

Раздел 4. Фотохимия различных классов органических соединений

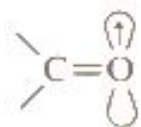
Тема 4.3. Кислородсодержащие соединения.

- Фотохимические превращения карбонильных органических соединений.
- Реакции α -разрыва (расщепление типа I по Норришу).
- Реакции с отрывом атома водорода (фотовосстановление, расщепление типа II по Норришу).
- Реакции циклоприсоединения и перегруппировки.

Тема 4.4. Ароматические соединения.

- Ароматические углеводороды и гетероциклические соединения.
- Фотоприсоединение ароматических систем
- Реакции фотозамещения в ароматическом ядре

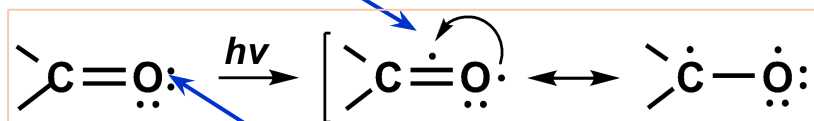
Фотохимические превращения карбонильных органических соединений



230-340 нм

$n \rightarrow \pi^*$ -
переход
($\epsilon \approx 10$)

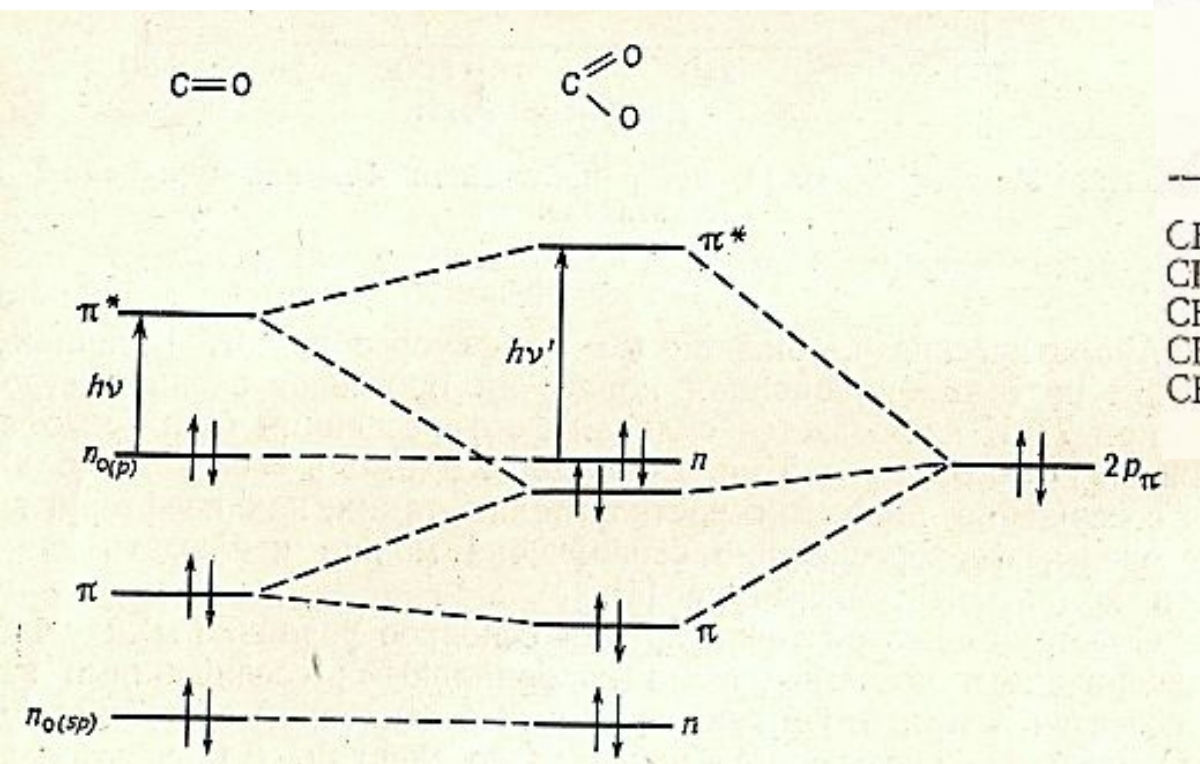
разрыхляющая π^* -орбиталь



несвязывающие 2р-
электроны

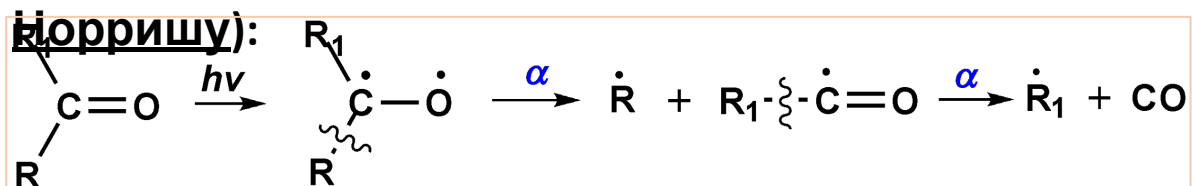
Ультрафиолетовое поглощение
некоторых карбонильных соединений

	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , л/(моль·см)
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$	280	15
$\text{CH}_3\text{—CO—OH}$	204	50
$\text{CH}_3\text{—CO—OC}_2\text{H}_5$	204	50
$\text{CH}_3\text{—CO—Cl}$	235	53
$\text{CH}_3\text{—CO—NH}_2$	214	



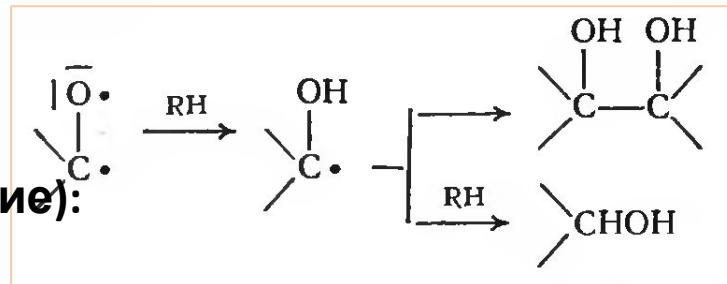
Фотохимические превращения карбонильных органических соединений

1. Расщепление связи С—С, соседней с карбонильной группой (α -расщепление, расщепление типа I по Норришу):

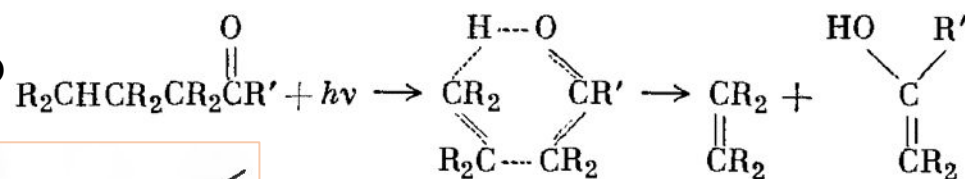
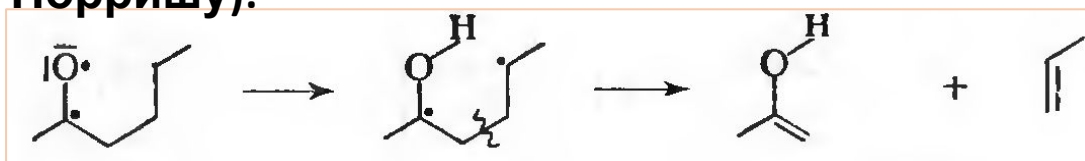


2. Орыв атома водорода:

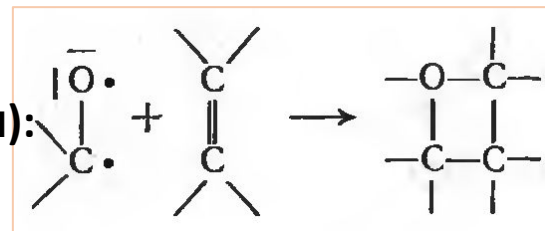
а) межмолекулярный (фотовосстановление):



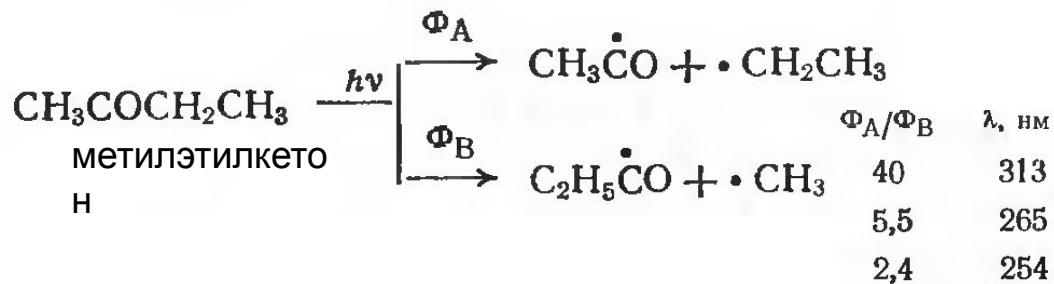
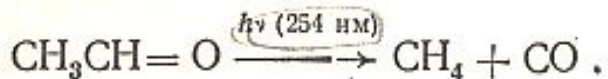
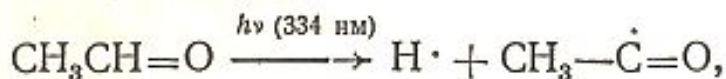
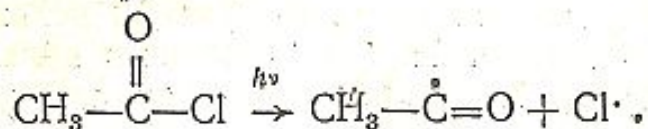
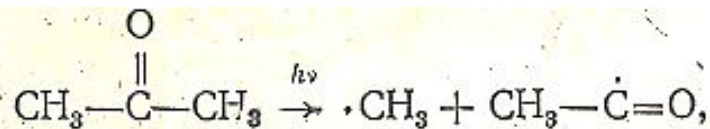
б) внутримолекулярный из γ -положения (расщепление типа II по Норришу):



3. Циклоприсоединение (реакция Патерно-Бюхи):

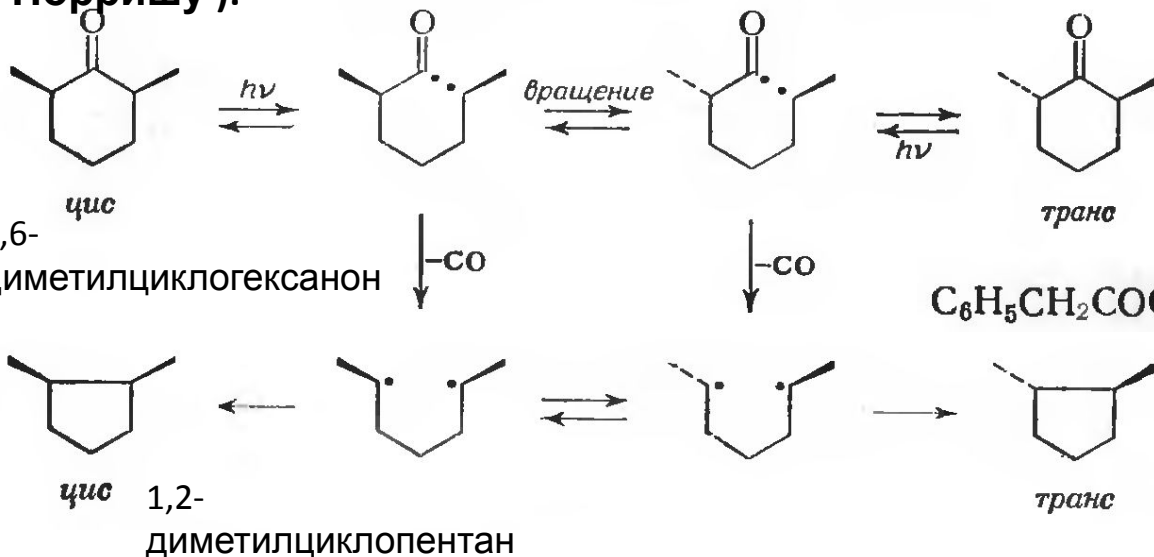


1. Реакции α-разрыва карбонильных органических соединений, расщепление типа I по Норришу

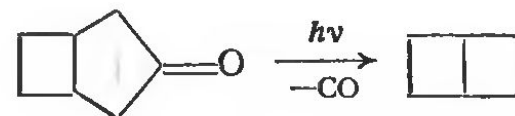
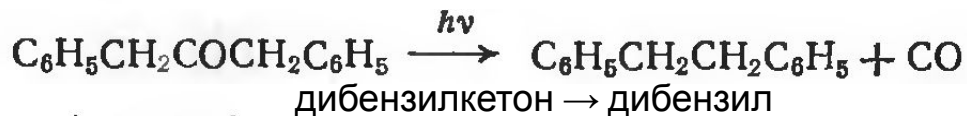
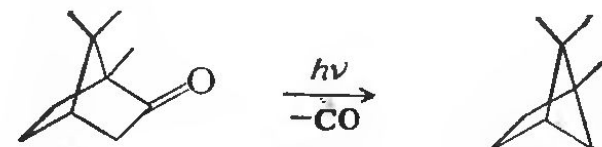


метилэтилкетон
трет-бутилпропилкетон

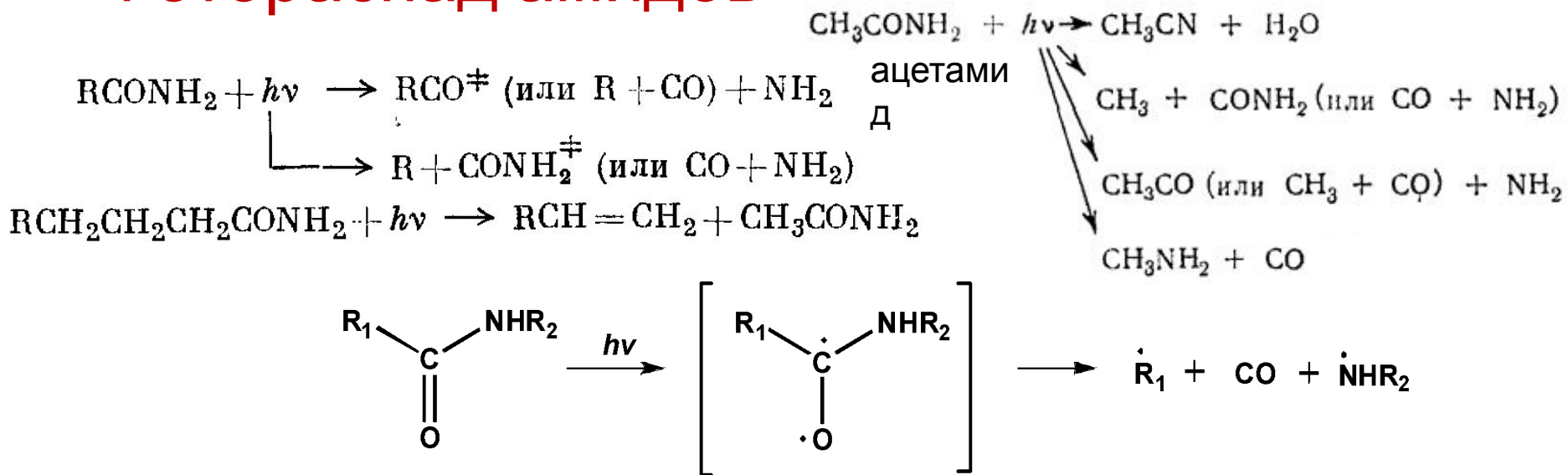
Асинхронное декарбонилирование (типа I по Норришу):



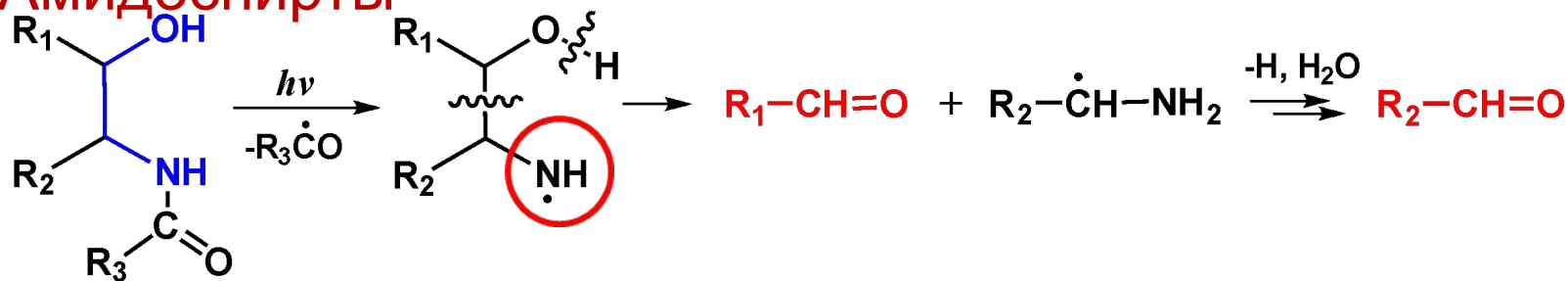
Для синтеза



Фотораспад амидов

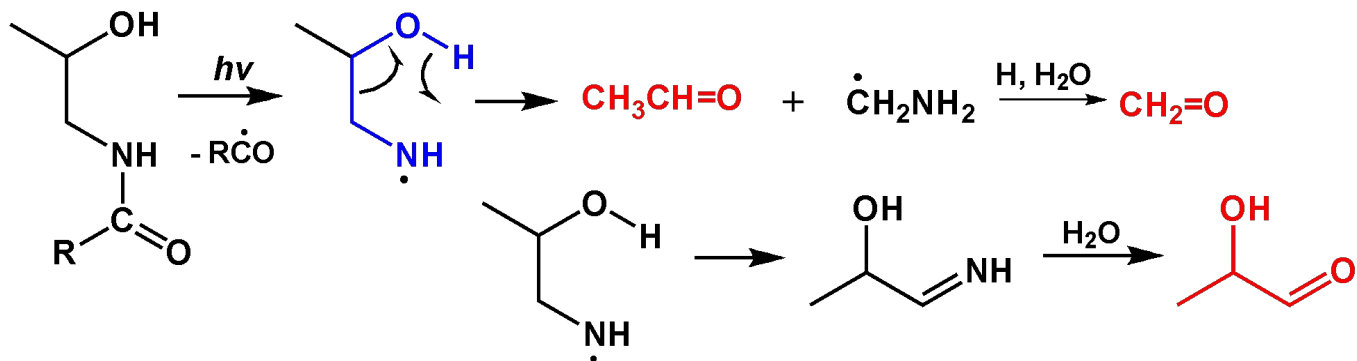
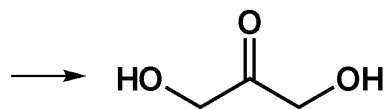
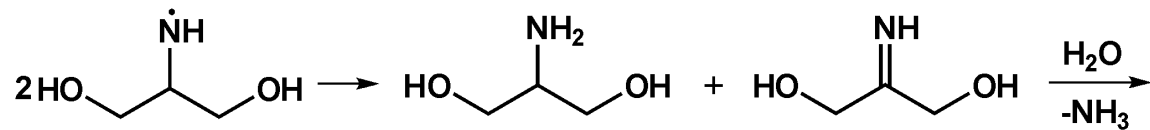
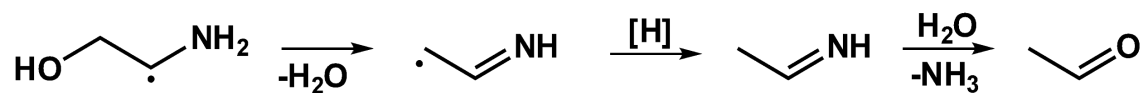
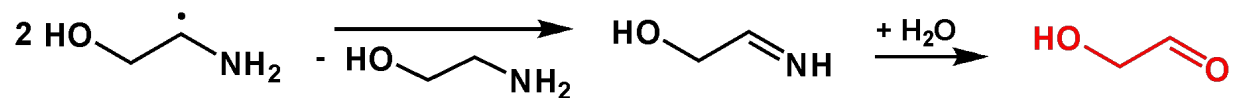
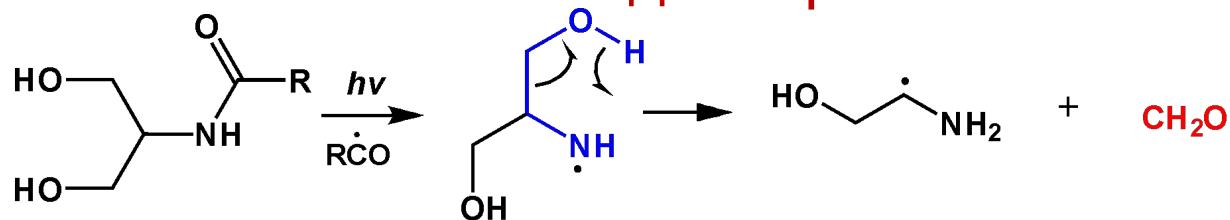


α,β -Амидоспирты

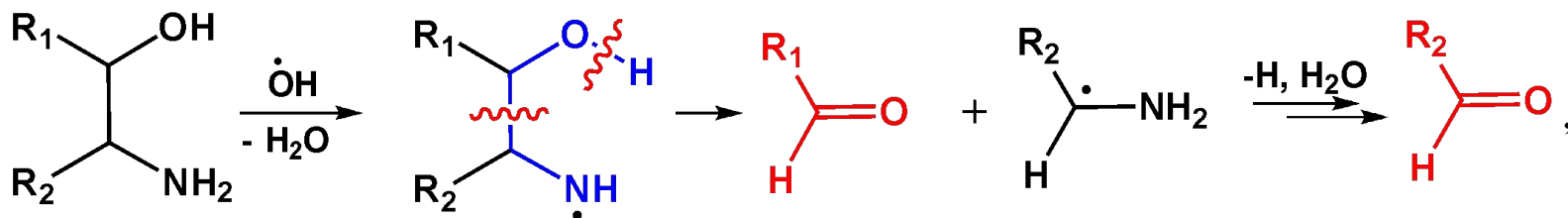


- Реакции аминильных радикалов при радиоллизе и фотоллизе водных растворов аминоспиртов и их производных / А.Г. Лисовская, А.А. Сладкова, А.А. Сосновская, О.И. Шадыро // Химия высоких энергий. – 2012. – Т. 46, № 4. – С. 241–245.
- Sladkova, A.A., Lisovskaya, A.G., Sosnovskaya, A.A., Edimecheva, I.P., Shadyro, O.I. Destruction of amino alcohols and their derivatives on radiolysis and photolysis in aqueous solutions. Rad. Phys. Chem. 2014, 96:229-237.

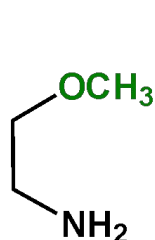
α,β -Амидоспирты



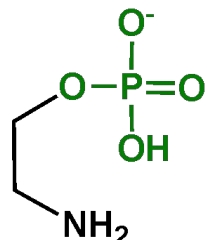
Радиационно-индуцированная деструкция α,β -аминоспиртов



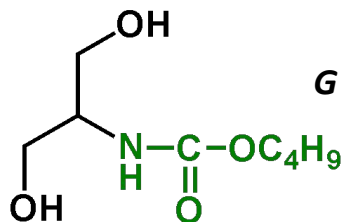
где $R_1 = H, R_2 = CH_2OH$ – сериол;
 $R_1 = CH_2OH, R_2 = H$ – 3-амино-1,2-пропандиол;
 $R_1 = R_2 = H$ – 2-аминоэтанол.



метоксиэтиламин



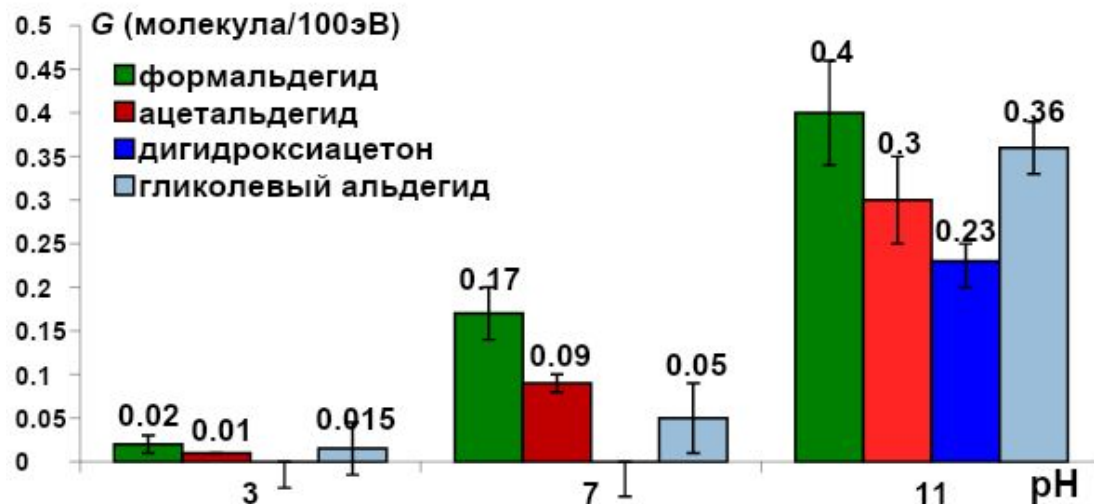
фосфат аминокэтанола



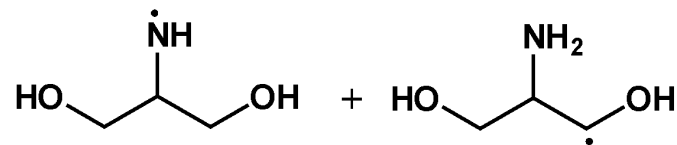
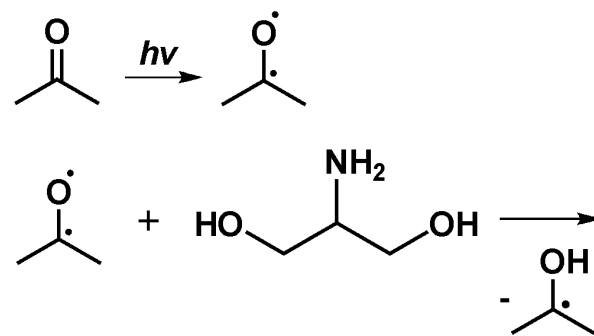
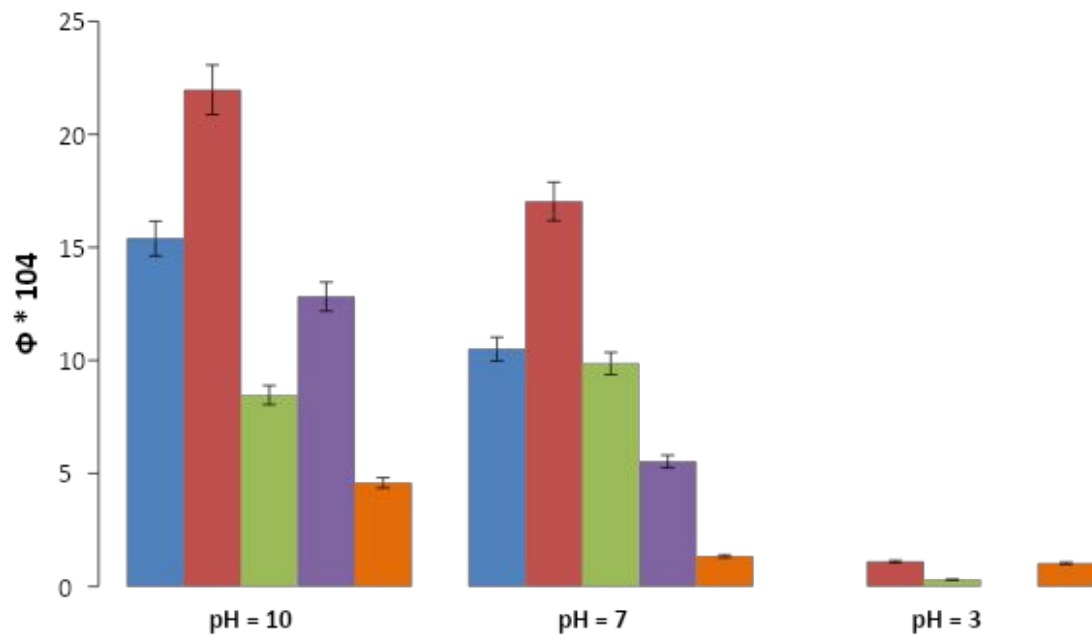
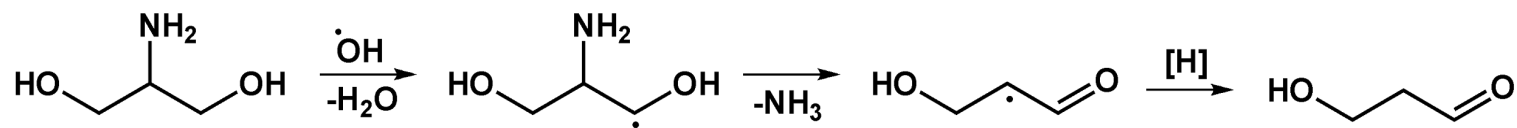
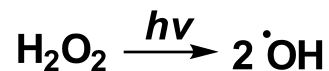
N-бос-сериол

Радиационно-химические выходы G (молекула/100эВ) образования карбонильных продуктов радиолитического деаэрирования 0,1 М водных растворов сериола в зависимости от pH среды

продукты деструкции



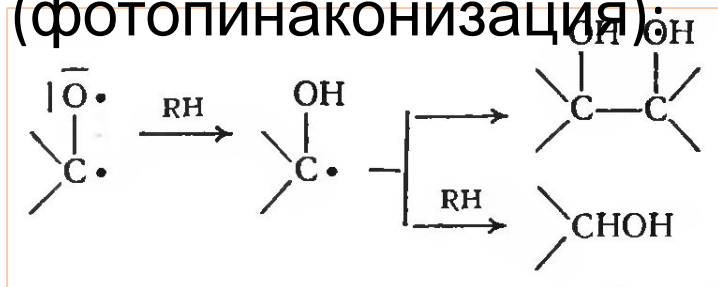
Фотосенсибилизированная деструкция α,β -аминоспиртов



2. Реакции с отрывом атома водорода

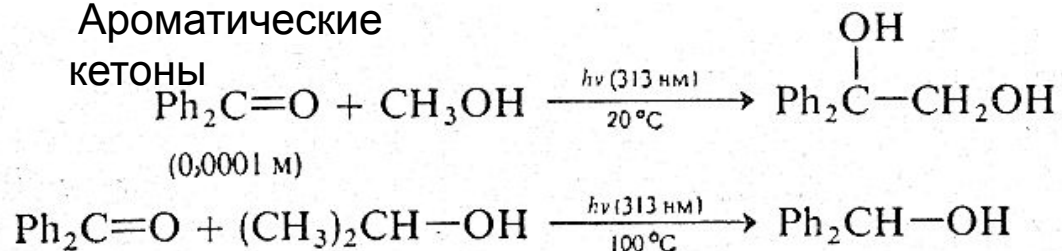
межмолекулярный - фотовосстановление

(фотопинаконизация):



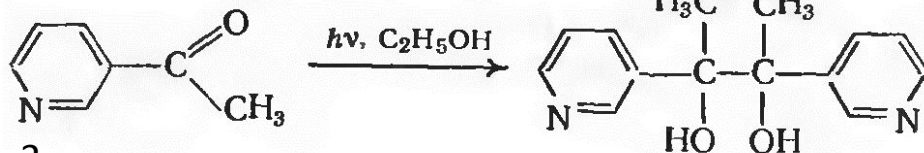
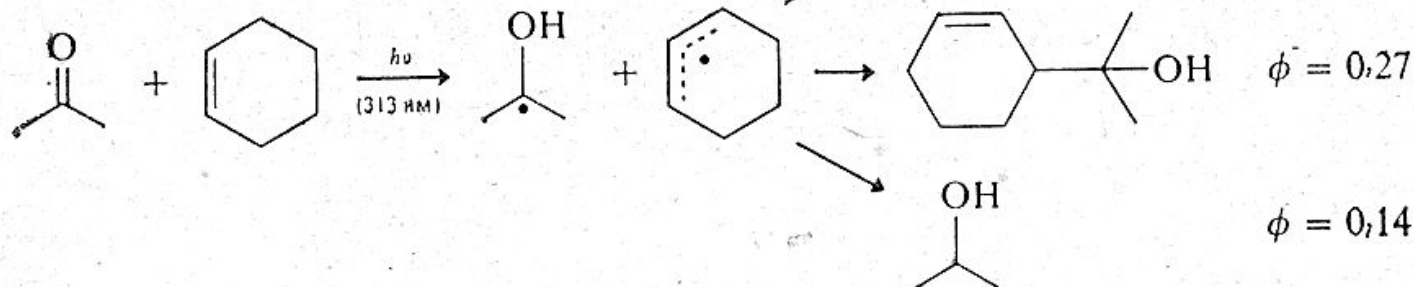
Ароматические

кетоны



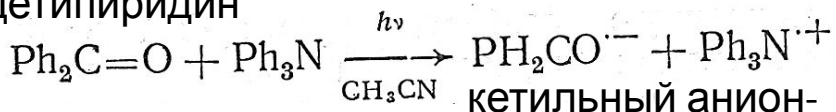
Механизм – через промежуточное образование енона

Ацетон + циклогексен → вторичные реакции:



3-

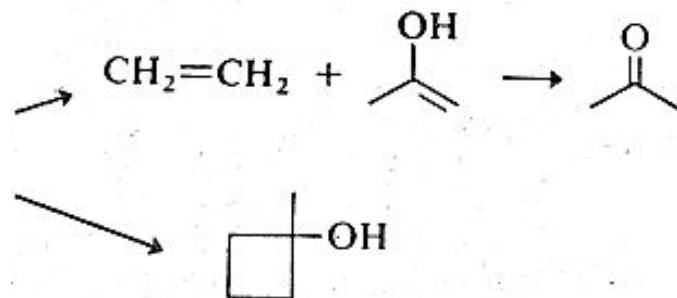
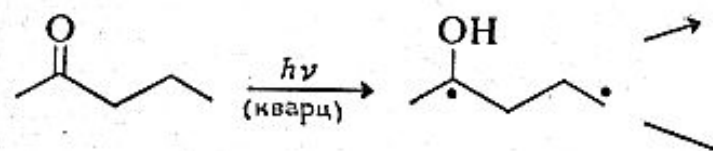
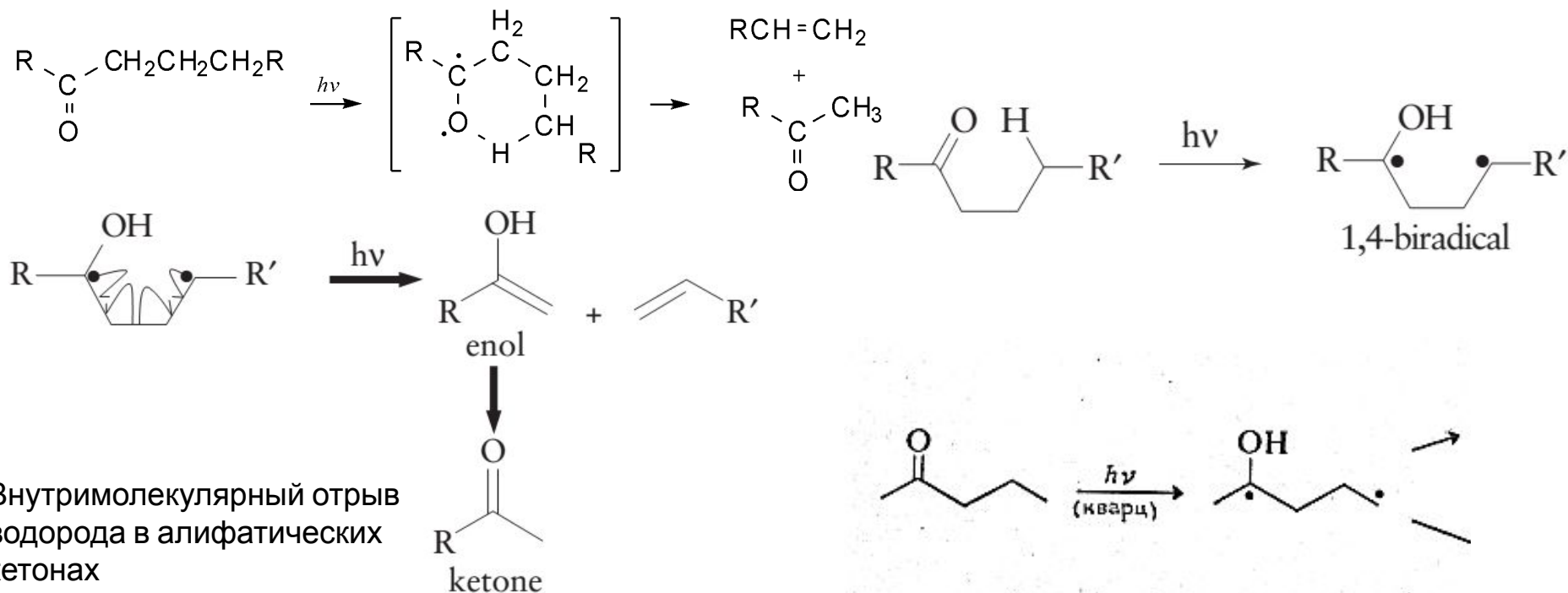
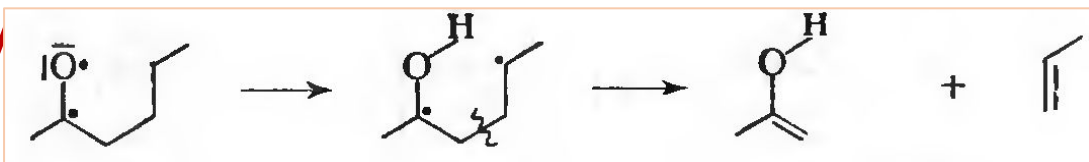
ацетипиридин



π, π* - возбуждение приводит к небольшому увеличению «-» заряда на атоме кислорода, что ослабляет способность последнего отрывать H атом → необходимы сильные H-доноры для фотовосстановления

2. Внутримолекулярный отрыв атома Н (типа II по Норришу)

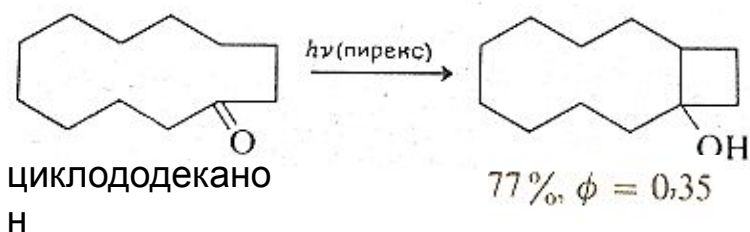
Norrish type II



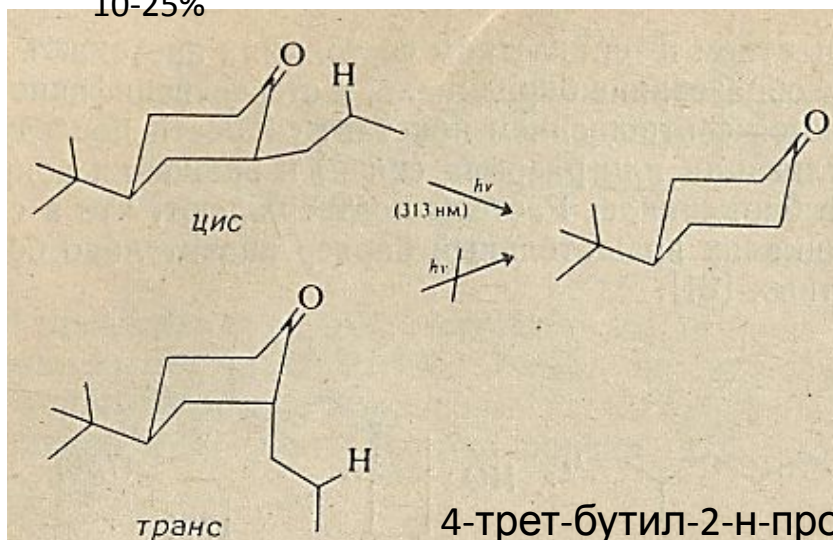
Кетон	Константа скорости отрыва водорода, 10 ⁸ с ⁻¹	
	синглет	триплет
CH ₃ -CO-CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,8	0,13
CH ₃ -CO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	9,9	1,0
CH ₃ -CO-CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	21	3,8

2. Внутримолекулярный отрыв атома Н (типа II по Норришу):

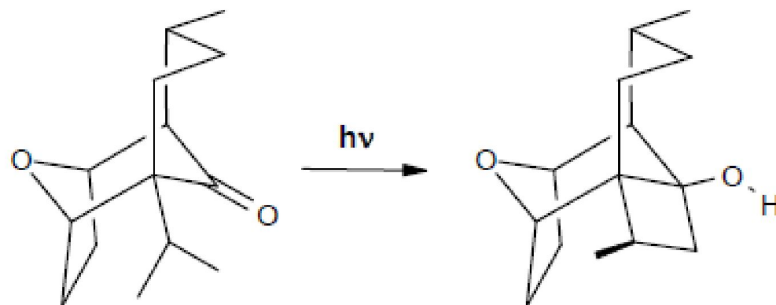
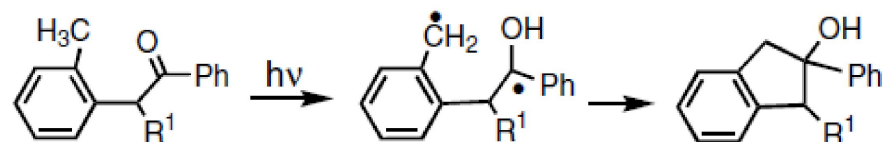
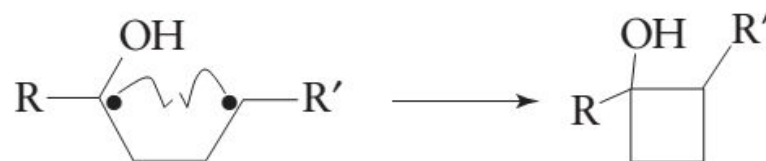
– эффективна реакция циклизации за счет стерических факторов



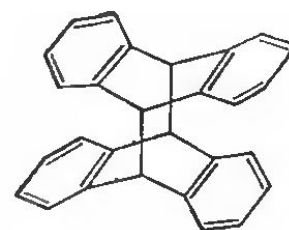
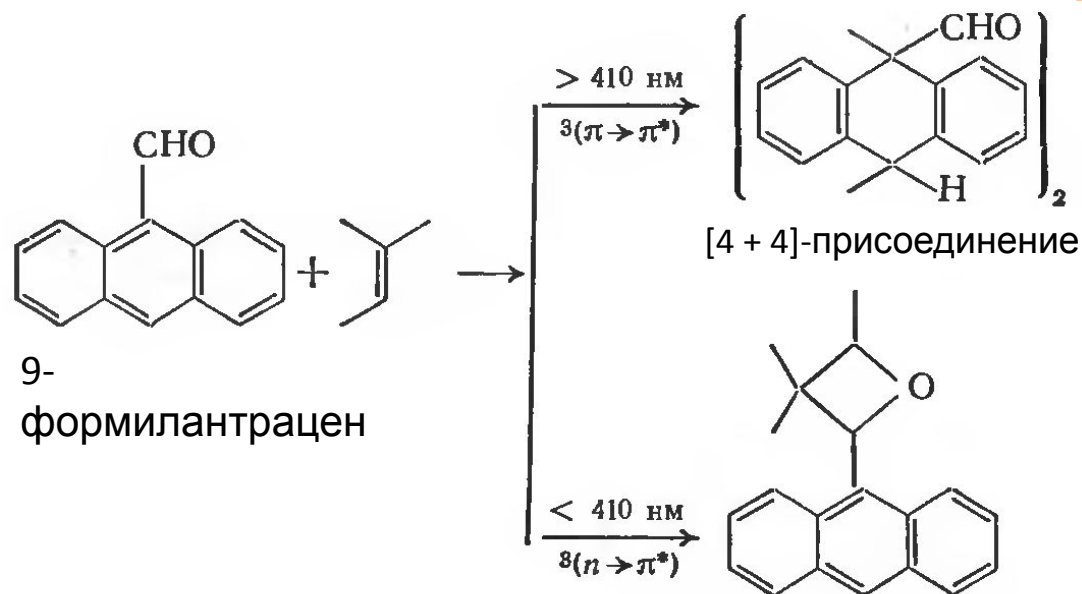
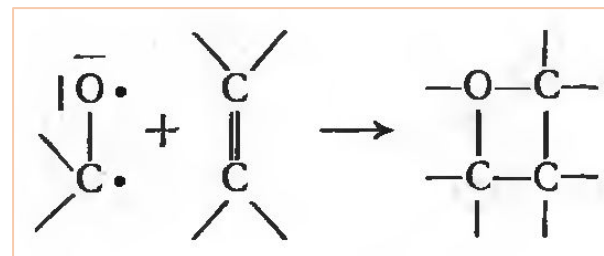
циклизация,
10-25%



4-трет-бутил-2-н-пропилциклогексанон – стереоэлектронные факторы

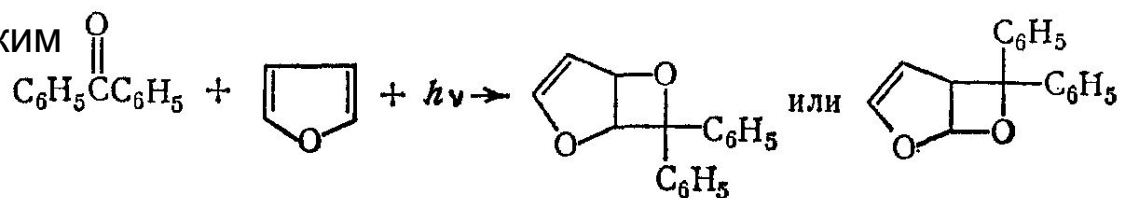


3. реакция Патерно-Бюхи (Циклоприсоединение)

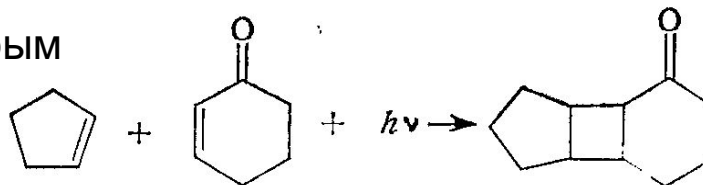


оксетан
ы

присоединение кетонов к циклическим
непредельным системам:



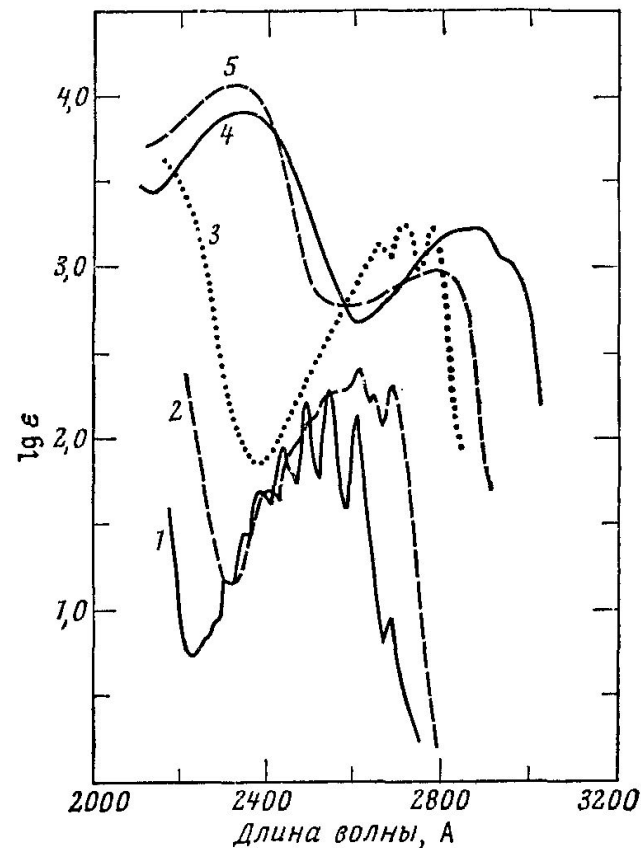
присоединение олефинов к некоторым
 α,β -непредельным кетонам дает
производные циклобутана:



Тема 4.4. Ароматические углеводороды и гетероциклические соединения,

Большая часть фотохимии ароматических углеводородов в растворах была объяснена с точки зрения процессов: флуоресценции, димеризации, фотоокисления и т.п.

первая полоса поглощения бензола
256нм и ϵ 160 (колебательная структура)



Спектры поглощения растворов бензола в циклогексане (1), толуола в циклогексане (2), фенола в циклогексане (3), анилина в изооктане (4) и бензойной кислоты в циклогексане (5)

- ✓ Фотораспад
- ✓ Фотоизомеризация
(внутримолекулярная перегруппировка)
- ✓ Фотоприсоединение
- ✓ Фотовосстановление
- ✓ Радикальное фотозамещение
- ✓ Гетеролитическое фотозамещение

Реакции фотораспада, фотоизомеризации ароматических соединений

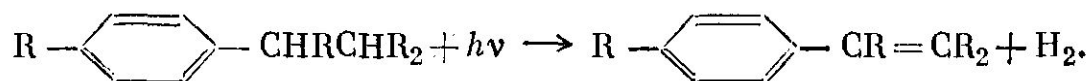
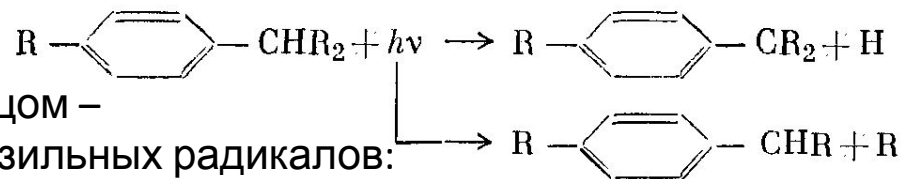
Фотораспад

-когда есть Alk группы, соединенные с Ar кольцом –

разрыв C-H и C-C связей с образованием бензильных радикалов:

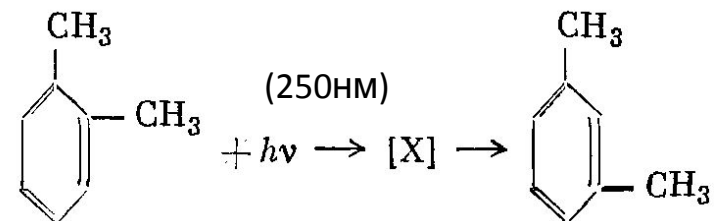
-когда есть этильная боковая цепь, может происходить отщепление

H_2 :

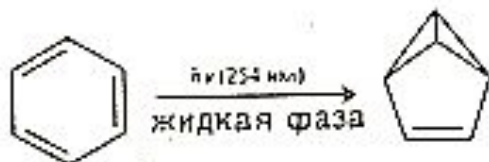
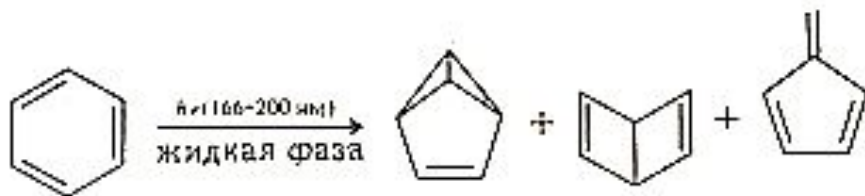
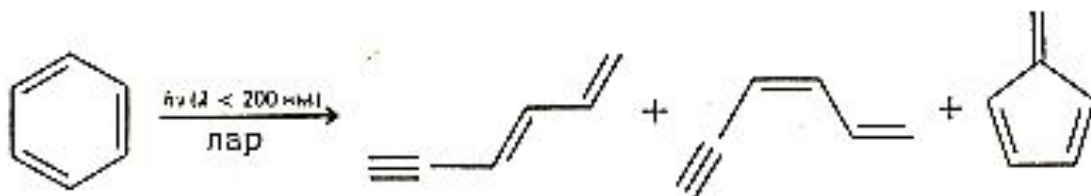


Внутримолекулярная

перегруппировка: 1,2-смещение алкильной группы

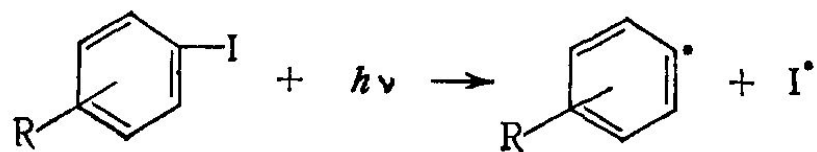


Фотоизомеризация 200nm



Фотораспад

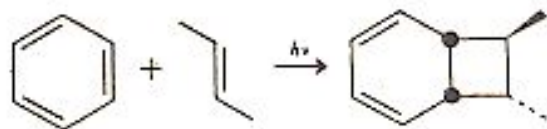
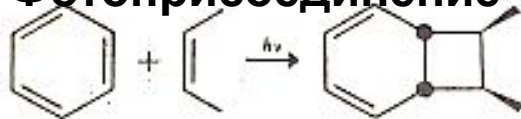
Галогензамещенных ароматических соединений



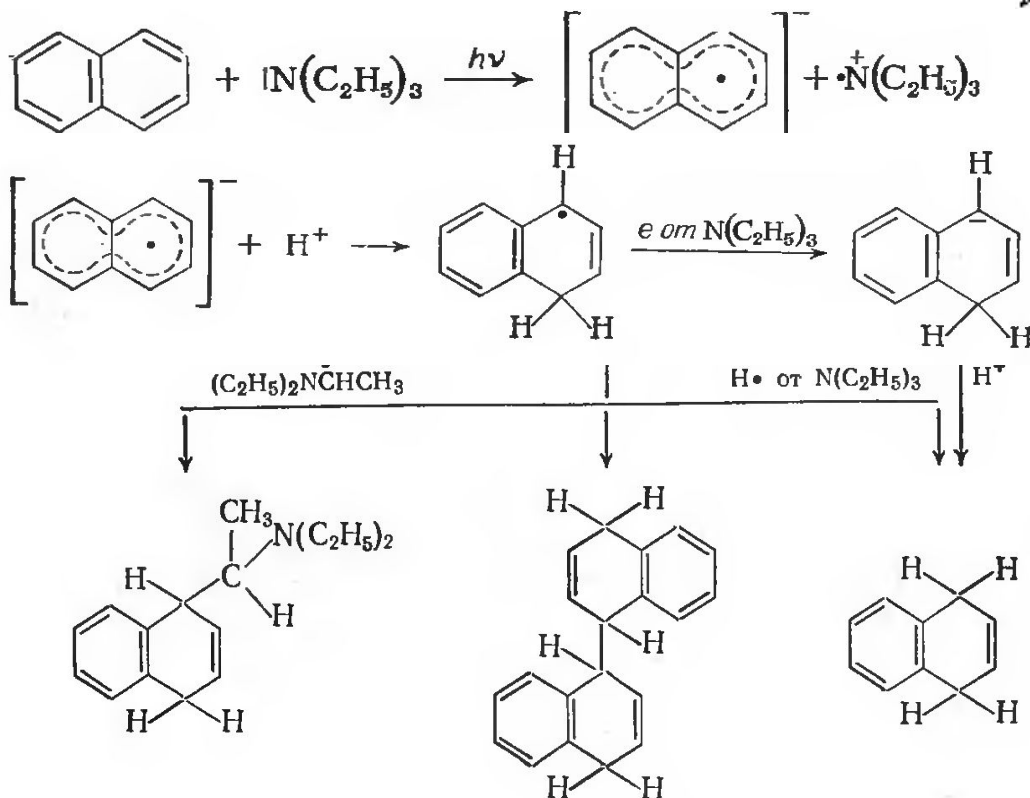
Иодбензо

Фотоприсоединение ароматических систем

1,2- Фотоприсоединение

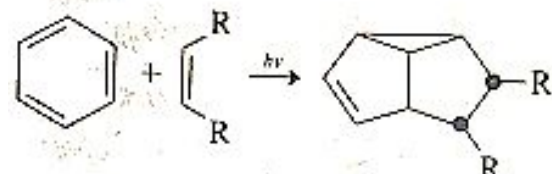


Фотовосстановление:

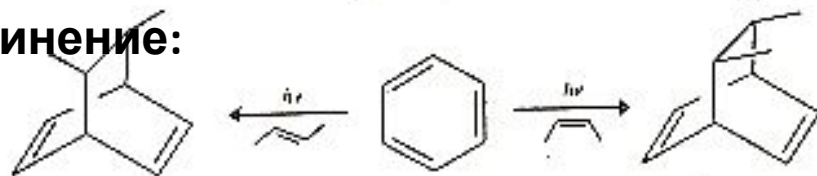


Присоединение алкенов к ароматическим карбоциклическим соединениям стереоспецифические

1,3- Фотоприсоединение:

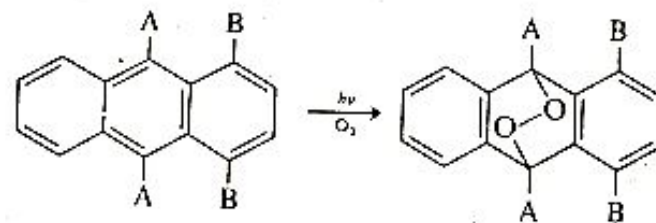


1,4- Фотоприсоединение:



фотовосстановление азотистых гетероциклов протекает аналогично с образованием радикалов или анион-радикалов гетероцикла

Присоединение



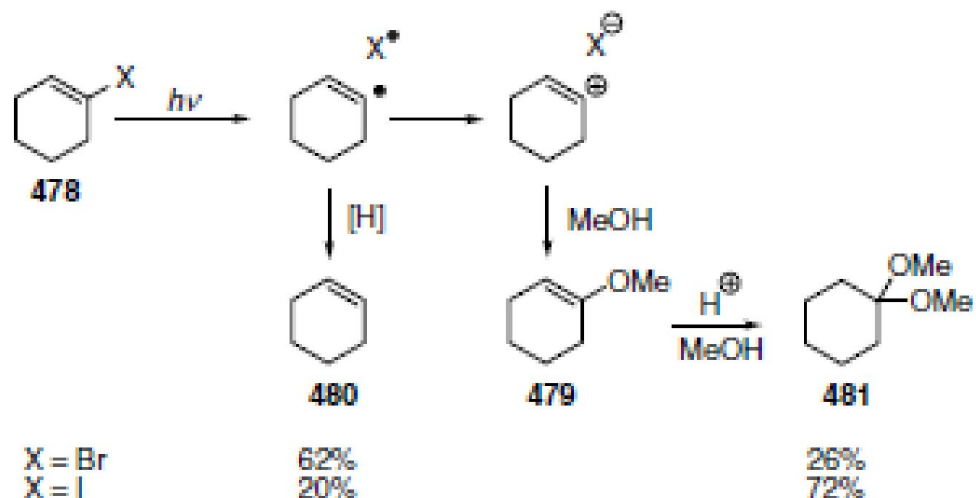
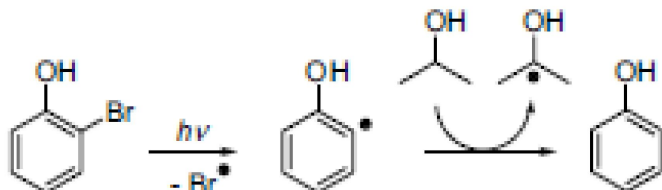
трансаннулярные перекиси

Реакции фотозамещения в ароматическом ядре

Радикальные реакции фотозамещения ароматических соединений можно разделить на реакции:

- ❖ **радикал образуется из реагента**
- ❖ **радикал дает ароматическое соединение**

(арильные радикалы)



Гетеролитическое фотозамещение в ароматическом ядре

- ❖ Реакции нуклеофильного фотозамещения
- ❖ Реакции электрофильного фотозамещения - обмена водорода, - ацилирование