



# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Авторы: М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**, химич. реакции, протекающие под действием света. Молекула при поглощении кванта света переходит из основного электронного состояния в одно из возбуждённых состояний. Возбуждённые состояния молекул имеют отличную от основного состояния электронную структуру и, как правило, более высокую реакционную способность. Возбуждённые молекулы вступают в химич. реакции, первичные продукты которых (ионы, радикалы, изомеры) чаще всего оказываются нестабильными. Конечные продукты Ф. р. образуются в результате обычных термич. реакций, которые протекают либо непосредственно с участием первичных частиц, либо как ряд последовательных химич. превращений. Осн. характеристика Ф. р. – квантовый выход, который определяется отношением количества образующихся молекул продукта Ф. р. к числу поглощённых исходным веществом квантов света. При классификации Ф. р., помимо общепринятых признаков – по типам разрываемых и образуемых связей, важное значение имеют механизмы разрыва и образования связей. Осн. типы Ф. р.: фотодиссоциация, фотохимич. окисление-восстановление, фотоизомеризация, фотоприсоединение, фотозамещение, фотохимич. отрыв атомов.

## Фотодиссоциация

Фотодиссоциация – распад возбуждённой молекулы по к.-л. связи на радикалы, атомы или ионы, напр.:

$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^*$ . Фотодиссоциация типична для таких возбуждённых состояний, в которых электрон находится на разрыхляющей  $s^*$ -орбитали. В конденсиров. средах первичные продукты фотодиссоциации оказываются в «клетке», образованной частицами растворителя, и могут рекомбинировать с образованием исходных молекул, что приводит к существенному снижению квантового выхода по сравнению с Ф. р. в газовой фазе, где квантовый выход часто близок к единице. Фотодиссоциация – первичная стадия мн. реакций замещения, стадия иницирования в цепных реакциях. Фотодиссоциация может протекать как гомолитически, так и гетеролитически. Напр., распад лейкооснований триарилметановых красителей протекает в результате гетеролитич.

фотодиссоциации:  $\text{Ar}_3\text{C}-\text{CN} + h\nu \rightarrow \text{Ar}_3\text{C}^+ + \text{CN}^-$ .

## Фотовосстановление и фотоокисление

Фотовосстановление и фотоокисление в большинстве случаев связаны с переносом электрона. Образующиеся в первичной стадии ион-радикалы вступают в дальнейшие превращения, давая продукты окисления или восстановления. Напр., при взаимодействии тетраметил-1,4-бензохинона с донорами электрона (аминами, спиртами) под действием света первоначально образуются семихиноновые анион-радикалы, диспропорционирование которых даёт хинон и гидрохинон. Подобным образом происходит фотовосстановление красителей (акридиновых, оксазиновых, тиазинных) до лейкосоединений. Аналогично из ароматич. углеводов в присутствии доноров электрона получают анион-радикалы, которые в протонных растворителях присоединяют протон и дают продукты диспропорционирования, рекомбинации и др. В

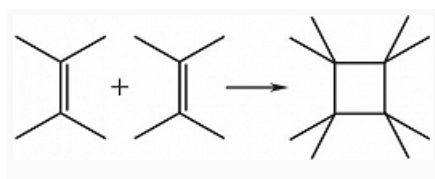
координац. соединениях часто наблюдается фотоперенос электрона между центр. ионом и лигандом, что приводит к образованию окисленной и восстановленной форм, напр.:  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-} + h\nu \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$

$+ \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\cdot-}$ . Перенос электрона может происходить не только при взаимодействии возбуждённых молекул с донором или акцептором электрона, но и путём прямой фотоионизации молекул. При фотоионизации, напр., аминов в замороженных растворах наблюдается образование их катион-радикалов. Фотовосстановление и фотоокисление могут протекать и не через стадии переноса электрона. Так, фотовосстановление карбонильных, гетероциклич. и нитроароматич. соединений происходит путём отрыва возбуждёнными молекулами атома водорода от молекулы растворителя. Фотоокисление кислородом часто протекает вследствие фотосенсибилизированного превращения молекулярного кислорода, основное состояние которого является триплетным, в синглетное состояние. Синглетный кислород легко присоединяется по кратным связям.

## Фотоизомеризация

Фотоизомеризация включает стереоизомеризацию, таутомерные превращения, перегруппировки. Широко распространены процессы цис-транс- и транс-цис-фотоизомеризации ненасыщенных соединений (напр., диарилэтиленов). Часто наблюдаются фотоперегруппировки в ряду ароматич. и циклич. ненасыщенных соединений (напр., бензола и его производных в бензвален, фульвен и призмат). В результате фотоизомеризации протекают реакции циклизации.

## Фотоприсоединение



Фотоприсоединение к возбуждённым молекулам разл. реагентов характерно для мн. ненасыщенных соединений. Такие Ф. р. обычно протекают по синхронному механизму. Типичные примеры – образование циклобутановых соединений:

## Фотозамещение

Фотозамещение в органич. соединениях может протекать как по радикальному, так и по гетеролитич. механизму. Фотозамещение в алифатич. соединениях протекает в осн. по радикальному пути:  $\text{AX} \rightarrow \text{A}^{\cdot} + \text{X}^{\cdot}$ ,  $\text{A}^{\cdot} + \text{BY} \rightarrow \text{AY} + \text{B}^{\cdot}$ ,  $\text{B}^{\cdot} + \text{X}^{\cdot} \rightarrow \text{BX}$ . Фотозамещение в ароматич. соединениях часто протекает по цепному радикальному или по цепному гетеролитич. механизму.

## Отрыв атомов

Отрыв атомов (гомолитический) возбуждёнными молекулами от реагента (или растворителя) характерен для возбуждённых состояний, имеющих неспаренный электрон на несвязывающей орбитали, напр. для  $n, \pi^*$ -состояний карбонильных и гетероциклич. соединений:  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}^*(n, \pi^*) + \text{HR}' \rightarrow \text{RC}'\text{OH} + \text{R}'^{\cdot}$ .

Первично образующиеся радикалы вступают во вторичные реакции рекомбинации или диспропорционирования, что приводит к стабильным конечным продуктам (в данном примере 1,2-гликолям или спиртам – продуктам восстановления исходного кетона). Внутримолекулярные реакции отрыва атома водорода характерны для карбонильных соединений с достаточно длинными (более двух атомов С) заместителями, напр.:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3+h\nu\rightarrow\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ . Промежуточный бирадикал распадается на два ненасыщенных фрагмента – олефин и енол, последний изомеризуется в кетон. Эта реакция носит назв. реакции Норриша типа II (реакция Норриша типа I включает фотодиссоциацию по связям, примыкающим к карбонильной группе:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3+h\nu\rightarrow\cdot\text{CH}_3+\cdot\text{CH}_3+\text{CO}$ ).

## Литература

Лит. см. при ст. [Фотохимия](#).