

Центр Фотохимии РАН

ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОТОНИКИ

Глава 2. Фотохимические процессы

Чибисов А.К. Захарова Г.В.

Учебное пособие

Москва
2022 г

Глава 2. Фотохимические процессы

Любая фотохимическая реакция начинается с поглощения света. Это положение лежит в основе законов фотохимии:

1. **Закон Гроткуса-Дрепера:** «Фотохимические превращения происходят только под действием того света, который поглощается веществом» - необходимое условие фотохимической реакции.

2. **Закон Штарка-Эйнштейна:** «Каждый поглощенный квант света вызывает превращение только одной молекулы». Этот закон следует понимать так: если молекула поглощает один квант света, то только одна молекула способна к превращению в первичном процессе, хотя превращение не является обязательным поскольку может конкурировать с безызлучательными процессами. Часто за первичным процессом следуют вторичные процессы, приводящие к превращению большого числа молекул, например, в результате цепных фотореакций.

1. Особенности фотохимических реакций и свойства электронно-возбужденных состояний

1.1. Особенности фотохимических реакций

Существуют, по крайней мере 4 фактора, определяющие особенность фотохимических реакций:

1. Энергетический фактор.
2. Кинетический фактор.
3. Распределение электронной плотности в электронно-возбужденном состоянии (ЭВС).
4. Форма (вид) потенциальной кривой в ЭВС.

Энергетический фактор

Рассмотрим мономолекулярную реакцию, например, фотоизомеризацию. На рис. 2.1. приведена энергетическая диаграмма уровней термической и фотохимической реакций, где **A** и **A*** - реагенты в основном и ЭВС состояниях, соответственно, и **B** – продукт фотореакции. Из взаимного расположения уровней энергии следует, что для термической реакции **A** → **B** (1) изменение свободной энергии $\Delta G > 0$, что делает протекание реакции невозможной, тогда как для фотохимической реакции **A*** → **B** (2) изменение свободной энергии $\Delta G < 0$, что обуславливает возможность ее протекания.

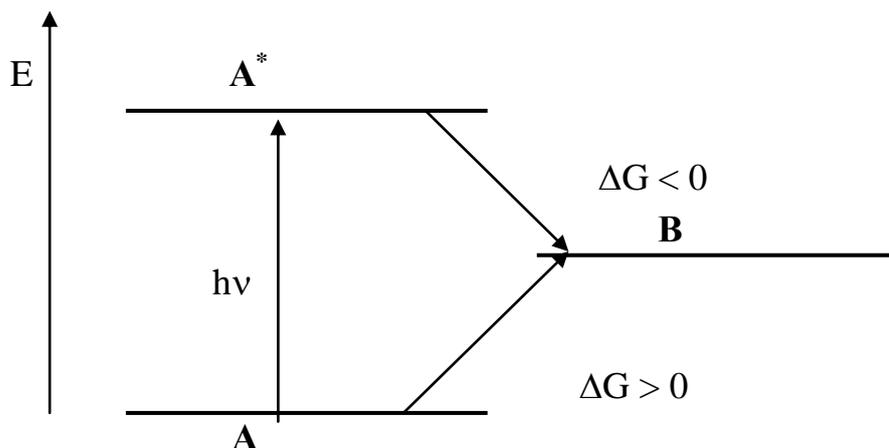


Рис. 2.1. Диаграмма энергетических уровней реакций (1) и (2). ΔG – изменение свободной энергии реакции

Кинетический фактор

Выражение для скорости v термической реакции **I** имеет вид

$$v = k [A],$$

где

$$k = k_0 \exp(-E^\ddagger/RT),$$

k – константа скорости реакции, E^\ddagger – энергия активации, k_0 – предэкспоненциальный множитель.

На рис.2.2 приведены кривые потенциальной энергии реагента **A** и продукта **B** для трех случаев протекания термической реакции. Случай I и II характеризуют медленно протекающие реакции. Случай III характеризует быстро протекающую реакцию. На рис. 2.3 приведены кривые потенциальной энергии реагентов **A**, **A*** и продукта **B** в термической (1) и фотохимической (2) реакций. Поглощение кванта света приводит к снижению E^\ddagger и к значению $\Delta G < 0$ фотохимической реакции.

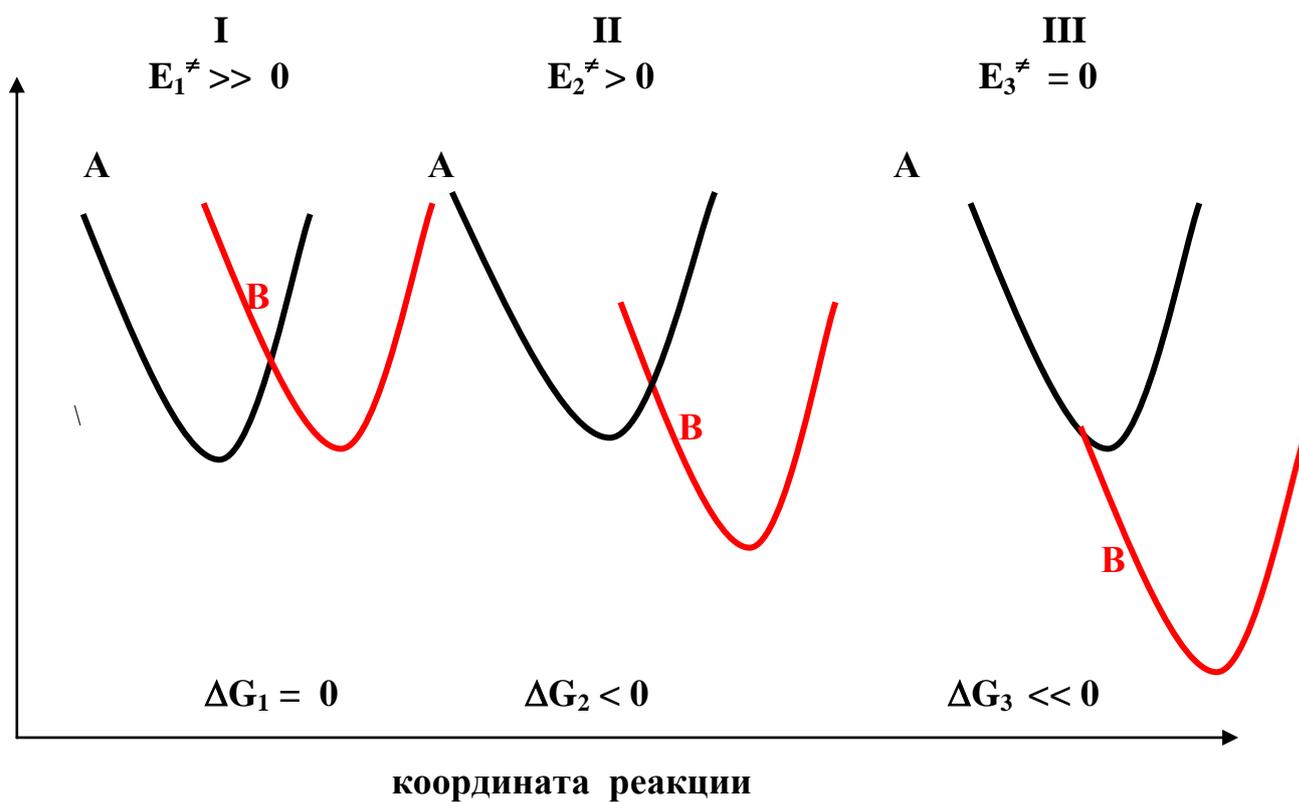


Рис. 2.2 Кривые потенциальной энергии реагента **A** и продукта **B** для 3-х случаев (**I**, **II** и **III**) протекания термической реакции (1). E^\ddagger и ΔG - энергия активации и изменение свободной энергии реакции, соответственно.

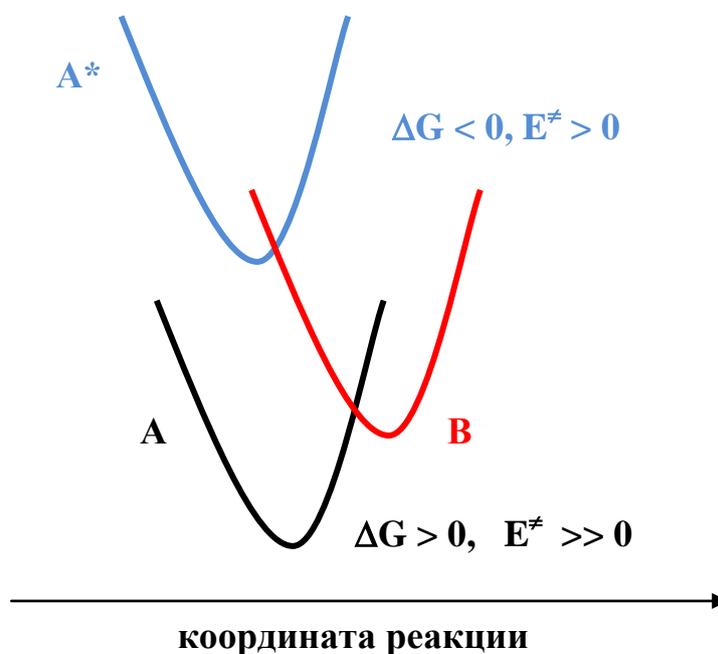


Рис. 2.3. Кривые потенциальной энергии реагентов **A**, A^* и продукта **B** в термической (1) и фотохимической (2) реакциях.

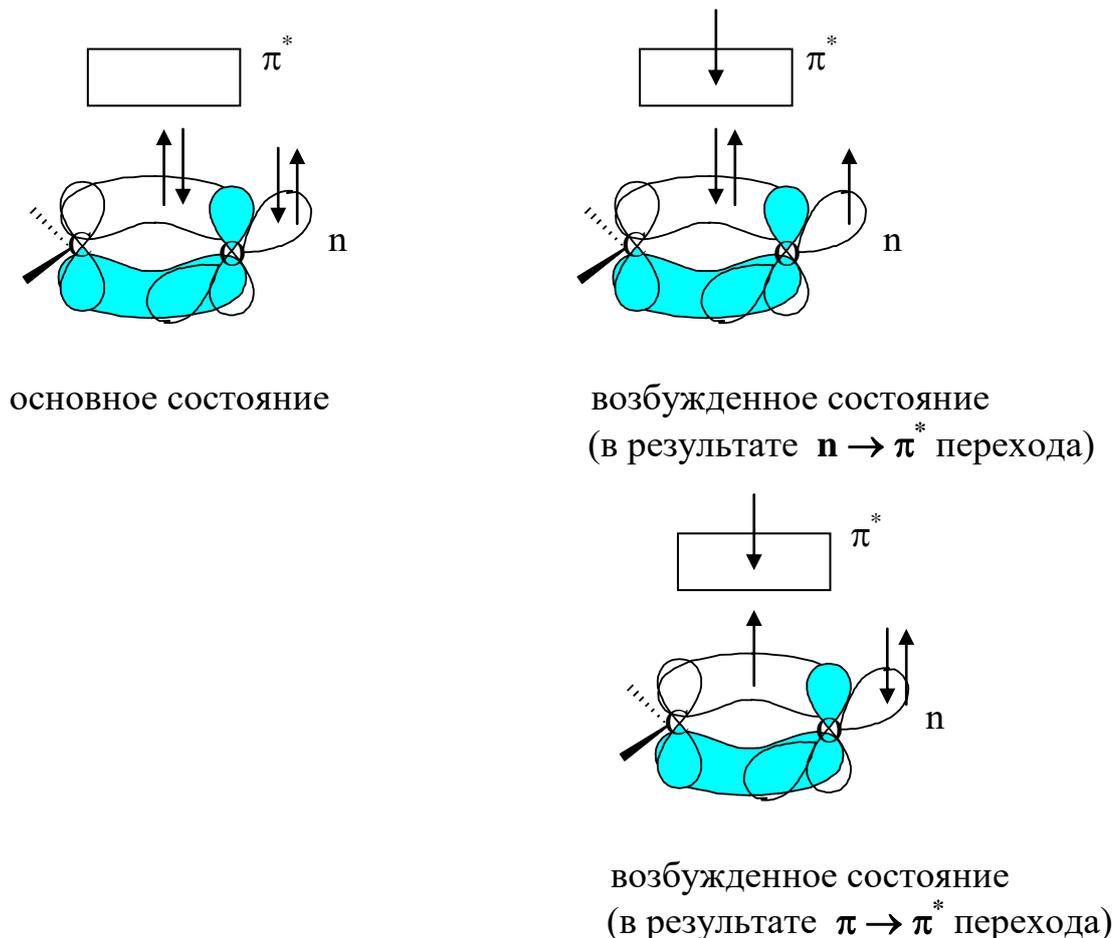
Особенности распределения электронной плотности в ЭВС

В результате поглощения света и перехода электрона со связывающей на разрыхляющую орбиталь происходит **перераспределение электронной плотности**, т.е. распределение электронной плотности в ЭВС отличается от распределения электронной плотности в основном состоянии. Это, во-первых, проявляется в изменении реакционной способности молекулы и ряда ее свойств (потенциал ионизации, сродство к электрону, кислотно-основные свойства) и, во-вторых, в изменении ее геометрии (длины связей, углы) и др., а также дипольного момента.

Рассмотрим в качестве примера молекулу формальдегида. В ней имеют место два типа электронных переходов: $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$.

Формальдегид

Основное и синглетно-возбужденное состояния



Переход электрона на разрыхляющую π^* орбиталь приводит к тому, что в ЭВС молекула может легче отдать электрон, чем в основном состоянии. Уход электрона с n или π орбитали приводит к появлению вакансии (поло-

жительной дырки), которая для n электронов локализована. Возникновение вакансии при возбуждении приводит к тому, что возбужденная молекула легче акцептирует электрон по сравнению с невозбужденной молекулой.

Возбуждение приводит к изменению геометрии молекулы и дипольного момента. В таблице 1 приведены значения электронной плотности, длины связей и углы между атомами в молекуле формальдегида в S_0 , S^* и T состояниях, в таблице 2 - значения дипольного момента молекул в S_0 , S^* и T состояниях.

Таблица 1. Электронная плотность (Z), длины связей (l), углы между атомами (α , β) в молекуле формальдегида в S_0 , S^* и T состояниях.

Состояние	Z (O)	Z (C)	Z (H)	$l(C=O)$, нм	$l(C=H)$, нм	$\alpha(HCH)$, град	$\beta(HCO)$, град
S_0	-0.310	0.297	0.006	0.1202	0.1091	116.42	121.80
S^*	-0.087	-0.263	0.175	-	-	-	-
T	-0.049	-0.276	0.162	0.1265	0.1081	117.75	124.51

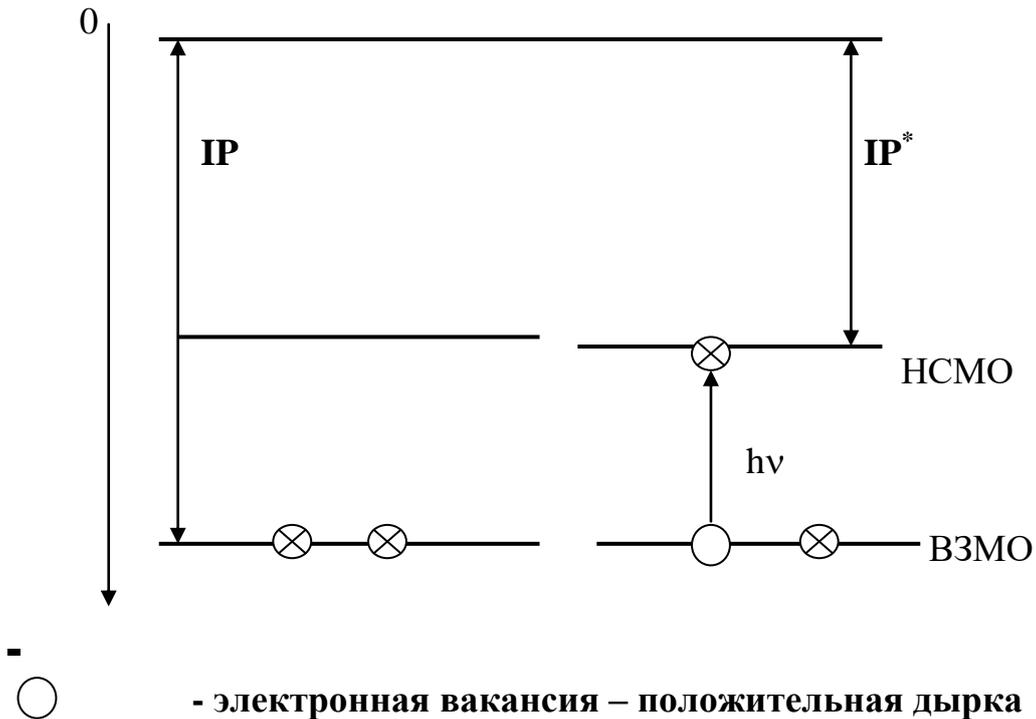
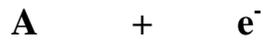
Таблица 2. Дипольный момент D молекул в S_0 , S^* и T состояниях.

Молекула	$D(S_0)$	$D(S^*_1)$	$D(T_1)$
Формальдегид	2.3	1.6	1.3
Бензальдегид	2.8	-	-
Бензофенон	3.0	1.2	1.7
4-нитроанилин	6.0	14.0	-
4-амино-4-нитродифенил	6.0	18-23	-

1.2. Потенциал ионизации и сродство к электрону

Потенциал ионизации (IP) – энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от молекулы А, переместив его в бесконечность. При фотовозбуждении IP уменьшается на величину энергии поглощенного кванта:

$$IP^* = IP - h\nu$$



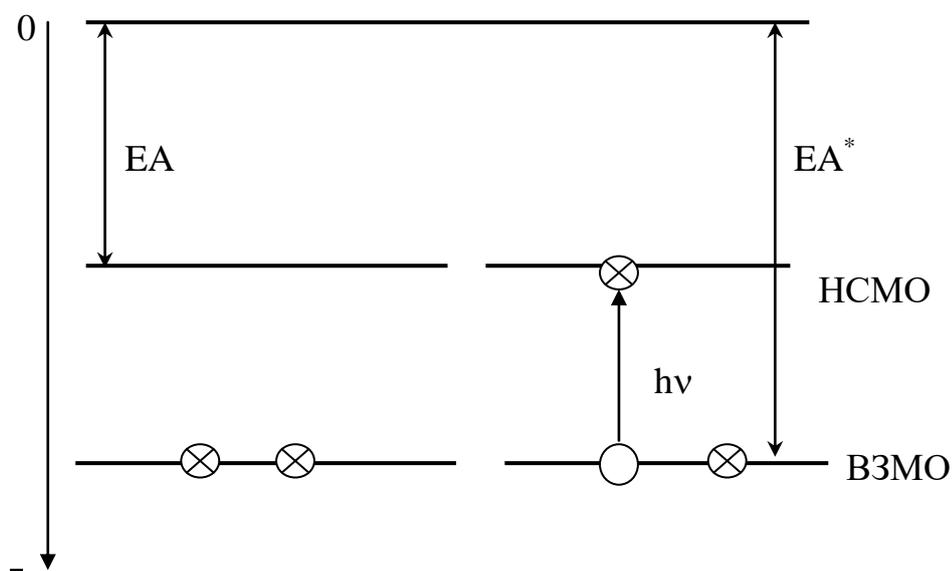
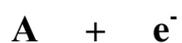
$$- IP = - IP^* - h\nu$$



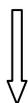
$$IP^* = IP - h\nu$$

Сродство к электрону (EA) – энергия, которую необходимо затратить для присоединения электрона к молекуле А. При фотовозбуждении EA увеличивается на величину энергии поглощенного кванта:

$$EA^* = EA + h\nu$$



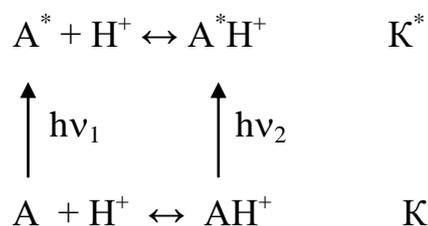
$$-EA^* = -EA - h\nu$$



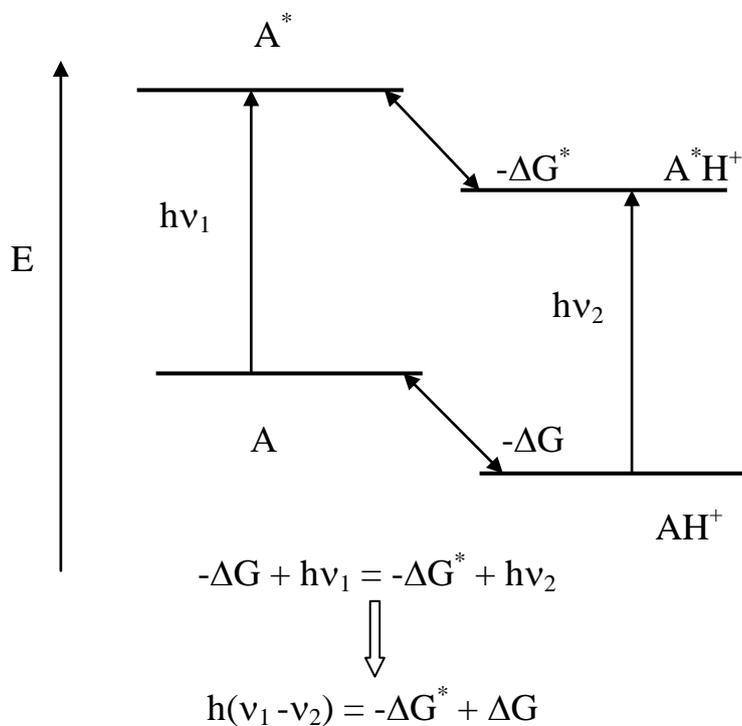
$$EA^* = EA + h\nu$$

1.3. Кислотно-основные свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии

Рассмотрим кислотно-основное равновесие между A и H^+ в основном и возбужденном состояниях с константами равновесий K и K^* , соответственно.



Для нахождения K^* используют метод Фёрстера-Веллера.



Уравнение Вант-Гоффа

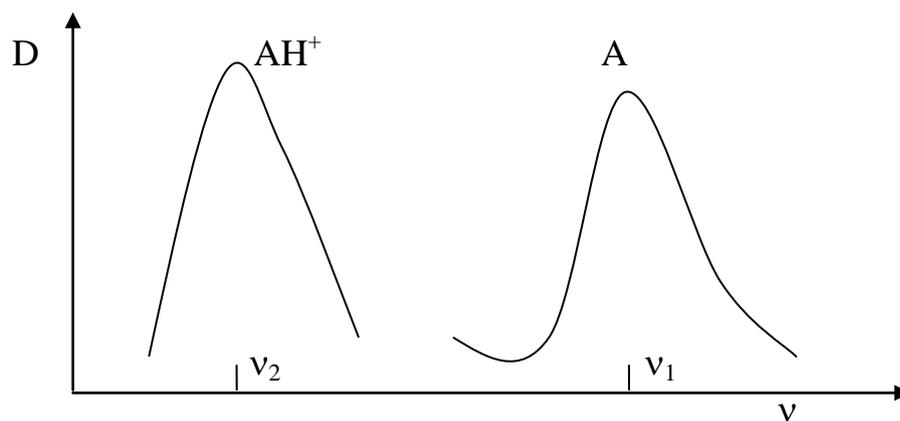
$$-RT \ln K = \Delta G$$

$$-RT \ln K^* = \Delta G^*$$

$$h(\nu_1 - \nu_2) = RT \ln K^* - RT \ln K = RT \ln (K^*/K)$$

и

$$K^* = Ke^{\frac{h(\nu_1 - \nu_2)}{RT}}$$



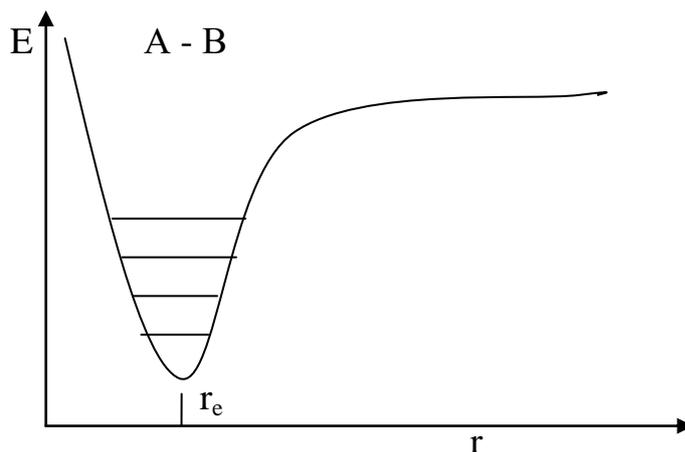
Поскольку $h\nu_1 > h\nu_2$, то $K^* > K$. Это означает, что равновесие в возбужденном состоянии смещено в сторону кислоты сильнее, чем в основном состоянии.

Таблица 3. Значения рК в основном и синглетно-возбужденном состояниях.

Молекула	рК(S)	рК(S [*])
п-крезол	10.3	4.6
4-бромфенол	9.4	3.0
1-нафтол	9.2	2.0
2-нафтол	9.5	3.2
5-циано-2-нафтол	8.75	1.7
6-циано-2-нафтол	8.4	0.5
7-циано-2-нафтол	8.75	2.0
8-циано-2-нафтол	8.35	0.7
нафто́йная кислота	3.7	10-12

1.4. Форма потенциальной кривой в электронно-возбужденном состоянии

Для любой молекулы (устойчивое соединение) кривая потенциальной энергии для основного состояния всегда имеет минимум. В многоатомной молекуле можно выделить любую пару ковалентно связанных между собой атомов (А-В), для которых кривая потенциальной энергии описывается кривой Морзе (r - межъядерное расстояние)

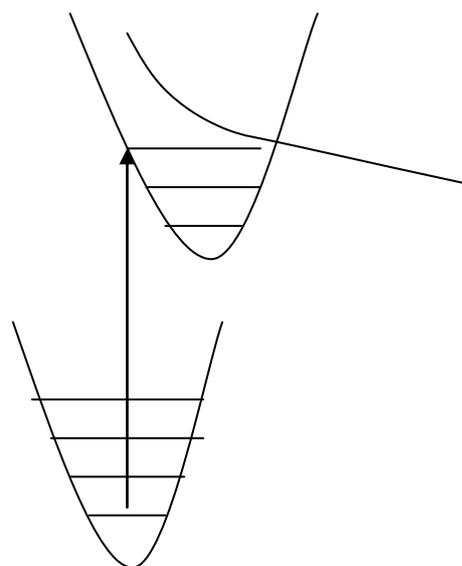
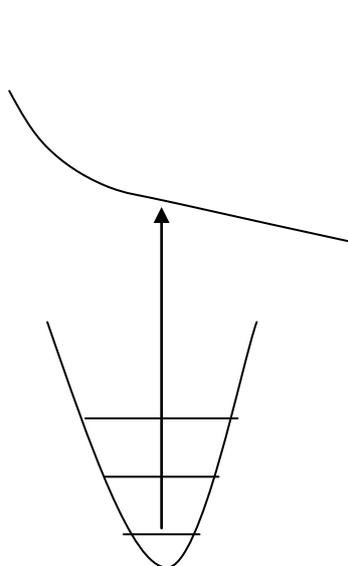
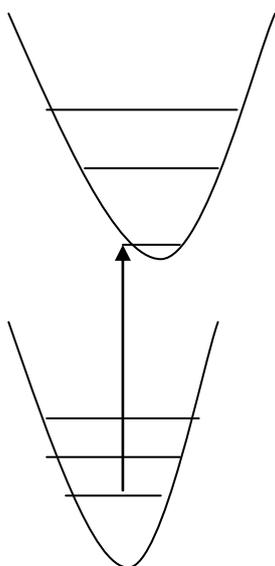


В ЭВС форма кривой потенциальной энергии может иметь следующий вид:

имеет минимум

не имеет минимума

смешанный случай



В зависимости от вида кривой потенциальной энергии молекулы в ЭВС возможны реакции фотодиссоциации и другие типы превращений, не связанные с диссоциацией.

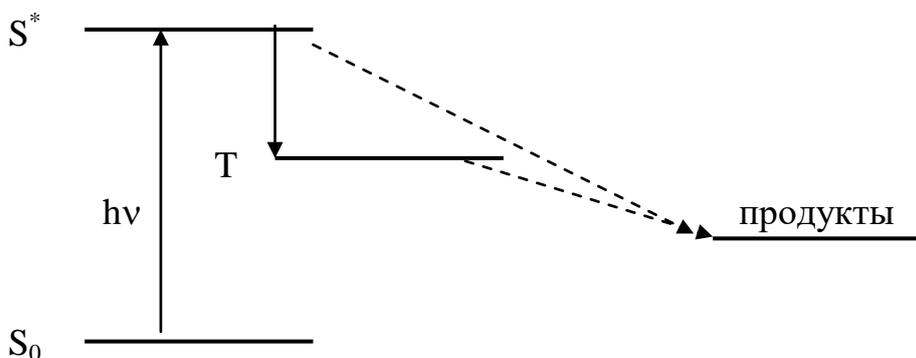
1.5. Синглетные и триплетные состояния

Реакция может протекать как через синглетно-возбужденное, так и триплетное состояние. Путь реакции через S^* или T-состояние определяется двумя факторами: энергетическим и спиновым.

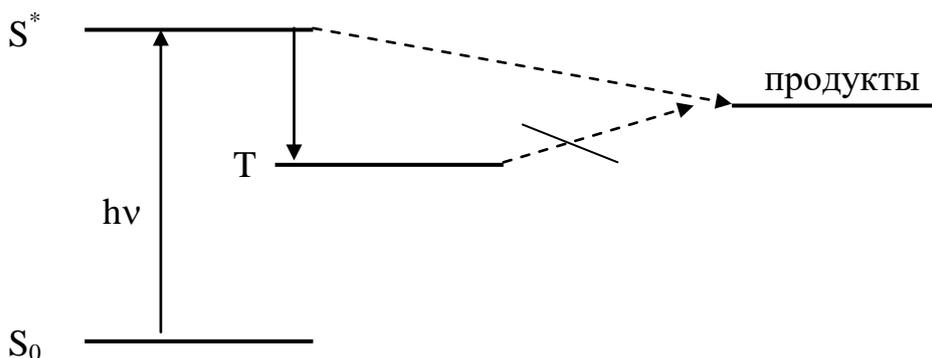
Энергетический фактор

Возможны два случая протекания реакции, представленные на схемах.

1. Реакция может протекать как через S^* , так и T-состояние молекулы.



2. Реакция может протекать только через S^* -состояние молекулы.



Спиновый фактор

В результате спинового запрета для синглет-триплетных переходов квантовый выход интеркомбинационной конверсии в T-состояние изменяется от 0 до 1 и определяет квантовый выход реакции.

1.6. Особенности фотохимических реакций в газовой и конденсированной фазах. Клеточный эффект

Реакция протекает, если время превращения меньше или равно продолжительности одного соударения. Различие в протекании фотохимических реакций (как и термических) в газовой и конденсированной фазе особенно проявляются для бимолекулярных реакций.

В газовой фазе реакция между реагентами A^* и B протекает через образование комплекса соударений между реагентами



Продолжительность одного соударения $\sim 3 \cdot 10^{-13}$ с. Выход продуктов реакции в газовой фазе определяется временем активного соударения, при котором происходит контакт реагентов реакционными участками.

Для реакции, протекающей в жидкости (жидкий р-р) с вязкостью η , различают **два типа** соударений. **Первый тип** – «первые встречи», т.е. соударения частиц вследствие диффузионного сближения реагентов. В результате образуется диффузионная пара – пара рядом расположенных частиц, окруженных молекулами растворителя - «клеткой». Число первых встреч уменьшается с ростом вязкости η . **Второй тип** - соударения между частицами, входящими в состав диффузионной пары. Число таких соударений в «клетке» за время первой встречи можно оценить из уравнения Эйнштейна-Смолуховского

$$\bar{x}^2 = 2D\tau,$$

где \bar{x} – среднее расстояние, на которое расходятся частицы с коэффициентом диффузии D за время τ .

Пример: частица – диэтиловый эфир в хлороформе. Для хлороформа $D = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Время диффузии молекулы диэтилового эфира на величину молекулярного диаметра, равного $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, составляет $\tau = 2,3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. Учитывая продолжительность соударения $\sim 3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ (газовая фаза), число повторных соударения в «клетке» составит ≈ 100 .

Наличие повторных соударений в «клетке» приводит к большему квантовому выходу в конденсированной фазе по сравнению с газовой фазой.

1.7. Специфика фотореакций в твердых матрицах. Стабилизация фотопродуктов.

В твердых матрицах отсутствует или практически отсутствует диффузия. Поэтому бимолекулярные фотохимические реакции, которые могут эффективно протекать в жидких растворах, в твердых матрицах не протекают или протекают не эффективно.

Мономолекулярные фотохимические реакции.

К ним относятся:

1. Конформационные превращения (*цис-транс* изомеризация), которые практически не протекают в твердых (жестких) матрицах.
2. Реакции фотодиссоциации и фотоионизации, которые могут протекать в твердых (жестких) матрицах с образованием продуктов, стабилизированных матрицей. Метод матричной изоляции.

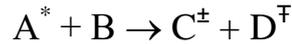
1.8. Влияние среды на направление протекания реакции

Среда оказывает существенное влияние на протекание реакции, а именно:

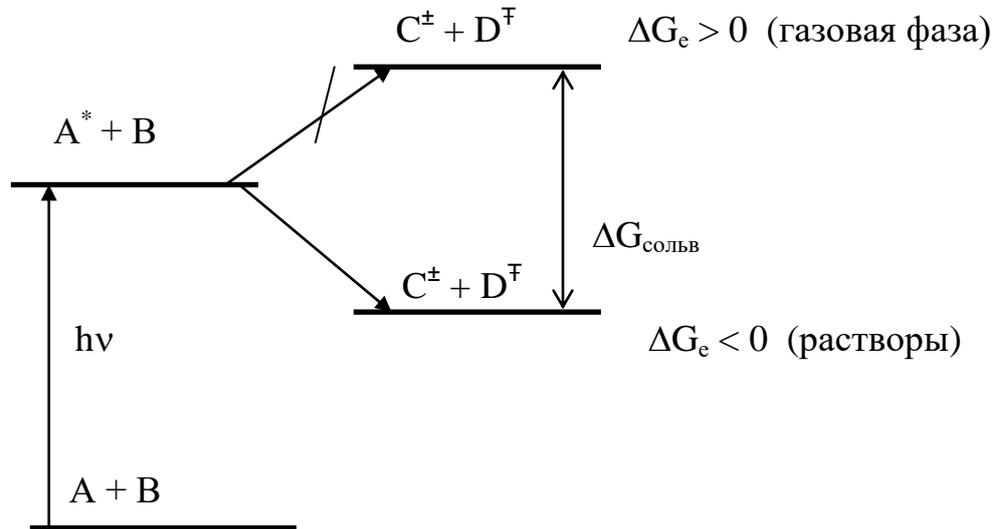
- а) среда влияет по положению уровней реагентов и продуктов (сольватация);
- б) среда может выступать в роли реагента;
- в) среда характеризуется кислотно-основными свойствами, что влияет на положение равновесия между протонированными и депротонированными формами реагентов;
- г) среда обладает определенной вязкостью, что влияет на скорость бимолекулярных реакций.

Сольватация по-разному влияет на положение уровней реагентов и продуктов, особенно если реагенты являются нейтральными частицами, а продукты – ионы (ион-радикалы).

Для реакции переноса электрона



положение уровней реагентов и продуктов приведены на схеме, где ΔG_e изменение свободной энергии переноса электрона, а $\Delta G_{\text{сольв}}$ - энергия сольватации ионов (ион-радикалов).



Энергия сольватации для иона (ион-радикала) радиуса r рассчитывается по уравнению Борна

$$-\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

Для 2-х ионов (ион-радикалов)

$$-\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_{C^{\pm}}} + \frac{1}{r_{D^{\mp}}}\right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

При переходе от среды с ϵ_1 к среде с ϵ_2 ($\epsilon_1 < \epsilon_2$) изменение энергии сольватации составляет:

$$-\Delta\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_{C^{\pm}}} + \frac{1}{r_{D^{\mp}}}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_1} - \frac{1}{\epsilon_2}\right).$$

Пример расчета: пусть $\epsilon_1 = 2.5$ и $\epsilon_2 = 100$; $r_{C^+} = r_{D^+} = 0,7$ нм

$$-\Delta\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{14.4}{2} \left(\frac{1}{7} + \frac{1}{7}\right) \left(\frac{1}{2.5} - \frac{1}{100}\right) = 0.8 \text{ эВ}$$

Таким образом, при переходе от малополярной среды в более полярную реакция переноса электрона становится энергетически более выгодной.

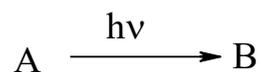
Вязкость играет роль как в мономолекулярных реакциях (фотоизомеризация – затруднено вращение с ростом вязкости), так и в бимолекулярных реакциях (с ростом вязкости затруднена диффузия).

$$k_{\text{дифф}} = \frac{8RT}{3000\eta}$$

В фотохимических реакциях свет выступает в качестве реагента и его количество (число квантов) и энергию квантов легко варьировать путем изменения λ , интенсивности и времени облучения.

2. Квантовый выход фотохимических реакций

Для необратимой фотохимической реакции



определим **дифференциальный** квантовый выход по скорости убыли концентрации А

$$\varphi_A = - \frac{\frac{d[A]}{dt} V}{I_{\text{погл}}^A},$$

где V – объем фотолита.

Аналогично

$$\varphi_B = \frac{\frac{d[B]}{dt} V}{I_{\text{погл}}^A},$$

определяемый по скорости увеличения концентрации В.

Выражение для $I_{\text{погл}}^A$ имеет вид (монохроматическое облучение)

$$I_{\text{погл}}^A = I_{\text{пад}}^A (1 - 10^{-\epsilon_A [A] l})$$

или

$$I_{\text{погл}}^A = I_{\text{пад}}^A (1 - 10^{-D_A}),$$

где D_A - оптическая плотность.

Для той же фотореакции определим **интегральный** квантовый выход как

$$\varphi_A = -\frac{V \int_{A_1}^{A_2} \frac{d[A]}{dt} dt}{\int_0^t I_{\text{погл}}^A dt} = -\frac{([A_2] - [A_1])V}{Q_{\text{погл}}^A} = \frac{([A_1] - [A_2])V}{Q_{\text{погл}}^A}$$

где $([A_1] - [A_2])V$ - уменьшение концентрации реагента А, $Q_{\text{погл}}^A$ - количество поглощенных квантов света за время t .

$Q_{\text{погл}}^A$ определяют при условиях максимального поглощения света ($D_A \gg 1$):

$$1 - 10^{-D_A} \cong 1$$

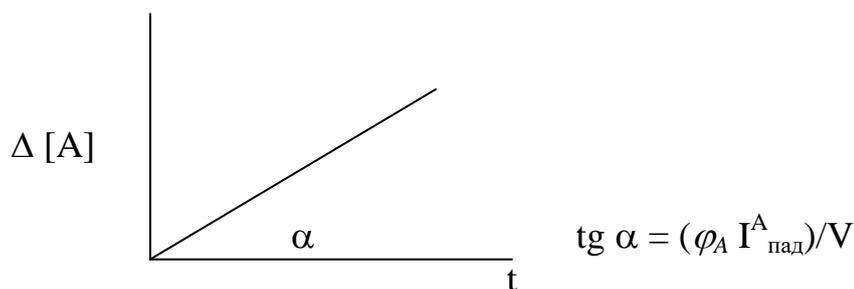
и тогда

$$Q_{\text{погл}}^A = \int_0^t I_{\text{погл}}^A dt = \int_0^t I_{\text{пад}}^A (1 - 10^{-D_A}) dt = I_{\text{пад}}^A t$$

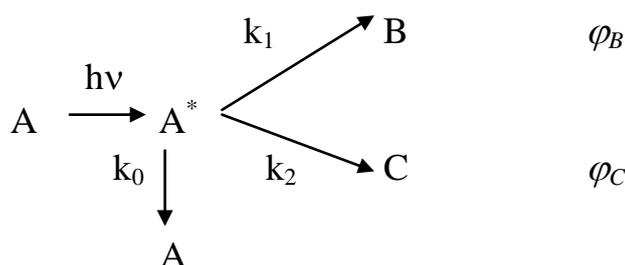
откуда

$$\varphi_A = \frac{([A_1] - [A_2])V}{I_{\text{пад}}^A t} = \frac{\Delta[A]V}{I_{\text{пад}}^A t}$$

Значение φ_A определяют графически:



2.1. Квантовый выход параллельных фотохимических реакций



Для нахождения квантового выхода параллельной реакции φ_A воспользуемся следующими выражениями:

$$[A] = [A^*] + [B] + [C],$$

поскольку $[A^*] \ll [B], [C]$, тогда

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt},$$

и

$$\varphi_A = -\frac{\frac{d[A]}{dt} V}{I_{\text{погл}}^A}$$

$$\varphi_B = \frac{\frac{d[B]}{dt} V}{I_{\text{погл}}^A} \quad \varphi_C = \frac{\frac{d[C]}{dt} V}{I_{\text{погл}}^A}$$

откуда

$$\varphi_A = \varphi_B + \varphi_C$$

Выражение для φ_A можно также выразить через константы скоростей реакции.

Например, для φ_B , с одной стороны,

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{\varphi_B}{V} I_{\text{погл}}^A,$$

с другой стороны

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A^*]$$

Воспользовавшись методом стационарных концентраций, получаем

$$I_{\text{погл}}^A = [A^*](k_0 + k_1 + k_2)V$$

откуда

$$\varphi_B = \frac{k_1}{k_0 + k_1 + k_2}.$$

Аналогично получаем для φ_C

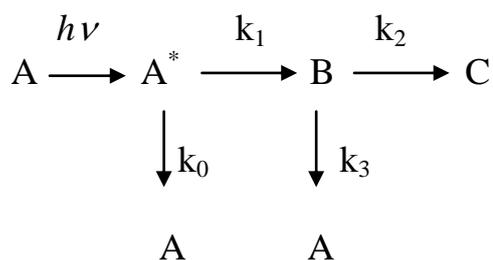
$$\varphi_C = \frac{k_2}{k_0 + k_1 + k_2}$$

и, следовательно,

$$\varphi_A = \frac{k_1 + k_2}{k_0 + k_1 + k_2}.$$

Если $k_0 > 0$, то $\varphi_A < 1$.

2.2. Квантовый выход последовательных фотохимических реакций



Из схемы следует, что

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

$$k_1[A^*] = [B](k_2 + k_3)$$

$$I_{\text{погл}}^A = [A^*](k_0 + k_1)V$$

Откуда

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 I_{\text{погл}}^A}{(k_0 + k_1)(k_2 + k_3)V}$$

и следовательно

$$\varphi_C = \frac{k_1 k_2}{(k_0 + k_1)(k_2 + k_3)}$$

Поскольку С – единственный продукт, образующийся из А, то $\varphi_A = \varphi_C$.

Введем парциальные квантовые выходы ϕ_B и ϕ_C , равные

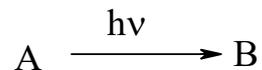
$$\phi_B = \frac{k_1}{k_0 + k_1} \quad \text{и} \quad \phi_C = \frac{k_2}{k_2 + k_3}$$

Таким образом,

$$\varphi_A = \phi_B \phi_C$$

3. Кинетика фотохимических реакций

Рассмотрим необратимую фотореакцию



Согласно определению

$$\varphi_A = - \frac{\frac{d[A]}{dt} V}{I_{\text{погл}}^A}$$

и

$$I_{\text{погл}}^A = I_{\text{пад}}^A (1 - 10^{-D_A}).$$

Следовательно,

$$- \frac{d[A]}{dt} = \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A (1 - 10^{-\varepsilon_A [A] l})}{V}, \quad (4)$$

откуда интегрируя (4) получаем (5) - уменьшение оптической плотности D_A в ходе необратимой фотореакции

$$\int_{[A]_0}^{[A]} - \frac{d[A] \varepsilon_A l}{(1 - 10^{-\varepsilon_A [A] l})} = \int_0^t \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A l}{V} dt. \quad (5)$$

Для нахождения интеграла обозначим $[A]\varepsilon_A l$ как x

$$\int -\frac{dx}{1-10^{-x}} = \int -\frac{dx}{1-\frac{1}{10^x}} = \int \frac{10^x dx}{1-10^x}$$

производим замену

$$u = 1 - 10^x$$

$$\frac{du}{dx} = -10^x \ln 10$$

Получаем

$$\int \frac{10^x dx}{1-10^x} = \int \frac{10^x du}{u \cdot (-10^x \ln 10)} = -\frac{1}{\ln 10} \int \frac{du}{u}$$

Учитывая, что

$$D_A^0 = [A]_0 \varepsilon_A l, D_A = [A]_1 \varepsilon_A l$$

получаем

$$\begin{aligned} \int_{[A]_0}^{[A]_1} -\frac{d[A]\varepsilon_A l}{1-10^{-[A]\varepsilon_A l}} &= -\frac{1}{\ln 10} (\ln(1-10^{D_A}) - \ln(1-10^{D_A^0})) \\ &= \frac{1}{\ln 10} \ln \frac{1-10^{D_A^0}}{1-10^{D_A}} = \lg \frac{10^{D_A^0} - 1}{10^{D_A} - 1} \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \lg \frac{10^{D_A^0} - 1}{10^{D_A} - 1} &= \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A l}{V} t \\ D_A &= \lg \left(10^{D_A^0} + 10^{\frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A l}{V} t} - 1 \right) - \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A l}{V} t \end{aligned} \quad (6)$$

График зависимости D_A от времени облучения, описываемый уравнением (6), приведен на рис. 2.4

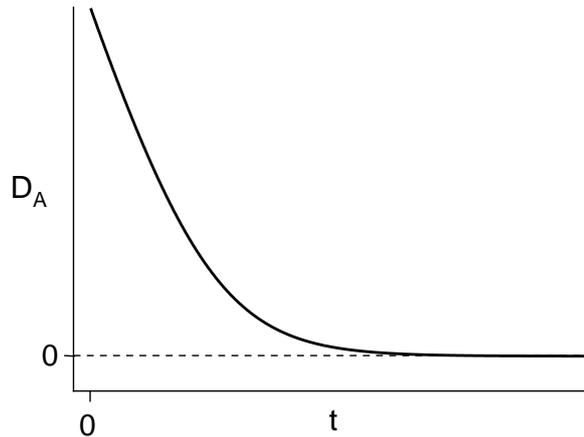


Рис. 2.4. Зависимость D_A от времени облучения.

Для частных случаев выражение (6) может быть преобразовано к выражениям (7) и (8), соответственно.

1. $D_A^0, D_A > 1$

$$D_A = D_A^0 - \frac{\varepsilon_A \varphi_A I_{\text{пад}}^A l}{V} t \quad (7).$$

Из графика линейной зависимости D_A от t находим φ_A . (рис. 2.5)

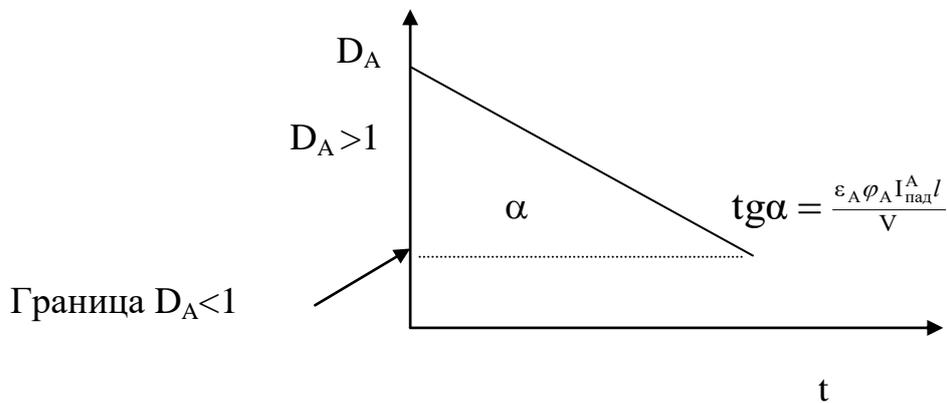


Рис. 2.5. Графическое определение φ_A .

2. $D_A^0, D_A < 1$

$$10^x = 2,3 (1 + x/1! + x^2/2! + \dots), \quad x \ll 1$$

тогда $10^D - 1 \approx 2,3 D$ и

$$\lg \frac{D_A^0}{D_A} = \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A l}{V} t \quad (8).$$

Из графика линейной зависимости $\lg \frac{D_A^0}{D_A}$ от t находим φ_A . (рис. 2.6)

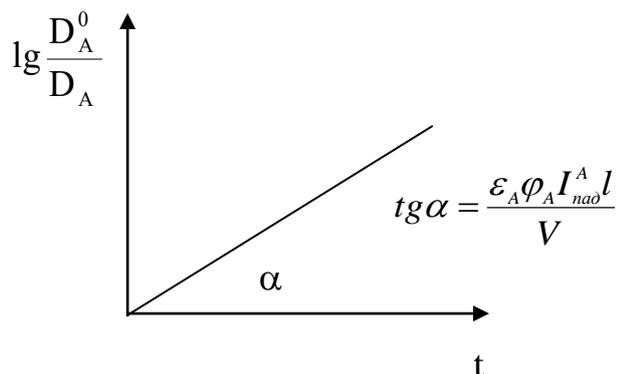


Рис. 2.6. Графическое определение φ_A .

3.1. Порядок фотохимической реакции

Сравним темновую реакцию с фотохимической.

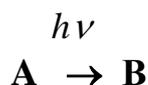
$A \xrightarrow{k} B,$	$A \xrightarrow{h\nu} B$
В общем случае для темновой реакции	В общем случае для фотохимической реакции
$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A (1 - 10^{-D_A})}{V}$
где n – порядок реакции.	
$n = 0$, нулевой порядок	$D_A > 1$ условие нулевого порядка
$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A}{V}$
$[A] = [A]_0 - kt, \quad k \text{ [моль л}^{-1}\text{с}^{-1}\text{]}$	$[A] = [A]_0 - \frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A}{V} t$
	$\frac{\varphi_A I_{\text{пад}}^A}{V} = k(\text{ф/хим}) \text{ [моль л}^{-1}\text{с}^{-1}\text{]}$
	Скорость не зависит от интенсивности поглощенного света

<p>$n = 1, \text{ 1-ый порядок}$</p> $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ $[A] = [A]_0 e^{-kt}, \quad k \text{ [с}^{-1}\text{]}$	<p>$D_A < 1 \text{ условие 1-го порядка}$</p> $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{2,3\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A l[A]}{V}$ $[A] = [A]_0 e^{-2,3\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A (l/V)t}$ $2,3\varphi_A I_{\text{пад}}^A \varepsilon_A (l/V) = k \text{ (ф/хим) [с}^{-1}\text{]}$ <p>Скорость зависит от интенсивности поглощенного света</p>
--	---

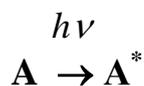
4. Типы фотохимических реакций

4.1. Адиабатические и диабатические фотореакции

Рассмотрим фотореакцию



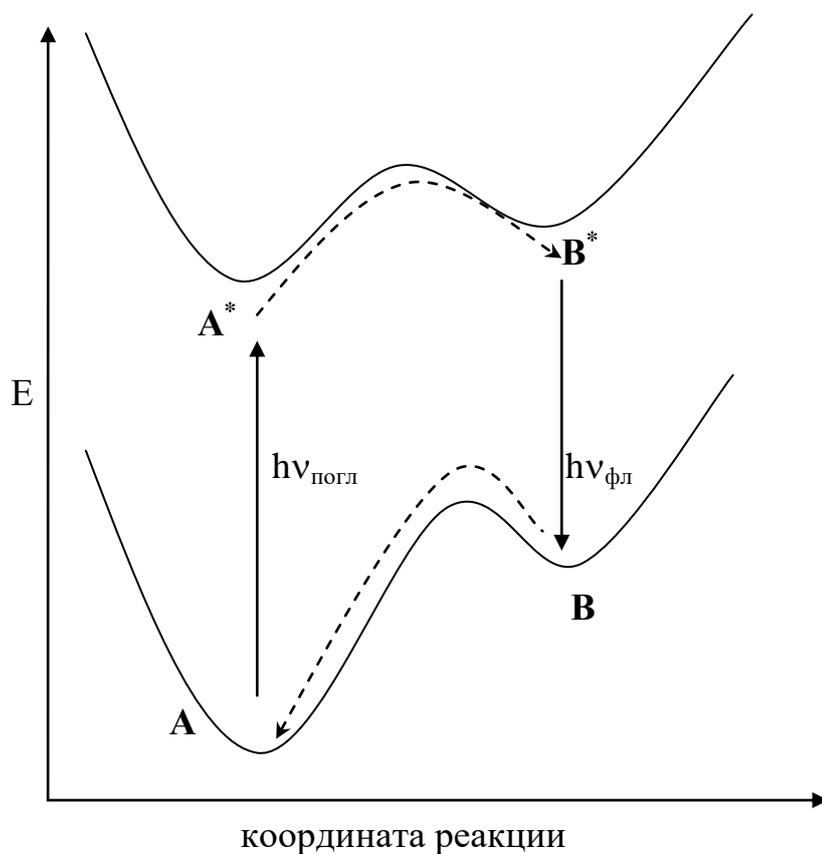
Первая стадия – поглощение света и образование A^*



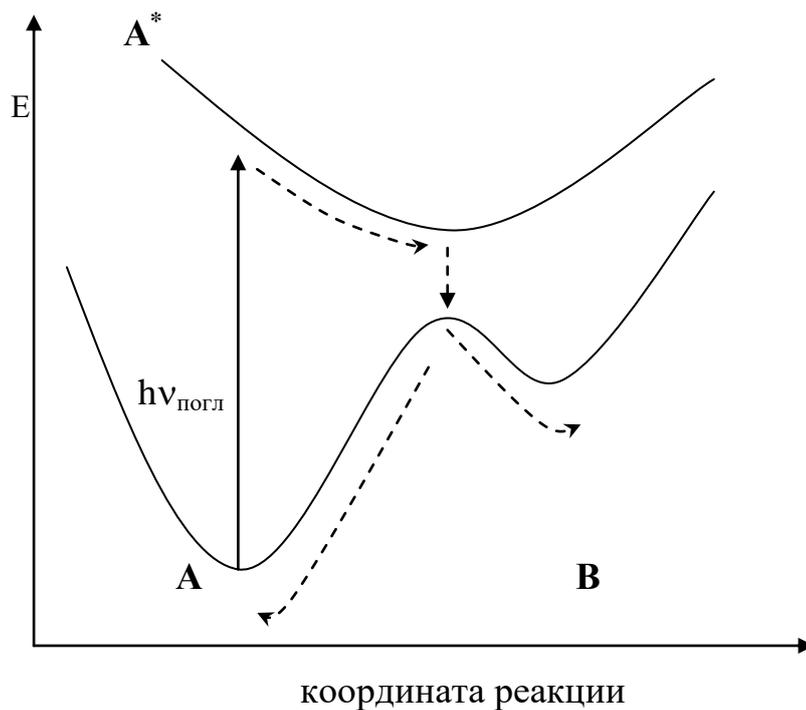
Далее, образование B возможно по двум путям:



Адиабатический путь – реакция протекает без потери энергии возбуждённого реагента A^* :



Диабатический путь – реакция протекает с потерей энергии возбуждённого реагента A^* :

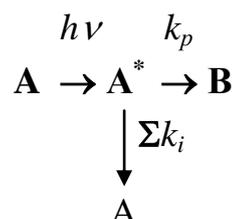


4.2. Одно и 2-х квантовые фотореакции

Одно квантовые фотореакции

Если молекула поглощает квант света, то образование возбужденного состояния происходит с вероятностью, равной единице. Покажем, что для одно квантовой реакции скорость реакции пропорциональна $I_{\text{пад}}$.

Реакция протекает через S* -состояние.



откуда следует

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = k_p [\mathbf{A}^*]$$

$$I_{\text{погл}} = [\mathbf{A}^*](k_p + \sum k_i)$$

Таким образом,

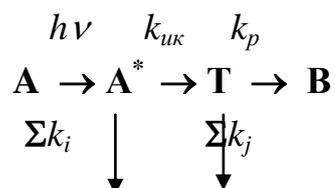
$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = \frac{k_p I_{\text{погл}}}{(k_p + \sum k_i)}$$

$$I_{\text{погл}} = I_{\text{пад}}, \quad \text{если } D \gg 1$$

$$I_{\text{погл}} = 2.3 D I_{\text{пад}}, \quad \text{если } D \ll 1$$

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} \approx I_{\text{пад}} \quad \text{- критерий одноквантовой фотореакции}$$

Реакция протекает через T-состояние.



$$\frac{d[B]}{dt} = k_p [T]$$

$$k_{\text{ик}} [A^*] = [T] (k_p + \sum k_j)$$

$$I_{\text{погл}} = [A^*] (k_p + \sum k_i)$$

Откуда

$$\frac{d[B]}{dt} = k_p [T] = \frac{k_p k_{\text{ик}}}{(k_p + \sum k_j)} \frac{I_{\text{погл}}}{(\sum k_i)} = \varphi_T \frac{k_p I_{\text{погл}}}{(k_p + \sum k_j)}$$

$$I_{\text{погл}} = I_{\text{пад}}, \text{ если } D \gg 1$$

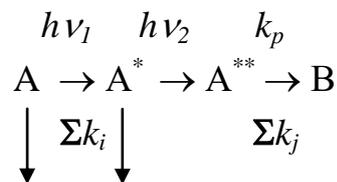
$$I_{\text{погл}} = 2.3 D I_{\text{пад}}, \text{ если } D \ll 1$$

Таким образом,

$$\frac{d[B]}{dt} \approx I_{\text{пад}} - \text{критерий одноквантовой фотореакции}$$

2-х квантовые фотореакции

Реакция протекает через S* - состояние.



откуда следует

$$\frac{d[B]}{dt} = k_p [A^{**}]$$

$$I_{\text{погл}} \cdot h\nu_2 = [A^{**}] (k_p + \sum k_j)$$

При использовании стационарных источников освещения (небольшие интенсивности по сравнению с импульсными источниками) и учитывая малое время жизни S_1^* , фотостационарная концентрация S_1^* низка. Следовательно, для выражения интенсивности поглощенного света молекулами в S_1^* состоянии можно воспользоваться выражением

$$I_{\text{погл}} h\nu_2 = 2.3 D_{A^*} I_{\text{пад.}}$$

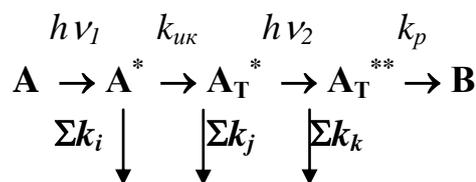
Т.о., имеем

$$\frac{d[B]}{dt} = k_p [A^{**}] = \frac{2.3 D_{A^*} k_p I_{\text{пад.}}}{(k_p + \sum k_j)}$$

Следовательно,

$$\frac{d[B]}{dt} \approx I_{\text{пад}}^2 - \text{критерий 2-х квантовой фотореакции.}$$

Реакция протекает через T-состояние.



При условии фотостационарных концентраций имеем

$$I_{\text{погл}} \cdot h\nu_2 = [A_T^{**}] (k_p + \sum k_k)$$

$$I_{\text{погл}} \cdot h\nu_2 = 2.3 D_{A_T^*} I_{\text{пад}}$$

откуда

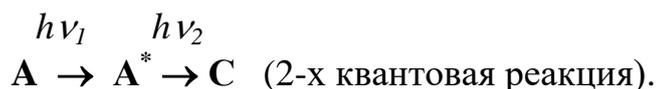
$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{2.3 k_p \varepsilon_{TT} \phi_{ик} I \tau_T I_{\text{пад}}^2}{(k_p + \sum k_k)},$$

где ε_{TT} - коэффициент экстинкции триплет-триплетного поглощения.

Следовательно,

$$\frac{d[B]}{dt} \approx I^2_{\text{пад}} - \text{критерий 2-х квантовой фотореакции.}$$

Необходимо отличать 2-х квантовую реакцию от последовательного поглощения 2-х квантов (через промежуточный продукт)



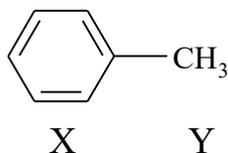
4.3. Реакция диссоциации

4.3.1. Термическая диссоциации

Реакция термической диссоциации - реакция, в которой происходит разрыв (диссоциация) какой-либо связи в молекуле с образованием свободных радикалов или ионов.

В 2-х атомных молекулах А - В разрывается связь между А и В.

В многоатомных молекулах X - Y разрывается связь между фрагментами X и Y, например, связь C-C в молекуле толуол



Диссоциация происходит тогда, когда энергия колебания E_v связи А-В или X-Y превышает энергию диссоциации ($E_v > E_D$, рис.6)

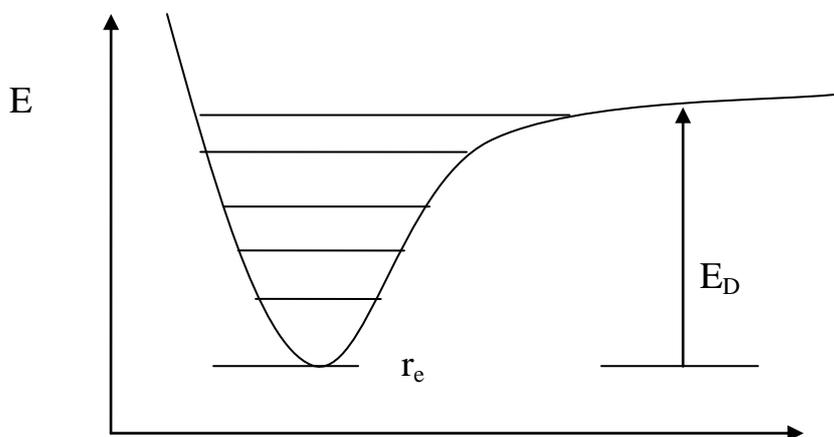


Рис. 2.6. Зависимость потенциальной энергии от межъядерного расстояния r А-В ($X-Y$), r_e - равновесное расстояние

Диссоциация происходит при подводе к молекуле энергии в виде тепла. В результате реакции диссоциации образуются свободные радикалы - гомолитический путь ($X \cdot | \cdot Y \longrightarrow \cdot X + \cdot Y$) или ионы, ион-радикалы - гетеролитический путь ($X \cdot | \cdot Y \longrightarrow X^+ + \cdot \cdot Y^-$).

Таблица 4. Примеры гомолитического механизма и значения энергии диссоциации

$Br_2 \longrightarrow 2 \cdot Br$	$E_D = 193 \text{ кДж/моль}$
$Cl_2 \longrightarrow 2 \cdot Cl$	$E_D = 243 \text{ кДж/моль}$
$C_2H_6 \longrightarrow 2 \cdot CH_3$	$E_D = 369 \text{ кДж/моль}$
$CH_4 \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot H$	$E_D = 435 \text{ кДж/моль}$

4.3.2. Фотодиссоциация

Реакция фотодиссоциации - реакция, в которой в результате поглощения света происходит разрыв (диссоциация) какой-либо связи в молекуле с образованием свободных радикалов или ионов. Реакция фотодиссоциации протекает по гомолитическому или гетеролитическому механизмам.

Для большинства соединений энергия связей составляет 100 - 500 кДж/моль.

Достаточно ли энергии кванта УФ и видимого света для фотодиссоциации?

Для ответа на вопрос используем соотношение, связывающее длину волны света с энергией его кванта

$$\lambda \text{ (нм)} = \frac{1.198 \times 10^5}{E \text{ (кДж/моль)}}$$

Энергии 100 - 500 кДж/моль соответствует длина волны света 1200 - 240 нм.

Таким образом, энергии света в УФ и видимом диапазоне достаточно для диссоциации связей.

Таблица 4. Примеры фотореакций (гомолитический механизм).

$\text{Br}_2 \longrightarrow 2 \cdot \text{Br}$	$E_D = 193 \text{ кДж/моль}$	$\lambda = 622 \text{ нм}$
$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \cdot \text{Cl}$	$E_D = 243 \text{ кДж/моль}$	$\lambda = 493 \text{ нм}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow 2 \cdot \text{CH}_3$	$E_D = 369 \text{ кДж/моль}$	$\lambda = 325 \text{ нм}$
$\text{CH}_4 \longrightarrow \cdot \text{CH}_3 + \cdot \text{H}$	$E_D = 435 \text{ кДж/моль}$	$\lambda = 276 \text{ нм}$

Механизмы фотодиссоциации определяются взаимным расположением кривых потенциальной энергии в основном и возбужденном состояниях.

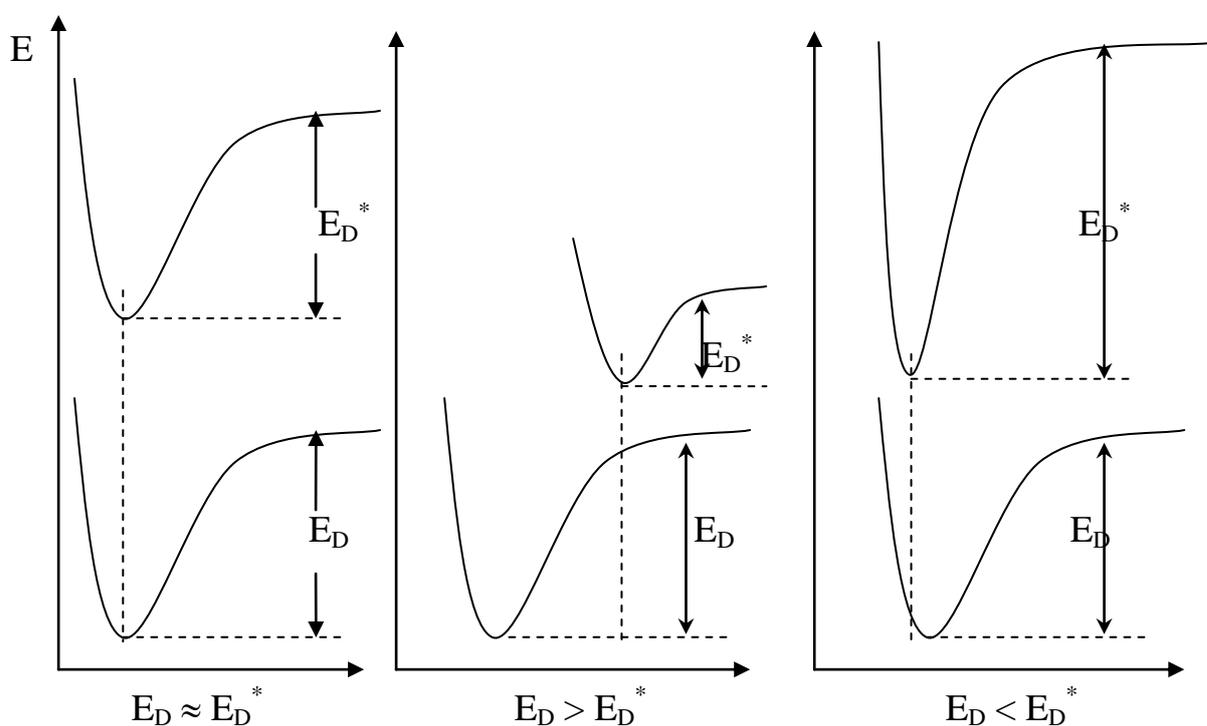
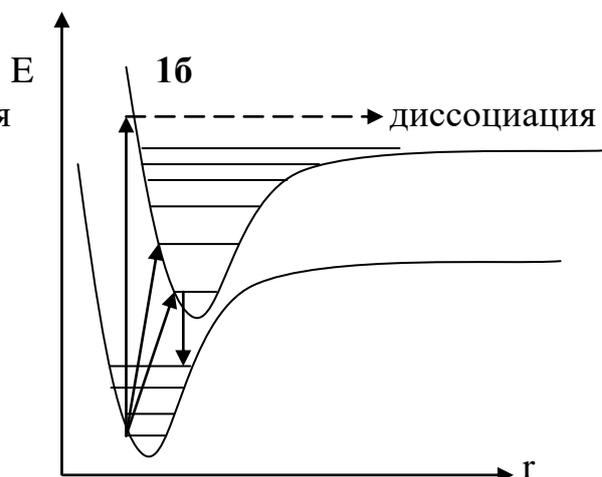
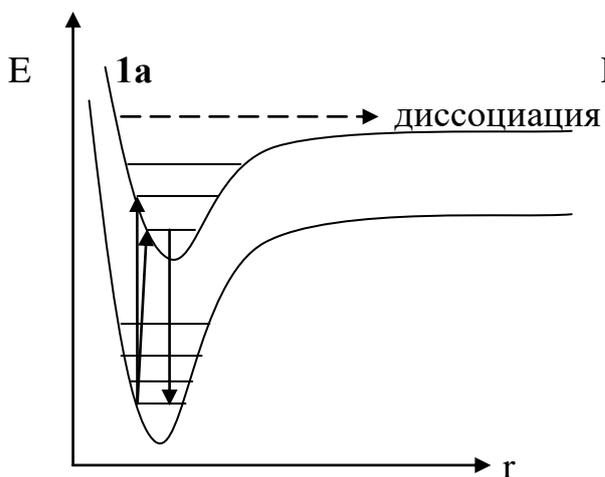


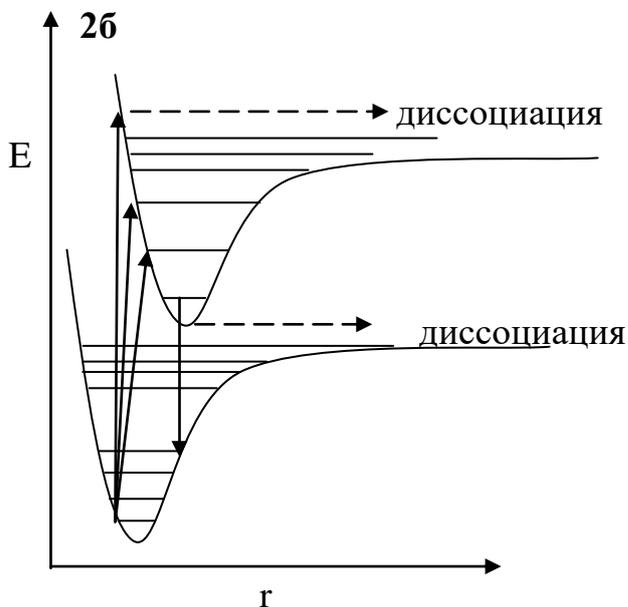
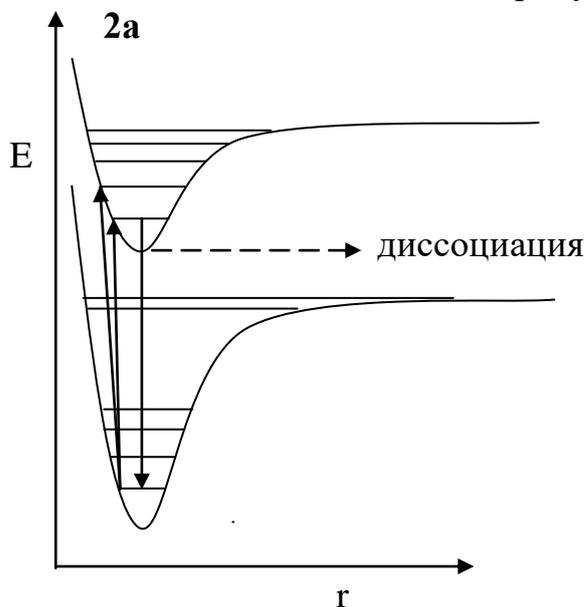
Рис. 2.7. Кривые потенциальной энергии молекулы в основном и возбужденном состояниях для $E_D \approx E_D^*$, $E_D > E_D^*$ и $E_D < E_D^*$.

Устойчивое возбужденное состояние

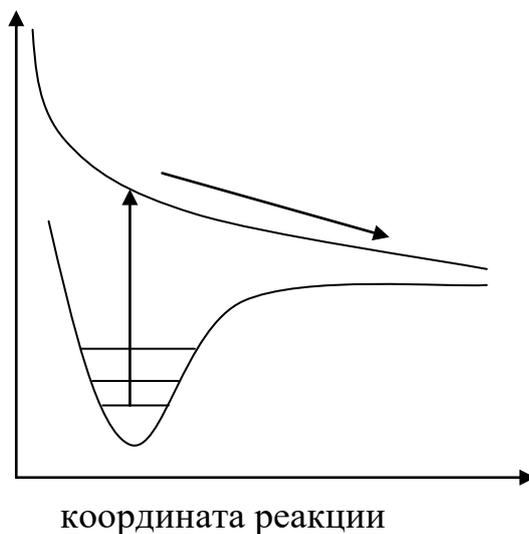
1. Минимум верхней кривой расположен ниже диссоциативного предела (кривые "входят друг в друга") нижней кривой. Вертикальными стрелками обозначены переходы между колебательными подуровнями основного и возбужденного состояний (Франк-Кондоновские переходы). В спектре будут проявляться только вибронные полосы поглощения (**1a**) и при этом не будет иметь место диссоциация. В случае расположения уровней (**1б**) в спектре поглощения будут проявлять как вибронные полосы, так и полосы продуктов фотодиссоциации.



2. Минимум верхней кривой расположен выше диссоциативного предела нижней кривой (2а и 2б). В спектре будут проявляться как полосы поглощения исходных соединений, так продуктов диссоциации.



Неустойчивое возбужденное состояние



Нижняя – кривая потенциальной энергии устойчивого состояния. Верхняя – кривая отталкивания в результате поглощения света. Диссоциация в неустойчивом возбужденном состоянии:

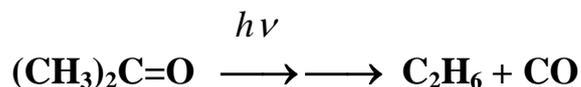


где X_v и Y_v - продукты фотохимической реакции в колебательно-возбужденном состоянии.

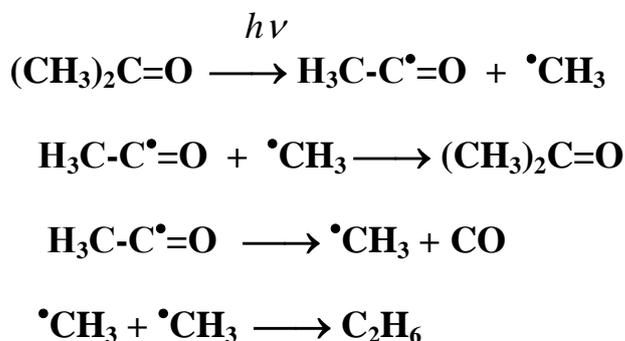
Примеры реакций фотодиссоциации

1. Кетоны и альдегиды

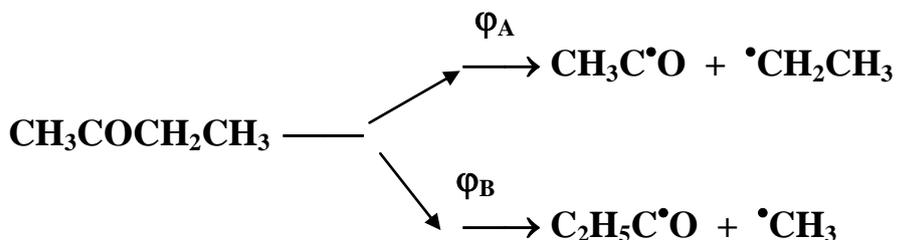
Поглощают свет в УФ-области (300 нм). Результатом фотодиссоциации симметричных кетонов являются окись углерода и углеводороды:



Квантовый выход реакции в конденсированной фазе низок из-за эффективной рекомбинации первично образующихся радикалов $H_3C-C^{\bullet}=O$ и $\bullet CH_3$.



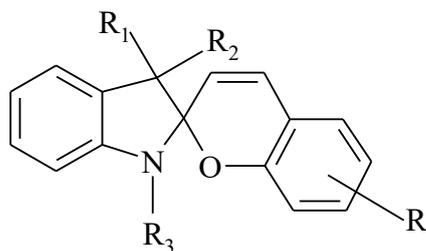
В случае несимметричных кетонов диссоциация происходит по C-C -связи:



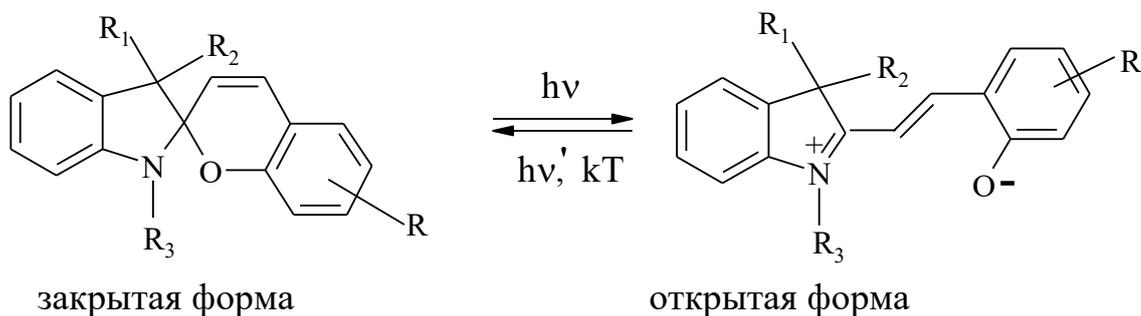
Отношение $\Phi_A/\Phi_B = 40$ при облучении светом с $\lambda = 313$ нм и падает до 2.4 при уменьшении длины волны света ($\lambda = 254$ нм).

Реакция фотодиссоциации протекает по гомолитическому механизму.

2. Стиросоединения



Реакция фотодиссоциации протекает по гетеролитическому механизму:

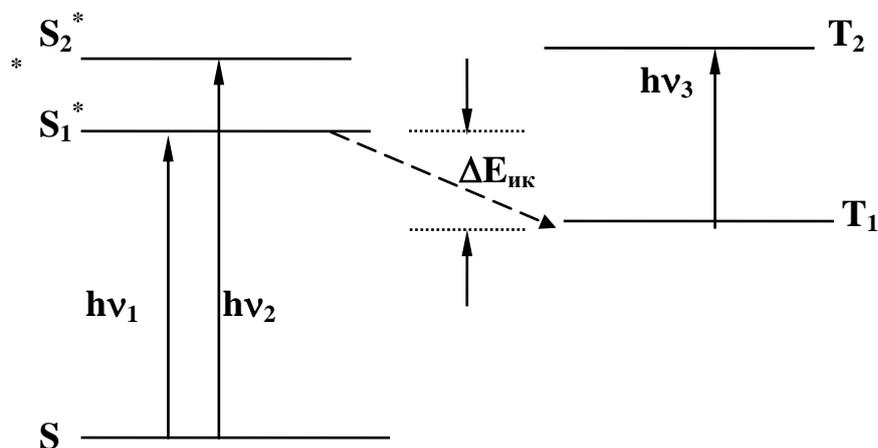


Реакция протекает в синглетно-возбужденном состоянии. При наличии NO₂-группы в 6-положении реакционно-способным становится T-состояние.

Закрытая форма \longrightarrow интермедиат \longrightarrow транс-изомер
 (цис-цисоидный изомер)

4.3.3. 2-х квантовые реакции фотодиссоциации

2-х квантовые реакции фотодиссоциации обычно протекают через триплетное состояние



$$h\nu_2 = h\nu_1 + h\nu_3 - \Delta E_{ик}$$

Пусть $h\nu_1 = 40\,000\text{ см}^{-1}$, $h\nu_3 = 30\,000\text{ см}^{-1}$ и $\Delta E_{ик} = 10\,000\text{ см}^{-1}$, тогда $h\nu_2 = 60\,000\text{ см}^{-1}$, что позволяет провести 2-х квантовую реакцию фотодиссоциации через высокорасположенное триплетное состояние.

По механизму 2-х квантовых фотореакций диссоциирует трифенилметан при 77К с образованием радикала $\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$, который обнаруживают по характерному спектру люминесценции.

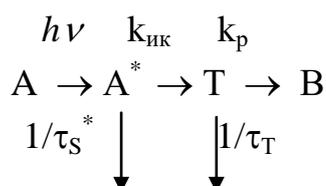
4.4. Цепные фотореакции

Критерием, позволяющим отличать простые фотореакции от цепных, является величина квантового выхода фотореакции φ .

Для простых $\varphi \leq 1$

Для цепных $\varphi \gg 1$

Покажем, что для простых фотореакций $\varphi \leq 1$



Используя метод стационарных концентраций, получаем

$$\varphi = \frac{k_{ик}}{\left(\frac{1}{\tau_S^*} + k_{ик}\right)} \frac{k_p}{\left(\frac{1}{\tau_T} + k_p\right)}$$

Т.к.

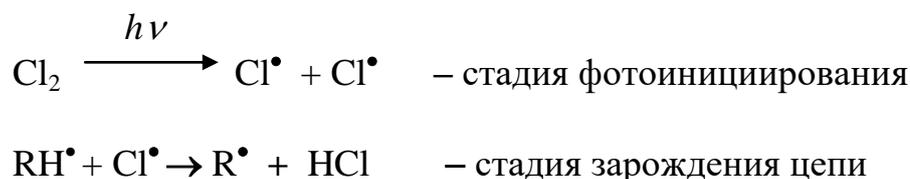
$$\left(\frac{1}{\tau_S^*} + k_{ик}\right) \geq k_{ик} \quad \text{и} \quad \left(\frac{1}{\tau_T} + k_p\right) \geq k_p,$$

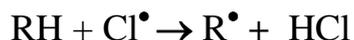
то

$$\varphi \leq 1$$

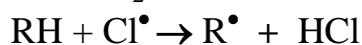
Пример цепной фотореакции:

Реакция фотохимического хлорирования углеводородов состоит из стадий





- продолжение цепи



.....



- обрыв цепи



Квантовый выход реакции φ

$$\varphi = \varphi_{\text{фи}} n,$$

$\varphi_{\text{фи}}$ - квантовый выход реакции фотоинициирования

n - длина цепи

$$n = k_p^H \tau_R$$

где k_p^H - наблюдаемая константа скорости псевдопервого порядка, τ_R - время жизни радикалов R^\bullet

$$k_p^H = k_p [Cl_2].$$

Пример расчета n .

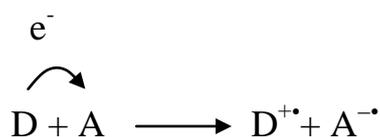
Пусть $k_p = 10^8 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $[Cl_2] = 10^{-4} \text{ моль/л}$, $\tau_R = 10^{-2} \text{ с}$.

Тогда

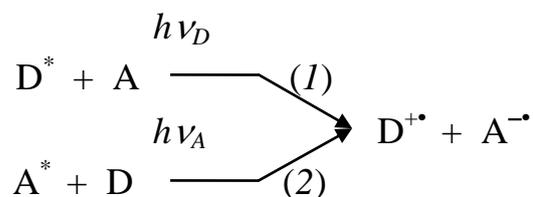
$$n = k_p [Cl_2] \tau_R = 10^8 (\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}) \cdot 10^{-4} (\text{моль/л}) \cdot 10^{-2} \text{ с} = 10^2$$

4.5. Реакция фотопереноса электрона

1. Реакция, в которой происходит перенос электрона от молекулы восстановителя (донор e^-) к молекуле окислителя (акцептор e^-) называется окислительно-восстановительной (ОВР).



2. Окислительно-восстановительной фотореакцией называется такая, в которой перенос электрона происходит с участием ЭВС одного из партнеров (реагентов).

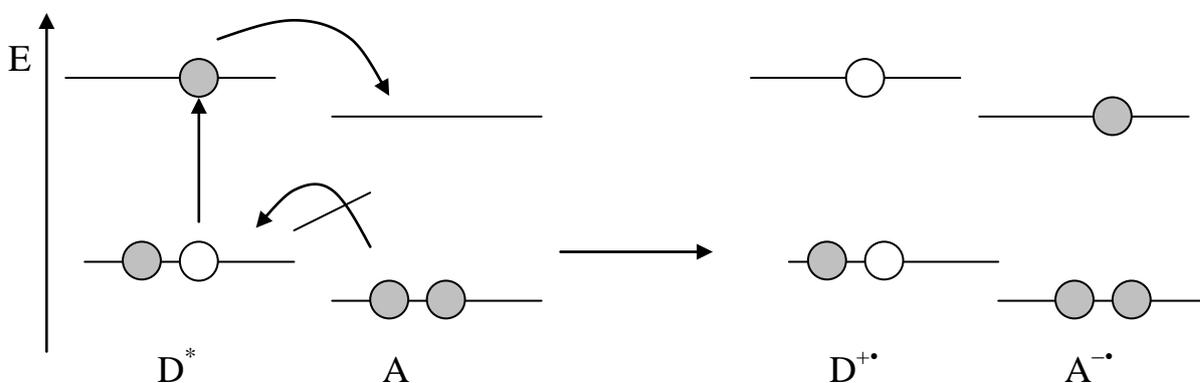


Реакция (1) – фотоокисление (окисление возбужденной молекулы).

Реакция (2) – фотовосстановление (восстановление возбужденной молекулы).

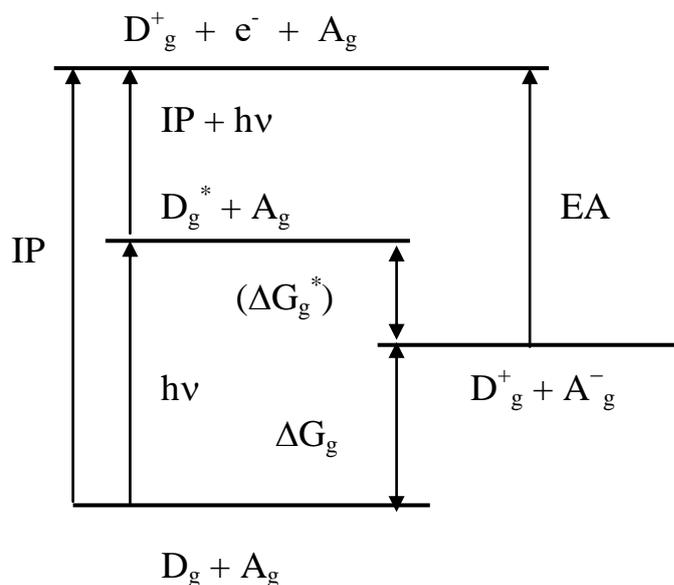
4.5.1. Движущая сила фотореакции

1. Качественное описание. Схема граничных МО:



2. Количественное описание.

Газовая фаза (g)



Темновая реакция не протекает, т.к. $\Delta G_g > 0$

Фотореакция протекает, т.к. $(\Delta G_g^*) < 0$

$$(\Delta G_g^*) = (IP + hv - EA) < 0$$

Раствор (s)

Выражение для ΔG_s^* через потенциалы полуволн полярографического окисления донора ($E_{1/2}(D/D^{+\bullet})$) и восстановления акцептора ($E_{1/2}(A/A^{\bullet-})$), имеет вид

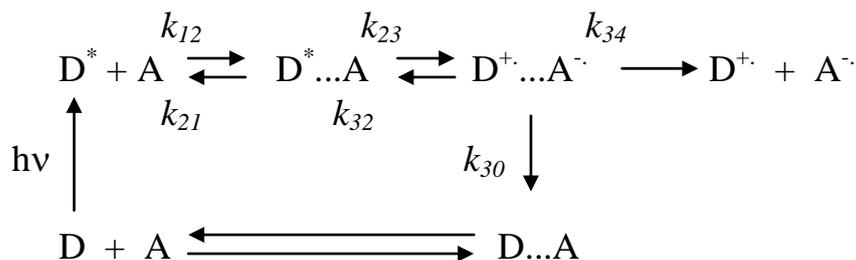
$$(\Delta G_s^*) = E_{1/2}(D/D^{+\bullet}) - E_{1/2}(A^{\bullet-}/A) - hv$$

и фотореакция протекает при $\Delta G_s^* < 0$, что и является условием протекания окислительно-восстановительной фотореакции.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию фотопереноса электрона:



Реакцию можно записать через промежуточные стадии



Используя метод стационарных концентраций, выражаем $k_{набл}$ через k_i

$$k_{набл} = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}} \left(1 + \frac{k_{32}}{k_{30} + k_{34}}\right)} \quad [\text{л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}]$$

1) если $k_{32} \ll (k_{30} + k_{34})$

$$k_{набл} = \frac{k_{12}}{1 + \frac{k_{21}}{k_{23}}};$$

2) если $k_{23} \gg k_{21}$

$$k_{набл} = k_{12};$$

3) если $k_{23} \ll k_{21}$

$$k_{набл} = K_{12} k_{23}.$$

Константа k_{23} описывается выражением

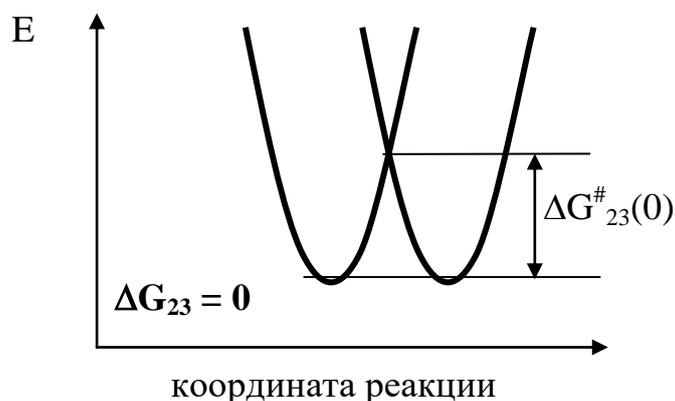
$$k_{23} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\#}_{23}}{RT}\right) \quad [c^{-1}].$$

4.5.2. Корреляционное соотношение между свободной энергией активации и измерением свободной энергии реакции

Согласно Рэму и Веллеру существует эмпирическое соотношение между $\Delta G^{\#}_{23}$ и ΔG_{23} .

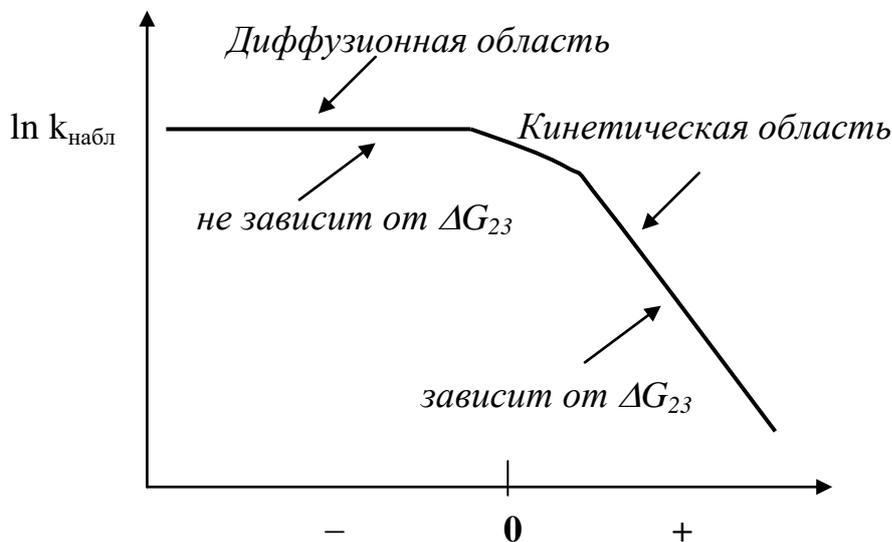
$$\Delta G^{\#}_{23} = \frac{\Delta G_{23}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta G_{23}}{2}\right)^2 + (\Delta G^{\#}_{23}(0))^2} \quad (9)$$

где $\Delta G^{\#}_{23}(0)$ – собственный барьер реакции (когда $\Delta G_{23} = 0$)



$$\ln k_{набл} = \ln\left(K_{12} \frac{k_B T}{h}\right) - \Delta G_{23} / RT$$

На рис. 2.8. приведена зависимость $k_{набл}$ от ΔG_{23} , полученная с использованием соотношения Рэма-Веллера (9)



ΔG_{23}

Рис. 2.8. Зависимость наблюдаемой константы скорости переноса электрона от величины изменения свободной энергии реакции, полученная с использованием соотношения (9).

Согласно Маркусу между ΔG_{23}^\ddagger и ΔG_{23} существует другое соотношение

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \Delta G_{23}^\ddagger(0) \left(1 + \frac{\Delta G_{23}}{4\Delta G_{23}^\ddagger(0)}\right)^2 \quad (10)$$

при этом

$$\Delta G_{23}^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_{23}}{\lambda}\right)^2,$$

где $\lambda = 4 \Delta G_{23}^\ddagger(0)$.

На рис. 2.9. приведены зависимости $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ от ΔG_{23} , рассчитанные по выражениям (9) и (10).

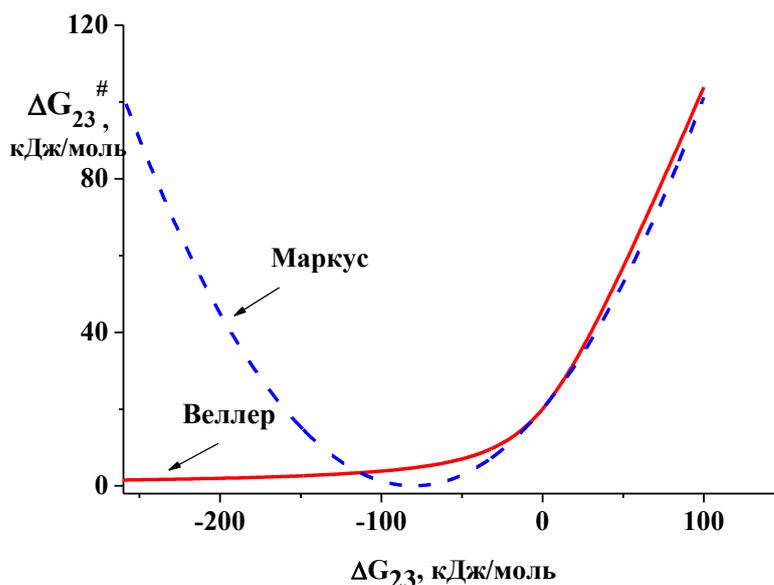


Рис. 2. 9. Зависимости $\Delta G_{23}^\ddagger(0)$ от ΔG_{23} , отвечающие соотношениям Маркуса (красная линия) и Рэма-Веллера (синяя линия) для $\Delta G_{23}^\ddagger(0) = 20$ кДж/моль и $\Delta G_{23} = 100 \div -260$ кДж/моль.

Зависимость ΔG_{23}^\ddagger от ΔG_{23} по Маркусу описывается параболической зависимостью с $\Delta G_{23}^\ddagger = 0$ при $\Delta G_{23} = -4 \Delta G_{23}^\ddagger(0)$. Зависимости ΔG_{23}^\ddagger от ΔG_{23} по Маркусу и Веллеру практически совпадают при $\Delta G_{23} > 0$ и сильно различаются при $-\Delta G_{23} < 4 \Delta G_{23}^\ddagger(0)$ (**инвертированная область Маркуса**). Инвер-

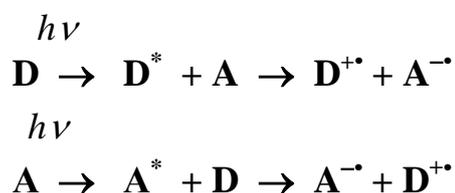
тиванная область не наблюдается для бимолекулярных реакций, т.к. скорость диффузионного сближения реагентов является лимитирующей стадией.

Основной проблемой в кинетике переноса электрона является понимание того, как система преодолевает активационный барьер. Факторами, определяющими активационный барьер, являются изменения длин связей (ΔG_v), имеющие место при образовании переходного состояния, и изменения ориентации молекул растворителя при переносе электрона (ΔG_s).

По данным $E_{1/2}$ и $h\nu$ находят ΔG_{23} (точнее знак ΔG_{23}) и, следовательно, предсказывают, в какой области (диффузионной или кинетической) будет протекать фотореакция.

4.5.3. Фотосенсибилизированные реакции

Фотосенсибилизированные реакции – реакции, протекающие только в присутствии дополнительного вещества – сенсибилизатора (Сен) – поглощающего свет. В отличие от фотосенсибилизированных несенсибилизированные фотореакции протекают между партнерами, один из которых находится в возбужденном состоянии в результате непосредственного поглощения им света. Сравним простую (несенсибилизированную) реакцию с фотосенсибилизированной реакцией. Несенсибилизированная (простая) фотореакция

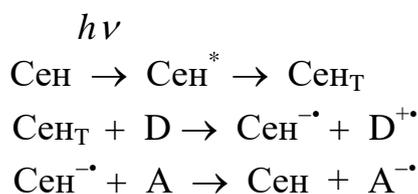


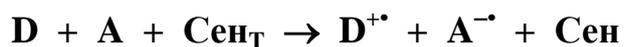
Как правило, фотосенсибилизация используется, если фотореакция протекает через триплетное состояние, например, донора, имеющего низкий квантовый выход $\phi_{ик}$. Тогда подбирают сенсибилизатор (Сен), имеющий значительный $\phi_{ик}$. Кроме того, должны выполняться и другие (рассмотренные ранее) условия переноса энергии.

Фотосенсибилизированные окислительно-восстановительные реакции протекают по двум механизмам – восстановительному и окислительному.

Восстановительный механизм фотосенсибилизации

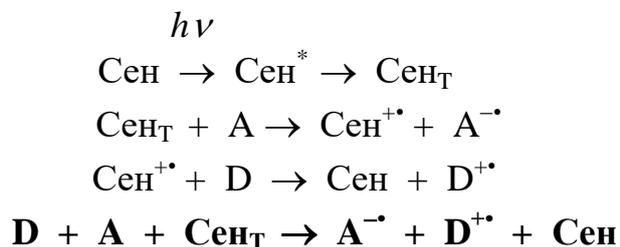
Стадии реакции:





Окислительный механизм фотосенсибилизации:

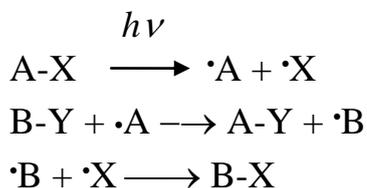
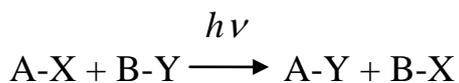
Стадии реакции:



4.6. Реакция фотозамещения

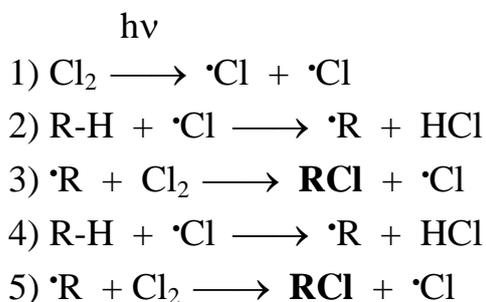
Реакция фотозамещения относится к числу бимолекулярных реакций и протекает как для алифатических, так и ароматических соединений.

1. Алифатические соединения. Реакция протекает по радикальному механизму.



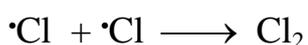
Примеры:

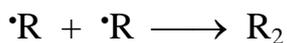
1) *фотохлорирование*



.....

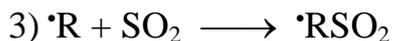
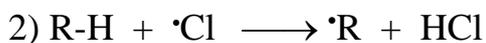
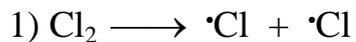
Обрыв в результате





2) фотосульфохлорирование

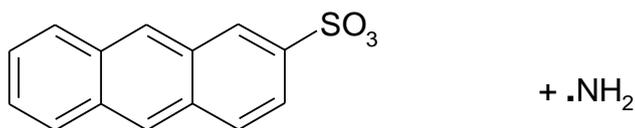
$h\nu$



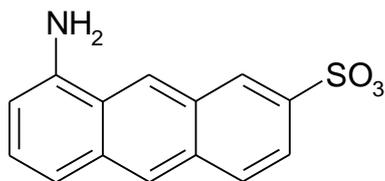
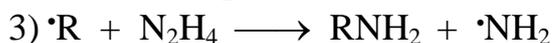
2. Ароматические соединения. Реакция протекает по радикальному механизму

Реакция замещения в ароматическом ядре

$h\nu$



(RH)

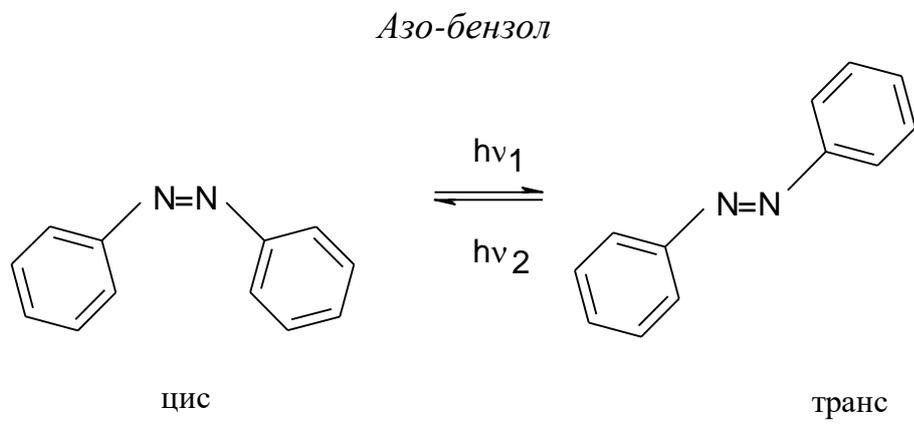
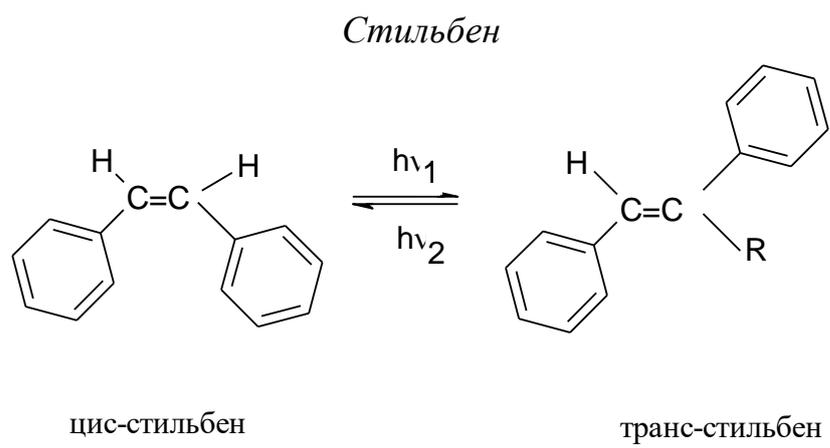
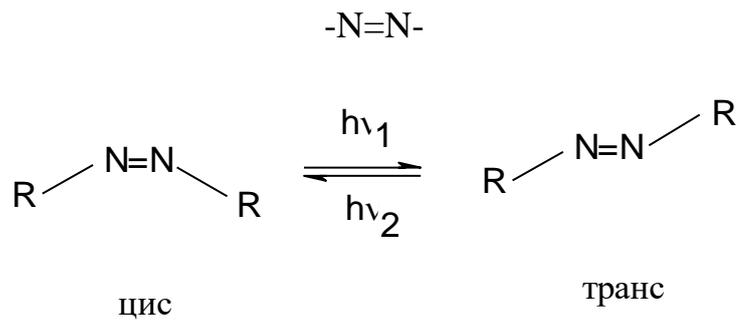
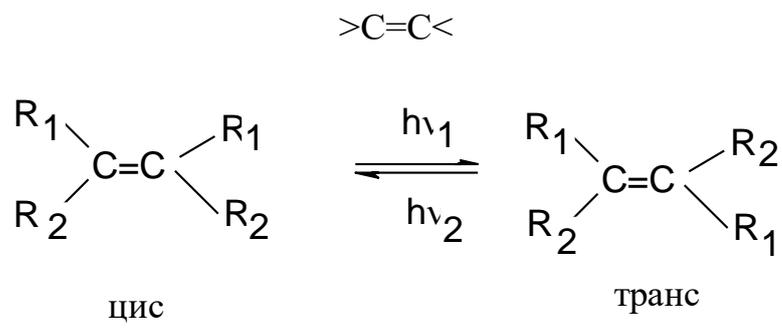


(RNH₂)

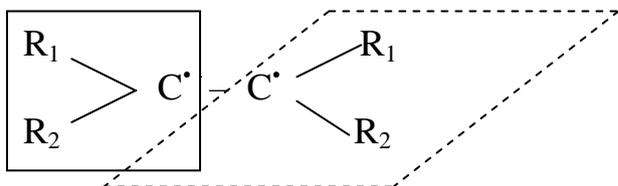
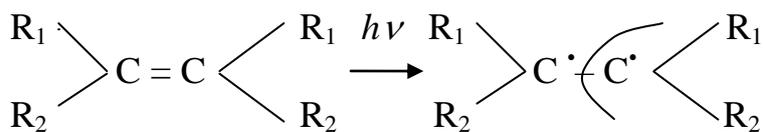
4.7. Реакция *цис-транс* фотоизомеризации

Цис-транс фотоизомеризация – фотохимическая реакция превращения одной геометрической конфигурации молекулы, например *цис*, в другую, например, *транс*.

Цис-транс фотоизомеризация обычно происходит в соединениях, содержащих C=C или N=N связи.

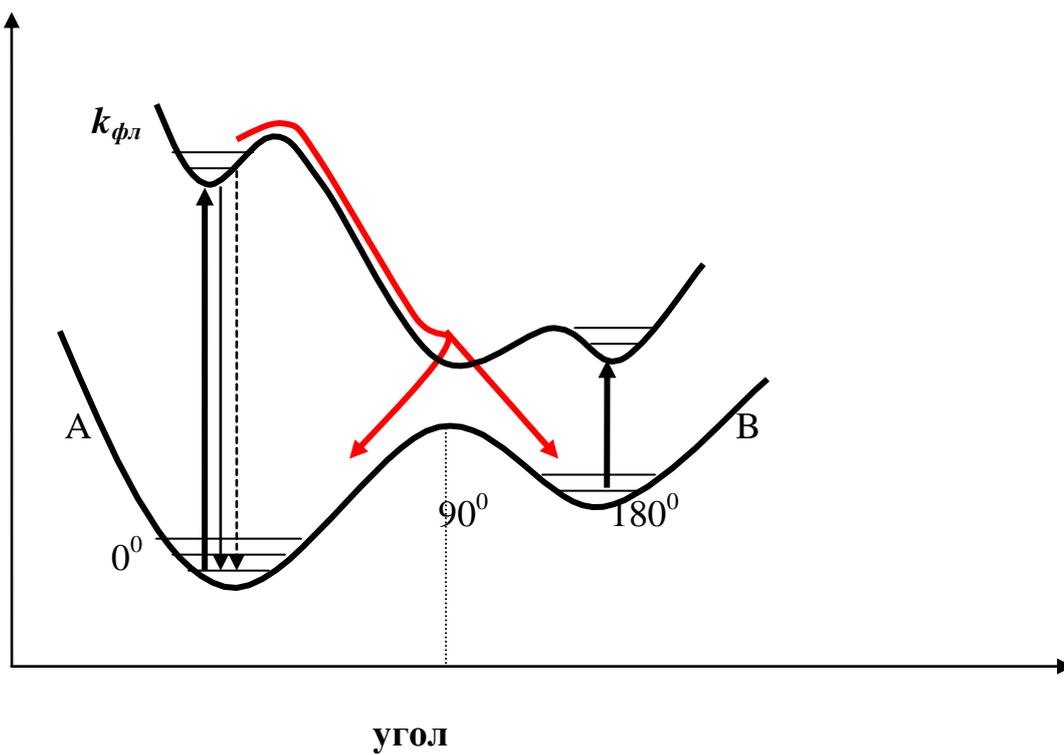


Происхождение изомеризации

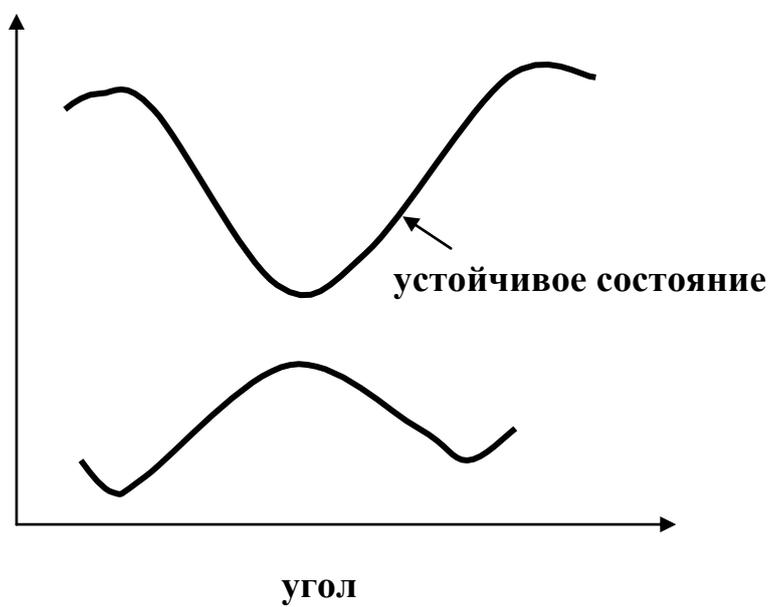
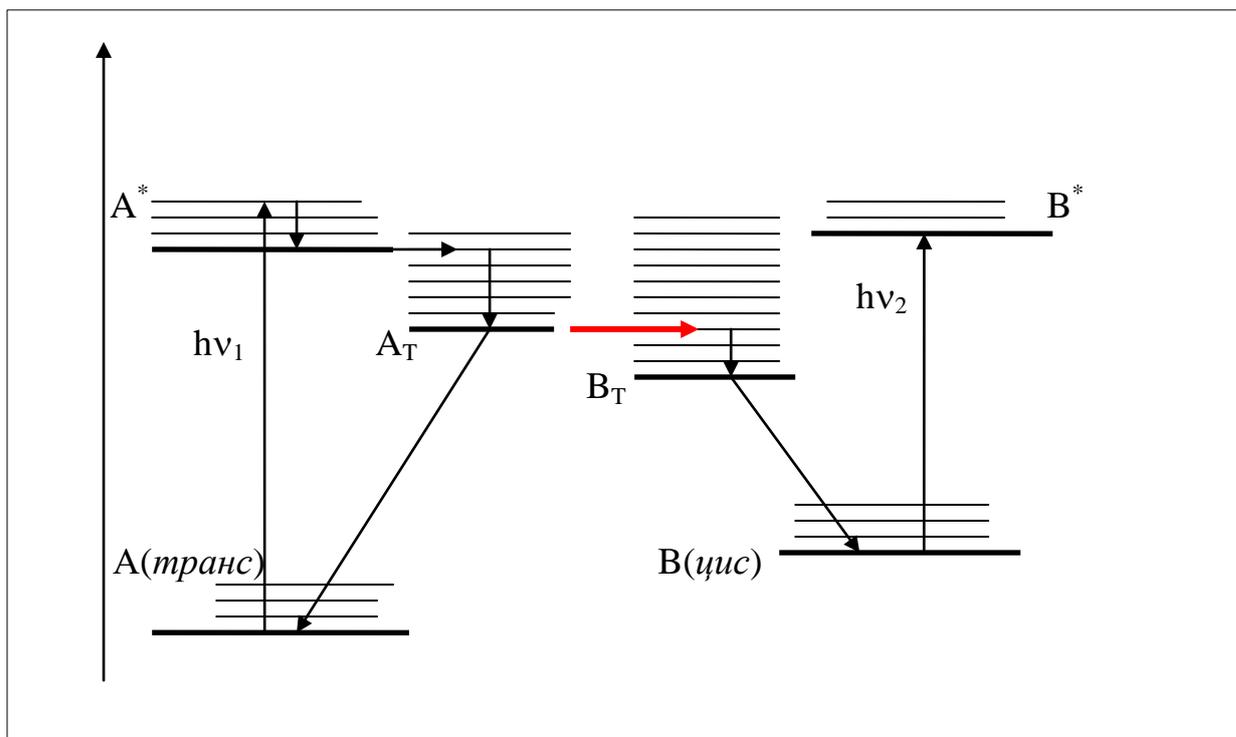


4.7.1. Прямое возбуждение

Реакция протекает через общее S^* -состояние



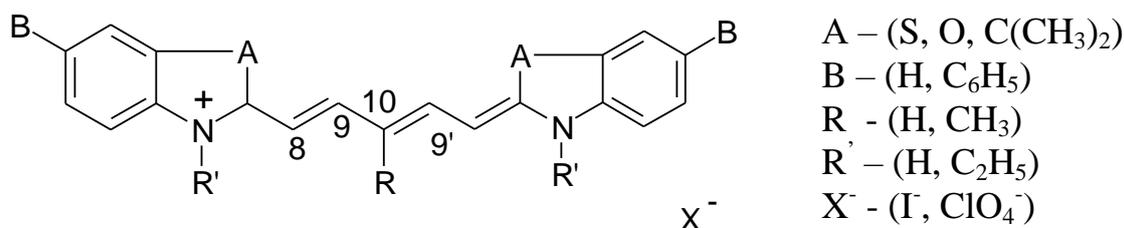
Реакция протекает через T-состояние



4.7.2. Сенсibilизированное фотовозбуждение

При сенсibilизированном возбуждении путем Т-Т переноса энергии происходит заселение Т-уровня, на котором возможна изомеризация.

Пример - полиметиновые красители.



Фотоизомеризация при прямом возбуждении происходит на S* - уровне. При сенсibilизированном возбуждении (антрацен – донор) возникает спектр поглощения, совпадающий со спектром при прямом возбуждении, что доказывает, что изомеризация происходит через Т-состояние.

4.8. Реакция фотоприсоединения

В фотохимии известна реакция, в которую вступают многие органические соединения, содержащие двойные связи (моно-, ди- и полиолефины; α , β - ненасыщенные карбонильные соединения), образуя продукты присоединения (циклоприсоединения). Реакцию классифицируют по числу участвующих в ней π -электронов (соответственно атомов).

$\pi + \pi$ ([2 + 2] - присоединение)

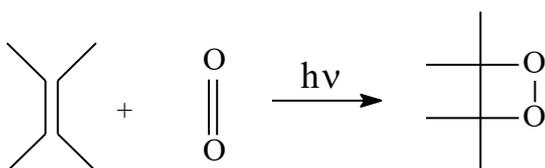
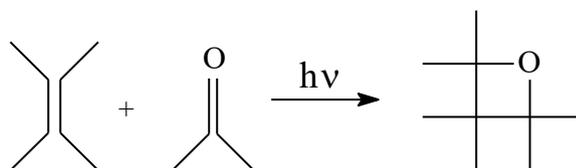
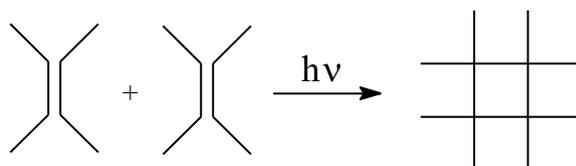
Приводящее к четырехчленным кольцам ($\pi + \pi$) циклоприсоединения происходят только с моноолефинами, обладающими жесткой структурой. Фотореакция может протекать как через синглетно-возбужденное состояние (при высокой концентрации олефина), так и через триплетное состояние (при сенсibilизированном возбуждении).

Фотоциклоприсоединение α , β - ненасыщенных кетонов, альдегидов, хинонов и α , β - ненасыщенных кислот и их производных обнаруживает ряд особенностей, к которым относятся:

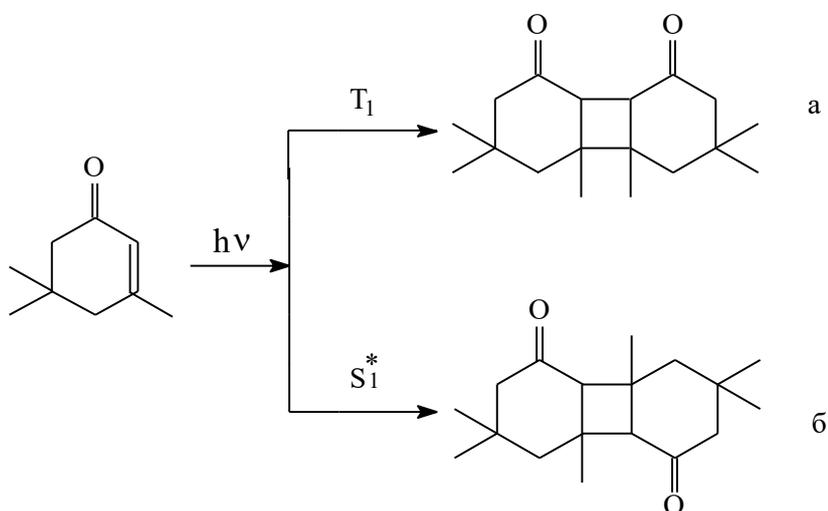
1) участие n, π^* -возбужденного состояния в реакции, характеризующегося увеличением электронной плотности на связи $C=C$;

2) участие триплетного состояния в реакции;

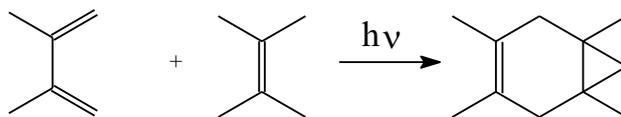
3) возможность образования структурных изомеров, в которых карбонидные группы располагаются либо в соседних положениях четырехчленного цикла (“голова к голове”, а), либо в противоположных (“голова к хвосту”, б).



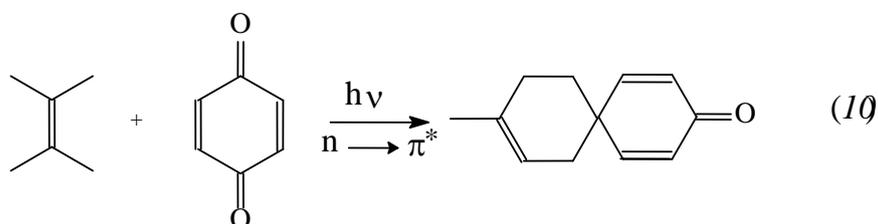
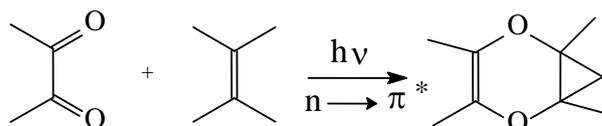
Реакция Патерно-Бюхи



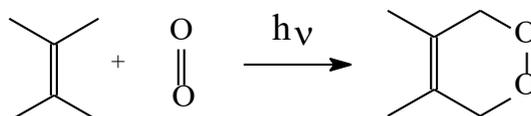
$2\pi + \pi$ ($[4 + 2]$ - присоединение)



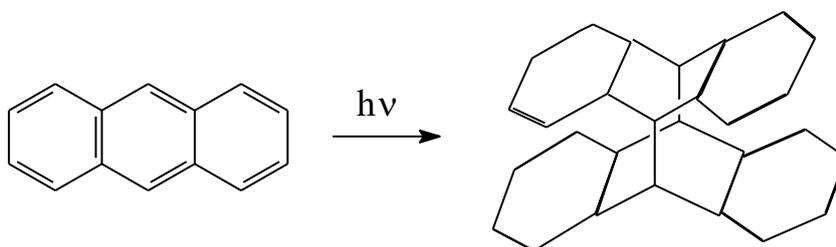
Реакция соответствует хорошо известной термической реакции Дильса-Альдера:



Фотоприсоединение 1,3-диенов к хинонам в соответствии с (10) можно считать аналогичным реакции Патерно-Бюхи:



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



(11)

Реакция (11) может протекать в обратном направлении при облучении светом с длиной волны меньше 320 нм. Аналогично димеризуются производные нафталина и гетероциклические соединения с 1,3-диеновой структурой.

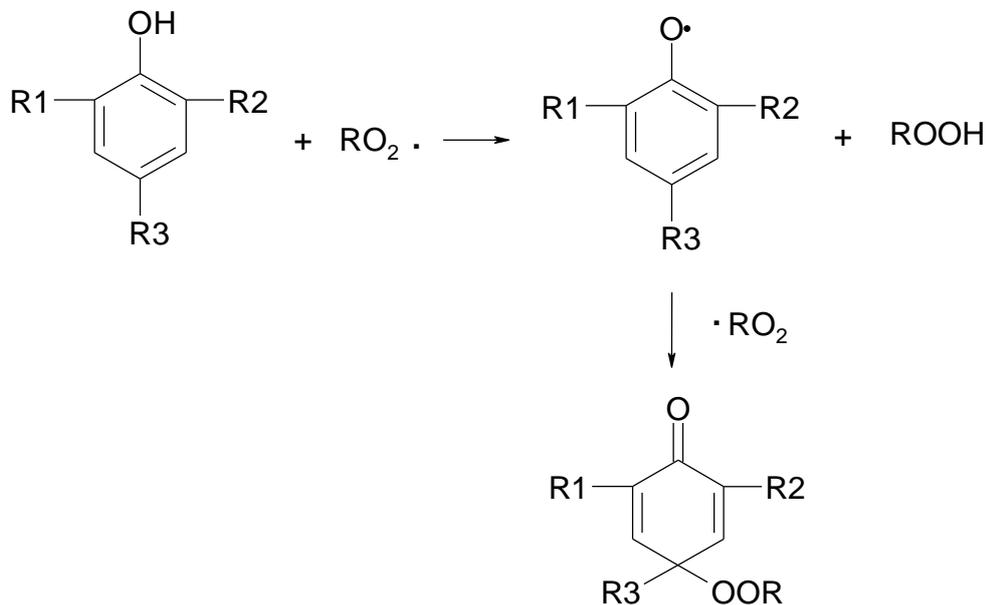
5. Фотостабилизация

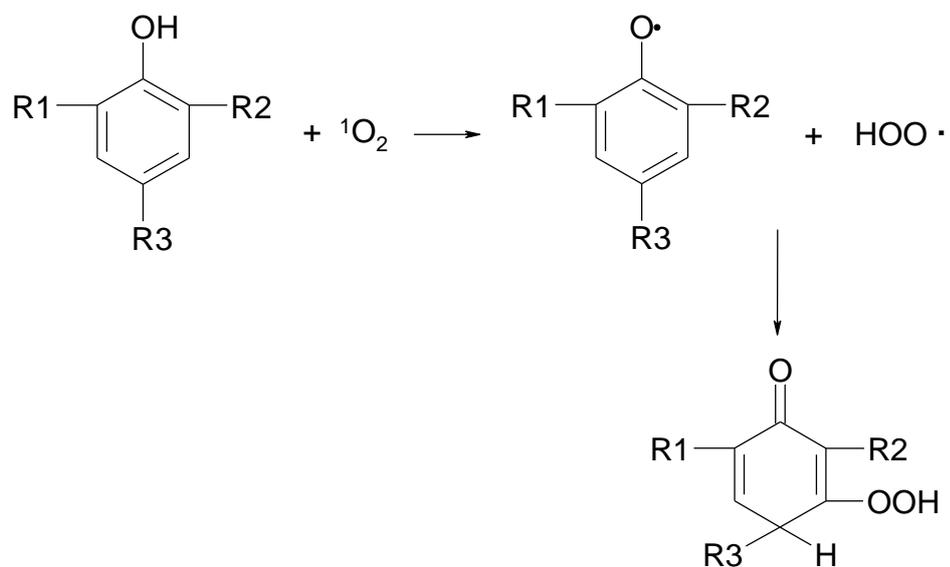
Пути фотостабилизации:

1. Наличие в системе УФ- абсорберов, поглощающих УФ радиацию и трансформирующих ее в тепло или люминесценцию. Это метод УФ – экранирования.
2. Тушение возбужденных стояний, сокращая время жизни и тем самым уменьшая вероятность вступления защищаемого вещества в реакцию деструкции.
3. Ингибирование фотохимических реакций путем введения ингибиторов – ловушек активных частиц.

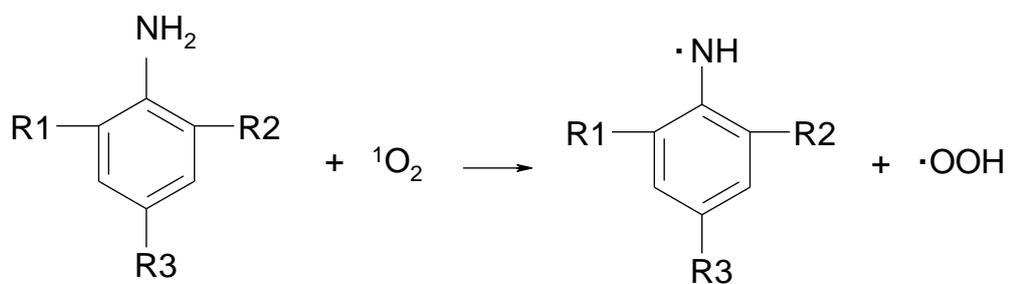
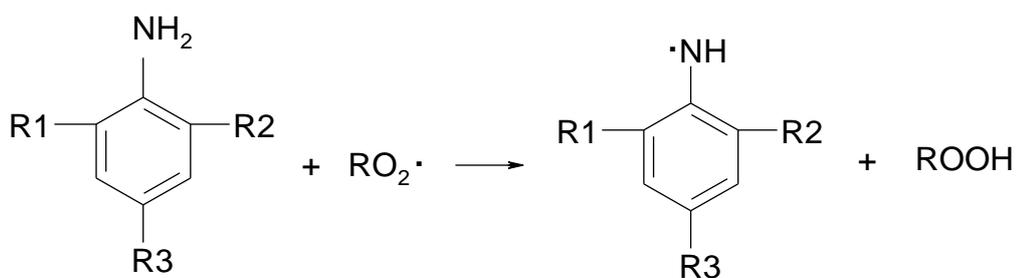
Ингибиторы:

Фенолы (антиоксиданты) – реакция с ROO^\bullet и с $^1\text{O}_2^*$





Ароматические амины



Литература

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. – М.: Мир, 1978.
2. Введение в фотохимию органических соединений /Под ред. Г.О. Беккера. – Л.: Химия, 1976.
3. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. – М.: Мир, 1968
4. Турро Н. Молекулярная фотохимия. – М.: Мир, 1967.
5. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1967.
6. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972.
7. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986.
8. Капинус Е.И. Фотоника молекулярных комплексов. – Киев: Наукова Думка, 1988.
9. Орчин М., Джаффе Г. Разрыхляющие орбитали. – М.: Мир, 1969.
10. Von Bunau G., Wolf T. – Photochemie. VCH. 1987.
11. Turro N.J., Ramamurty V., Scaiano J.C.- Modern molecular photochemistry of organic molecules.- University of science books, 2009.
12. Turro N.J., Ramamurty V., Scaiano J.C. – Principles of molecular photochemistry. An introduction.- University of science books, 2009.
13. Kavarnos G.J., Turro N.J. - Photosensitization by reversible electron transfer: Theories, experimental evidence, and examples. - Chemical Reviews. - 1986. - V. 86. - No 2. - P. 401.

Содержание

Глава 2. Фотохимические процессы.....	2
1. Особенности фотохимических реакций и свойства электронно-возбужденных состояний	2
1.1. Особенности фотохимических реакций.....	2
1.2. Потенциал ионизации и сродство к электрону.....	7
1.3. Кислотно-основные свойства молекул в электронно-возбужденном состоянии.....	9
1.4. Форма потенциальной кривой в электронно-возбужденном состоянии.....	10
1.5. Синглетные и триплетные состояния.....	12
1.6. Особенности фотохимических реакций в газовой и конденсированной фазах. Клеточный эффект.....	13
1.7. Специфика фотореакций в твердых матрицах. Стабилизация фотопродуктов.....	14
1.8. Влияние среды на направление протекания реакции.....	14
2. Квантовый выход фотохимических реакций.....	16
2.1. Квантовый выход параллельных фотохимических реакций.....	17
2.2. Квантовый выход последовательных фотохимических реакций..	19
3. Кинетика фотохимических реакций.....	20
3.1. Порядок фотохимической реакции.....	23
4. Типы фотохимических реакций.....	24
4.1. Адиабатические и диабатические фотореакции.....	24
4.2. Одно и 2-х квантовые фотореакции.....	26
4.3. Реакция диссоциации.....	29
4.3.1. Термическая диссоциация.....	29
4.3.2. Фотодиссоциация.....	30
4.3.3. 2-х квантовые реакции фотодиссоциации.....	34
4.4. Цепные фотореакции.....	35
4.5. Реакция фотопереноса электрона.....	36
4.5.1. Движущая сила фотореакции.....	37
4.5.2. Корреляционное соотношение между свободной энергии активации и измерением свободной энергии реакции.....	39
4.5.3. Фотосенсибилизированные реакции.....	41
4.6. Реакция фотозамещения.....	42

4.7. Реакция <i>транс-цис</i> фотоизомеризации.....	43
4.7.1. Прямое возбуждение.....	45
4.7.2. Сенсibilизированное возбуждение.....	47
4.9. Реакция фотоприсоединения.....	47
5. Фотостабилизация.....	50
Литература.....	52