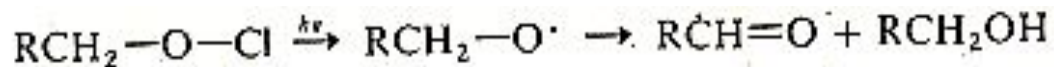
против правила



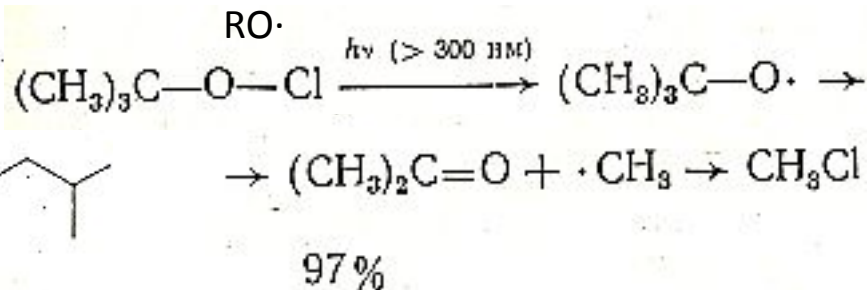
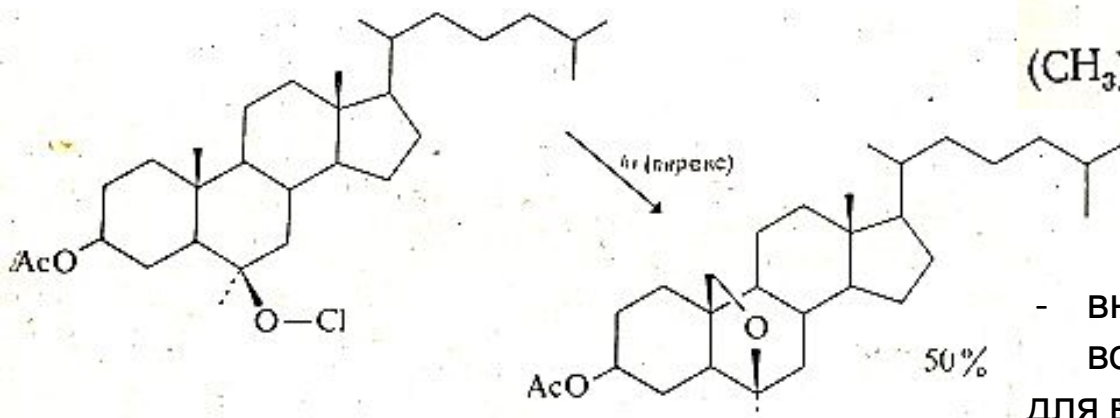
Присоединение полигалогеналканов:



Гипогалогенид $\text{ROCl} + h\nu \longrightarrow \text{RO}\cdot + \text{Cl}\cdot$

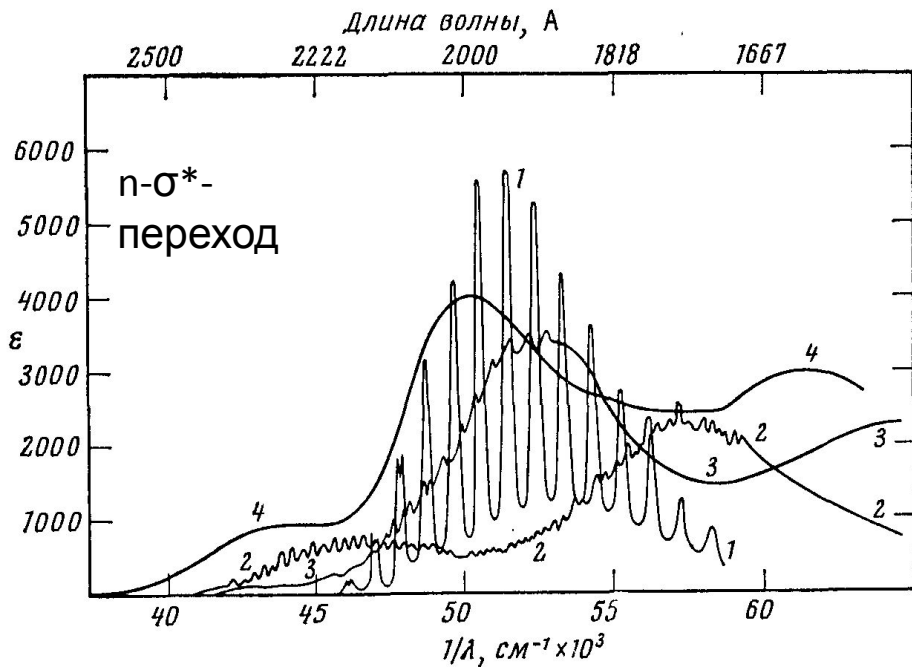


Первичные и вторичные - продукты диспропорционирования третичные - продукты распада

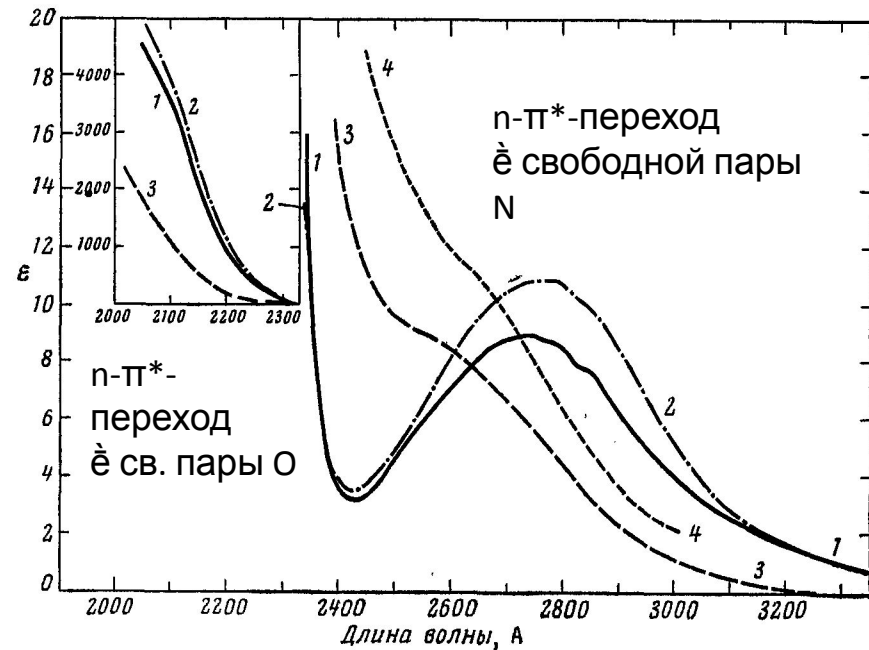


- внутримолекулярные реакции отрыва водорода, для введения заместителей в «удаленные»

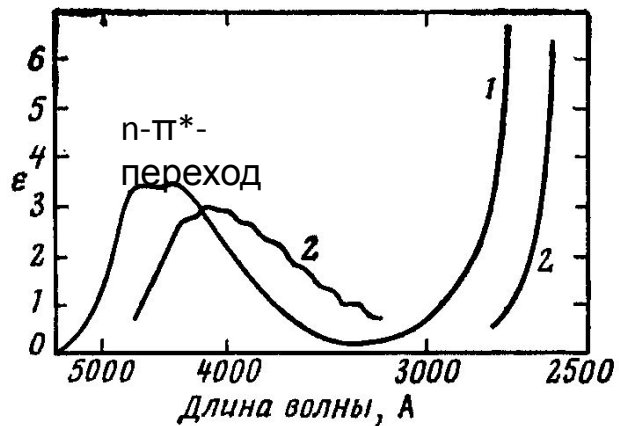
Тема 4.2. Азотсодержащие соединения



Спектры поглощения в газовой фазе аммиака (1), метиламина (2), диметиламина (3) и триметиламина (4)

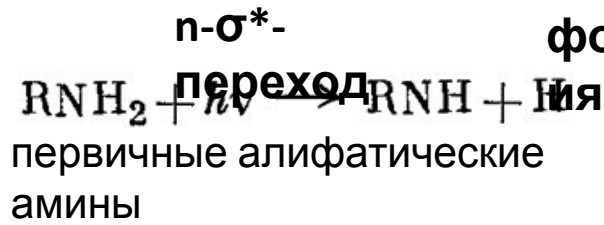


Спектры поглощения в г. ф. при 25° нитрометана (1), нитроэтана (2), метилнитрата (3) и этилнитрата (4)

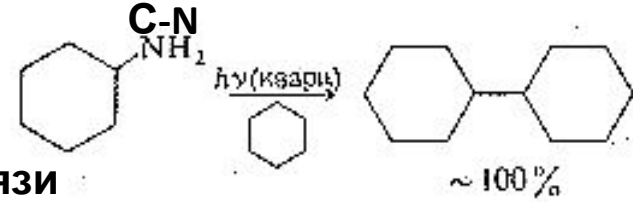
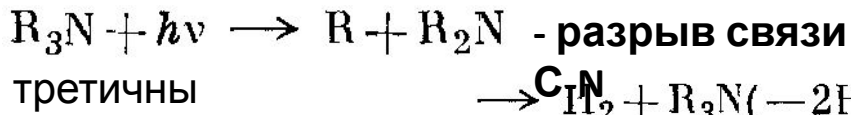
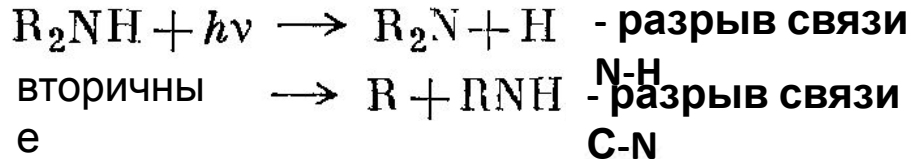


Спектры поглощения в г. ф. диазоэтана (1) и диазометана (2)

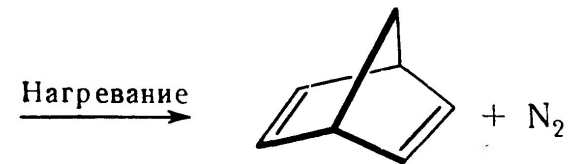
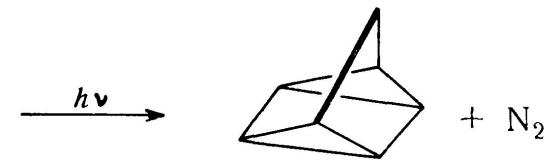
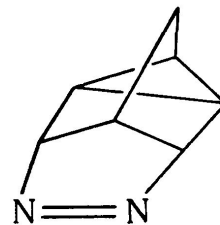
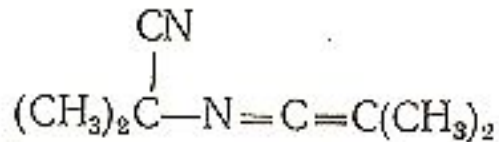
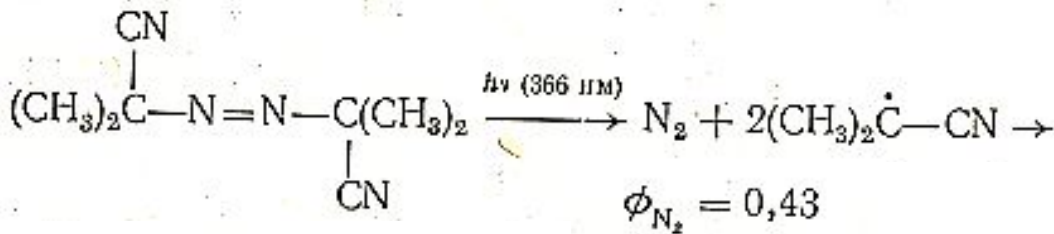
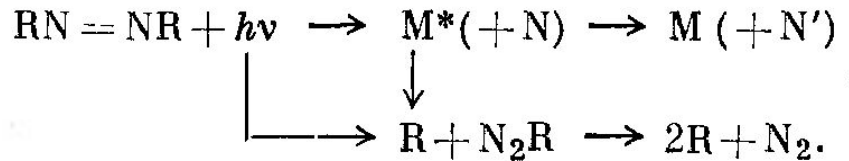
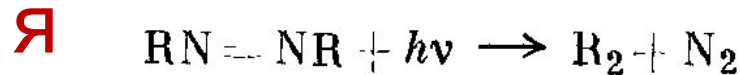
Амины



фотодиссоциация



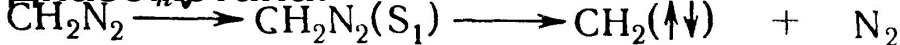
Азосоединения



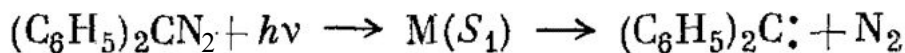
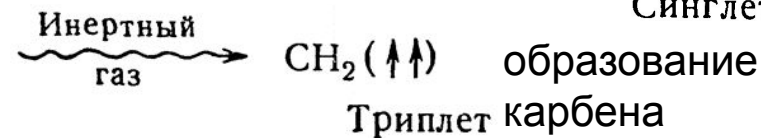
Дiazosоединения

Фотодиссоциация

диазометана:



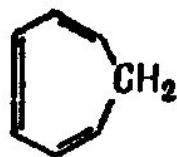
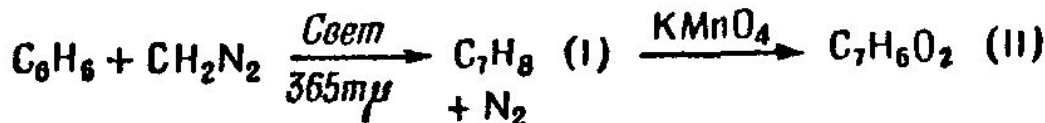
Синглет



дифенилдиазомета

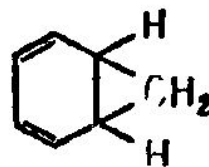


Фотолиз диазометана в бензоле:

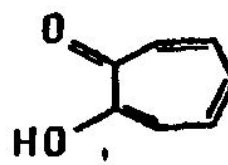


Ia

углеводоро
д

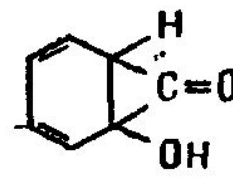


Ib



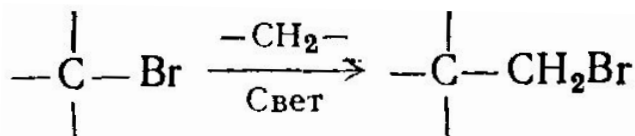
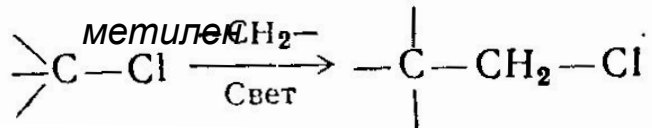
IIa

трополо
н

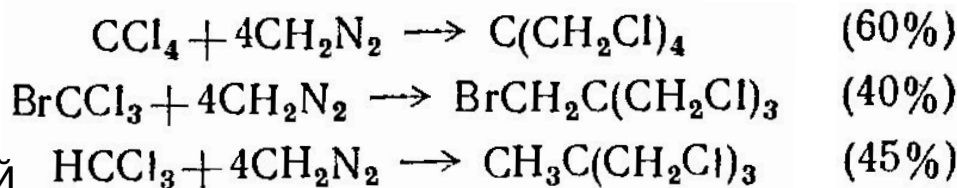
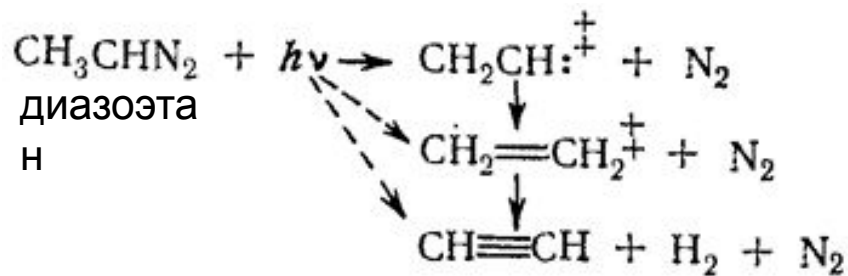
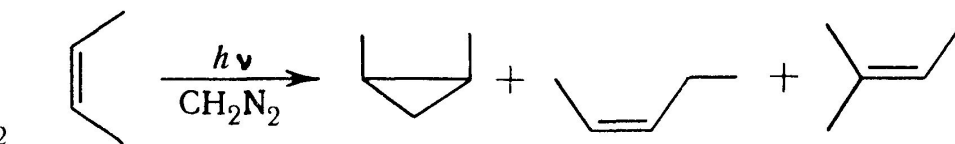


IIb

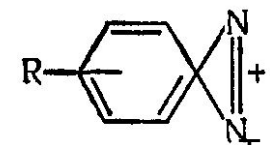
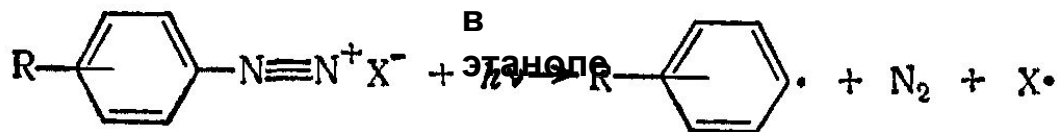
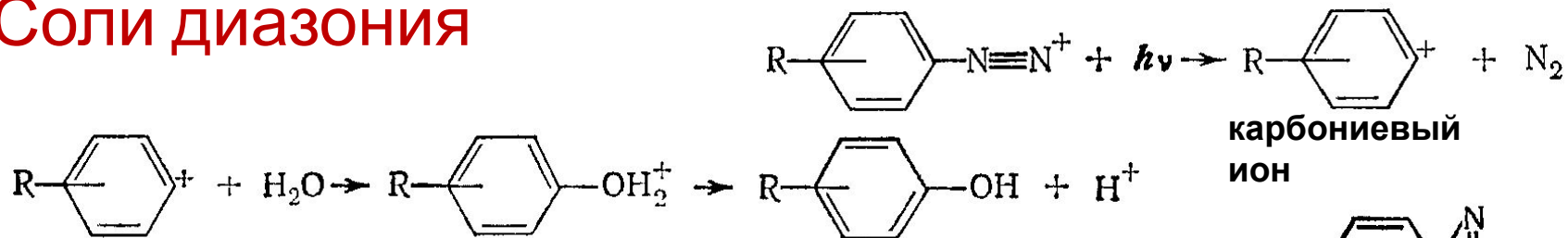
Замещение атома хлора хлорметильной группой при реакции с диазометаном:



Радикально-цепная схема реакций

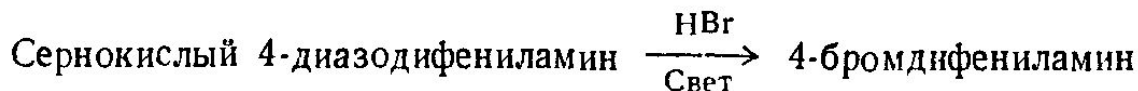
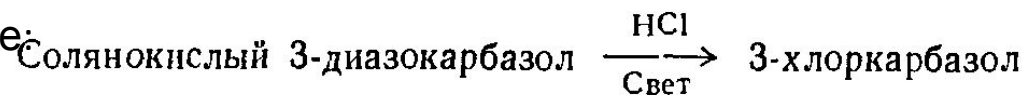
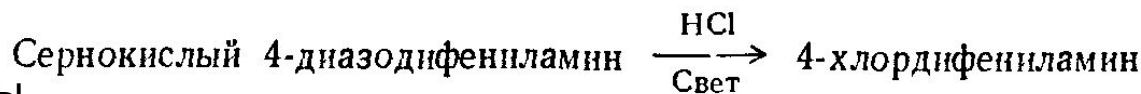


Соли диазония

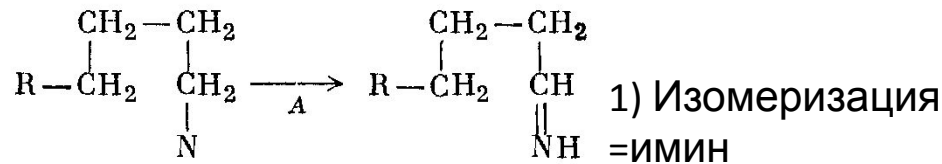
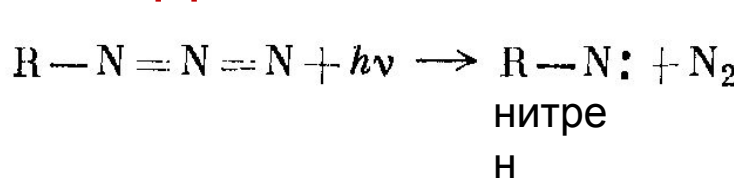


в твердых стеклах при T ж. азота образуется изомер иона диазония

Замещение диазониевой группы галоидом в ароматическом ядре:

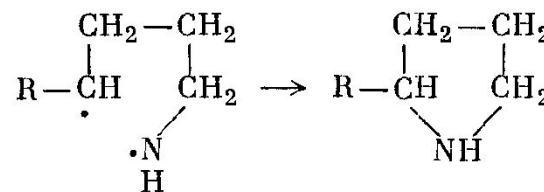
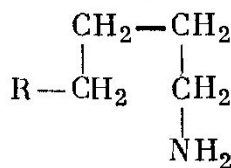


Азиды

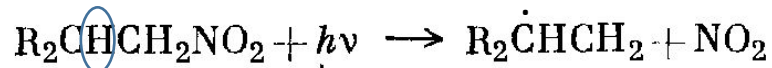


2) Отрыв Н атома от растворителя =амин (Растворитель)

3) Внутримолекулярный отрыв атома Н в положении 1,5, циклизация =пирролидины



Нитросоединения

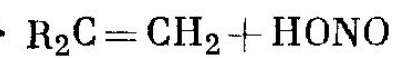


~257нм ($\epsilon=20$) – n- π^* ;

~ 210 нм ($\epsilon>10000$) – π - π^*

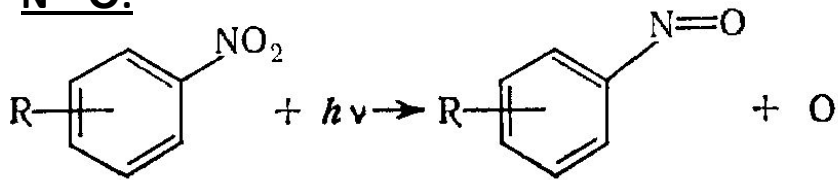
Если есть Н атом в β - положении

-внутримолекулярный процесс



Ароматические - разрыв связей

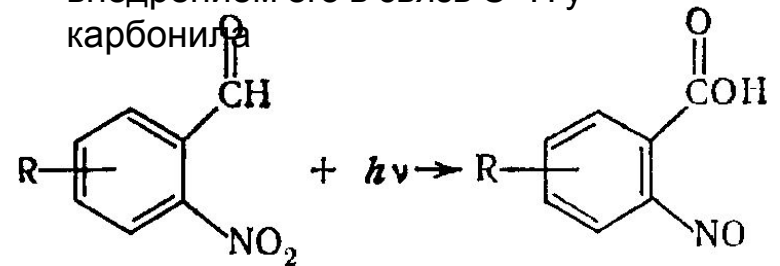
N—O:



перенос атома О от нитрогруппы:

внедрением его в связь C—H у

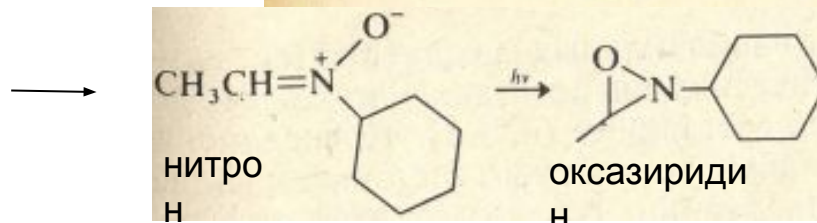
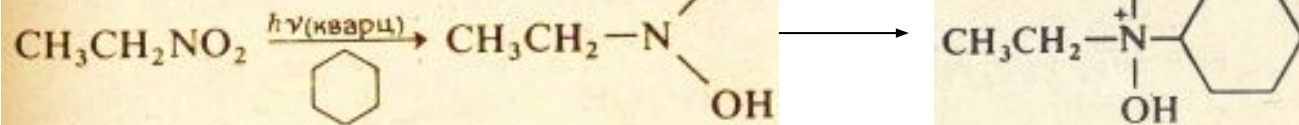
карбониль



орто-

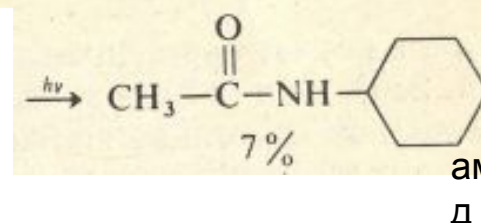
нитрозамещенные

Отрыв Н атома от растворителя или от добавленного донора водорода:



нитро
Н

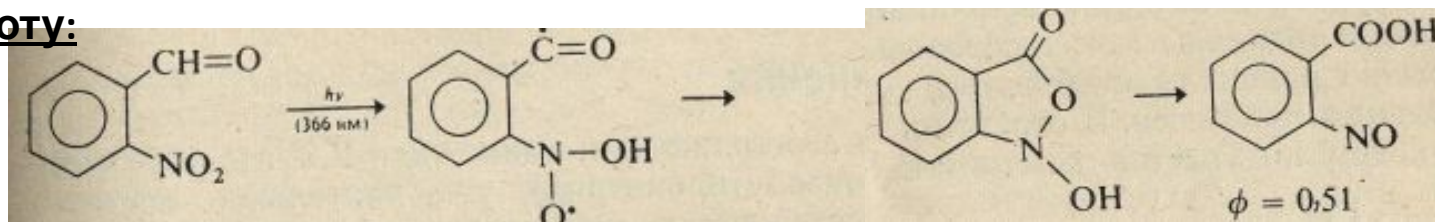
оксазириди
Н



ами
Д

Нитрон-амидная
перегруппировка
(Бекмана)

Изомеризация о-нитробензальдегида в о-нитробензойную кислоту:



внутримолекулярный отрыв

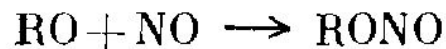
Органические нитриты,

нитраты



алкоксильный радикал и окись

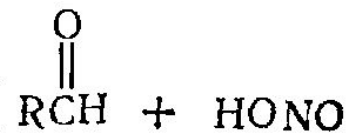
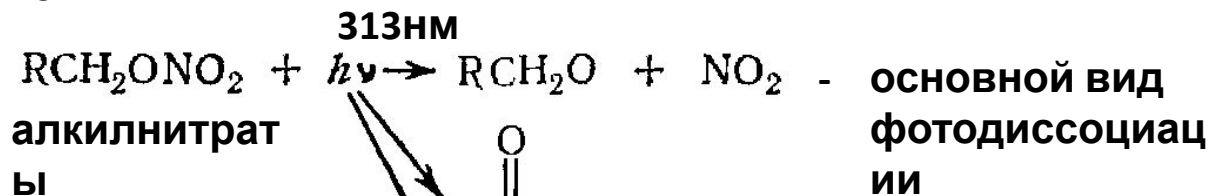
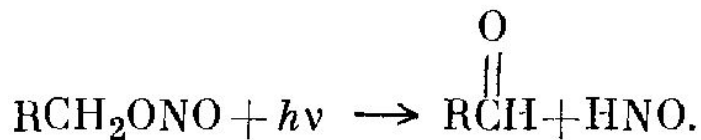
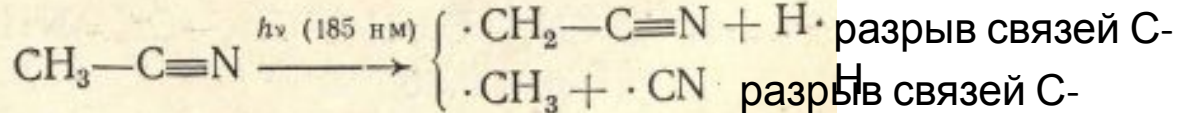
азота



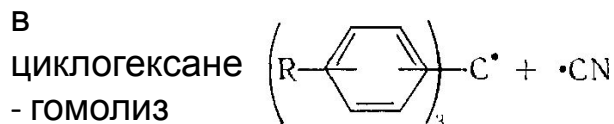
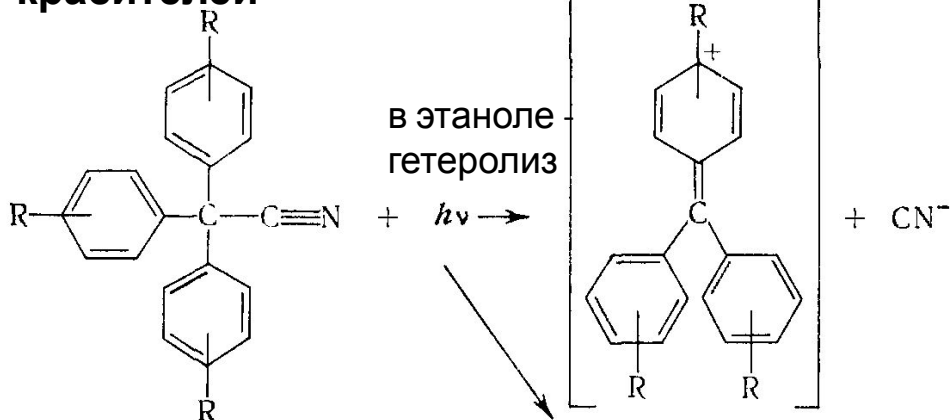
рекомбинация

Нитрилы – далекий УФ,

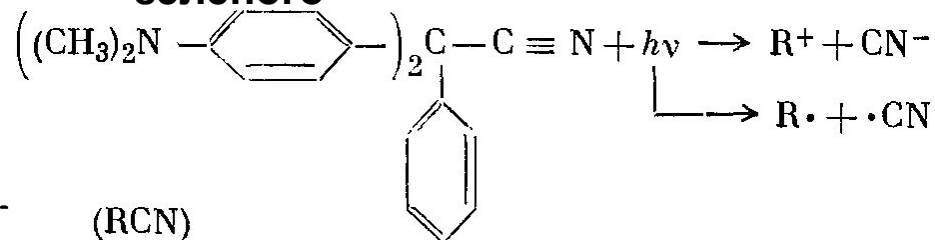
170-190нм



Лейкоцианидов трифенилметановых красителей



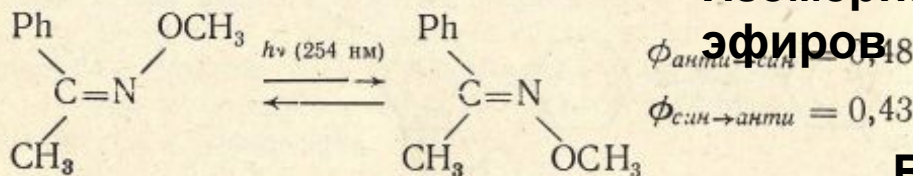
Лейкоцианид малахитового зеленого



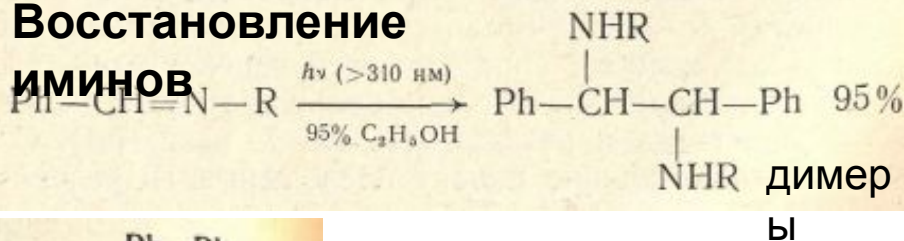
ИМИНЫ И

~254нм ($\epsilon=100$) – n- π^* ; ~300нм ($\epsilon=5000$) – π - π^* ;

Изомеризация двойной связи оксимов и их эфиров

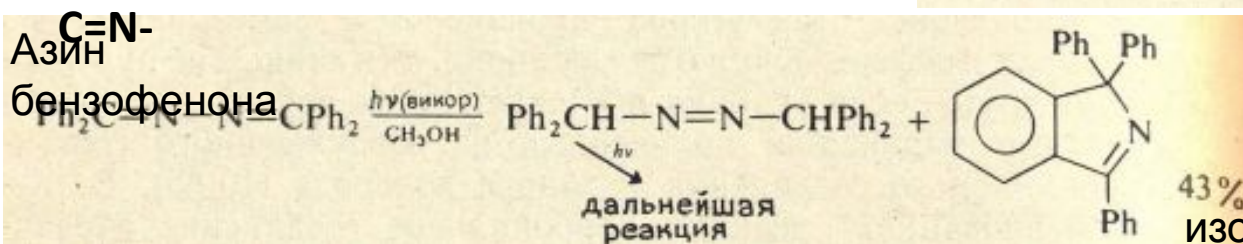


Восстановление иминов



Азины, гидразоны - разрыв связей

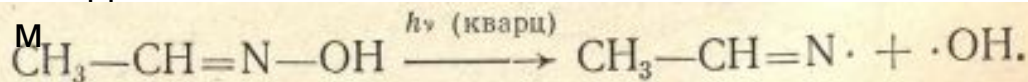
Азин бензофенона



+ разрыв связей N-N

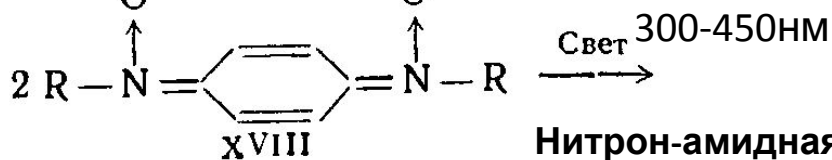
ИЗОИНДОЛИНЫ, ИМИНЫ, АМИНЫ

Альдоксимины

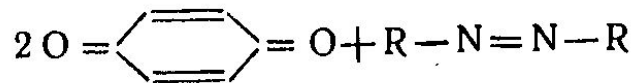


- разрыв связей N-O

n-Хинондиимин-N,N-диоксид



Нитрон-амидная перегруппировка (Бекмана)



n-ХИНОНЫ и азосоединения

N-ОКСИ-n-