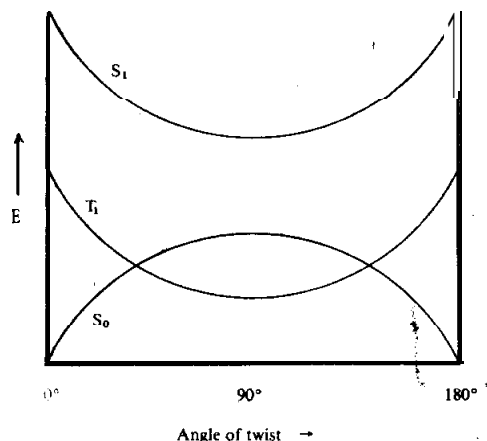


บทที่ 3 โฟโตเคมีของโอเลฟิน

เนื่องจากโอเลฟิน (อัลคีน) ไม่มี n อีเล็กตรอน จึงไม่มีสถานะเร้า n, π^* ฉะนั้น โฟโตเคมีของโอเลฟินจึงเกี่ยวข้องกับสถานะ π, π^* เท่านั้น และทำให้มีความแตกต่างไปจากโฟโตเคมีของคีโตน เราจะสามารถศึกษาเคมีของสถานะเร้าของซิงเกิลต์ได้มากขึ้น ซึ่งตรงกันข้ามกับกรณีทริปเล็ต เพราะโอเลฟินส่วนมากจะเกิด intersystem crossing จาก S_1 ไปสู่ T_1 ได้น้อยมากจนตัดทิ้งได้

3.1 โอเลฟินชนิดไม่คอนจูเกต (Nonconjugated olefins)

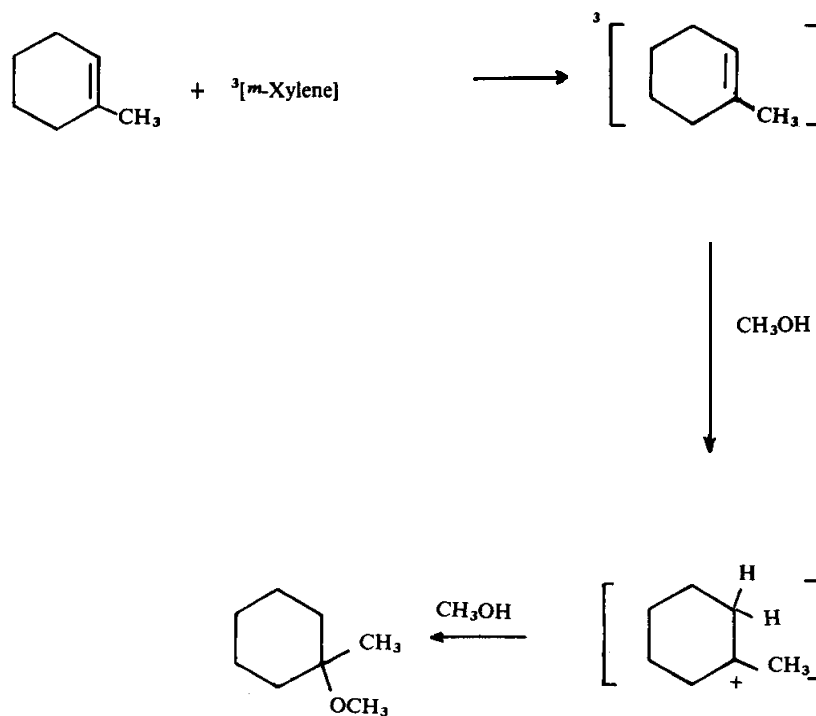
การ “เปลี่ยนรูป” ทางโฟโตเคมี (photochemical transformation) ที่พบบ่อยที่สุดของสถานะ T_1 ของโอเลฟินชนิดธรรมดา (simple olefins) ได้แก่ *cis-trans* isomerization เนื่องจาก π^* ออร์บิทัลเป็นชนิด antibonding พลังงานของระบบจะลดลงได้โดยการบิดรอบพันธะ C—C ไป 90° และเมื่ออยู่ในลักษณะนี้ความแตกต่างระหว่าง *cis* และ *trans* จะหายไป จากนั้นทริปเล็ตที่อยู่ในลักษณะที่บิดไปดังกล่าวอาจจะไปเป็นโอเลฟินชนิด *cis* หรือ *trans* ที่สภาวะปรกติ ที่สภาวะ S_1 ก็เกิดการบิดดังกล่าวได้ดีเช่นกัน รูปที่ 3.1 แสดงพลังงานที่คำนวณได้ของสภาวะ S_0, S_1 และ T_1 ที่สภาวะปรกติการวางตัวที่บิดไปเป็นมุม 90° จะมีพลังงานสูงสุด เพราะพันธะ π ถูกทำลายไปแล้ว แต่ในสภาวะ T_1 การวางตัวแบบนี้จะมีพลังงานต่ำสุด



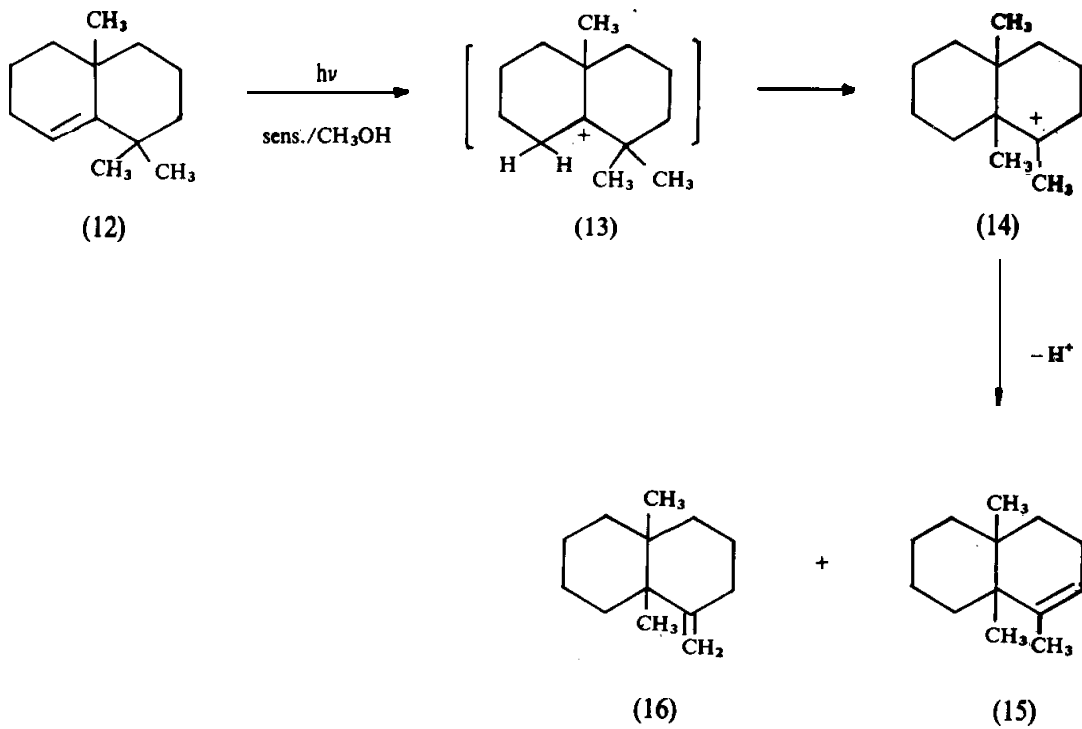
รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของสภาวะ S_0, S_1 และ T_1 กับมุมที่พันธะ C—C บิดไป

โอเลฟินชนิดธรรมดาไม่มีการคอนจูเกตจะมีพลังงานของทริปเปิลต์สูง (มากกว่า 313 kJ/mol) ฉะนั้นการส่งผ่านพลังงานจะต้องใช้ sensitizer ที่มีพลังงานของทริปเปิลต์สูงเท่ากัน sensitizer ที่นิยมใช้กันได้แก่เบนซีน toluene, xylene และอะซีโทน สำหรับ toluene และ xylene นั้น นิยมใช้กันมากกว่าเบนซีน เพราะมีเสถียรภาพทางโฟโต (photo-stability) สูงกว่า

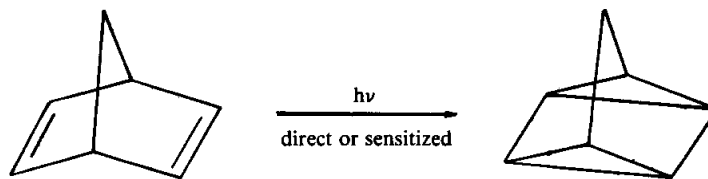
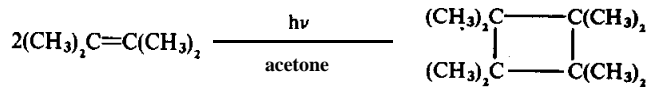
cyclohexenes และ cycloheptenes ในสภาวะทริปเปิลต์ ซึ่งไม่สามารถเกิด *cis-trans* isomerization ได้ง่ายนั้น จะถูก protonate ได้ง่าย สารที่มีความเป็น “กรด” แม้จะอ่อนขนาดเมธานอลก็เพียงพอที่จะเกิดปฏิกิริยาได้ การฉายรังสีให้แก่โอเลฟินประเภทเป็นวง (cyclic) ในเมธานอล และมี sensitizer อยู่ด้วย จะเป็นวิธีสังเคราะห์อีเธอร์ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการสังเคราะห์ทางเคมีอินทรีย์



ปฏิกิริยาเช่นนี้ เข้าใจว่ามีอินเทอร์มีเดียตเป็นคาร์โบเนียมไอออน (คาร์โบแคตไอออน) เพราะพบว่าในโอเลฟินบางตัวที่มีระบบเหมาะสมจะมีการจัดตัวใหม่ของคาร์โบเนียมไอออนเกิดขึ้น ดังตัวอย่างต่อไปนี้

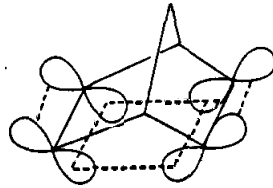


โอลิฟินสามารถเกิดปฏิกิริยา dimerization ทางโฟโตเคมีได้ เช่นเดียวกับกรณีของคีโตนชนิดไม่อิ่มตัว norbornadiene จะเกิด photoisomerization ไปเป็น quadricyclene เมื่อนำรังสีโดยตรงหรือใช้ sensitizer



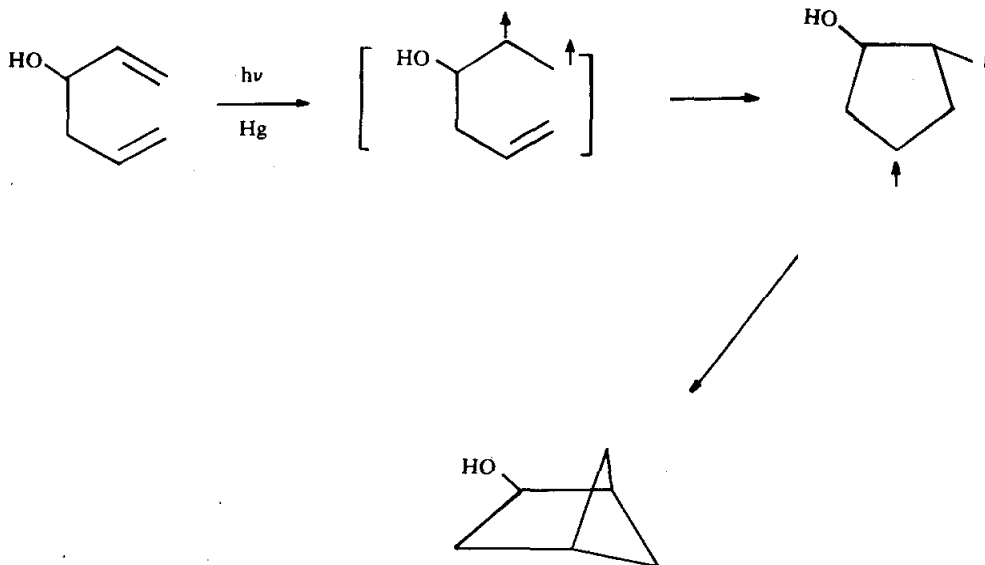
โดยทั่วไปโอลิฟินที่ไม่คอนจูเกตจะไม่ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวมากกว่าประมาณ 195 นาโนเมตร แต่ norbornadiene ดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ

210 นาโนเมตร เหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะว่ารูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลทำให้เกิดปฏิสัมพันธ์กันระหว่างไพออร์บิทัล การวางตัวที่เหมาะสมของไพออร์บิทัลทำให้เกิดปฏิกิริยา cycloaddition ได้ง่าย (ดู 17)

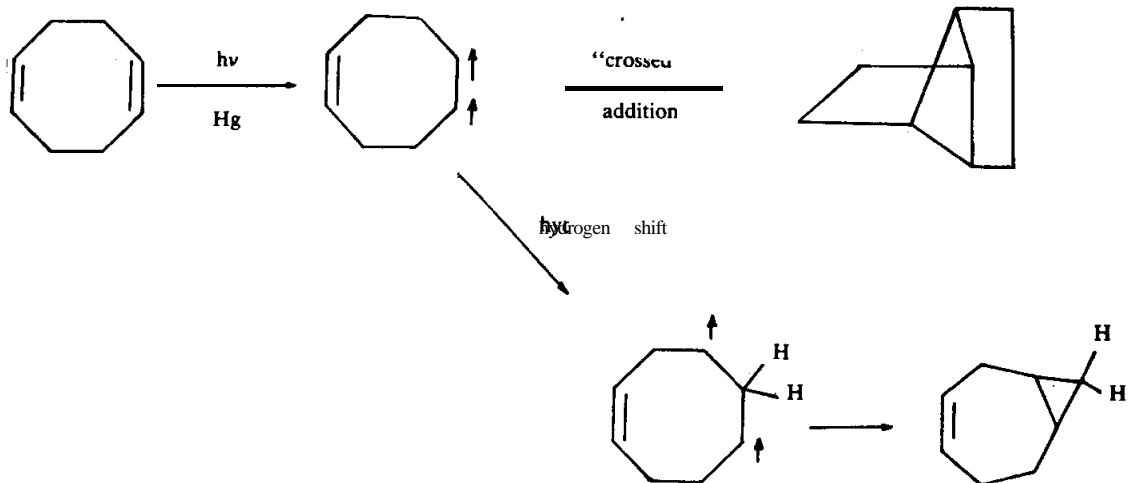


(17)

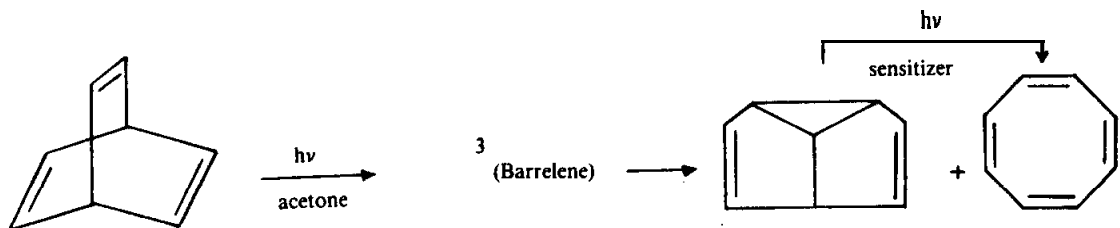
ระบบของ 1, 5-hexadiene มีโครงสร้างที่พับงอ (flexible) ได้ดีกว่า norbornadiene ปรากฏว่าเมื่อทำการฉายรังสีโดยมีปรอท (sensitizer) จะเกิด isomerization ในลักษณะที่แตกต่างออกไป ทำให้ได้ bicyclic system ถึงแม้ว่าเราไม่ทราบว่าปฏิกิริยานี้จะเกิดเป็นอินเทอร์มีเดียตแบบ biradical ที่ละขั้นตอนหรือไม่ก็ตาม แต่จะขอเขียนการเกิดอินเทอร์มีเดียตดังกล่าวที่ละขั้นตอนเพื่อให้เห็นได้ชัดว่าสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้อย่างไร



วงของสารประเภท cyclopropane อาจเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีของโอเลฟิน ชนิดธรรมดาหลายชนิดด้วยกัน วงดังกล่าวเกิดขึ้นโดย 1, 2-hydrogen shift แล้วเกิดการปิดวง ตัวอย่างเช่น กรณีของ 1, 5-cyclooctadiene จะเกิดทั้งสองอย่าง



สารอนุพันธ์ของ divinylmethane จะเกิดการจัดตัวใหม่ไปเป็น vinylcyclopropanes ได้ ตัวอย่างเช่น bicyclo [2.2.2] octa-2, 5, 7-triene (barrelene) จะเปลี่ยนไปเป็น semibullvalene และ cyclooctatetraene เมื่อทำการฉายรังสีโดยมี sensitizer (ก็คืออะซีโตน) อยู่ด้วย semibullvalene ก็สามารรถเกิด photoisomerization (โดยมี sensitizer อยู่ด้วย) ไปเป็น cyclooctatetraene

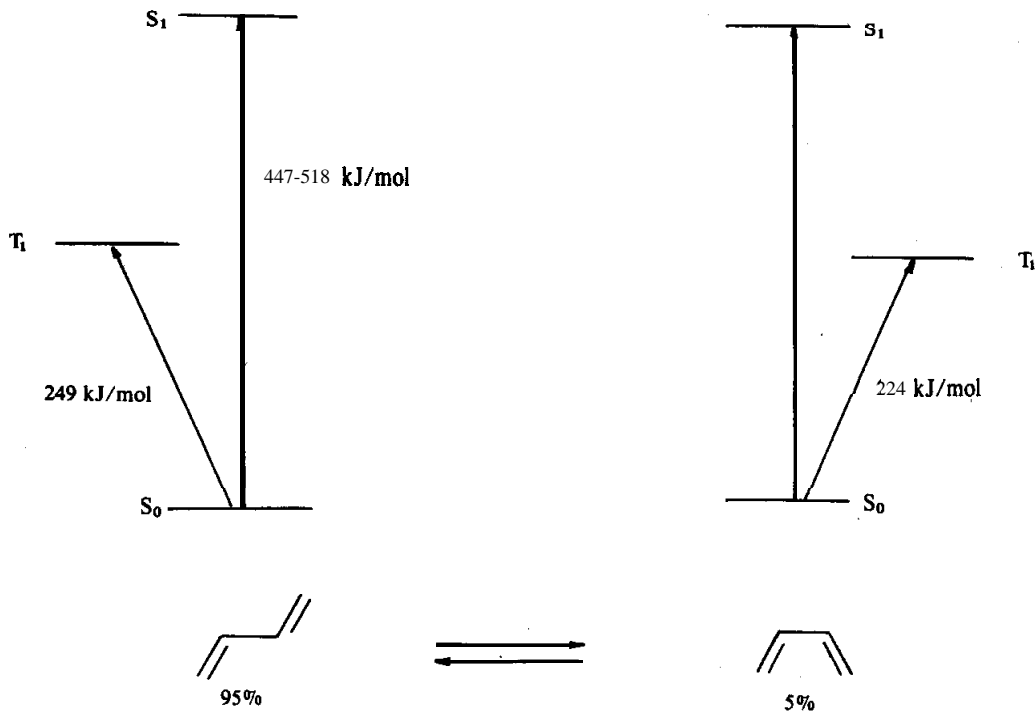


3.2 โอลิฟินชนิดคอนจูเกต (Conjugated olefins)

โฟโตเคมีของโอลิฟินชนิดคอนจูเกต (conjugated olefins) จะเหมือนกับคีโตนชนิดคอนจูเกตในแง่ที่มีความสลับซับซ้อนกว่าโอลิฟินชนิดธรรมดาซึ่งไม่คอนจูเกต

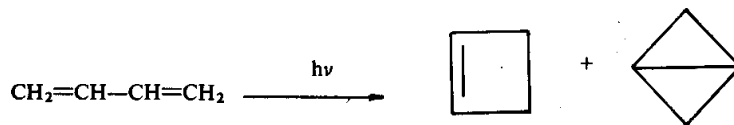
1, 3-butadiene ในสารละลายจะอยู่ในลักษณะเป็นส่วนผสมระหว่าง *transoid* และ *cisoid* conformers โดยอยู่ในสมดุลกันอย่างรวดเร็ว และจะมี *transoid* conformer มากกว่าในอัตราส่วน 20 : 1 เนื่องจากการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นโดยไม่มีการเปลี่ยนตำแหน่งของนิวเคลียส ฉะนั้นแต่ละ rotational isomer จะมีสภาวะเร็ว รูปที่ 3.2 แสดงพลังงานของระบบที่เกี่ยวข้อง พลังงานค่าที่แน่นอนของสภาวะ S_1 ไม่ได้แสดงไว้ แต่ S_1 ของ *cisoid* conformer อาจอยู่ต่ำกว่า S_1 ของ *transoid* conformer ช่วงห่างระหว่างพลังงาน

ของ S_1 และ T_1 มีค่ามาก แสดงให้เห็นว่าจะไม่เกิด intersystem crossing ฉะนั้นเมื่อฉายรังสีให้แก่ 1, 3-butadiene (ในสารละลาย) โดยตรงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากสภาวะ S_1 เท่านั้น



รูปที่ 3.2 พลังงานของสภาวะเร็ว 1, 3-butadiene ทั้งสองไอโซเมอร์

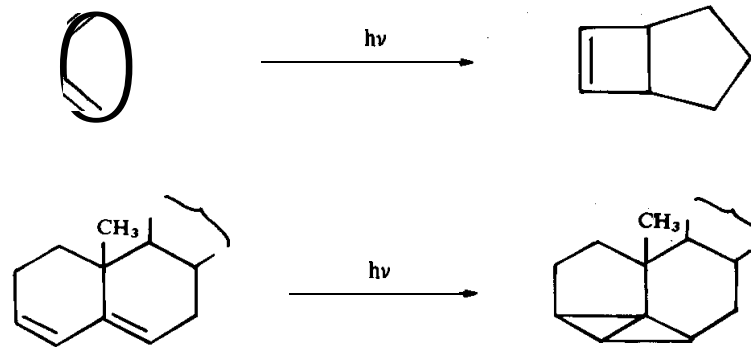
สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการฉายรังสีให้แก่ 1, 3-butadiene ในสารละลาย คือ cyclobutene และ bicyclobutane ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ทั้งสองจะมากหรือน้อยกว่ากันเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับตัวทำละลายที่ใช้ สิ่งที่ต้องย้ำในที่นี้คือสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่กล่าวถึงทั้งหมดในที่นี้เป็นปฏิกิริยาโฟโตเคมีที่เกิดขึ้นในสภาวะที่เป็นสารละลาย



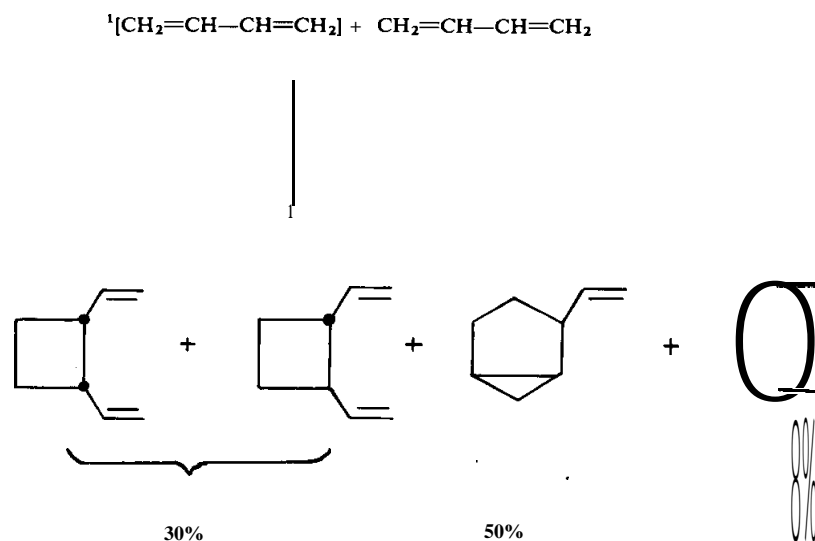
ปรากฏว่า ถ้าทำการฉายรังสีให้แก่ 1, 3-butadiene ในสภาวะที่เป็นไอ (vapor phase) จะไม่ได้ cyclobutene และ bicyclobutane

เมื่อฉายรังสีให้แก่ 1, 3-dienes จะปรากฏว่า ถ้า conformation ของไดอีนมีโครงสร้าง

แบบเดียวกับ *cisoid*-1, 3-butadiene ก็อาจจะเป็น precursor ของ cyclobutene แต่ถ้ามีโครงสร้างแบบเดียวกับ *transoid*-1, 3-butadiene ก็อาจจะเป็น precursor ของ bicyclobutane ดังตัวอย่างต่อไปนี้



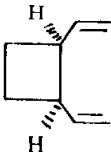
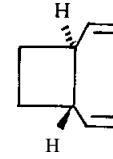
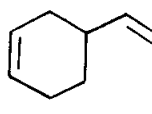
ถ้าใช้สารละลาย 1, 3-butadiene ให้เข้มข้น พบว่ามีไดเมอร์เกิดขึ้น แต่มักเกิดขึ้นไม่เกิน 10% การเกิดไดเมอร์นี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของไดอีน เพราะเป็นปฏิกิริยาประเภท bimolecular ของ butadiene ที่ถูกเร้าโมเลกุลหนึ่งกับ butadiene ที่สภาวะปรกติ อีกโมเลกุลหนึ่ง ปริมาณของไดเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการฉายรังสีโดยตรงได้แสดงไว้ดังต่อไปนี้ เพื่อเปรียบเทียบกับการเกิดไดเมอร์จากสภาวะทรูปเพิลด์



ปฏิกิริยาของสภาวะ T_1 ของ 1, 3-butadiene นับว่าแตกต่างจากสภาวะ S_1 ในปฏิกิริยาของทรูปเพิลด์ที่มี sensitizer ด้วย จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่เป็นไดเมอร์ถึงมากกว่า

75% และพบว่าไม่มี cyclobutene และ bicyclobutane เกิดขึ้น ส่วนผสมของไดเมอร์ที่ได้ นั้นยังขึ้นอยู่กับพลังงานของ sensitizer ที่ใช้ เพื่อให้ได้ประชากรของ T_1 ผลของการใช้ sensitizer 2 ชนิด ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

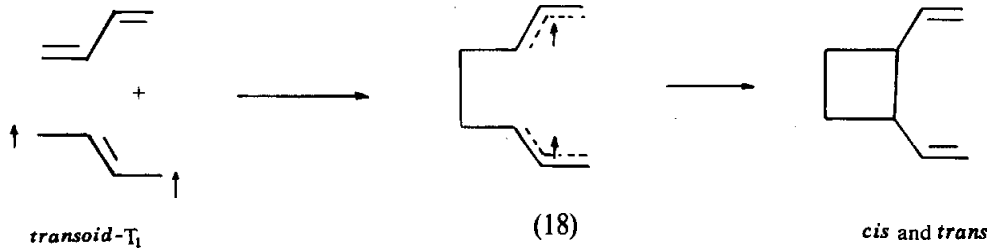
ตารางที่ 3.1 ปริมาณของไดเมอร์ต่าง ๆ ของ 1, 3-butadiene ที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ sensitizer ต่างกัน

Sensitizer	E_T (kJ/mol)	% Composition of dimers		
				
$C_6H_5COCH_3$	310	82	14	4
$C_6H_5COCOC_6H_5$	226	49	8	43

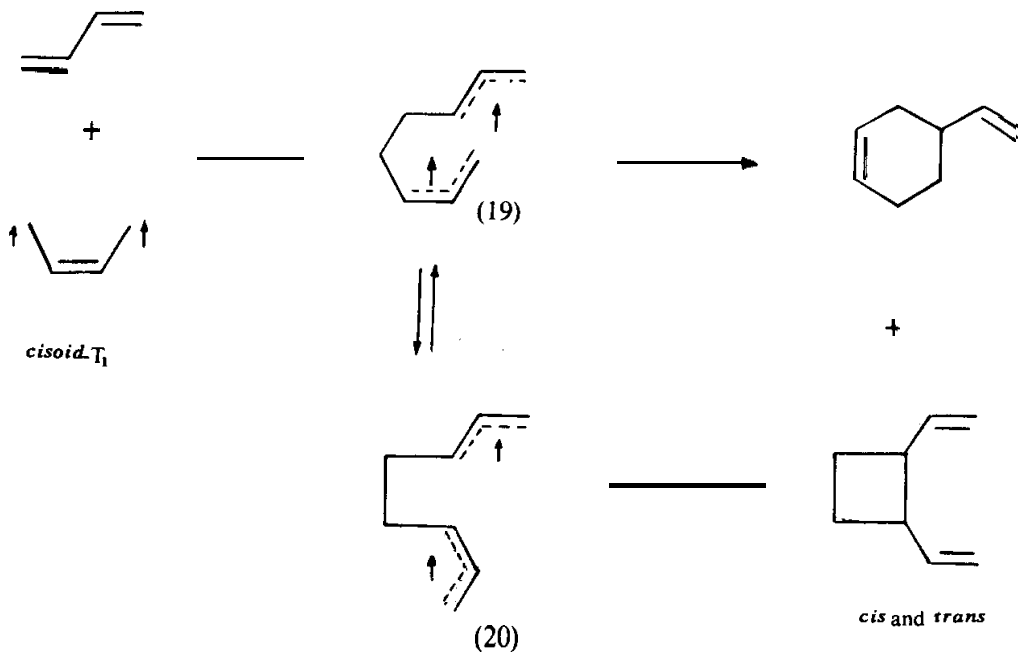
การที่ได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์แตกต่างกันนี้เนื่องจาก sensitizer ทั้งสอง มีพลังงานแตกต่างกัน acetophenone มี $E_T = 310$ kJ/mol ซึ่งเพียงพอที่จะส่งผ่านพลังงาน ไปให้ทั้ง *cisoid* และ *transoid* butadiene เนื่องจาก *transoid* มีอยู่มากกว่า และเนื่องจากการส่งผ่านพลังงานเกิดขึ้นเกือบจะทุกครั้งที่มีการชนกัน สัดส่วนของไดเมอร์ที่เกิดขึ้นจากการใช้ sensitizer เป็น acetophenone จึงเป็นปฏิกิริยาของสภาวะ T_1 ของ *transoid* เป็นส่วนใหญ่ ส่วน benzil ซึ่งมี $E_T = 226$ kJ/mol นั้น มีค่าเพียงพอที่จะส่งผ่านพลังงาน ให้แก่ *cisoid* butadiene แต่ไม่ส่งผ่านพลังงานให้แก่ *transoid* butadiene อัตราส่วนของไดเมอร์ที่เกิดขึ้นคือ 49 : 8 : 43 นั้น จึงเป็นไดเมอร์ที่เกิดจากสภาวะ T_1 ของ *cisoid* ถ้าใช้ sensitizer ที่มีพลังงานของทริปเลตต์น้อยกว่า 226 kJ/mol จะไม่เกิดไดเมอร์

เมื่อศึกษารายละเอียดเพิ่มเติมของอัตราส่วนของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จะเป็นการยืนยันข้อวิเคราะห์นี้ เราอาจตั้งสมมุติฐานว่า เมื่อใช้ acetophenone เป็น sensitizer นั้น *transoid* ที่อยู่ในสภาวะ T_1 เป็นตัวที่ทำปฏิกิริยา โดย add เข้ากับ butadiene ที่อยู่ในสภาวะปรกติ เนื่องจาก *transoid* ในสภาวะปรกติมีถึงมากกว่า 95% ฉะนั้นจึงเกิดการ addition ของ *transoid* ของ T_1 เข้ากับ *transoid* ที่อยู่ในสภาวะปรกติ รูปทรงทางเรขาคณิตของอินเทอร์มีเดียตนี้ ทำให้แน่ใจว่าจะมี *cis*- และ *trans*-divinylcyclobutanes เกิดขึ้นเท่านั้น

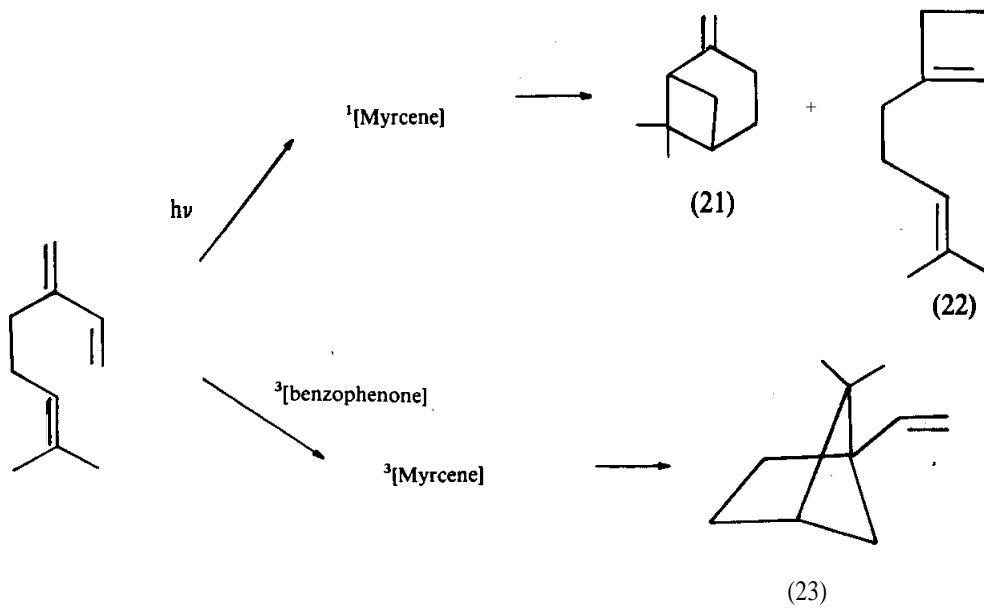
เพราะเป็นที่ทราบกันแล้วว่า allyl radicals จะคงเอกลักษณ์ของรูปทรงทางเรขาคณิตไว้



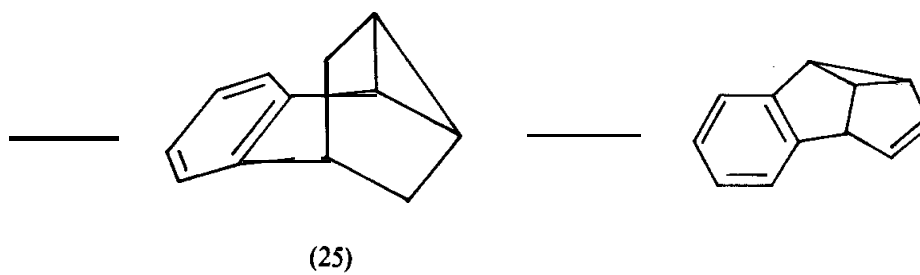
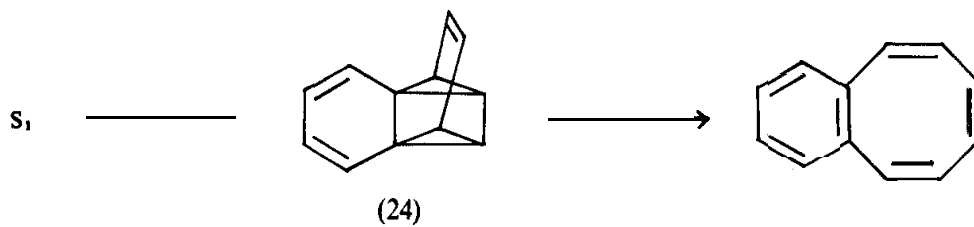
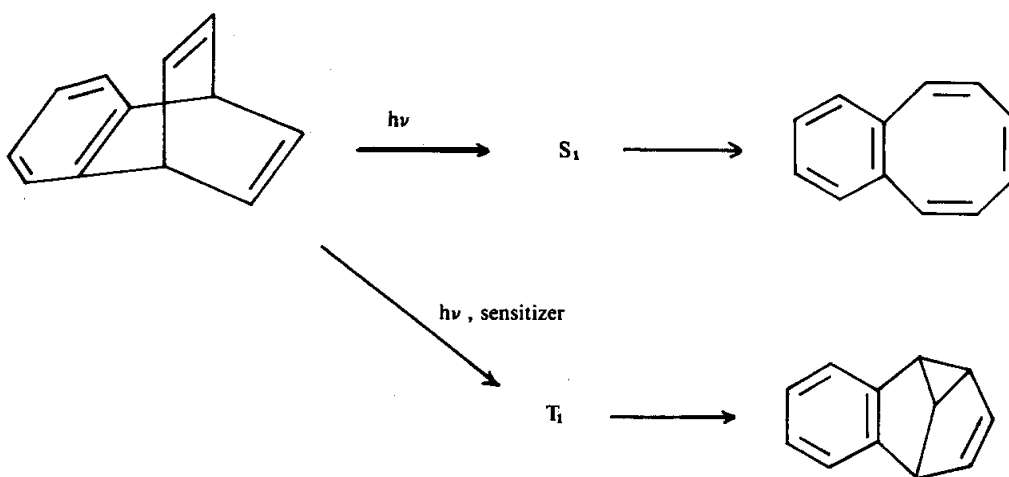
ส่วนกรณีที่ใช้ benzil เป็น sensitizer นั้น *cisoid* ที่อยู่ในสถานะ T_1 และ add เข้ากับ *transoid* butadiene ที่อยู่ในสถานะปกติ รูปทรงทางเรขาคณิตของอินเทอร์มีเดียต ในกรณีนี้จะเป็นในลักษณะที่สามารถเกิดปัดวงไปเป็นทั้ง divinylcyclobutanes หรือ 4-vinylcyclohexene



โฟโตเคมีของ myrcene เป็นตัวอย่างที่แสดงให้เห็นว่า สารผลิตภัณฑ์ที่เป็น โมโนเมอร์ (monomer) ที่เกิดจากสภาวะเร้าเชิงกลิตและทริปเพลิตนั้นแตกต่างกัน เมื่อ ฉายรังสีให้แก่ myrcene โดยตรง (คือไม่ใช่ sensitizer) จะมีส่วนผสมของสารผลิตภัณฑ์ หลายชนิด (สมการแสดงไว้เพียง 2 ชนิดเท่านั้น) แต่เมื่อใช้ benzophenone เป็น sensitizer จะทำให้เกิดการส่งผ่านพลังงานจาก benzophenone ในสภาวะทริปเพลิต ทำให้ myrcene อยู่ในสภาวะทริปเพลิต และเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารประเภท bicyclo [2.1.1] hexane เพียงชนิดเดียว

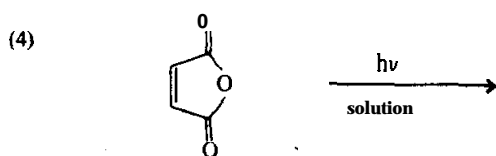
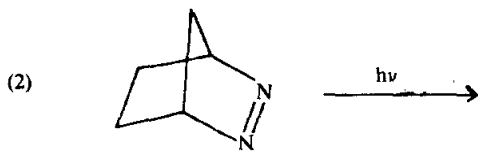
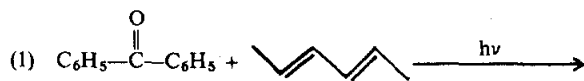


โฟโตเคมีของ benzobarrelene เป็นอีกตัวอย่างหนึ่งที่แสดงให้เห็นความแตกต่าง ระหว่างปฏิกิริยาของสภาวะเชิงกลิตและสภาวะทริปเพลิต กรณีนี้ปฏิกิริยาของสภาวะ ชิงกลิตจะได้ benzocyclooctatetraene โดยมีอินเทอร์มีเดียตเป็น (24) และ (24) จะเกิดการ แตกหักของพันธะ σ 3 แห่ง ไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ดังกล่าว ส่วนสภาวะทริปเพลิตก็จะ ได้สารผลิตภัณฑ์ต่างออกไป โดยอาจเกิดผ่าน (25)

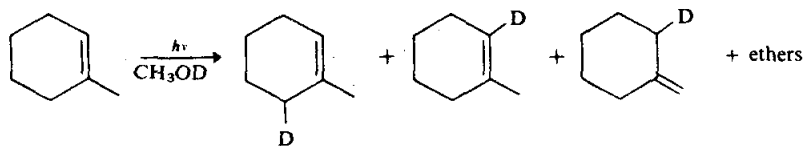
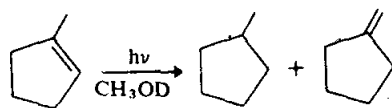


แบบฝึกหัดที่ 3

1. สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาโฟโตเคมีต่อไปนี้ คือสารใดบ้าง ถ้าในสมการมีสารตั้งต้นมากกว่า 1 ชนิด ให้ถือว่าสารตั้งต้นชนิดแรกเท่านั้นที่ดูกลิ่นรังสี



2. เมื่อนำ 1-methylcyclopentene หรือ 1-methylcyclohexene มาทำการฉายแสงในสารละลาย 0-deuteriomethanol จะได้ผลดังต่อไปนี้



จากผลการทดลองที่ได้ ท่านจะสรุปว่ากลไกของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควรเป็นเช่นไร

3. cyclopentadiene เกิด photoisomerization โดยใช้ triplet sensitizer จงทำนายว่า ไดเมอร์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นควรมีโครงสร้างเป็นอย่างไรบ้าง และให้ทำนายว่าอัตราส่วนของไดเมอร์เหล่านี้จะเปลี่ยนแปลงไปตาม triplet energy ของ sensitizer ที่ใช้อย่างไร
4. จงเขียนกลไกของปฏิกิริยาโฟโตเคมีต่อไปนี้

