

Раздел 4. Фотохимия различных классов органических соединений

Тема 4.1. Предельные и непредельные углеводороды. Галоидсодержащие соединения.

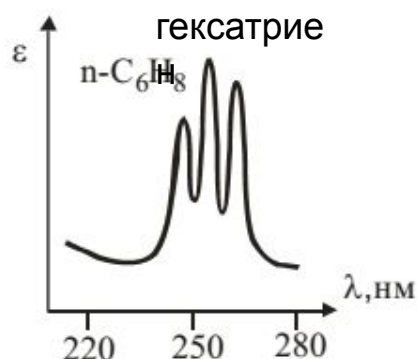
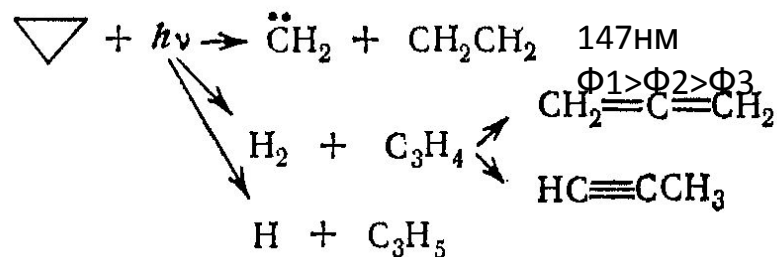
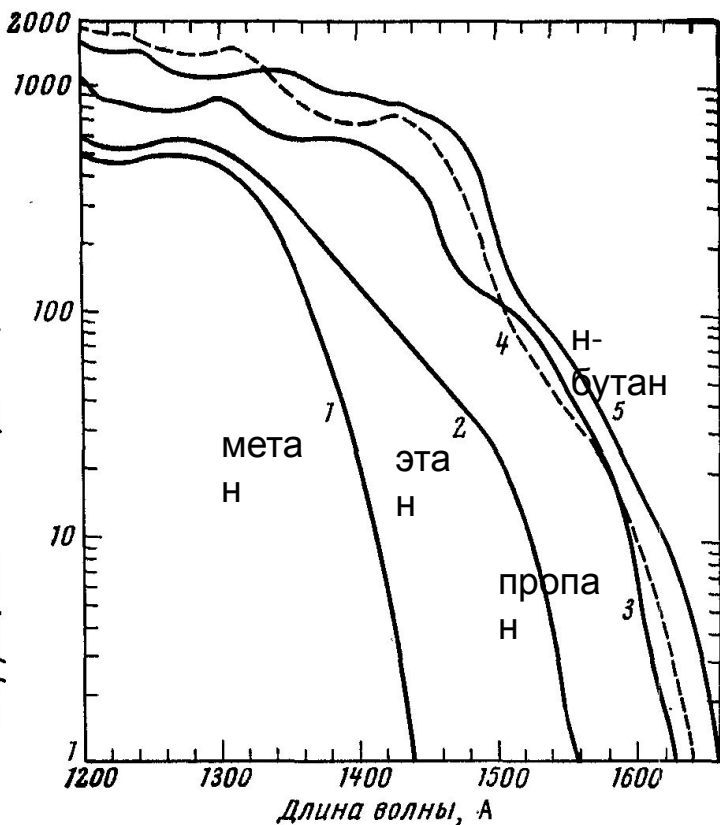
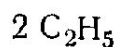
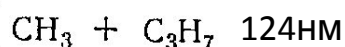
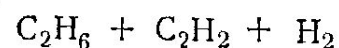
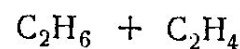
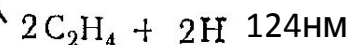
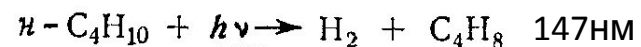
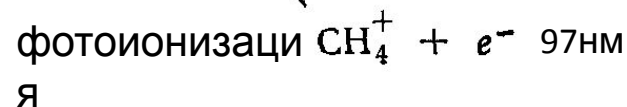
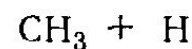
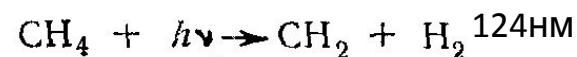
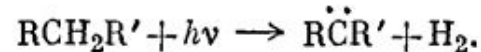
- цис, транс- Изомеризации алкенов.
- Фотохимические превращения диенонов и родственных соединений.
- Присоединение галогенов, галогеноводородов и полигалогеналканов.

Тема 4.2. Азотсодержащие соединения.

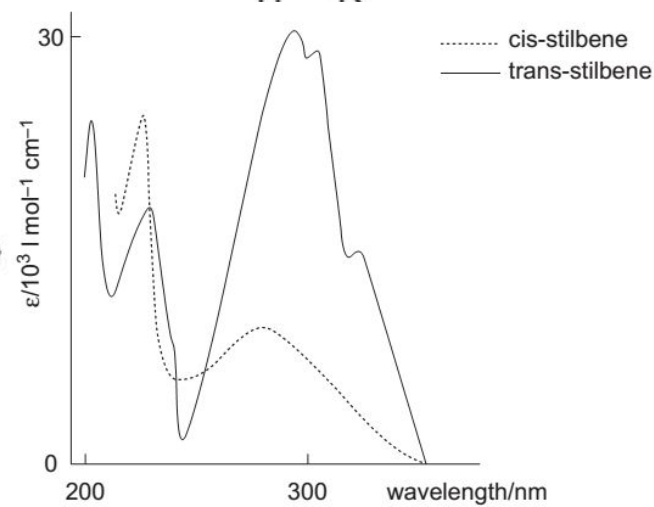
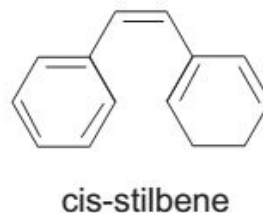
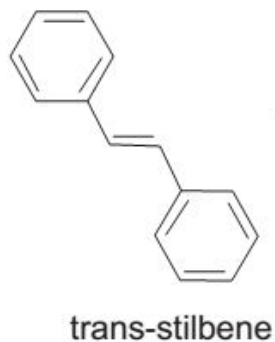
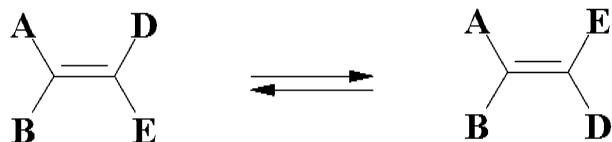
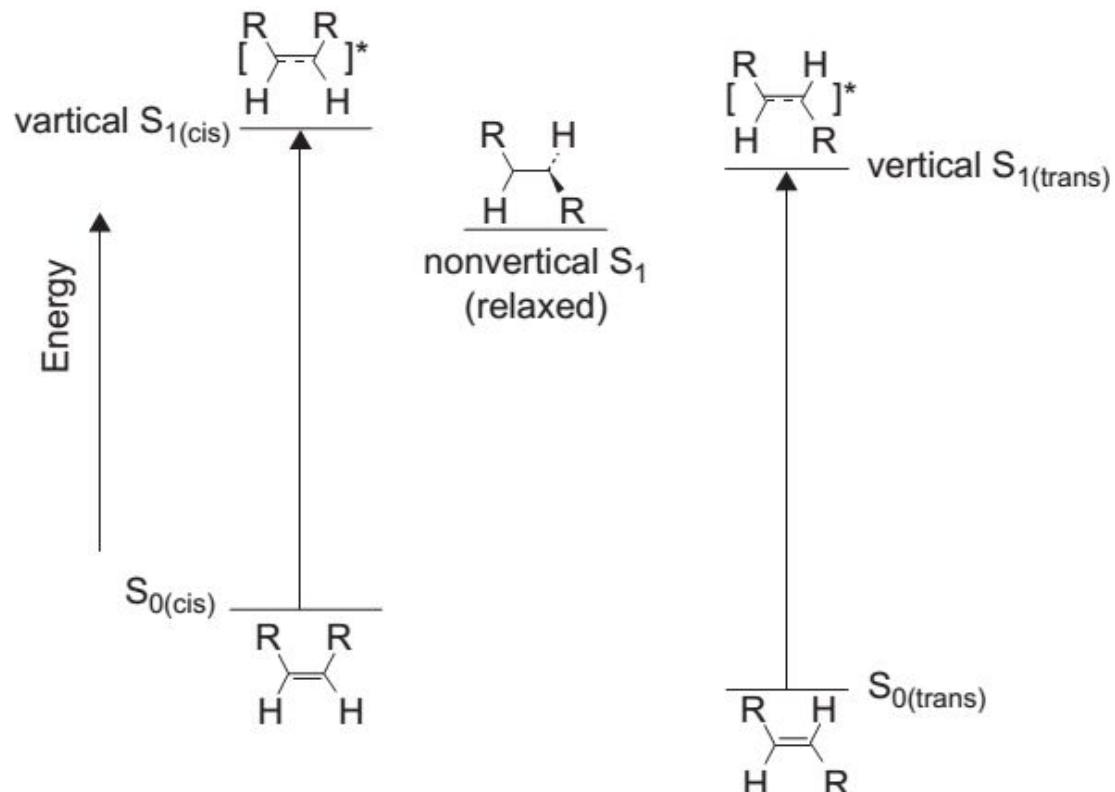
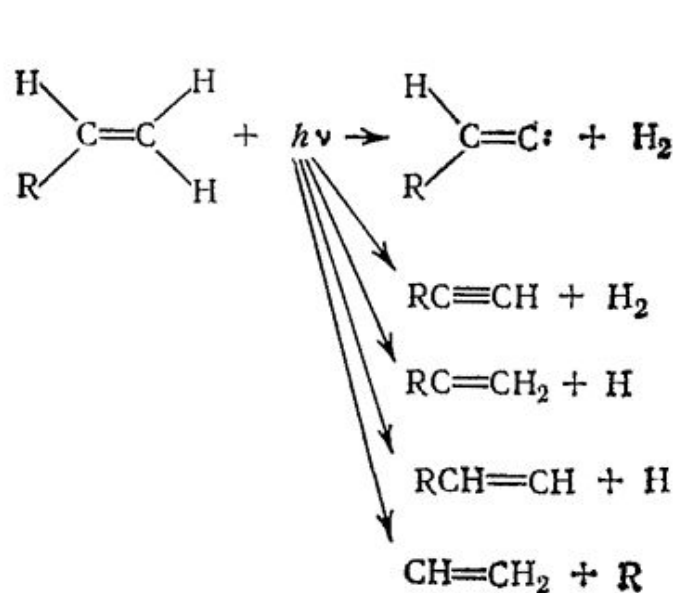
- Азосоединения, амины, имины и оксимы.
- Диязосоединения, азиды, N-оксиды.
- Нитросоединения.

Предельные и непредельные углеводороды

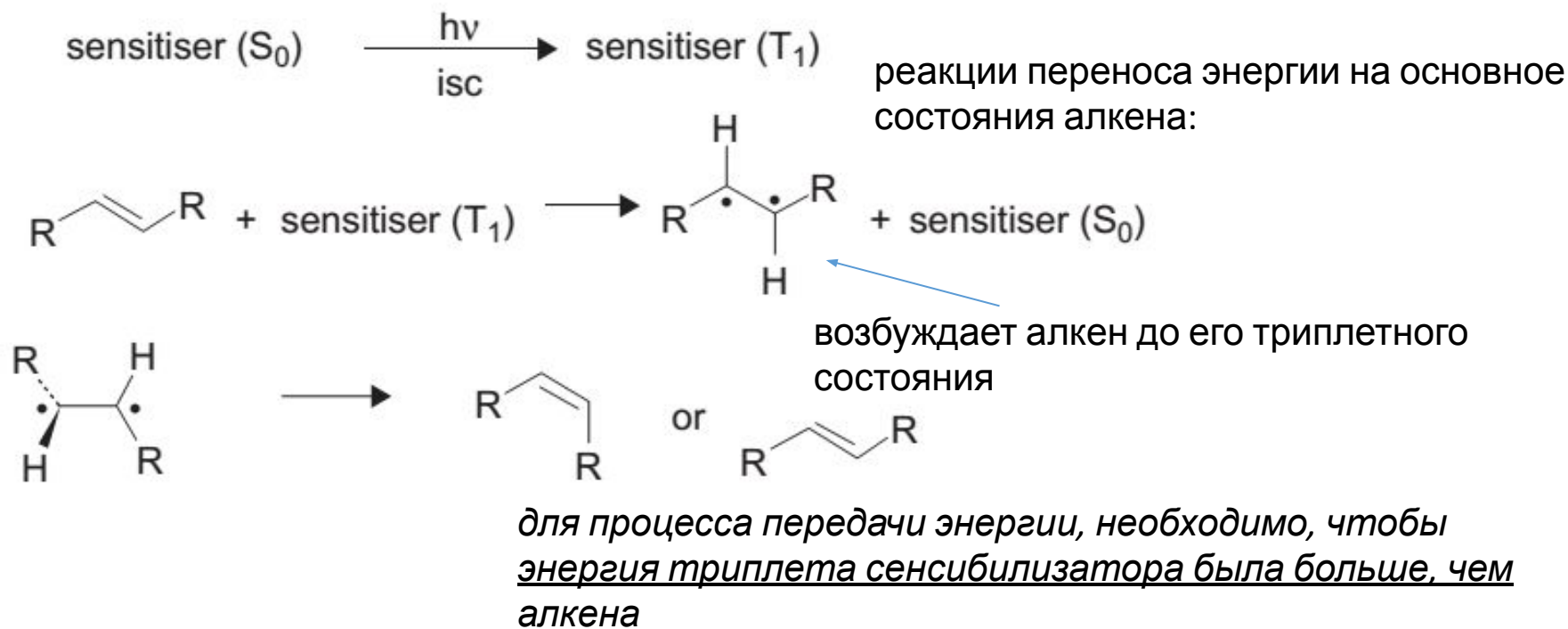
Преобладающим видом первичной фотодиссоциации парафинов при фотолизе светом 147-129нм - молекулярное отщепление водорода:



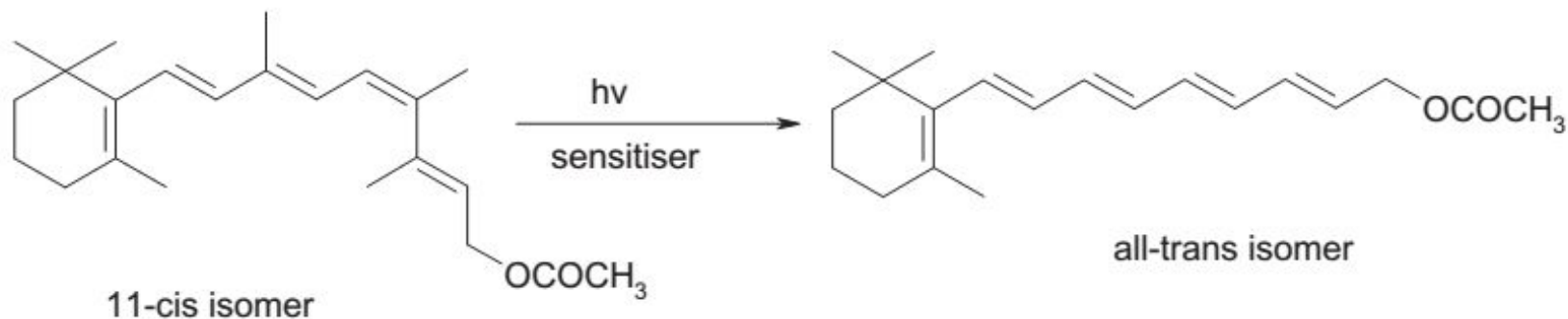
цис, транс-Изомеризации алкенов



Фотосенсиблизированная геометрическая изомеризация алкенов



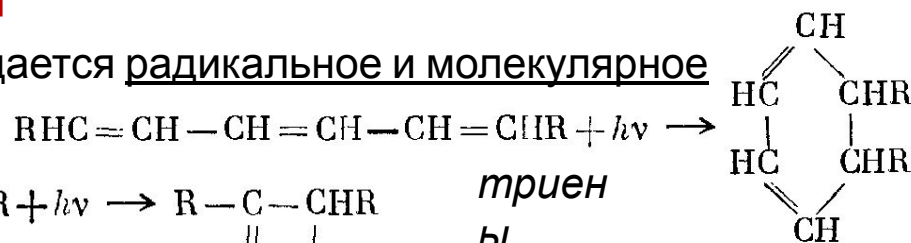
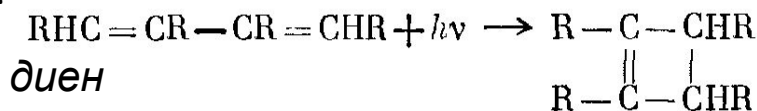
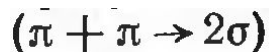
Сенсиблизированная цис-транс изомеризация ретинол ацетата (витамина А-ацетата)



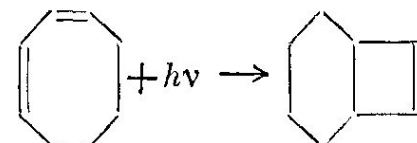
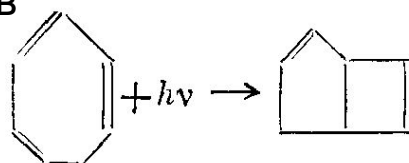
Фотохимические превращения диенов и родственных соединений

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

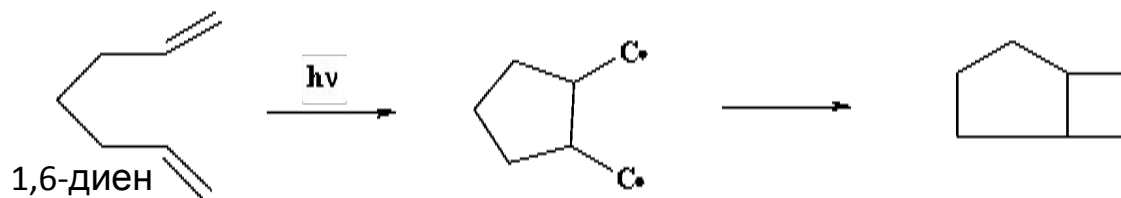
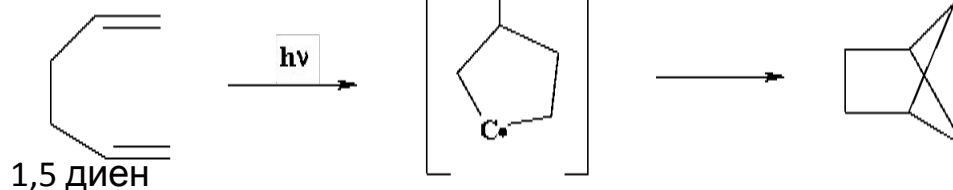
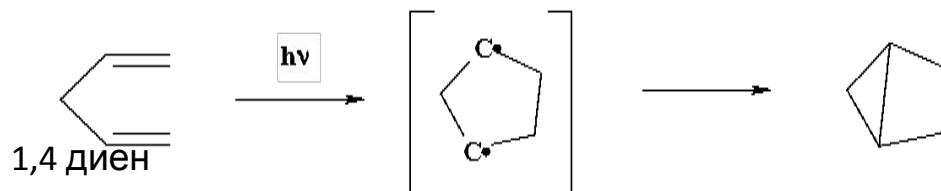
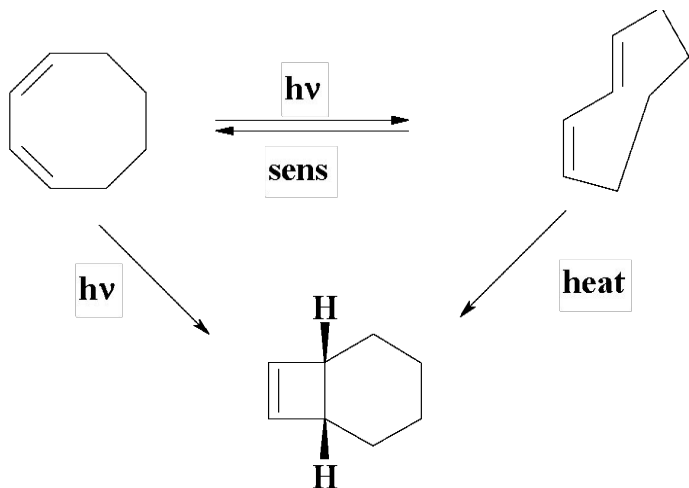
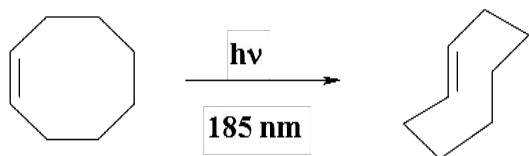
В растворе – циклизация:



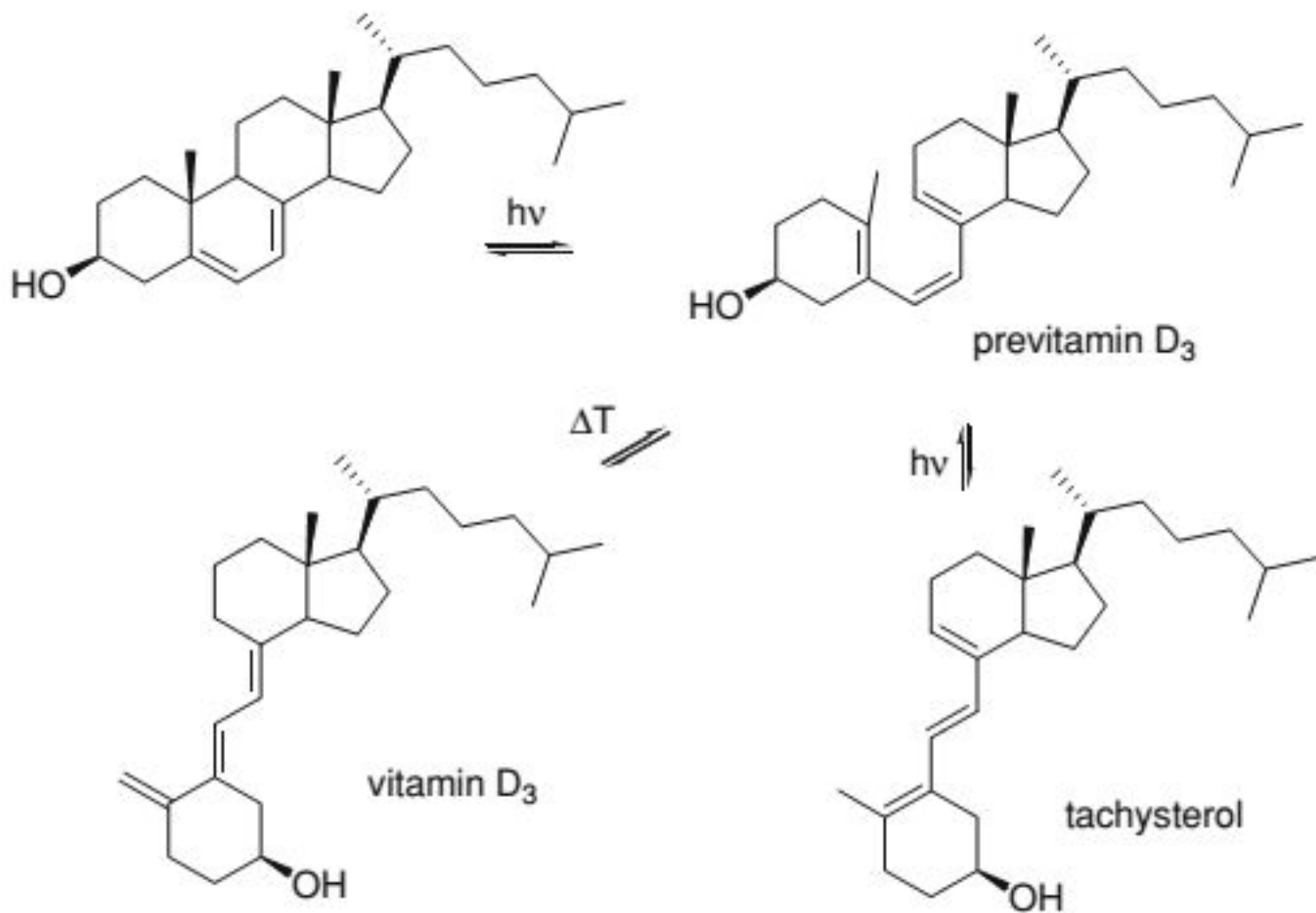
Фотолиз 7 и 8-членных циклических полиенов приводит к замыканию связи через кольцо с образованием бициклических соединений:



Внутримолекулярное циклоприсоединение [2+2]

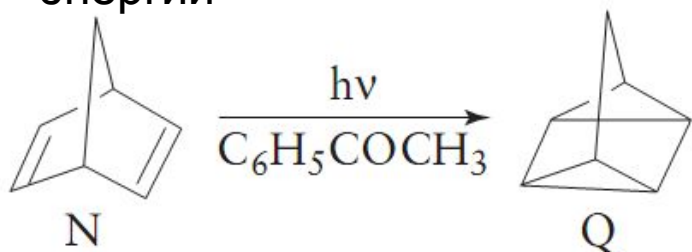


Синтез витамина D



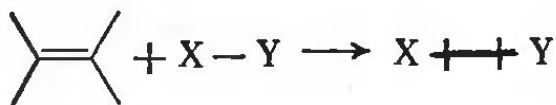
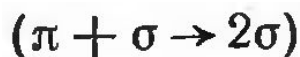
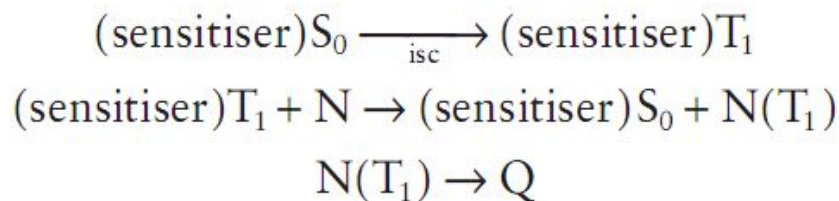
Фотосенсибилизированные реакции присоединения алкенов

Хранение Солнечной энергии



норборнадие
н

богатые по энергии
квадрицикланы



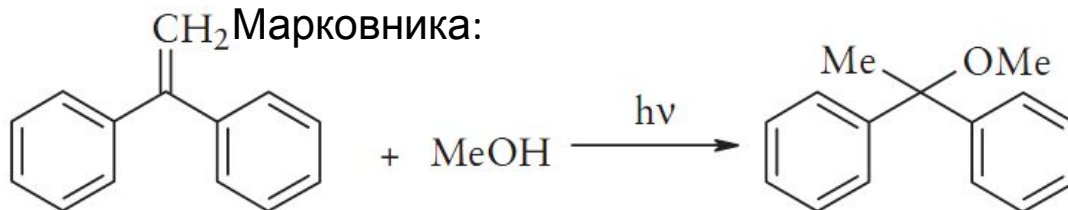
1. Присоединение галогенов,
галогеноводородов

2. Присоединение сероводорода,
тиолов и родственных соединений

3. Присоединение спиртов,
альдегидов и аминов

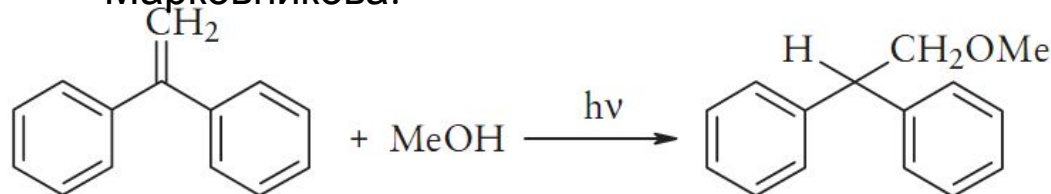
1) доноры электронов (1-метоксинафтаден), по правилу

Марковника:

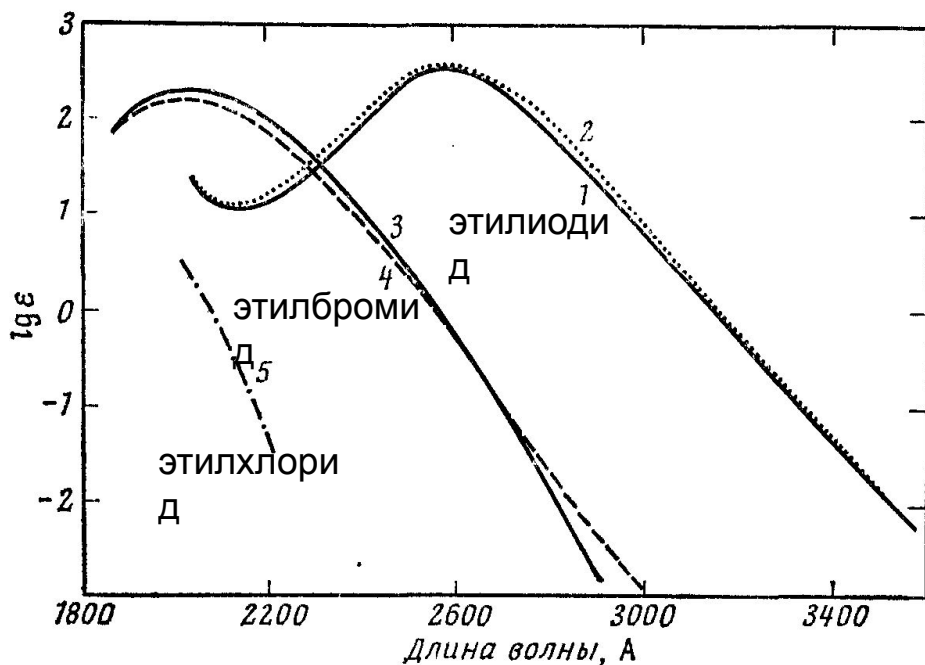


2) акцепторы электронов (метил п-цианобензоат), против правила

Марковникова:



Галоидсодержащие соединения

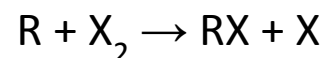
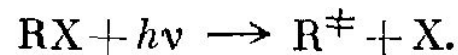


Спектры поглощения в газовой фазе метилиодида (1), этилиодида (2), метилбромид (3), этилбромид (4) и в спиртовом растворе этилхлорида (5)

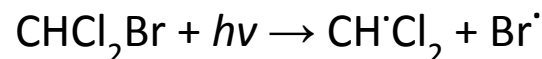
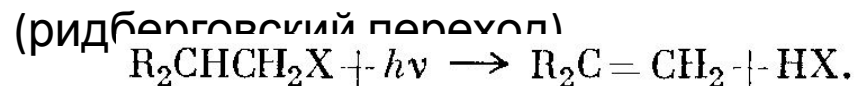
1. Фотодиссоциация галогенов и галогенпроизводных
2. Фотогалогенирование алифатических углеводородов
3. Фотоприсоединение галогеноводородов и полигалогеналканов к алкенам

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

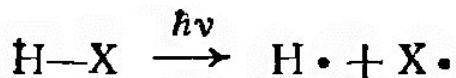
- диссоциативные первичные процессы



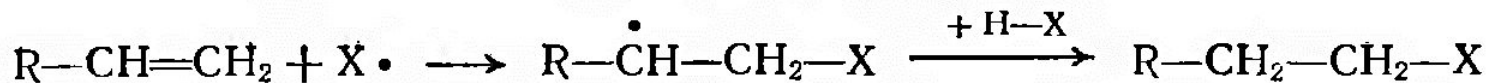
Вторая интенсивная полоса поглощения в вакуумном УФ (194нм, $\epsilon \sim 7700$), которая связана с первым разрешенным переходом несвязывающего электрона p на s -орбиталь этого атома



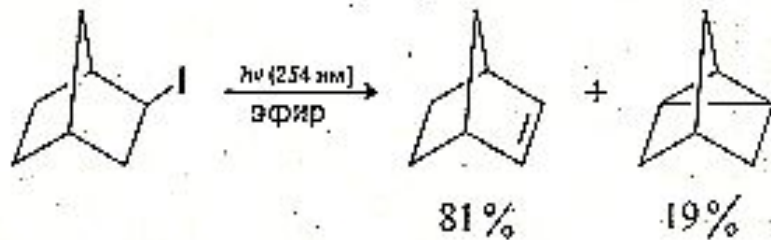
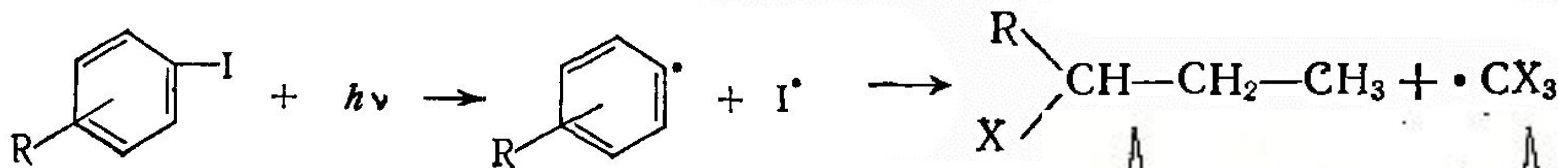
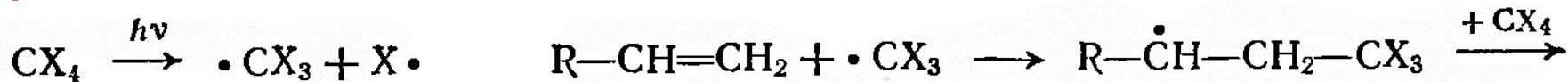
Присоединение галогеноводородов:



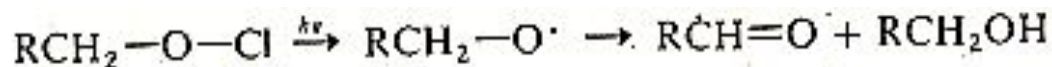
против правила



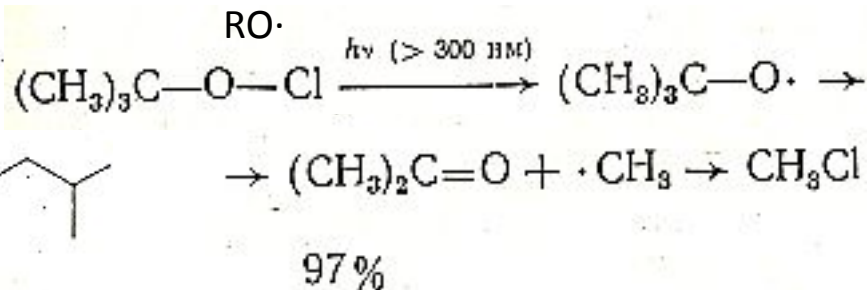
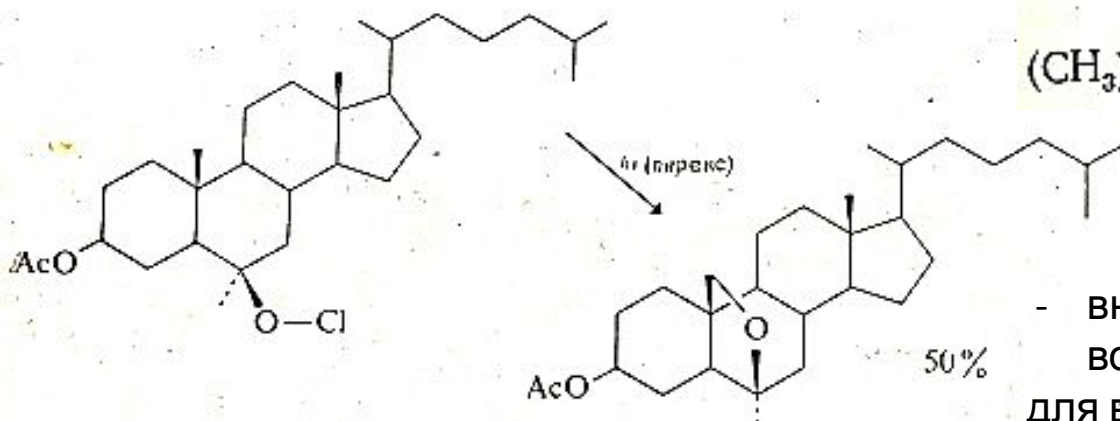
Присоединение полигалогеналканов:



Гипогалогенид

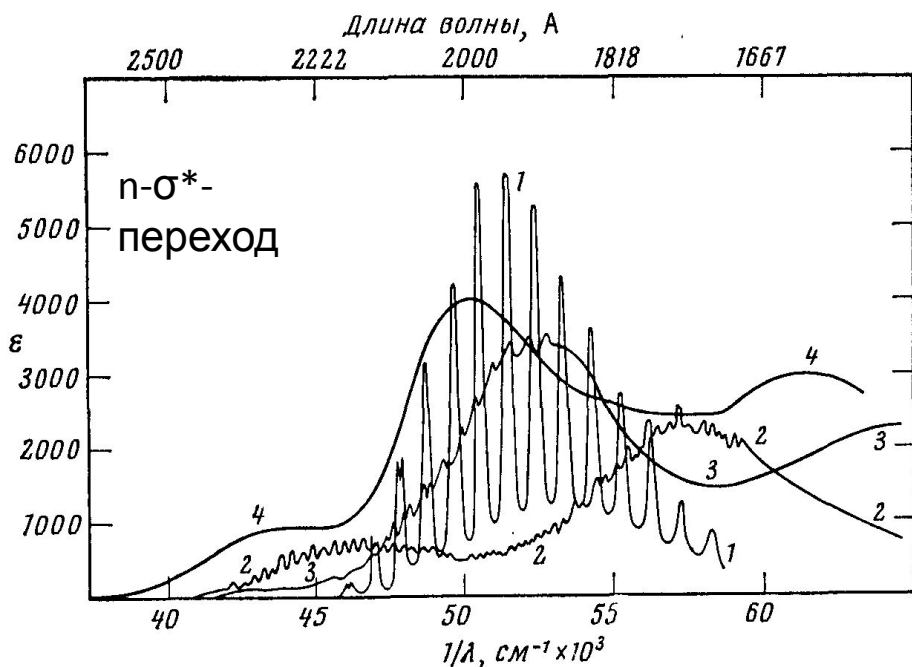


Первичные и вторичные - продукты диспропорционирования третичные – продукты распада

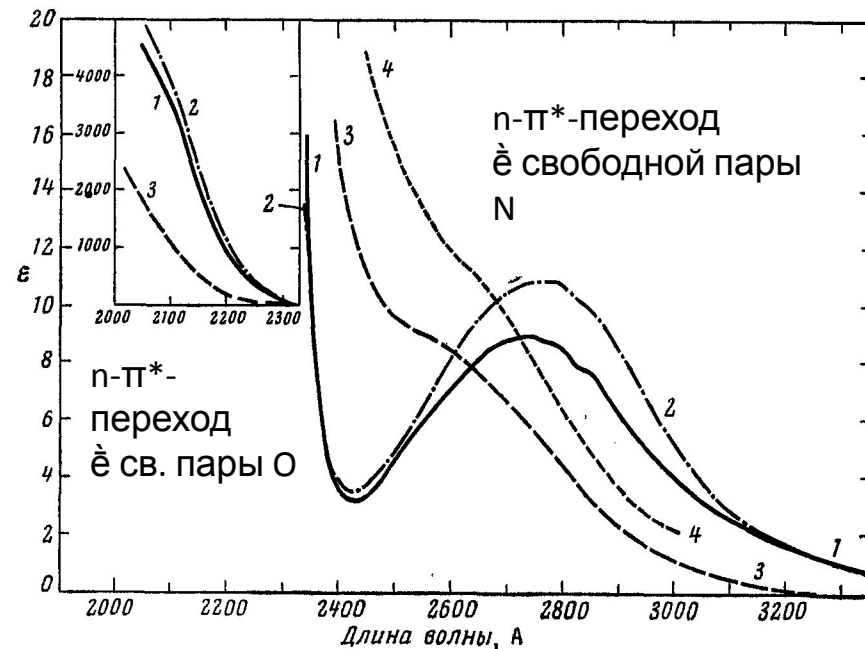


- внутримолекулярные реакции отрыва водорода, для введения заместителей в «удаленные»

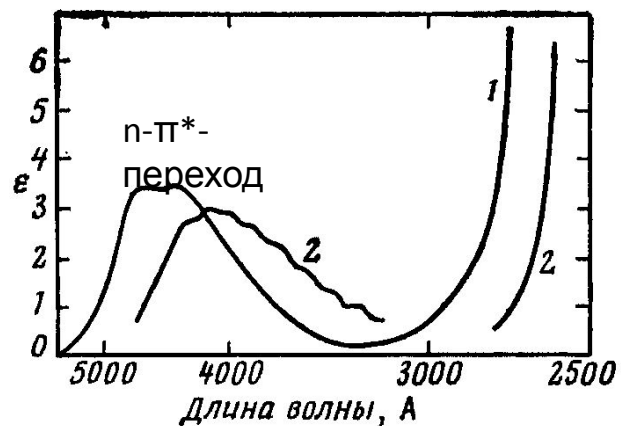
Тема 4.2. Азотсодержащие соединения



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

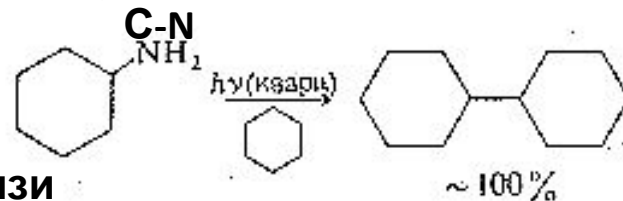
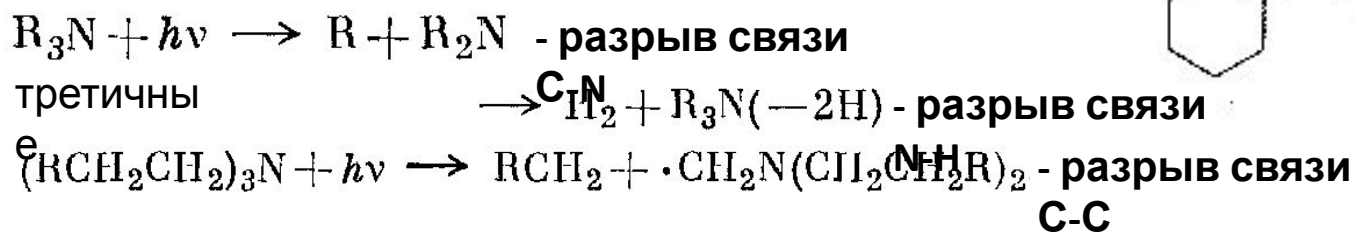
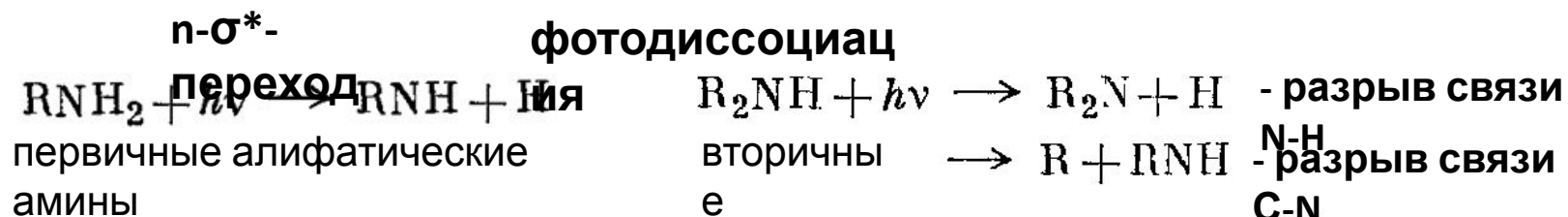


Спектры поглощения в г. ф. при 25° нитрометана (1), нитроэтана (2), метилнитрата (3) и этилнитрата (4)

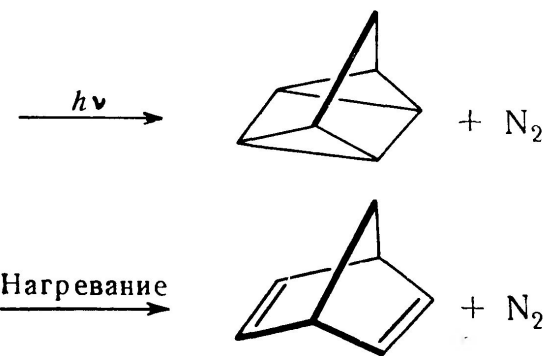
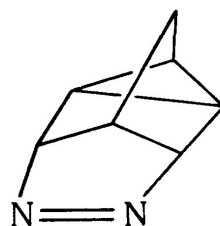
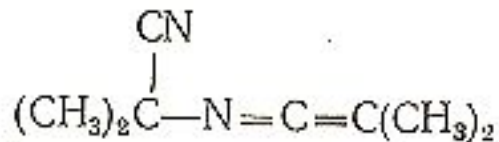
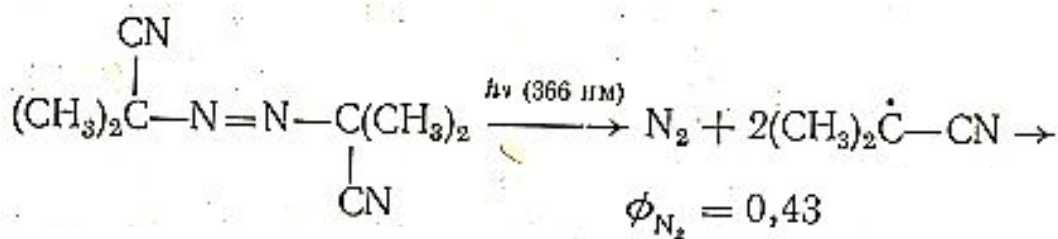
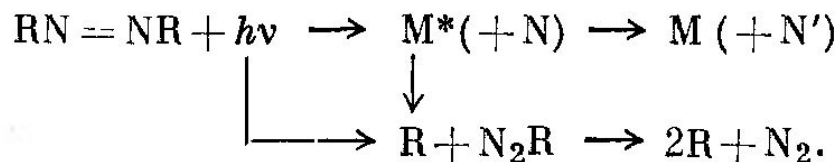
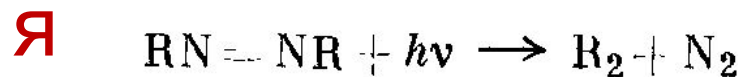


Спектры поглощения в г. ф. диазоэтана (1) и диазометана (2)

Амины



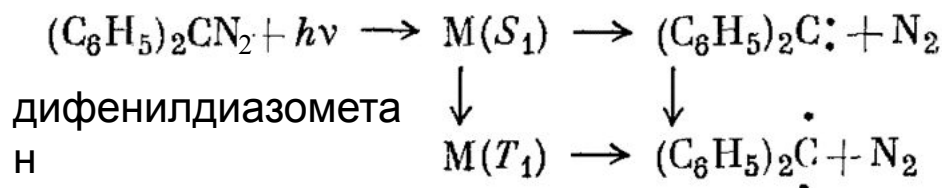
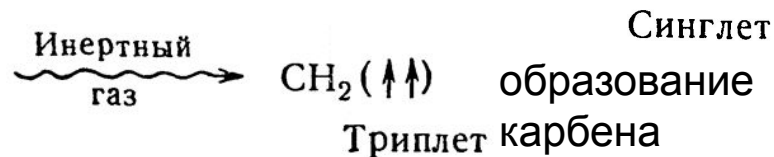
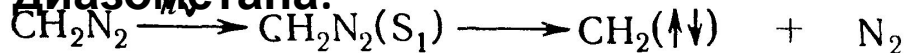
Азосоединения



Дiazosоединения

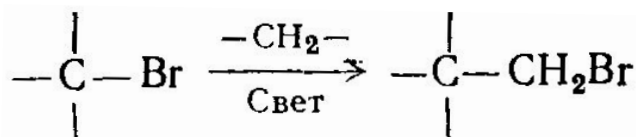
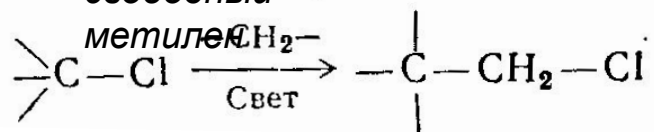
Фотодиссоциация

диазометана:

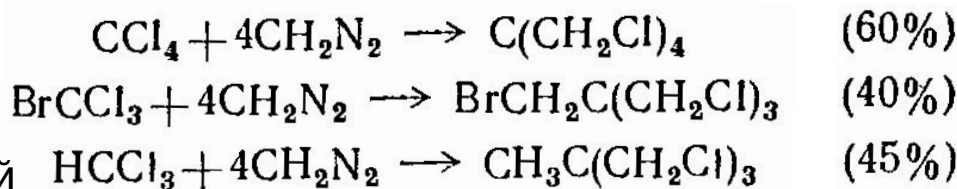
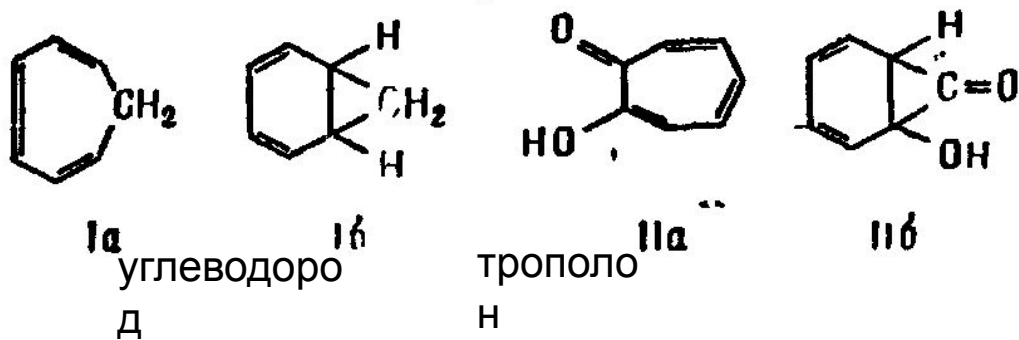
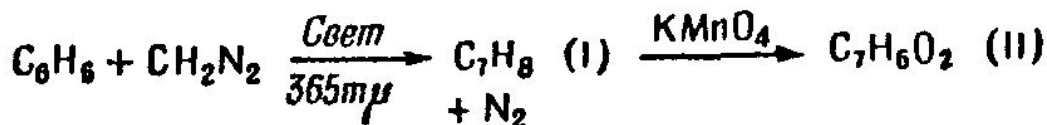
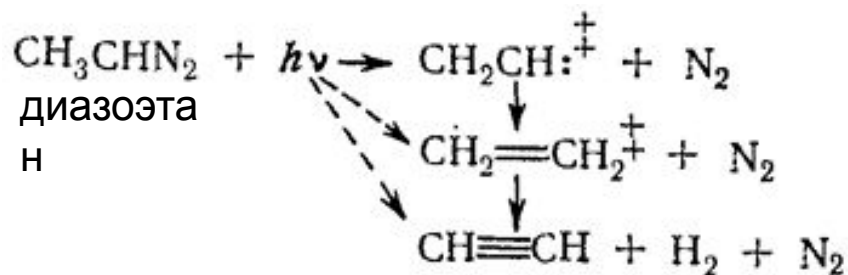
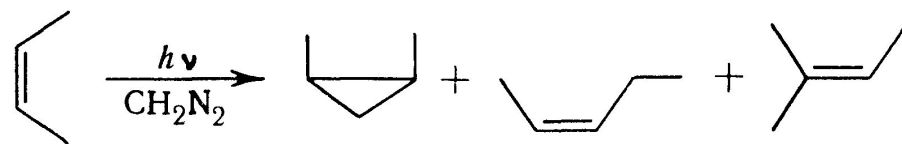


Фотолиз диазометана в бензоле:

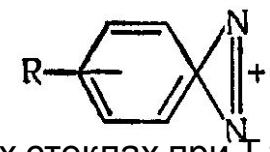
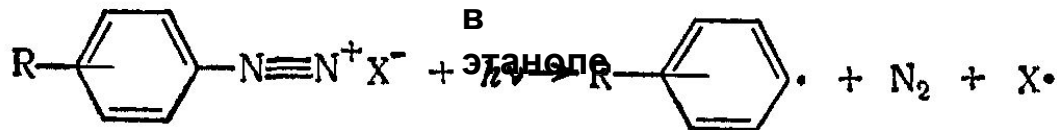
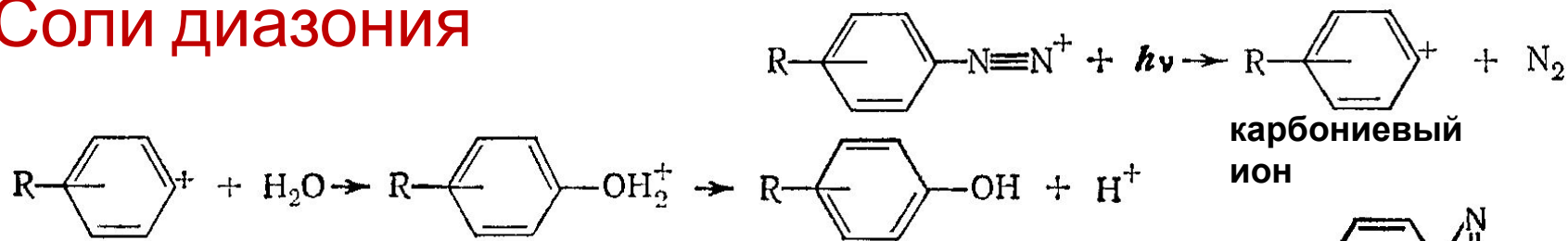
Замещение атома хлора хлорметильной группой при реакции с диазометаном:



Радикально-цепная схема реакций

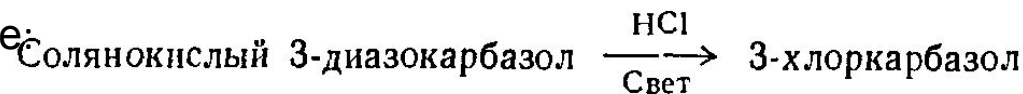
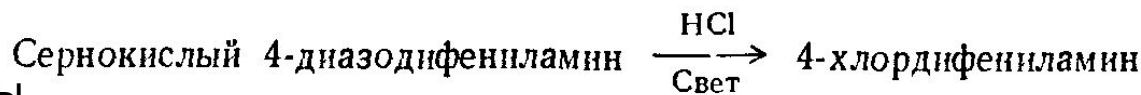


Соли диазония

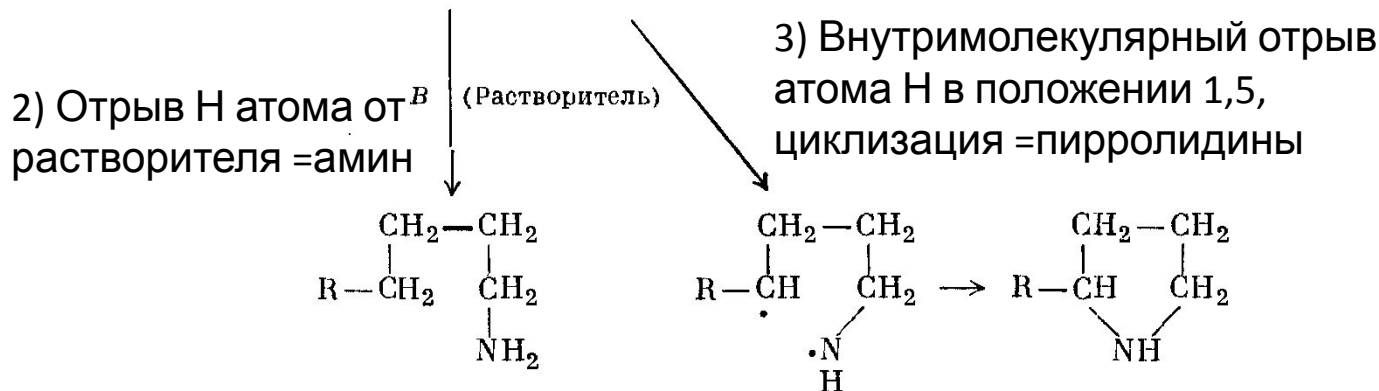
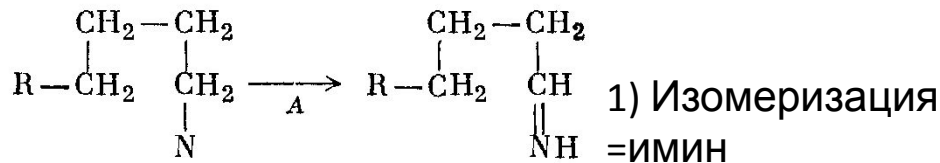
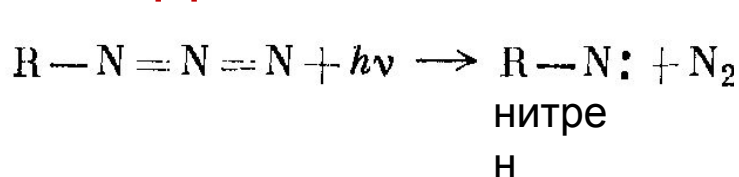


в твердых стеклах при Т ж. азота образуется изомер иона диазония

Замещение диазониевой группы галоидом в ароматическом ядре:



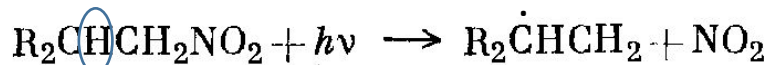
Азиды



Нитросоединения

~257нм ($\epsilon=20$) – n- π^* ;

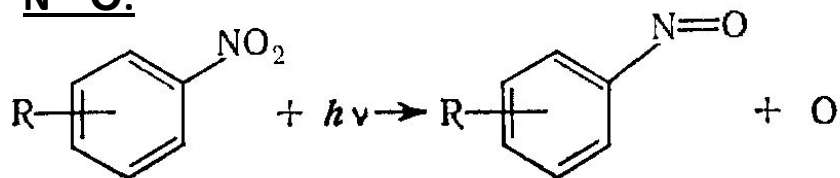
~ 210 нм ($\epsilon>10000$) – π - π^*



Если есть Н атом в β - положении
-внутримолекулярный процесс $\rightarrow R_2C=CH_2 + HONO$

Ароматические - разрыв связей

N—O:

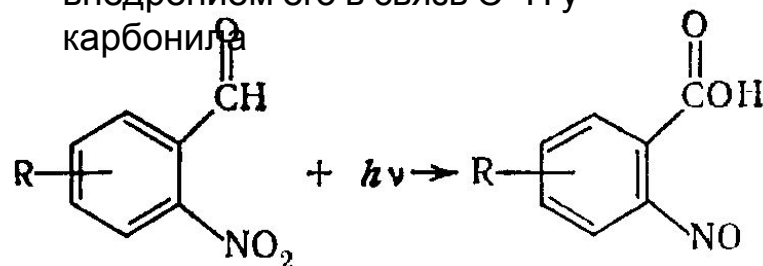


Отрыв Н атома от растворителя или от добавленного донора водорода:

перенос атома О от нитрогруппы:

внедрением его в связь C—H у

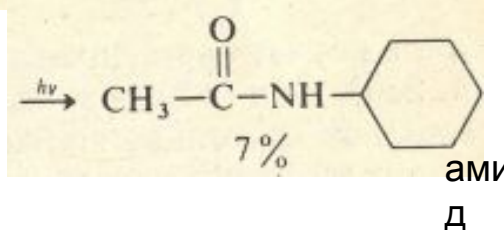
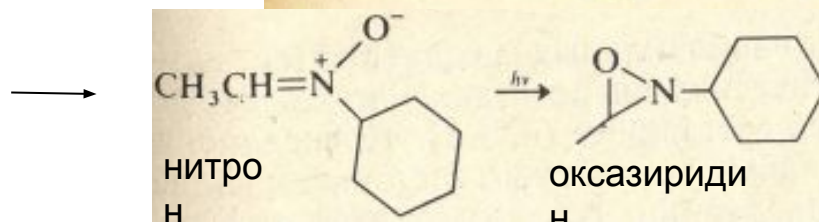
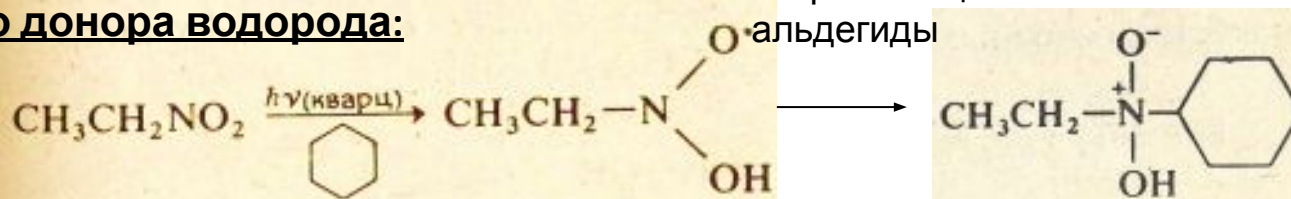
карбонил



орто-

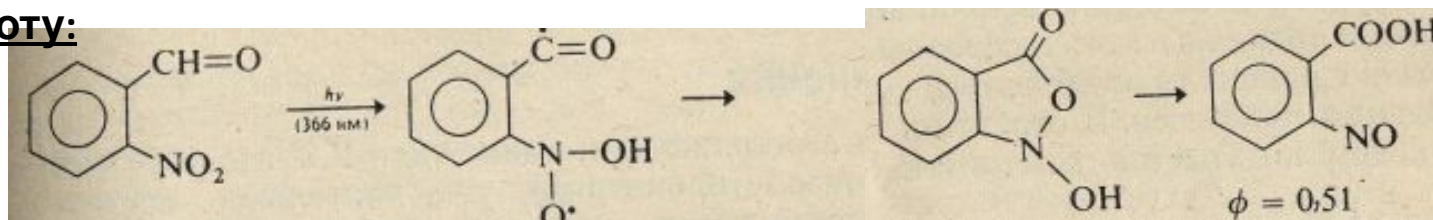
нитрозамещенные

альдегиды



Нитрон-амидная
перегруппировка
(Бекмана)

Изомеризация о-нитробензальдегида в о-нитробензойную кислоту:



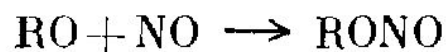
внутримолекулярный отрыв

$\phi = 0,51$

Органические нитриты, нитраты

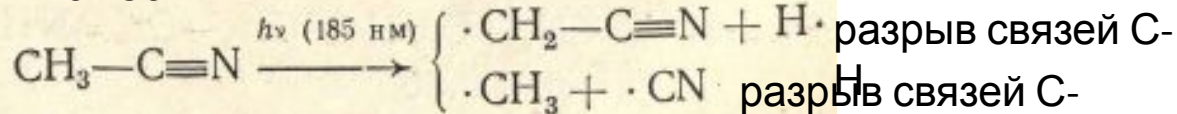


алкоксильный радикал и окись азота

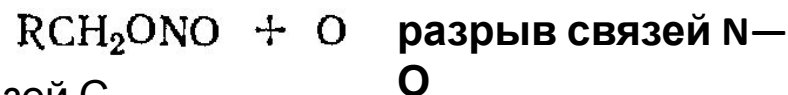
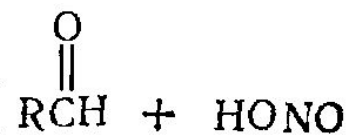
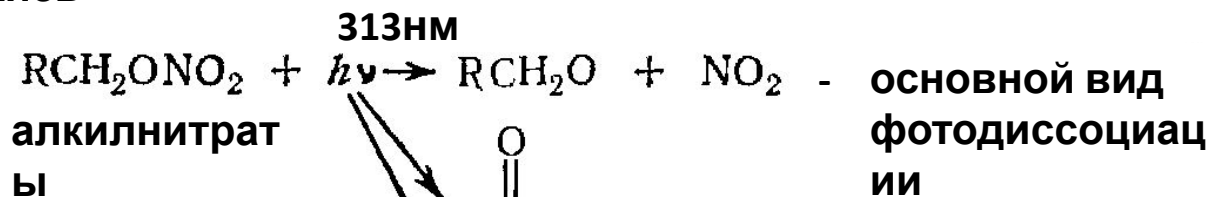
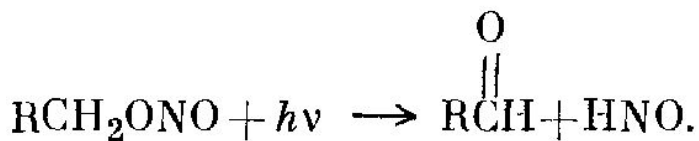
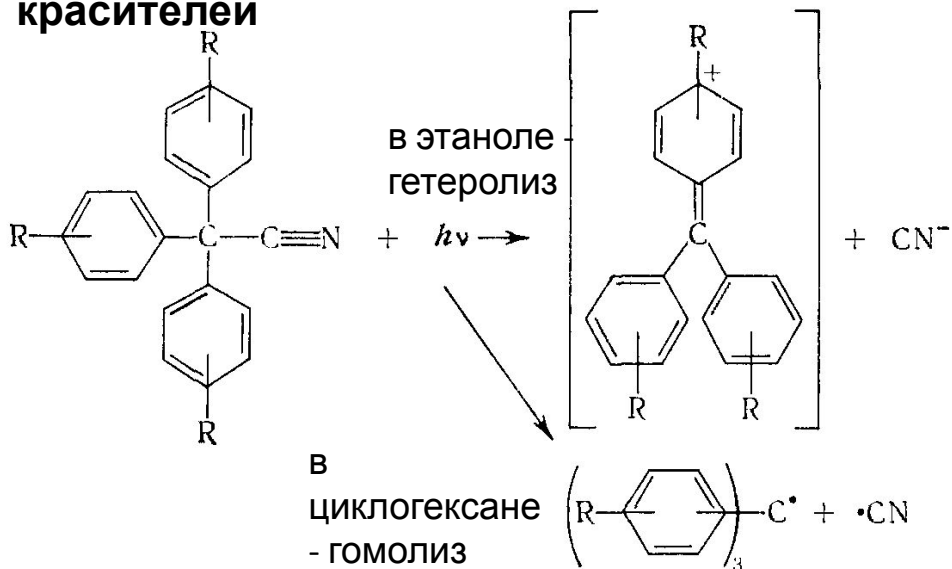


рекомбинация

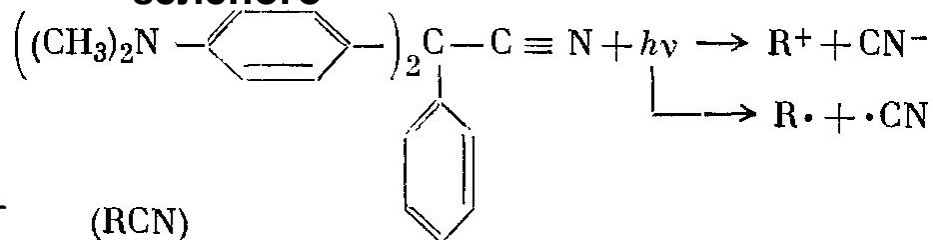
Нитрилы – далекий УФ,
170-190нм



Лейкоцианидов трифенилметановых красителей



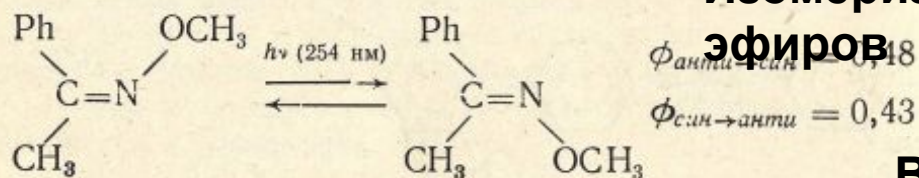
Лейкоцианид малахитового зеленого



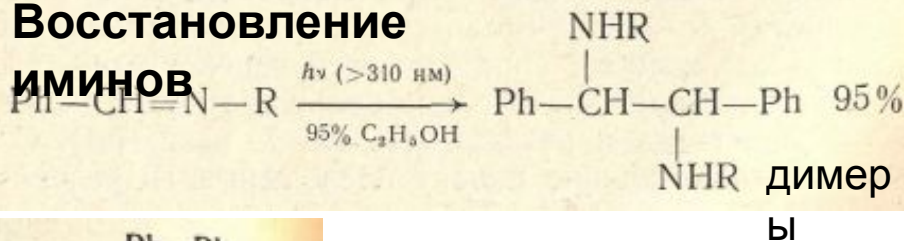
ИМИНЫ И

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

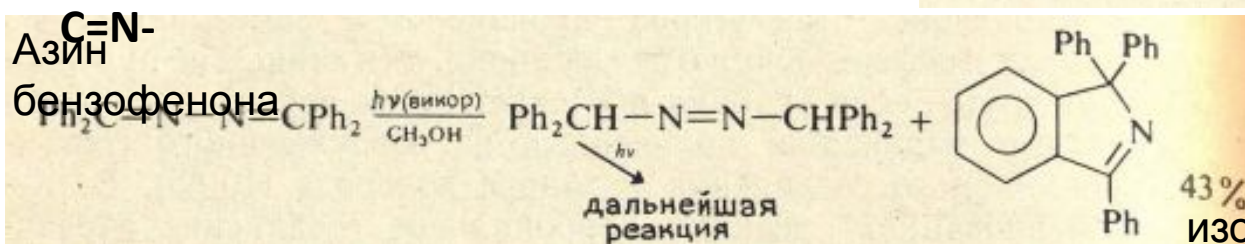
Изомеризация двойной связи оксимов и их эфиров



Восстановление иминов



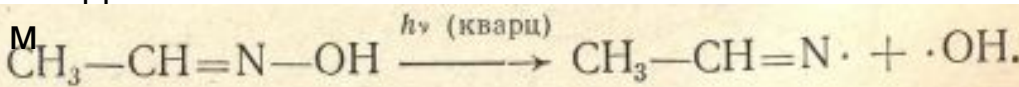
Азины, гидразоны - разрыв связей



+ разрыв связей N-N

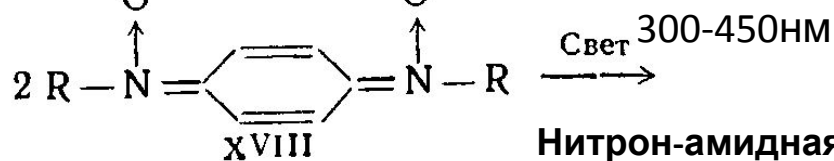
изоиндол имины, амины

Альдокси

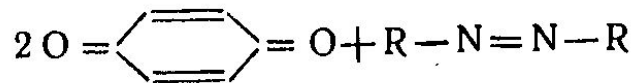


- разрыв связей N-O

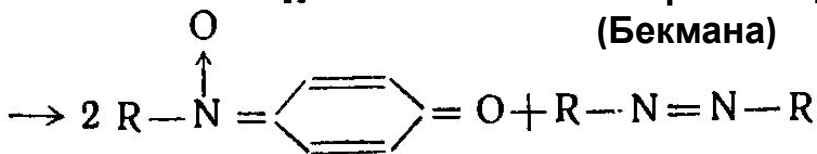
n-Хинондиимин-N,N-диоксид



Нитрон-амидная перегруппировка (Бекмана)



n-ХИНОНЫ и азосоединения



N-ОКСИ-n-