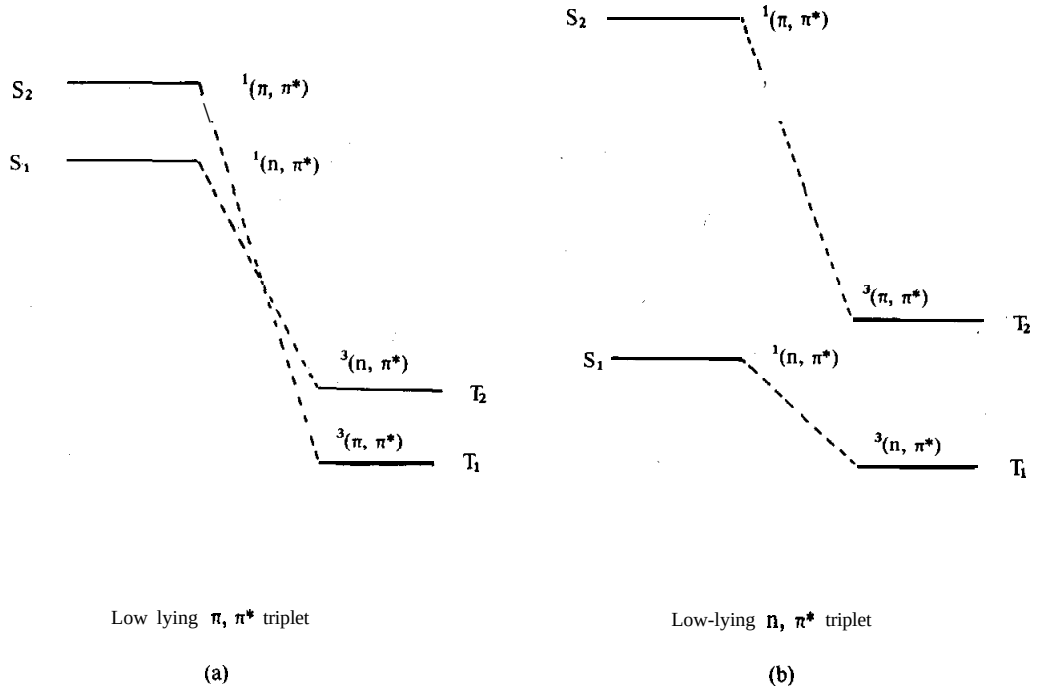
บทที่ 2 โฟโตเคมีของคีโทน

2.1 ความว่องไวต่อปฏิกิริยาของคีโทนที่อิเล็คตรอนถูกเร้า

คีโทนมีการเปลี่ยนสภาวะของอิเล็คตรอน ที่เกิดขึ้นได้ง่าย 2 ประเภท คือ การเปลี่ยนสภาวะ $n \rightarrow \pi^*$ และ $\pi \rightarrow \pi^*$ หมายความว่า สภาวะ S_1 ของคีโทนธรรมดาส่วนใหญ่มี configuration เป็น n, π^* ในสภาวะที่เป็นสารละลาย การเร้าให้ไปสู่สภาวะ S_2 จะเกิด internal conversion แล้วเกิด vibrational cascade ลงสู่สภาวะ S_1 ตามมาอย่างรวดเร็ว สภาวะ T_1 ที่อยู่ระดับต่ำ (low-lying) อาจมี configuration เป็น n, π^* หรือ π, π^* อย่างใดอย่างหนึ่ง (ดูรูปที่ 2.1)

เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากพลังงานที่แตกต่างกันระหว่างสภาวะ $^1(\pi, \pi^*)$[†] และสภาวะ $^3(\pi, \pi^*)$ มีค่ามาก ซึ่งมากกว่าความแตกต่างในพลังงานระหว่างสภาวะ $^1(n, \pi^*)$ และสภาวะ $^3(n, \pi^*)$ ถ้าความแตกต่างในพลังงานระหว่างสภาวะ $^1(n, \pi^*)$ และสภาวะ $^1(\pi, \pi^*)$ มีค่าน้อย โอกาสที่ T_1 จะเป็น $^3(\pi, \pi^*)$ จะมีมาก (ดูรูปที่ 2.1 (a)) แต่ถ้าความแตกต่างในพลังงานระหว่างสภาวะ $^1(n, \pi^*)$ และสภาวะ $^1(\pi, \pi^*)$ มีค่ามากพอ สภาวะ T_1 จะเป็น $^3(n, \pi^*)$ (ดูรูปที่ 2.1 (b)) ความว่องไวต่อปฏิกิริยาของคีโทนที่ถูกเร้าจะขึ้นอยู่กับ multiplicity ของสภาวะเร้า และขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอิเล็คตรอน (electronic configuration) ของสภาวะเร้า สภาวะเร้าของอิเล็คตรอนที่มี configuration เป็น n, π^* จะแสดงความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่เนื่องมาจาก n ออร์บิตัลที่มีอิเล็คตรอนเดี่ยวอยู่ การที่ออร์บิตัลนี้ว่างหมายความว่า สภาวะเร้า n, π^* จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งจะเพิ่มอิเล็กตรอน 1 ตัว เข้าไปในออร์บิตัลนี้ สภาวะเร้าที่มี configuration เป็น π, π^* จะว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่า n, π^* ซึ่งมีช่วงเวลาคงอยู่นานกว่า

[†] n, π^* และ π, π^* หมายถึง n $\rightarrow$ π^* และ π $\rightarrow$ π^* ตามลำดับ ส่วนเลข 1 และ 3 หมายถึงสภาวะซิงเกล็ตและทริปเพล็ตตามลำดับ การเขียนเช่นนี้ทำให้ไม่ต้องเขียนบรรยายมากและสามารถเข้าใจได้ในทันที



Low lying π, π* triplet

(a)

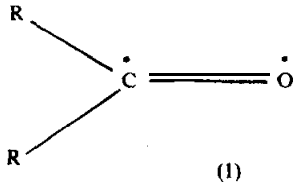
Low-lying n, π* triplet

(b)

รูปที่ 2.1 *แสดงระดับพลังงานของสภาวะทริปเพล็ต π, π* และ n, π* ที่อยู่ระดับต่ำ*

2.2 การเขียนแสดงสภาวะเร้าของคีโทน

การเขียนแสดง (representation) สภาวะเร้าของคีโทนด้วย valence bond ไม่ค่อยเหมาะสมเท่าการนำไปใช้เขียนแสดงสภาวะปรกติของคีโทน เราจะให้ความสนใจกับการเขียนแสดงสภาวะ n, π* เพราะเป็นสภาวะที่มีบทบาทต่อโฟโตเคมีที่น่าสนใจส่วนมากของพวกคีโทน ในสภาวะ n, π* นี้ การที่มีอิเล็คตรอน 1 ตัวอยู่ใน antibonding (π*) orbital จะลดลักษณะการเป็นพันธะคู่ (double bond character) ของพันธะ C—O ขณะที่ n ออร์บิตัล ซึ่งมีอิเล็คตรอน 1 ตัว จะทำให้ออกซิเจนอะตอมมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาคล้ายเป็นแรดิคัล ทั้งสองแนวคิดนี้เขียนแสดงได้เป็น (1) ซึ่งเคยเป็นที่นิยมกันสมัยที่มีการศึกษาโฟโตเคมีในระยะแรก การเขียนแสดงเช่นนี้มีข้อเสียคือ พันธะคู่จะกลายเป็นพันธะเดี่ยว จึงอาจ



(1)

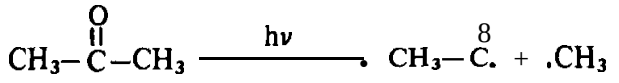
คิดเลยไปว่า มีการหมุนอย่างอิสระ (free rotation) รอบ ๆ พันธะ C—O เกิดขึ้น นอกจากนี้ การเขียนแสดงดังกล่าวยังไม่ได้บอกให้ทราบถึงรูปทรงทางเรขาคณิตของออร์บิตัลของออกซิเจนซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่เพียง 1 ตัว ฉะนั้นเราจะเขียนแสดงสภาวะ n, π^* ของคีโทน

$^1(n, \pi^*)$ (2) $^3(n, \pi^*)$

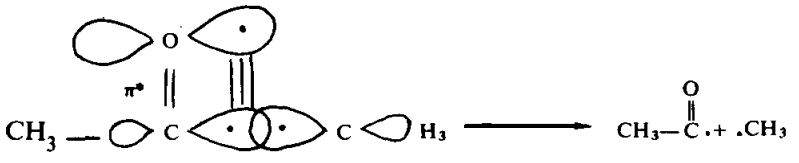
ด้วยแบบ (2) แต่ก็ไม่ได้หมายความว่าการเขียนแสดงเช่นนี้จะเป็นแบบที่ดีที่สุด ข้อดีของการเขียนแสดงแบบนี้มีดังนี้ 1) จะทำให้เห็นว่าออร์บิตัล $n(2p_x)$ ของออกซิเจนว่างหรือไม่ 2) มีการเขียนแสดงพันธะคู่ที่เกิดบางส่วน (partial double bond) อย่างเห็นได้ชัด 3) แสดงให้เห็น multiplicity ของสปินของสภาวะ 4) แสดงอิเล็คตรอนใน π^* ออร์บิตัลไว้ระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน ซึ่งคล้องจองกับออร์บิตัลโมเลกุล

2.3 การแตกหักของพันธะ α

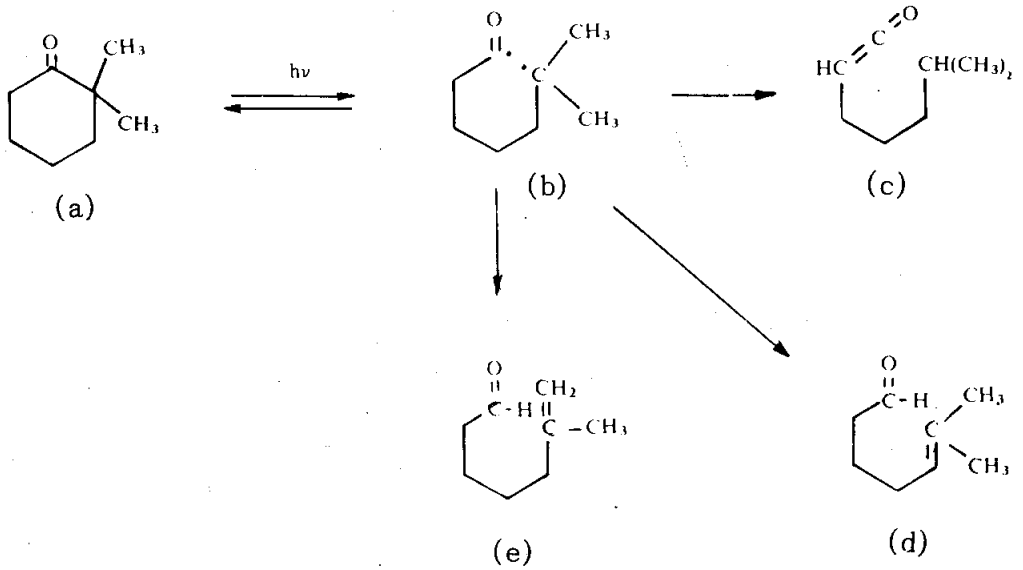
ผลที่จะเกิดอันเนื่องมาจากการที่ n ออร์บิตัลของสภาวะเร้า n, π^* ของคีโทนเกิดว่างขึ้นก็คือ มีความโน้มเอียงที่จะเกิด homolytic cleavage ของพันธะ α ของ C—C กระบวนการนี้เรียกว่าการแตกหักของพันธะ α (α-cleavage) หรือ Norrish type I cleavage n ออร์บิตัลของสภาวะเร้า n, π^* ซึ่งมีอิเล็คตรอนเดี่ยวจะเหลื่อมซ้อนกับออร์บิตัลของพันธะ σ ระหว่างหมู่คาร์บอนิลกับ α-คาร์บอน คาร์บอนอะตอมของหมู่คาร์บอนิลจะเกิด rehybridization ในระหว่างกระบวนการเกิด acyl radical สภาวะ n, π^* ของทั้งซิงเกล็ต



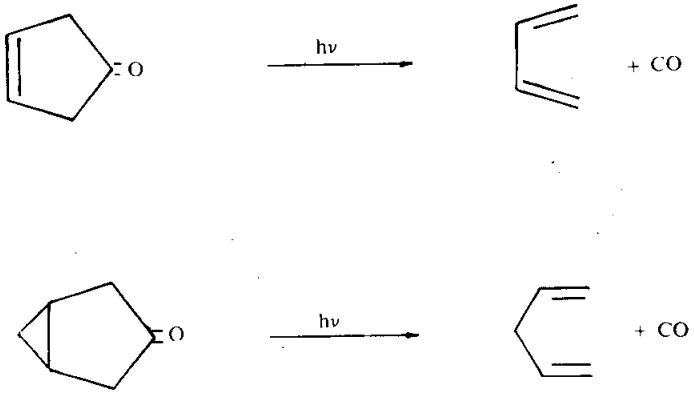
และทริปเพล็ตจะเกิดการแตกหักของพันธะ α



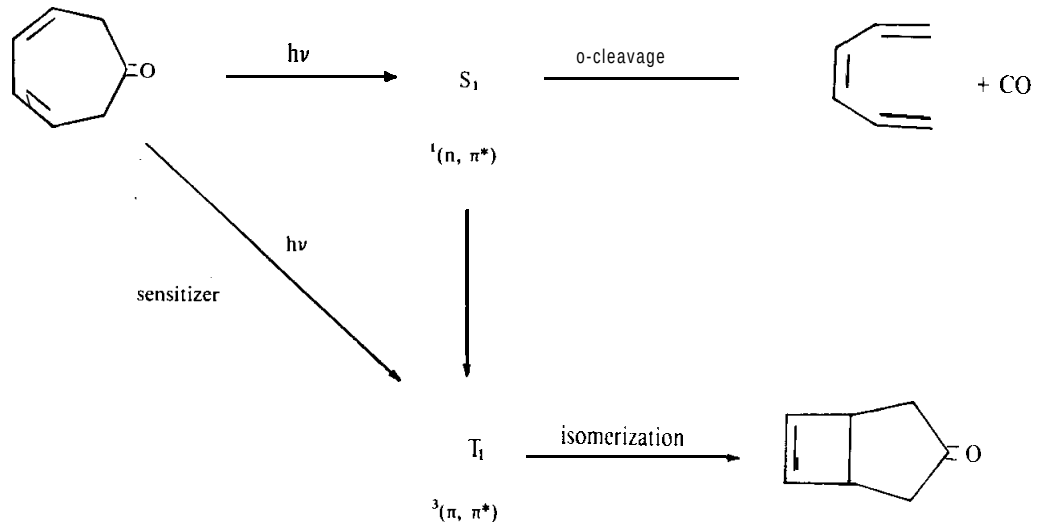
สำหรับโมเลกุลที่มีหมู่แทนที่มากน้อยต่างกันที่ α-คาร์บอน จะทำให้เกิดการแตกหักของพันธะ α ในทางที่จะได้ alkyl radical ที่เสถียรที่สุด ตัวอย่างเช่น 2, 2-dimethylcyclohexanone จะแตกหักทางด้านที่จะได้ tertiary alkyl radical มากกว่าที่จะได้ primary alkyl radical สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะเกิดจากปฏิกิริยาการส่งผ่านไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intramolecular hydrogen transfer)



ถ้ามีพันธะคู่ หรือ cyclopropane ring อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมในโมเลกุลก็จะทำให้เกิดการแตกหักของพันธะ α ได้ดีขึ้น



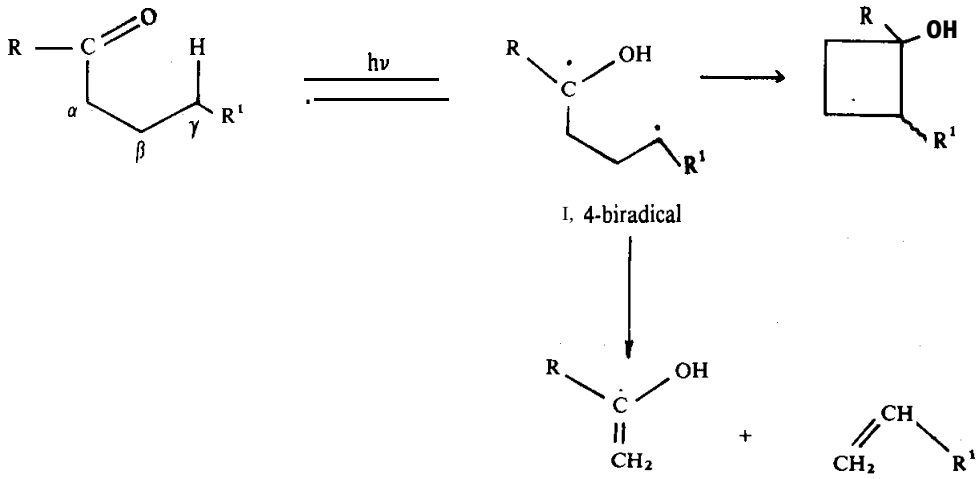
อีกตัวอย่างได้แก่ปฏิกิริยาโฟโตเคมีของ 3, 5-cycloheptadienone เมื่อทำการฉายรังสีโดยตรง จะได้ S_1 ซึ่งมี configuration เป็น $^1(n, \pi^*)$ แล้วเกิดการแตกหักของพันธะ α ซึ่งจะเกิดการขจัดคาร์บอนมอนอกไซด์ออกไป



ส่วนสภาวะ T_1 ที่เกิดขึ้นจากการส่งผ่านพลังงานจะมี configuration เป็น $^3(\pi, \pi^*)$ จะทำให้เกิด isomerization ของไดอีน สำหรับสภาวะเร้าซิงเกล็ตซึ่งอยู่ระดับต่ำ พลังงานจะอยู่ที่หมู่คาร์บอนิลเป็นส่วนใหญ่ ส่วนสภาวะเร้าของทริปเพล็ตซึ่งอยู่ต่ำพลังงานจะอยู่ที่ระบบของไดอีนเป็นส่วนใหญ่

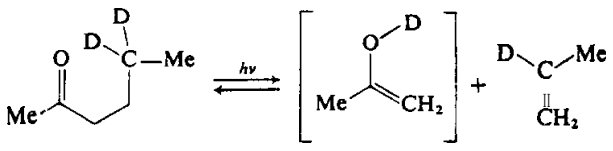
2.4 การส่งผ่านไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง γ

ในสภาวะเร้า n, π^* ของคีโทน (ไม่ว่าจะเป็นซิงเกล็ตหรือทริปเพล็ต) อาจเกิดการส่งผ่านไฮโดรเจนจาก γ-คาร์บอน (เรียกว่า γ-hydrogen transfer) ทำให้ได้ 1, 4-biradical คีโทนที่มีสภาวะ π, π^* ที่อยู่ระดับต่ำจะไม่เกิดปฏิกิริยาเช่นนี้ 1, 4-biradical ที่เกิดขึ้นอาจ



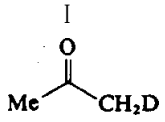
จะเปลี่ยนกลับไปเป็นสารตั้งต้นใหม่ได้ หรือปิดวง (cyclize) เป็น substituted cyclobutanol หรือเกิดการแตกหักของพันธะได้โอเลฟินและอีนอล (enol) ของคีโทน กระบวนการหลังนี้เรียกว่า Norrish type II cleavage ตัวทำละลายที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ของ 1, 4-biradical จะช่วยทำให้ biradical นี้มีเสถียรภาพ ไม่กลับไปเป็นสารตั้งต้น ถ้าแทนที่ไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง γ ด้วยดิวทีเรียมจะพบว่า 1, 4-biradical จะมีพันธะ O—D พลังงานในการทำให้พันธะ O—D แตกหักจะมีค่ามากกว่าที่ทำให้พันธะ O—H แตกหัก ปฏิกิริยาผันกลับไปเป็นสารตั้งต้นจึงเกิดขึ้นยาก และพบว่าปฏิกิริยารวม (overall reaction) จะเกิดขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

เมื่อใช้ 5,5-dideuterohexan-2-one (3) จะได้สารผลิตภัณฑ์เป็น 1-deuteroacetone และ 2-deuteropropene แสดงว่าเกิดการส่งผ่านไฮโดรเจน (ซึ่งในที่นี้คือดิวทีเรียม) ที่ตำแหน่งแกมมา

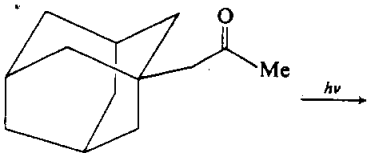


(3)

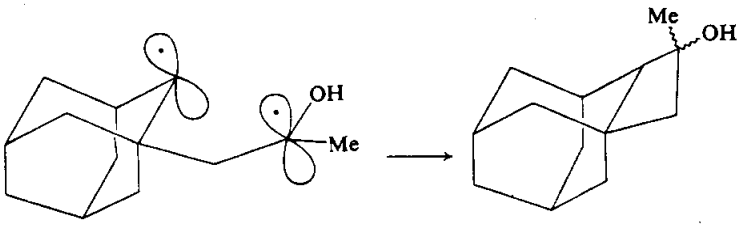
I



ถึงแม้ว่าเมื่อเกิด 1,4-biradical แล้ว จะทำให้เกิดการปิดวงเป็น cyclobutanol และ/หรือ Norrish type II cleavage ได้ก็ตาม แต่ในบางกรณีจะเกิดสารผลิตภัณฑ์ได้เพียงแบบใดแบบหนึ่งเท่านั้น เช่น เมื่อนำ adamantyl ketone (4) มาฉายแสงจะเกิดการส่งผ่านไฮโดรเจนที่ตำแหน่งแกมมาได้ 1,4-biradical (5) ซึ่งจะเกิดการปิดวงเป็นสารผลิตภัณฑ์ (6) แต่จะไม่เกิดการขจัด (elimination) เพื่อให้ได้ adamantene เพราะจะทำให้เกิดความเครียดในโมเลกุลมาก

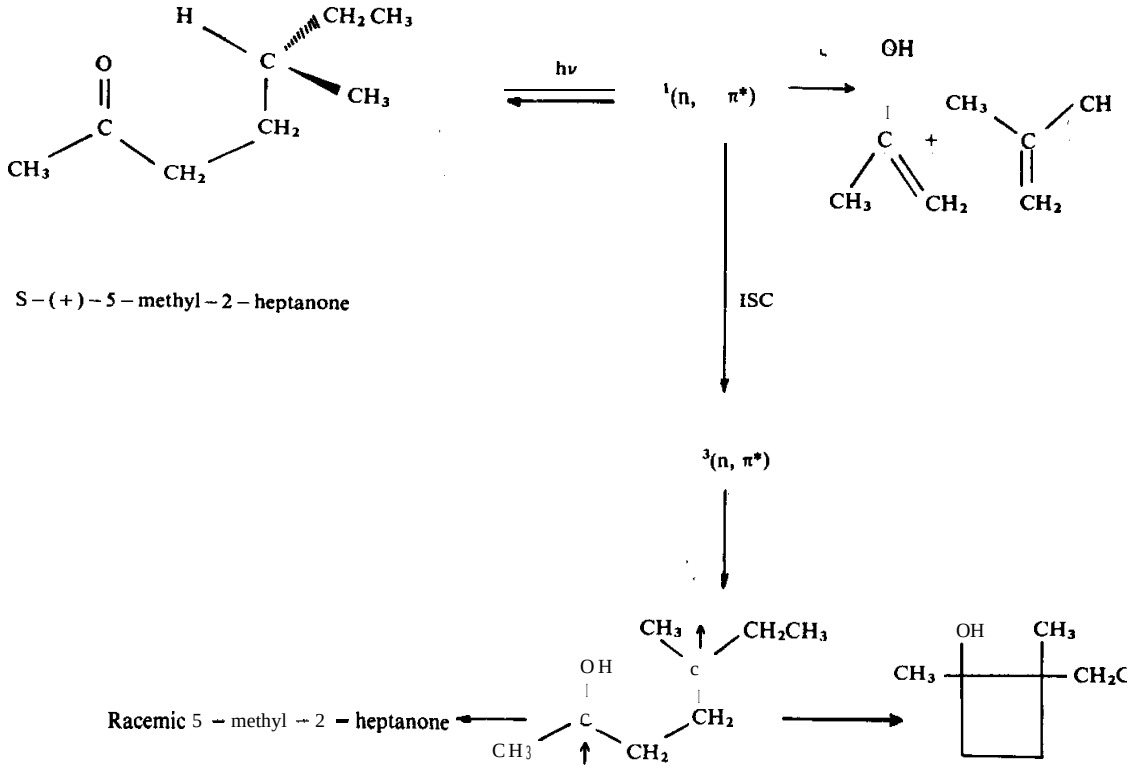


(4)



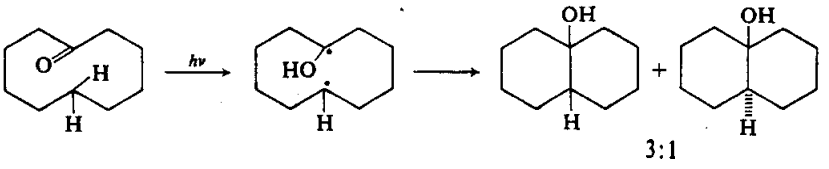
(5) (6)

ทั้งสภาวะ $^1(n, \pi^*)$ และ $^3(n, \pi^*)$ จะทำให้เกิดการส่งผ่านไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง γ ได้ แต่ก็ยังมีข้อแตกต่างระหว่างปฏิกิริยาซิงเกล็ตและทริปเพล็ต เช่น เมื่อฉายรังสีให้แก่ S – (+) – 5 – methyl – 2 – heptanone ในตอนแรกจะได้สภาวะ $^1(n, \pi^*)$ ซึ่งสามารถเกิด intersystem crossing ไปสู่สภาวะ $^3(n, \pi^*)$ หรือกลับไปเป็นสารตั้งต้นซึ่ง optically active



ตามเดิม หรือเกิดปฏิกิริยาเป็นสารผลิตภัณฑ์อื่น ๆ สารผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเกิดจาก biradical ที่เป็นซิงเกล็ต สภาวะ $^3(n, \pi^*)$ จะให้ biradical ที่เป็นทริปเพล็ต ซึ่งอาจเปลี่ยนกลับไปเป็นสารตั้งต้นที่เป็น racemic หรือไปเป็นสารผลิตภัณฑ์อื่น การเกิด racemization ของสารตั้งต้นนี้จะเกิดได้กับสภาวะทริปเพล็ตเท่านั้น

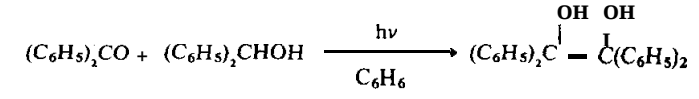
พวกคีโทนชนิดเป็นวงซึ่งมีวงขนาดกลางอาจเกิดการส่งผ่านไฮโดรเจนที่ตำแหน่งอื่นได้ เช่น cyclodecanone (7) ได้ *cis* – และ *trans*-hydroxydecalin (8 และ 9)



(7) (8) (9)

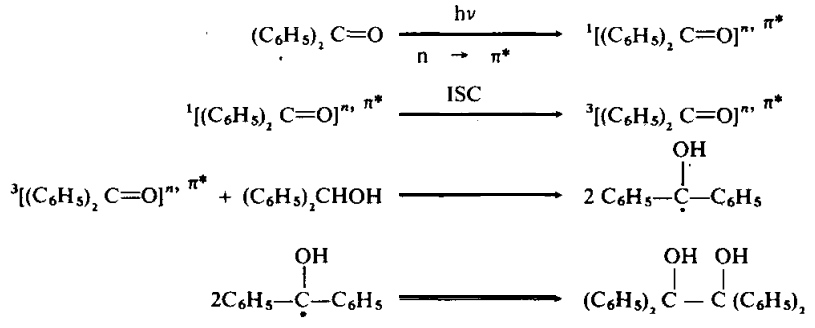
2.5 การรีดิวส์ด้วยแสง

การรีดิวส์ด้วยแสง (photoreduction) ของพวกคีโทนเป็นกระบวนการทางโฟโตเคมีที่ได้มีการศึกษากันอย่างละเอียดมาเป็นเวลานานแล้ว ตัวอย่างที่พบกันบ่อยได้แก่ การรีดิวส์ benzophenone โดยให้สารละลายของ benzophenone และ benzhydrol ในเบนซีนบรรจุในหลอดทดลองไพเร็กซ์ ถูกแสงอาทิตย์เป็นเวลา 2–3 วัน จะได้สารผลิตภัณฑ์คือ benzpinacol ตกผลึกออกมาจากสารละลาย



benzophenone benzhydrol benzpinacol

ขั้นแรกของการรีดิวส์ทางโฟโตเคมีนี้เป็นการเร้า benzophenone ไปสู่สภาวะ $^1(n, \pi^*)$ แล้วจะเกิด intersystem crossing ไปเป็น $^3(n, \pi^*)$ จากนั้นจะเกิดการดึงไฮโดรเจนจาก benzhydrol ได้ diphenylhydroxymethyl radical ซึ่งจะรวมกันเป็น benzpinacol



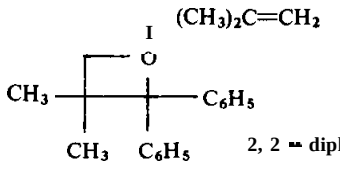
ในการใช้สารที่ให้ไฮโดรเจน (hydrogen donor) ในปฏิกิริยาการรีดิวส์ด้วยแสงนั้น เราอาจใช้สารอื่นนอกจากแอลกอฮอล์ชนิดเซคันดารี (2° แอลกอฮอล์, secondary alcohol) ก็ได้ และส่วนใหญ่จะมีกลไกคล้ายกับตัวอย่างข้างต้น โดยมีสารที่ให้ไฮโดรเจนแทน benzhydrol หมู่แทนที่ ซึ่งอยู่ที่ aryl ring จะมีผลอย่างมากต่อการเปลี่ยนแปลงในการจัดเรียงตัวของอิเล็คตรอนของสภาวะทริปเพล็ตที่อยู่ระดับต่ำ สำหรับคีโทนสภาวะ n, π^* จะมีความสามารถในการดึงไฮโดรเจนได้ดีกว่าสภาวะ π, π^*

เอมีนสามารถรีดิวส์คีโทนที่อยู่ในสภาวะเร้าได้ ปฏิกิริยาสำคัญของกรณีนี้ได้แก่การส่งผ่านอิเล็คตรอนจากเอมีนไปสู่คีโทนทำให้ได้ ketyl radical และเอมีนกลายเป็น radical cation

2.6 Paterno-Büchi reaction

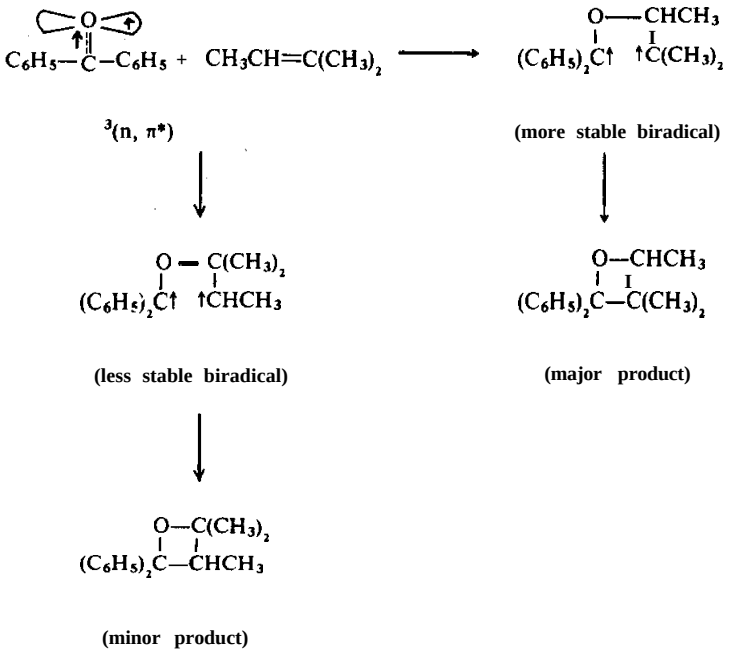
ปฏิกิริยา Paterno-Büchi เป็นการ addition ของคีโทนในสภาวะเร้าเข้าที่โอเลฟิน ทำให้ได้ oxetane กระบวนการนี้เกิดขึ้นได้ดีเมื่อคีโทนนั้นมีสภาวะ n, π^* อยู่ในระดับต่ำ

$$(C_6H_5)_2\,C=O \xrightarrow{h\nu} {}^1(n,\,\pi^*) \longrightarrow {}^3(n,\,\pi^*)$$



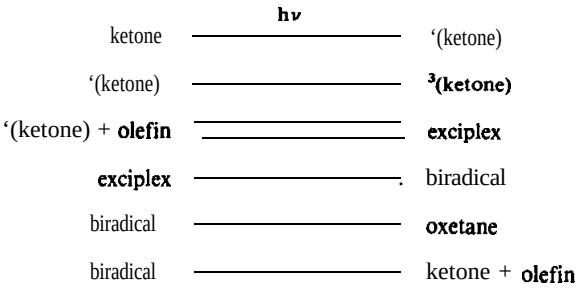
2, 2 – diphenyl- 3, 3 – dimethyloxetane

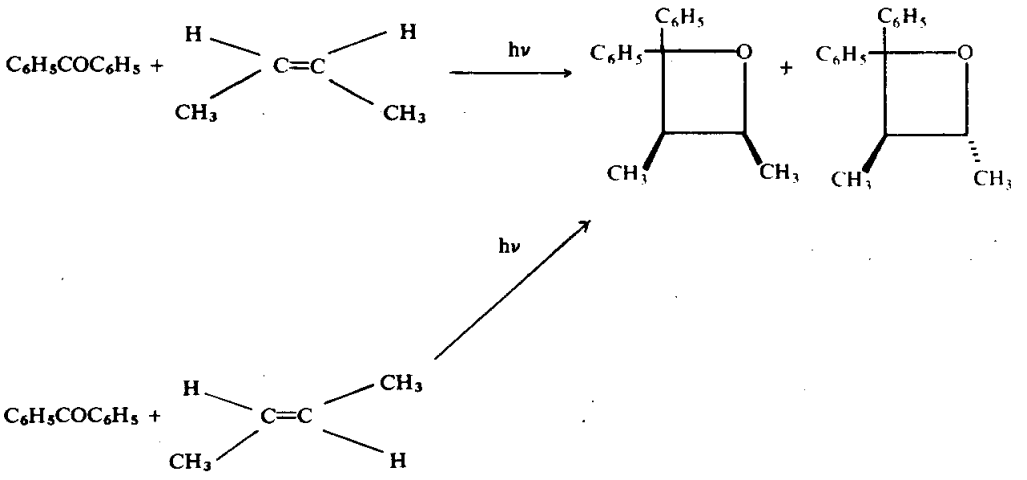
ปฏิกิริยา Paterno-Büchi เท่าที่พบกันนั้น ส่วนใหญ่เกิดจาก $^3(n, \pi^*)$ ของคีโทน mode ที่สำคัญของปฏิกิริยา addition อาจจะทำนายได้จากการสมมติว่าออกซิเจนอะตอม (ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับเป็นแรดิคัล) ของคีโทนที่สภาวะ n, π^* เข้ารวมกับโอเลฟินได้อินเทอร์มีเดียต



(intermediate) เป็น biradical ที่เสถียรเป็นส่วนใหญ่ ตัวอย่างเช่น การ addition ของ benzophenone ในสภาวะ $^3(n, \pi^*)$ เข้าที่ trimethylethylene จะมีโอกาสเกิดอินเทอร์มีเดียต 2 แบบด้วยกัน คือ เป็น 2° แรดิคัลหรือ 3° แรดิคัล แต่เนื่องจาก 3° แรดิคัลมีเสถียรภาพสูงกว่า 2° แรดิคัล จึงเกิดขึ้นได้ดีกว่า

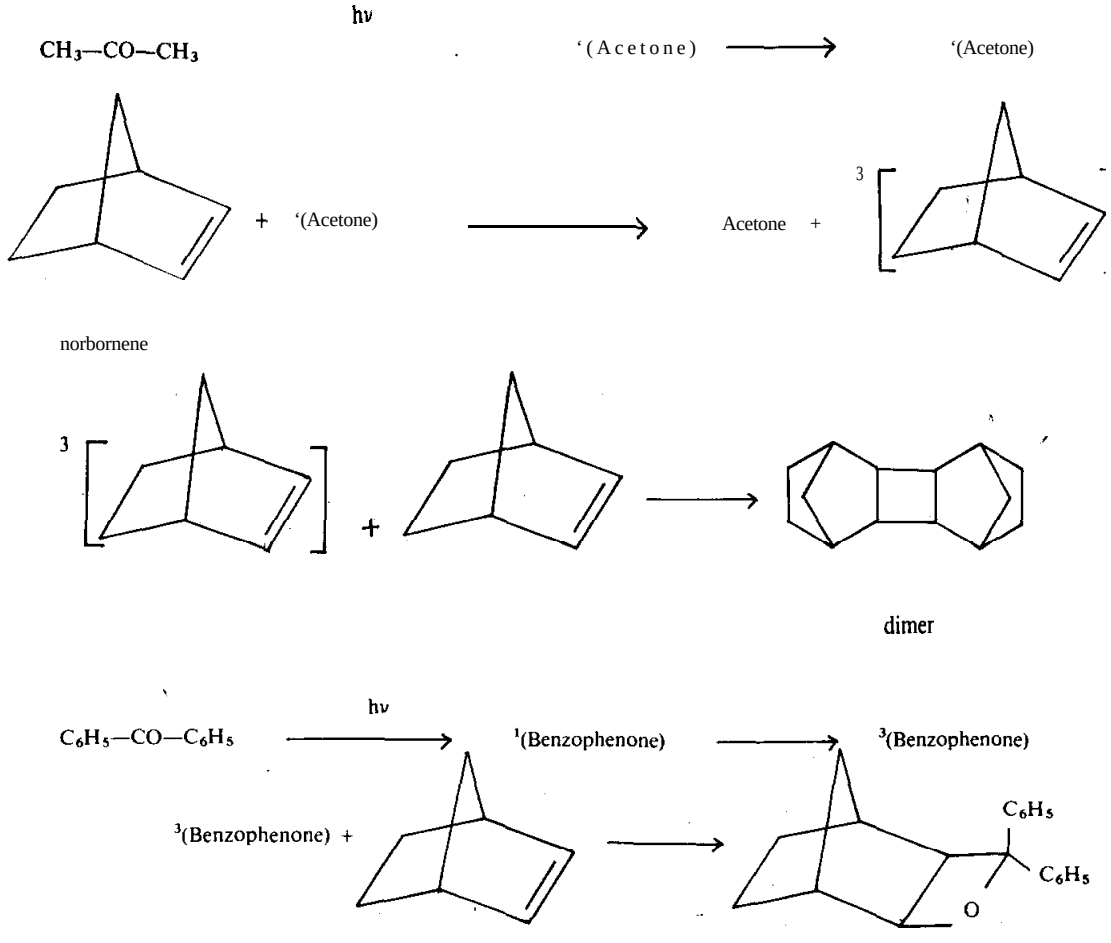
การตั้งสมมุติฐานว่าเป็น biradical เช่นนี้มีประโยชน์ในการทำนายสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดมาก (major product) ซึ่งเกิดขึ้นในปฏิกิริยา Paterno-Büchi แต่ก็ยังไม่เพียงพอที่จะถือว่าเป็นกลไกของปฏิกิริยา ค่าคงที่ของปฏิกิริยาระหว่างคีโทนในสภาวะเร้ากับโอเลฟินในสภาวะปรกตินั้นมีค่าสูงมาก (ประมาณ 10^9 1/mol s) และมีการศึกษากันไม่มากนัก ค่าดังกล่าวนี้มีขนาดใหญ่กว่าค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยา addition ของ oxy radical เข้ากับโอเลฟินอย่างมาก เหตุที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องจากว่าปฏิกิริยามี exciplex (เป็น complex ระหว่างคีโทนในสภาวะเร้ากับโอเลฟิน) เกิดขึ้น และกลายไปเป็น biradical ซึ่งเป็นอินเทอร์มีเดียตที่น่าสนใจ เพราะเมื่อเกิดปฏิกิริยา addition ของ benzophenone ในสภาวะ $^3(n, \pi^*)$ เข้ากับ *cis* และ *trans*-2-butene จะได้ส่วนผสมของ adducts ชนิดเดียวกัน



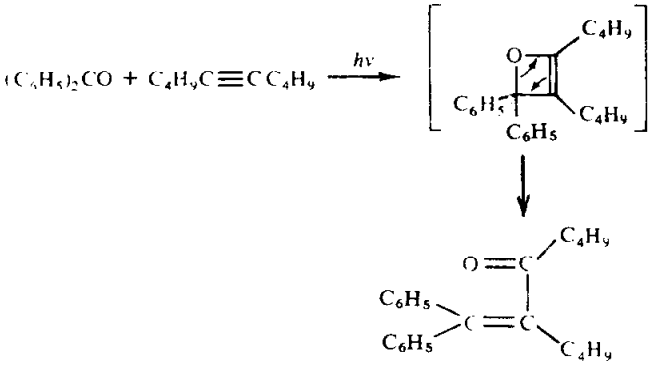


ปฏิกิริยา Paterno-Büchi อาจจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) 2 ประเภทด้วยกัน ซึ่งอาจเป็นข้อจำกัดของการใช้ปฏิกิริยานี้ในการสังเคราะห์สาร กล่าวคือ 1) ถ้า

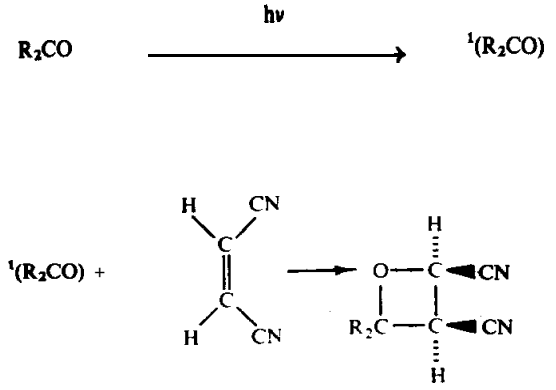
มีไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (เช่น ไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่ง allylic) อยู่ในโมเลกุลของโอเลฟิน คีโทนที่ถูกเร้าจะดึงไฮโดรเจนดังกล่าวแข่งกับปฏิกิริยา Paterno-Büchi ทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ผสมหลายชนิด 2) ถ้าพลังงานของทริปเพล็ตของคีโทนมีค่าพอ ๆ กัน หรือมากกว่ากรณีของโอเลฟิน จะเกิดการส่งผ่านพลังงานแข่งกับการเกิดปฏิกิริยา addition หรือเกิดแทนปฏิกิริยา addition กรณีที่เป็น aliphatic ketones จะเกิดปัญหานี้มากขึ้น เพราะพลังงานของสภาวะทริปเพล็ตมีค่าสูง ตัวอย่างเช่น อะซีโทน (ซึ่งมี $E_T \sim 326$ kJ/mol) จะส่งผ่านพลังงานไปให้ norbornene ทำให้ norbornene เกิด dimerization ส่วน benzophenone (ซึ่งมี $E_T = 287$ kJ/mol) จะรวมตัวเข้ากับ norbornene



สารประกอบประเภทอะเซทิลีนอาจเกิดปฏิกิริยา Paterno-Buchi ได้เช่นเดียวกับโอเลฟิน ปฏิกิริยานี้จะได้คีโทนชนิดไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่ง α, β (α, β – unsaturated ketones) และเข้าใจว่าในตอนแรกเกิด adducts เป็น oxetenes ก่อน



ปฏิกิริยาของคีโทนในสภาวะเร้า $^1(n, \pi^*)$ กับโอเลฟินที่มีหมู่แทนที่ซึ่งมีอำนาจการดึงอิเล็คตรอน (electronegativity) สูงจะได้ oxetanes ปฏิกิริยานี้ต่างจากปฏิกิริยา Paterno-Buchi ตามปรกติในเรื่องของผลของหมู่แทนที่ (substituent effect) ที่โอเลฟิน และในเรื่อง retention ทาง stereochemistry ของโอเลฟิน ฉะนั้นสภาวะเร้า $^1(n, \pi^*)$ จึงเหมือนกับนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) และปฏิกิริยา addition นี้อาจจะไม่เกิดเป็นอินเทอร์มีเดียตแบบ biradical



2.7 ความว่องไวต่อปฏิกิริยาของคีโทนในสภาวะเร้า π, π^*

คีโทนที่อยู่ในสภาวะเร้า π, π^* ซึ่งอยู่ในระดับต่ำ จะไม่ว่องไวต่อการเกิดการแตกหักของพันธะ α การดึงไฮโดรเจน หรือปฏิกิริยา Paterno-Büchi เพราะปฏิกิริยาเหล่านี้ขึ้นอยู่กับว่า n ออร์บิตัลของออกซิเจนจะว่างหรือไม่ (ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสภาวะ n, π^*) ได้มีการค้นพบว่าคีโทนที่สภาวะเร้า π, π^* จะถูกรีดิวส์โดยการส่งผ่านอิเล็คตรอนจากเอมีน ปฏิกิริยาที่ทราบกันดีของคีโทนที่อยู่ในสภาวะเร้า π, π^* ได้แก่ปฏิกิริยา cyclo-addition และ dimerization ของคีโทนชนิดไม่อิ่มตัว สภาวะ $^3(\pi, \pi^*)$ มีช่วงระยะเวลาคงอยู่นานกว่าสภาวะ $^3(n, \pi^*)$ การเกิด self-quenching และการเกิด excimer (หรือ excited dimer) จะเกิดขึ้นกับสภาวะ $^3(\pi, \pi^*)$ มากกว่าสภาวะ $^3(n, \pi^*)$ การเกิด excimer อาจจะทำให้เกิดเป็นไดเมอร์ (dimer) หรือ self-quenching การเกิด self-quenching จะทำให้เกิดความยุ่งยากในการใช้ sensitizer ชนิด $^3(\pi, \pi^*)$ เพราะว่าจะเกิดแข่งกันกับกระบวนการส่งผ่านพลังงานที่ต้องการ ค่าคงที่ของอัตราเร็วของ self-quenching จะมีค่ามาก ($10^8 - 10^9$ 1/mol s)

$$R_2CO + R_2CO \longrightarrow 2R_2CO \quad \text{(self-quenching)}$$
$$^3(\pi, \pi^*)$$

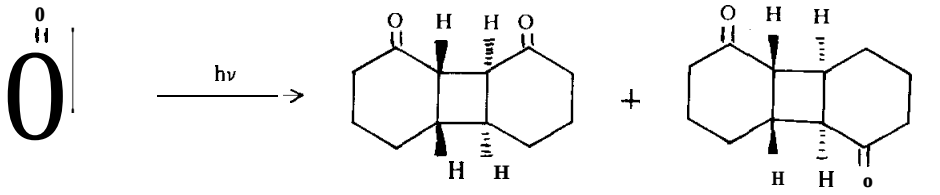
$$R_2CO + R_2CO \rightleftharpoons \text{Excimer} \longrightarrow 2R_2CO$$
$$^3(\pi, \pi^*)$$

^{1}
Dimer

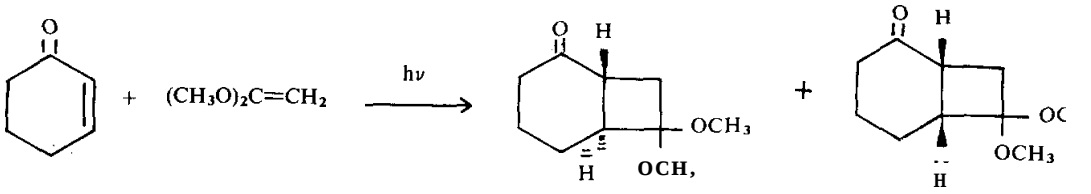
2.8 โฟโตเคมีของคีโทนชนิดไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่ง α, β

โฟโตเคมีของคีโทนไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่ง α, β มีสิ่งที่น่าสนใจหลายประการด้วยกัน จะขอกล่าวถึงกระบวนการบางกระบวนการดังต่อไปนี้

เมื่อฉายรังสีให้แก่ 2-cyclohexenone จะได้ photodimers ที่สำคัญ 2 ชนิดด้วยกัน ไดเมอร์เหล่านี้อาจจะเกิดขึ้นจาก excimer ซึ่งมาจาก cyclohexenone ที่อยู่ในสภาวะ $^3(\pi, \pi^*)$ และ cyclohexenone ที่อยู่ในสภาวะปรกติ อัตราส่วนของไดเมอร์ทั้งสองขึ้นอยู่กับตัวทำละลายที่ใช้ ตัวทำละลายที่มีขั้ว (polar) จะทำให้ไดเมอร์ชนิดแรกมากกว่าชนิดหลัง เรา

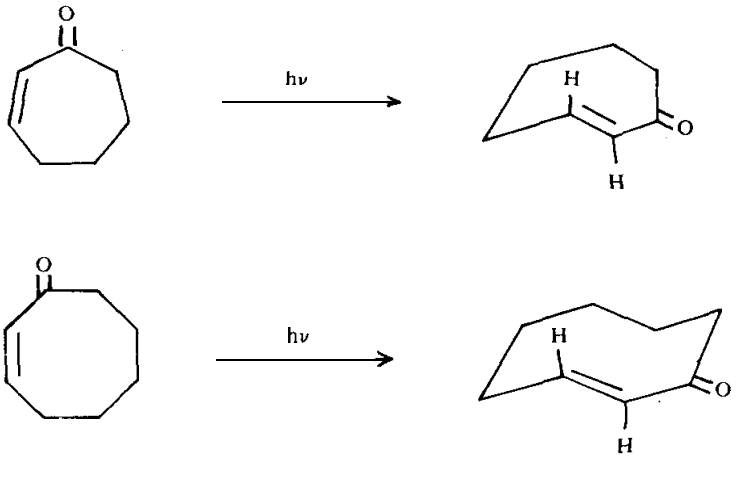


อาจใช้โอเลฟินแทน cyclohexenone โมเลกุลทีสอง ตัวอย่างเช่น เมื่อฉายแสงให้แก่ cyclo-hexenone โดยมี 1, l-dimethoxyethylene จะได้ adducts 2 ชนิด โดย *trans* adduct เป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดมาก ถึงแม้ว่าจะมีความเครียด (strain) สูง

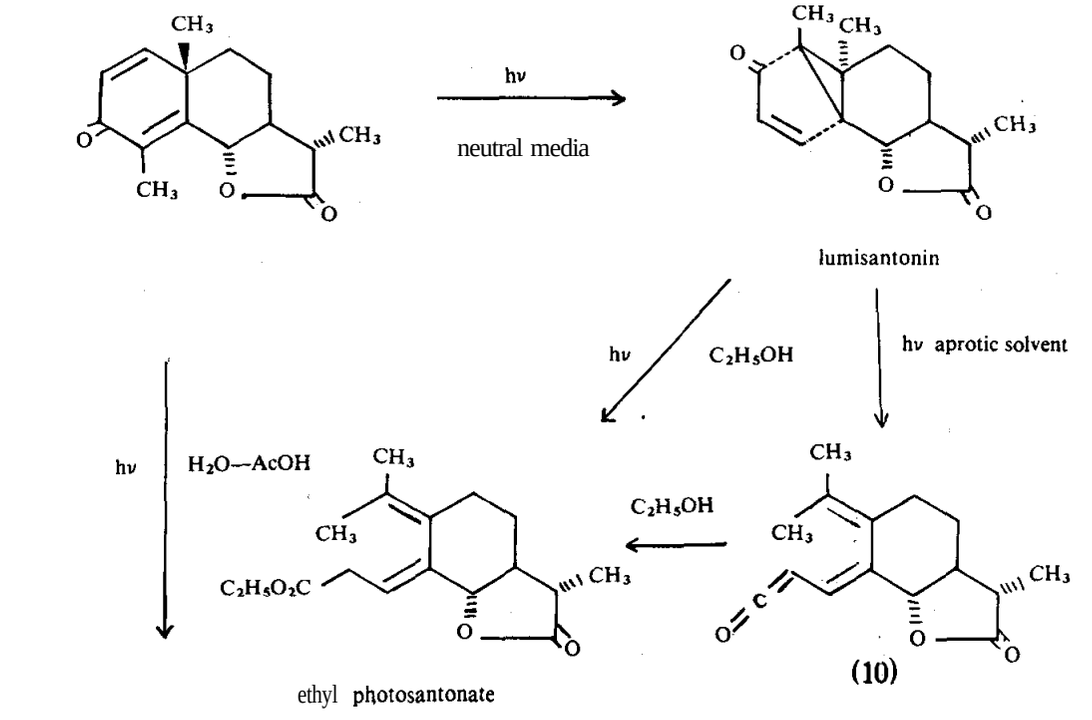


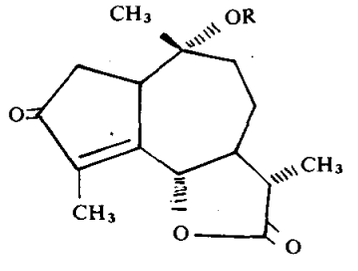
trans (49%) *cis* (21%)

ถ้าระบบอีโนน (enone, คือคีโทนชนิดไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่ง α, β) อยู่ในวงขนาด 7 เหลี่ยม หรือ 8 เหลี่ยม จะเกิด *cis-trans* isomerization ซึ่งต่างจากกรณีข้างต้น *trans*-enones ที่เกิดขึ้นเหล่านี้ว่องไวต่อปฏิกิริยาและไม่เสถียร แต่เราสามารถตรวจสอบและศึกษาได้จากเทคนิคทางสเปคโตรสโคปี สำหรับ *trans*-2-cyclooctenone นั้น เราสามารแยกออกมาได้

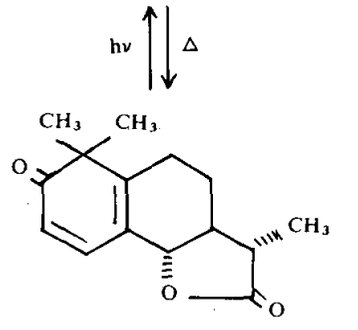


คีโทนที่คอนจูเกต (conjugated ketones) จะเกิดการจัดตัวใหม่ (rearrangement) ทางโฟโตเคมีได้หลายอย่างและมีความสลับซับซ้อนได้มาก ตัวอย่างที่มีการศึกษากันอย่างละเอียดมาเป็นเวลานานแล้วคือ terpene ชื่อ santonin การที่ santonin เปลี่ยนแปลงไปเป็นสารอื่นได้หลายชนิดเป็นตัวอย่างที่แสดงให้เห็นถึงความสลับซับซ้อนและความสามารถของวิธีการทางโฟโตเคมี ลองมาพิจารณารายละเอียดเพื่อเป็นแนวทางให้ทราบว่าสารที่มีโมเลกุลที่สลับซับซ้อนปานกลางจะเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีได้อย่างไรบ้าง





isophotosantonic lactone

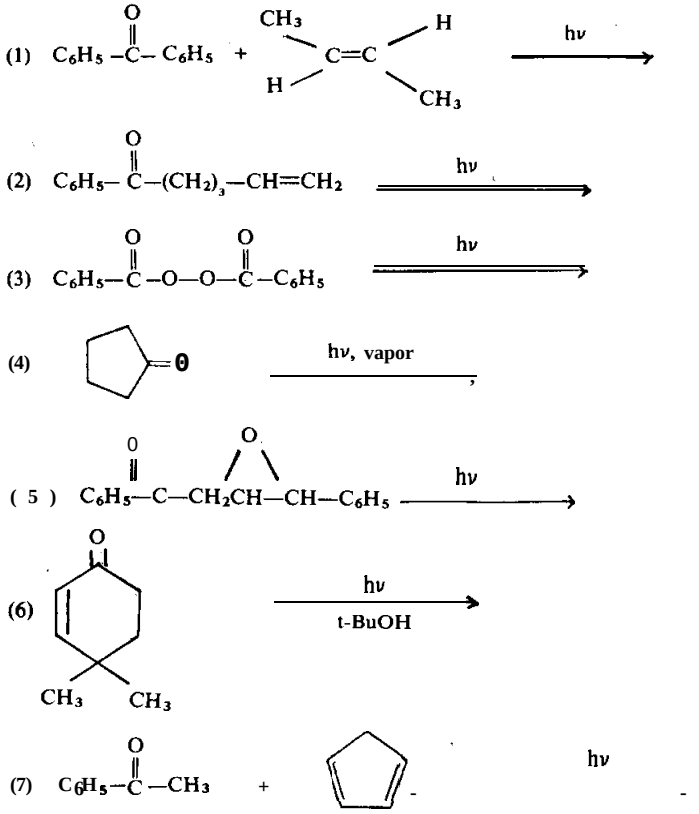


mazdasantonin

เมื่อฉายรังสีให้แก่ santonin ขณะที่ทำการ reflux ใน aqueous acetic acid จะได้เอสเทอร์ของ isophotosantonic lactone ซึ่งมีสูตรเอมไพริกัลแตกต่างจาก santonin โดยมีโมเลกุลของน้ำอยู่ด้วย เมื่อทำการฉายรังสีในเอธานอลจะได้ไอโซเมอร์ของ santonin คือ lumisantonin สารผลิตภัณฑ์ทั้งสองนี้เกิดจากการจัดตัวของโครงร่าง (skeletal rearrangement) อย่างมากมาย lumisantonin เกิดการจัดตัวใหม่ไปเป็น ketene แล้วเกิดการปิดวง โดยใช้ความร้อนได้ mazdasantonin หรือทำปฏิกิริยากับน้ำหรือแอลกอฮอล์ได้ photosantonic acid หรือ ester ของกรดนี้ เมื่อฉายรังได้ให้แก่ mazdasantonin จะได้ ketene เช่นเดียวกับข้างต้น กระบวนนี้เป็นตัวอย่างของการแตกหักของพันธะ α ของพวกคีโทนชนิดไม่อิ่มตัว

แบบฝึกหัดที่ 2

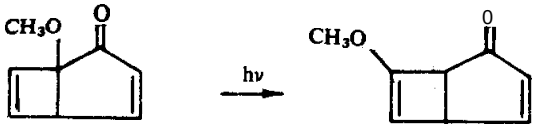
1. สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีต่อไปนี้คือสารใดบ้าง ถ้าในสมการมีสารตั้งต้นมากกว่า 1 ชนิด ให้ถือว่าสารตั้งต้นชนิดแรกเท่านั้นที่ดูดกลืนรังสี



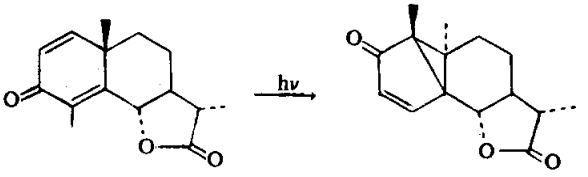
2. Norrish type I cleavage กับ Norrish type II cleavage มีส่วนที่เหมือนกันและแตกต่างกันอย่างไรบ้าง
3. จงให้เหตุผลว่า เหตุใดแนพธาลีน (E_T = 255 kJ/mol) และแอนธราซีน (E_T = 180 kJ/mol) จึงสามารถ quench ปฏิกิริยาการรีดิวส์ด้วยแสง (photoreduction) ของ benzophenone ได้อย่างมีประสิทธิภาพทั้งคู่
4. สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีระหว่าง *p*-benzoquinone กับ diphenylacetylene คืออะไร (ปฏิกิริยาแรกที่เกิดคือ Paterno-Büchi reaction) ให้เขียนกลไกของปฏิกิริยาด้วย

5. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาต่อไปนี้

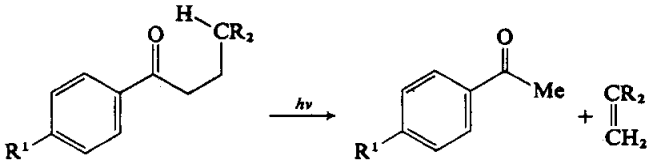
(1)



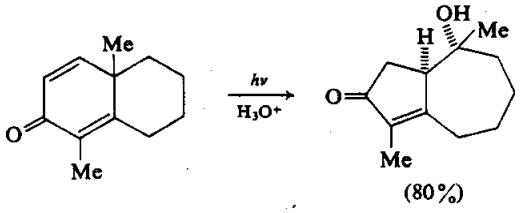
(2)

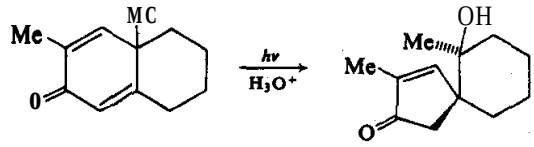


6. ปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็นปฏิกิริยาโฟโตเคมีชนิดใด ให้เขียนกลไกของปฏิกิริยาด้วย และให้ทำนายว่าถ้า R^1 เป็นหมู่แทนที่ซึ่งให้อิเล็คตรอนจะทำให้ quantum yield ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นหรือลดลง เมื่อเทียบกับกรณี R^1 = H



7. เหตุใดปฏิกิริยาโฟโตเคมีของ dienone ต่อไปนี้จึงให้สารผลิตภัณฑ์ที่มีโครงร่าง (skeleton) แตกต่างกัน จงอธิบายโดยเขียนกลไกของปฏิกิริยาประกอบด้วย

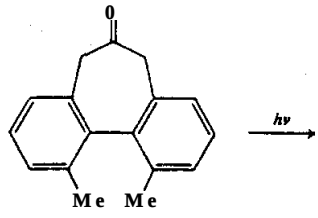




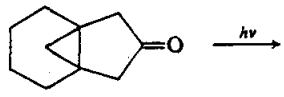
(50%)

8. จงหาว่าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีต่อไปนี้คือสารใด ถ้าสารสำคัญที่เกิดขึ้นทั้งในข้อ ก. และ ข. ไม่แสดง carbonyl absorption band ในอินฟราเรดสเปคตรัม

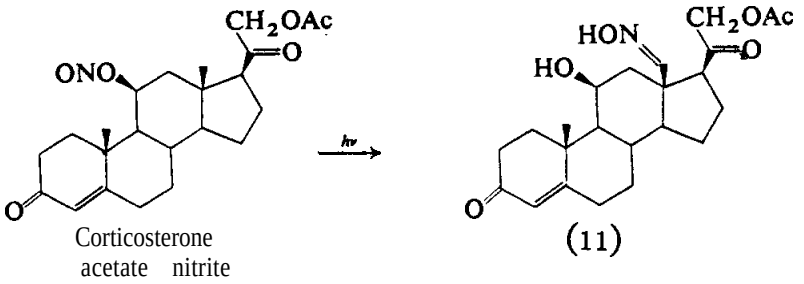
ก)



ข)

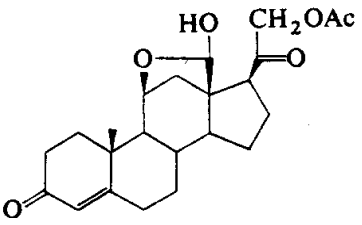


9. Barton ได้ค้นพบวิธีการสังเคราะห์สารประเภท aldosterone จากสารอนุพันธ์ไนไตรต์ของ corticosterone โดยผ่านสาร (11) ดังสมการต่อไปนี้ จงเขียนกลไกของการเปลี่ยน corticosterone acetate nitrite ไปเป็นสาร (11)



Corticosterone acetate nitrite

(11)



Aldosterone 21-acetate