

УДК 547.07

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

*В. А. Кронгауз*

В обзоре рассмотрена реакционная способность сложных органических молекул в возбужденном состоянии; обсуждены характеристики электронной структуры молекул, играющие основную роль в фотохимических реакциях.

Библиография — 79 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	852
II. Реакции фотохимического образования и размыкания циклов . . . . .	854
III. Фотохимические реакции замещения в ароматических молекулах . . . . .	863
IV. Реакции отрыва водорода кетонами . . . . .	869

### I. ВВЕДЕНИЕ

При поглощении кванта света, молекула переходит в возбужденное синглетное состояние (прямой переход на триплетный уровень обычно запрещен). Энергия этого состояния определяется как величиной поглощенного кванта, так и положением уровней в молекуле. В конденсированной фазе очень быстро (за время  $\leq 10^{-12}$ — $10^{-13}$  сек.) протекает ряд релаксационных процессов. Среди них наибольшее значение имеют спонтанный переход с высших возбужденных уровней на низший уровень возбуждения и установление равновесной для данного состояния конфигурации ядер в молекуле (избыточная колебательная энергия передается при этом среде).

На низшем возбужденном уровне молекула может находиться значительно более длительное время ( $10^{-9}$ — $10^{-7}$  сек. — на синглетном и  $10^{-6}$ — $10^1$  сек. — на триплетном уровнях). Переход в основное состояние связан теперь как с возможностью безызлучательной дезактивации молекулы, так и с высвечиванием избыточной энергии в виде света люминесценции.

Фотохимические реакции, вообще говоря, могут протекать в любой момент после поглощения света молекулой, поэтому они могут конкурировать как с быстрыми, так и с медленными дезактивационными процессами.

В качестве примера рассмотрим гомолитическое фоторазложение молекулы. При поглощении света молекула сразу может попасть на отталкивательный возбужденный уровень и ее диссоциация произойдет за время  $\sim 10^{-12}$ — $10^{-13}$  сек. Если молекула успеет перейти на низший уровень, который может оказаться устойчивым, то ее распад может быть вызван либо тем, что ее колебательная энергия превосходит энергию диссоциации по какой-нибудь связи, либо преддиссоциацией. Процессы диссоциации возможны и при конверсии на основной уровень. В последнем случае молекула, находящаяся в основном состоянии, обладает

колебательной энергией значительно большей, чем тепловая энергия молекул окружающей среды. Для того, чтобы такая «горячая» молекула претерпела химическое превращение, процесс должен идти очень быстро, так как рассеяние избыточной колебательной энергии происходит за время  $\sim 10^{-12}$  сек.

Разумеется, эта грубая схема не исчерпывает всех возможных ситуаций, так как в химических превращениях возбужденной молекулы большую роль могут играть триплетные состояния,  $пл^*$ -состояния и состояния с переносом заряда. Кроме того, различные уровни могут взаимно влиять друг на друга, смешиваться, что также препятствует жесткой классификации.

К счастью, во многих фотохимических реакциях (это относится и к большинству реакций, рассматриваемых в обзоре) участвующие в них молекулы попадают на низшие уровни возбуждения, имеющие минимумы на потенциальной поверхности. Это значительно облегчает рассмотрение механизма процесса. Мы можем принять, что, благодаря достаточно длительному времени жизни, такие возбужденные молекулы находятся в тепловом квазиравновесии с окружающей средой и направление и скорость их реакций определяются энергетическим барьером на пути реакции. По существу такой подход аналогичен подходу к рассмотрению реакционной способности молекул в основном состоянии. В связи с этим для оценки реакционной способности возбужденных молекул следует рассматривать те же параметры — константы скоростей или энергию активации реакции, что и для темновых процессов. Однако в фотохимических реакциях это не просто, так как обычно удастся измерить лишь квантовые выходы процессов. Для мономолекулярной реакции квантовый выход  $\phi = k\tau$ , для бимолекулярного процесса  $\phi = k\tau c$ , где  $k$  — константа скорости реакции,  $\tau$  — время жизни возбужденных молекул вещества, поглощающего свет,  $c$  — концентрация второго компонента. Однако определить  $\tau$  удастся далеко не всегда.

Вторым обстоятельством, затрудняющим рассмотрение реакционной способности различных возбужденных молекул, является отсутствие энергии активации для многих фотохимических реакций. В частности, это делает сомнительной возможность применения теории переходного состояния для интерпретации полученных данных, так как нарушается основное предположение теории о равновесии активированного комплекса с исходными молекулами. Может быть, возбужденную молекулу в таких реакциях следует представлять себе как частицу, уже поднятую выше «перевала» реакции. Тогда скорость процесса будет определяться лишь вероятностными факторами, входящими в предэкспоненту.

Следует подчеркнуть, что реакционная способность возбужденной молекулы обусловлена не только тем, что она обладает большим избытком энергии по сравнению с окружающими молекулами. Электронная структура возбужденной молекулы отличается от структуры молекулы в основном состоянии. Поэтому равновесное расположение ядер должно быть иным. В сущности, мы имеем дело с некой новой молекулой с новыми свойствами. Другими словами, возбужденная молекула может реагировать совершенно иначе, чем молекула в основном состоянии.

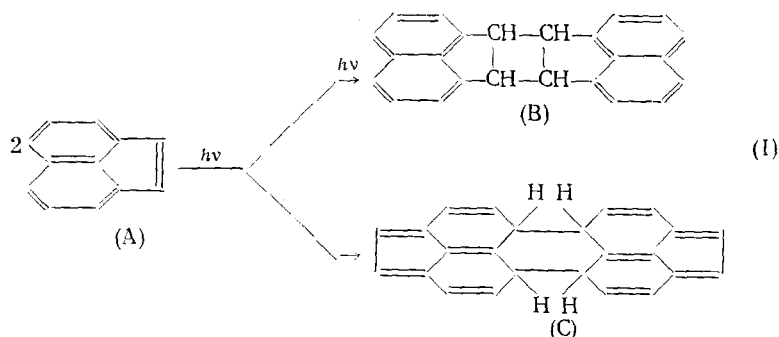
В предлагаемом обзоре сделана попытка показать существующие подходы к рассмотрению реакционной способности возбужденных органических молекул. Для этой цели выбраны наиболее изученные в указанном аспекте классы фотохимических реакций. По многим из этих реакций существуют хорошие обзоры, часть из них в монографиях<sup>1-10</sup>. Тем не менее нам кажется целесообразным рассмотреть этот материал в одной статье с единой точки зрения.

## II. РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗМЫКАНИЯ ЦИКЛОВ

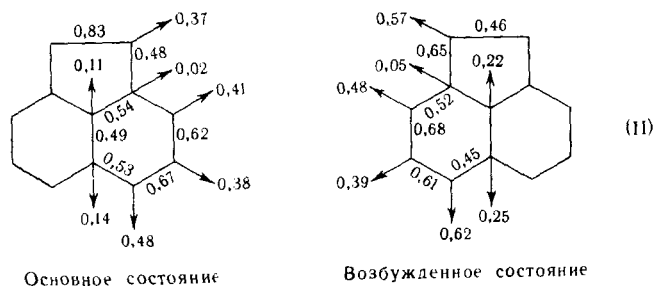
### 1. Простейшее рассмотрение

При попытке объяснить, почему при действии света на молекулу происходит преимущественный разрыв или образование той или иной связи, первое, что приходит на ум — это посмотреть, как изменяются индексы реакционной способности при переходе молекулы в возбужденное состояние. Насколько успешен такой простой подход можно проиллюстрировать на примере реакции фотоциклизации некоторых ароматических углеводородов.

Впервые это сделали Кроуфорд и Коулсон<sup>11</sup> при рассмотрении фотодимеризации аценафтилена<sup>12</sup> которая, вообще говоря, может идти двумя путями:

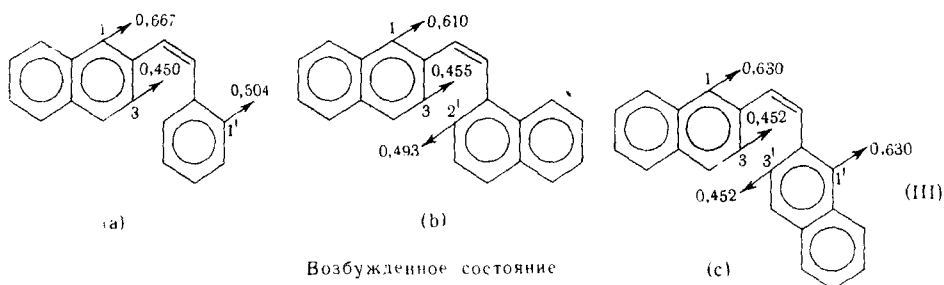


В действительности фотореакция идет лишь в сторону образования (B). Для объяснения этого факта Кроуфорд и Коулсон сопоставили индексы свободной валентности и порядки связей молекулы (A) в основном и первом возбужденном состояниях, вычисленные простым методом МОХ:

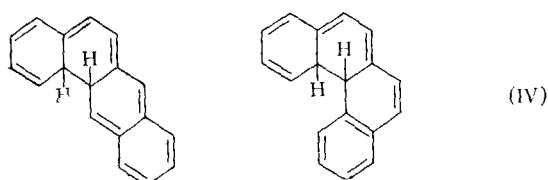


Как видно из схемы (II) при возбуждении молекулы (A) наибольшее понижение порядка связи и повышение индекса свободной валентности атомов происходит в этиленовой связи. Это и приводит к преимущественной димеризации по этиленовой связи. Отсутствие димера, образующегося по типу (C), объясняется, по-видимому, тем, что при этом возникает энергетически значительно менее выгодная хиноидная структура, хотя индексы свободной валентности в пара- $\alpha$ -положениях нафталинового кольца вещества (A) заметно увеличиваются в возбужденном состоянии.

Аналогичным образом истолкован также ход реакции фотоциклизации ряда нафталинзамещенных этиленов<sup>13</sup>:

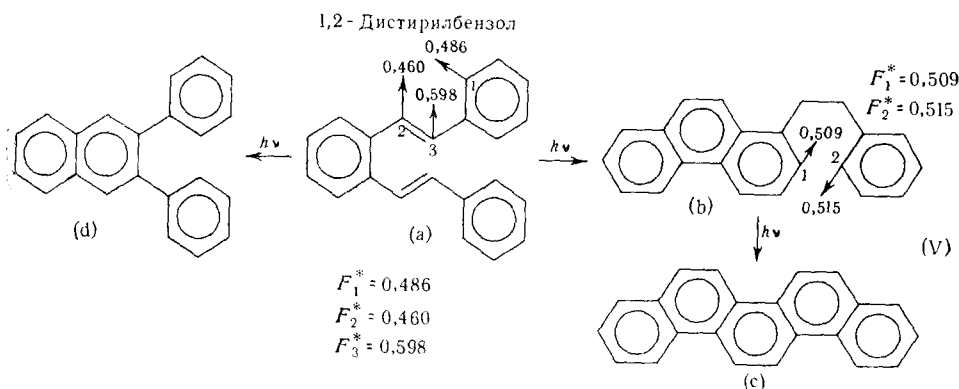


Реакция циклизации может идти как по  $\alpha$ -, так и по  $\beta$ -положениям нафталиновых ядер. Например, для соединения (а) нужно рассмотреть возможность образования следующих двух изомеров:



Индексы свободной валентности для возбужденных молекул, показанные по схеме (III), говорят о том, что циклизация должна идти с образованием связи 1,1' (максимальное значение сумм индексов  $F_r^*$  и  $F_s^*$ ). На опыте действительно происходит циклизация только по  $\alpha$ -положениям, хотя такое направление реакции пространственно более затруднено.

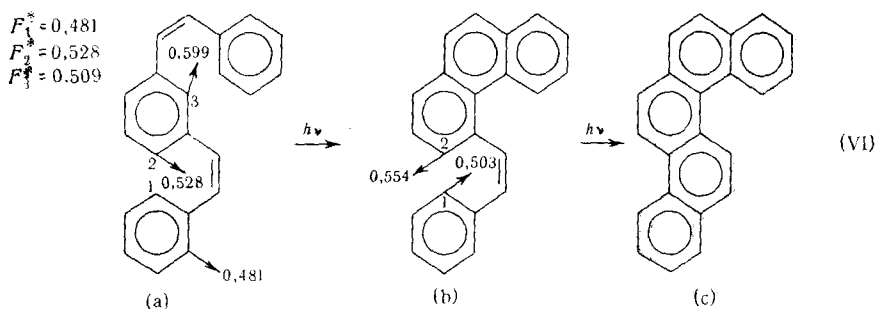
Та же интерпретация дана для реакций фотоциклизации дистирилбензолов (V—VII) <sup>14</sup>:



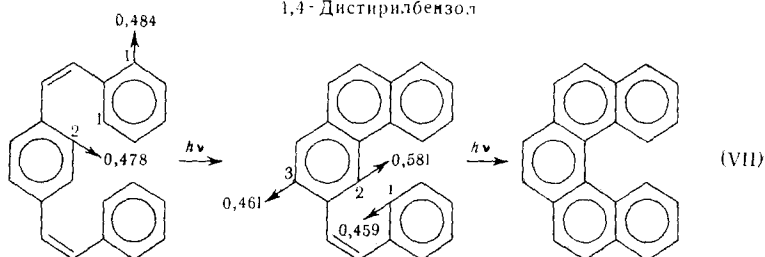
Как и в предыдущем случае циклизация дистирилбензолов должна идти с замыканием связей в местах наибольших значений  $F_s^* + F_r^*$ . Для 1,3- и 1,4-дистирилбензолов или продуктов их циклизации это правило действительно соблюдается. Однако для 1,2-дистирилбензола реакция идет по направлению  $a \rightarrow b \rightarrow c$ , вместо  $a \rightarrow d$ , что связано, по-видимому, со стерическими трудностями образования  $d$ .

Неоднозначность рассмотрения, основанного на сравнении индексов реакционной способности в возбужденном состоянии связана для альтернативных углеводородов с тем, что те положения в молекуле, которые в возбужденном состоянии имеют наибольшую активность (например, наибольшую свободную валентность), наиболее активны и в основном состоянии. Поэтому при отсутствии дополнительных данных трудно ис-

1,3-Дистирилбензол (значения индексов для  
данного соединения вычислены с учетом  
взаимодействия конфигураций)



1,4-Дистирилбензол



Возбужденные состояния

ключить возможность того, что в реакции участвуют колебательно-возбужденные молекулы, находящиеся на основном электронном уровне, которые образуются при деградации электронного возбуждения. Направление реакции таких «горячих» молекул должно, по-видимому, совпадать с направлением термического процесса.

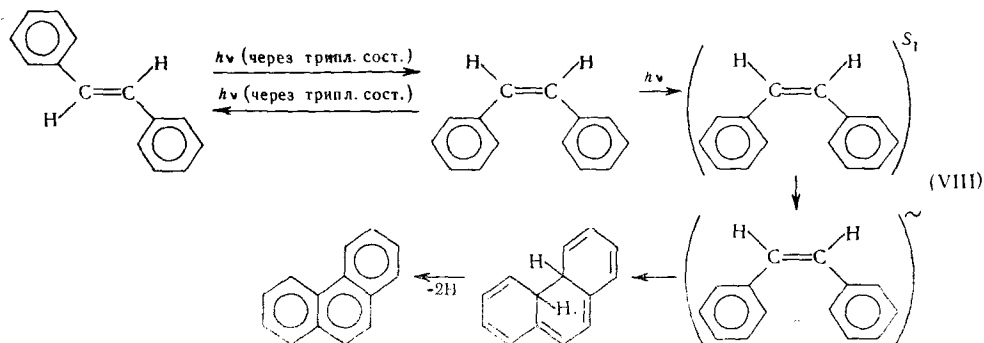
Именно так, по мнению Гюстена и Класинка<sup>15</sup>, протекает циклизация стильбена до 4а,4в-дигидрофенантрена (в присутствии окислителей — кислорода, воздуха, иода и т. п. эта реакция идет до фенантрена). Исследуя фотоциклизацию различных *m*- и *p*-замещенных стильбена, Гюстен и Класинк нашли, что для *m*-замещенных стильбена соблюдается хорошая линейная корреляция между суммой электронных плотностей в основном состоянии на *o*-углеродных атомах, образующих новую связь, и квантовыми выходами реакции. Для возбужденного электронного состояния *m*-замещенных стильбена, а также для основного и возбужденного состояния *p*-замещенных никакой корреляции между электронными плотностями и квантовыми выходами циклизации нет. Это авторы<sup>15</sup> объясняют тем, что циклизация происходит в состоянии колебательного возбуждения молекул стильбена и его производных. Отсутствие влияния *p*-заместителей на скорость реакции объяснено тем, что эти заместители, находясь в *m*-положении к реагирующим углеродным атомам, мало влияют на электронные плотности на этих атомах.

В то же время *p*-заместители существенно сдвигают максимум полосы поглощения стильбена в длинноволновую область. Между частотой максимума поглощения и квантовым выходом реакции циклизации *p*-замещенных установлена линейная зависимость. Авторы считают, что чем больше энергия электронно-возбужденного уровня, с которого молекула переходит на основной уровень, тем большим запасом колебательной энергии она обладает и тем скорее идет реакция циклизации.

Ряд фактов<sup>16</sup> указывает на то, что фотоциклизация стильбена идет через стадию образования синглетных электронно-возбужденных моле-

кул *цис*-стильбена. Например, при возбуждении на триплетный уровень путем триплет-триплетного переноса энергии циклизация не идет<sup>17, 18</sup>. Возможно, колебательная энергия «горячей» молекулы, образующейся при переходе из триплетного состояния, недостаточна для эффективной циклизации.

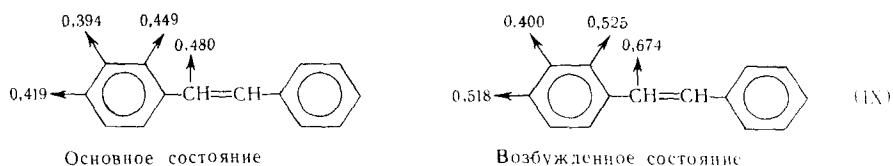
Таким образом, для фотопревращения стильбена и его производных можно написать следующую схему:



Значок ~ означает колебательное возбуждение.

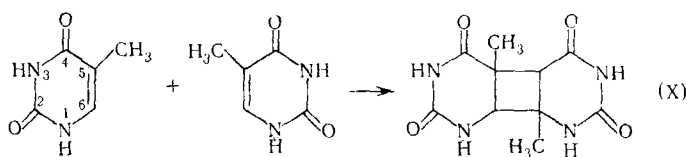
То обстоятельство, что при пиролизе *цис*-стильбена также образуется фенантрен с хорошим выходом<sup>19</sup>, можно считать определенным подтверждением участия в реакции циклизации колебательно-возбужденных молекул стильбена.

Интересно отметить, что независимо от того, принимают ли в реакции участие электронно-возбужденные или колебательно-возбужденные молекулы стильбена, реакция димеризации с образованием тетрафенилциклобутана должна конкурировать с циклизацией до фенантрена. При этом первая реакция, как это видно из значений индексов свободной валентности в основном и возбужденном состояниях, должна идти быстрее, чем вторая:



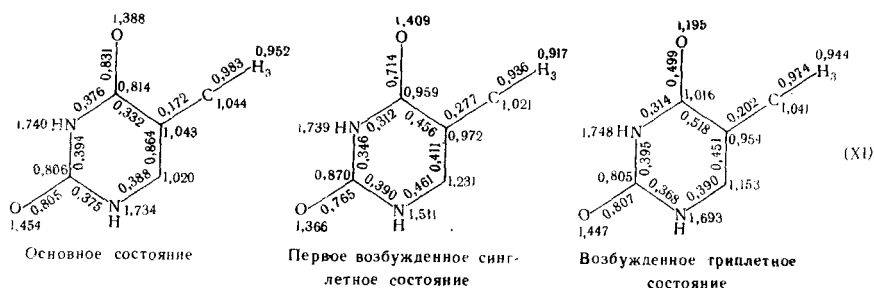
Действительно, в концентрированных растворах преобладает реакция димеризации.

Используя те же простые соображения, Пульман и сотр.<sup>20</sup> рассмотрели реакционную способность пиримидиновых колец в реакции их фотохимической димеризации. Эта реакция играет, по-видимому, важную роль в фотохимии нуклеиновых кислот и, в частности ДНК (нуклеиновые кислоты содержат пиримидиновые кольца как структурные единицы). Димеризация пиримидинов идет путем взаимодействия атомов С-5 и С-6 двух пиримидиновых колец с образованием циклобутанового цикла. Например, циклизация тимина идет по схеме:



Из сопоставления значений электронной плотности и порядков связи в основном и возбужденных состояниях молекулы тимина (XI) ясно, почему циклизация идет по 5-му и 6-му атомам углерода кольца тимина <sup>21\*</sup>:

Электронные плотности и порядки связи тимина



Следует отметить, что различие между индексами реакционной способности в триплетном и синглетном возбужденных состояниях недостаточно, чтобы делать определенные выводы о том, какова мультиплетность молекул, участвующих в реакции.

Таким образом, простое сравнение индексов реакционной способности в некоторых случаях может дать определенную ориентировку в механизме протекания процесса. Однако во многих случаях ответ является неоднозначным.

Для рассмотрения реакции циклизации и циклораспада молекул, обладающих симметрией, возможен более общий подход, который основан на сформулированных Вудвордом и Гоффманом правилах сохранения орбитальной симметрии.

## 2. Реакции с сохранением орбитальной симметрии

Выше отмечалось, что одним из важных вопросов, часто возникающих при исследовании реакционной способности молекул в фотохимических реакциях, является вопрос о том, принимают ли участие в этих реакциях электронно-возбужденные молекулы или горячие молекулы, находящиеся на основном электронном уровне. Как мы видели, ответить на этот вопрос обычно не просто. Однако существует большое количество реакций, так называемых синхронных реакций, для которых на основании соображений, связанных с орбитальной симметрией, можно предсказать будет ли реакция идти через электронно-возбужденное состояние, или она будет протекать на основном электронном уровне. Впервые эти соображения высказали Вудворд и Гоффман <sup>22, 23</sup>, а затем в более строгой форме Лонге-Хиггинс и Абрахамсон <sup>24</sup>. Они основаны на рассмотрении симметрии молекулярных орбиталей исходных веществ и продуктов реакции и сводятся к требованию сохранения этой симметрии в ходе реакции. Поясним это на примерах, рассмотренных в <sup>22-24</sup> — циклодимеризации этилена до циклобутана и циклизации бутадиена до циклобутена.

Для того, чтобы при циклодимеризации этилена из двух  $\pi$ -связей молекул этилена образовались две  $\sigma$ -связи циклобутана, необходимо, чтобы молекулы этилена сблизились между собой до перекрывания электронных  $p$ -оболочек углеродных атомов. Представим себе, что при

\* Расчет проведен методом ССП с учетом взаимодействия одноэлектронных возбужденных состояний.

таком сближении молекулы расположены параллельно друг другу и посмотрим, какова будет симметрия системы в целом относительно двух плоскостей 1 и 2 (рис. 1).

Если молекулы этилена находятся в основном состоянии (связывающая молекулярная орбиталь  $\pi$ ), то возможны два случая: либо молекулы сближаются так, что перекрываются области  $\pi$ -электронных облаков одинакового знака, либо сближение происходит так, что перекрываются области  $\pi$ -электронных облаков с противоположными знаками (рис. 2).

В первом случае между двумя молекулами этилена возникает связывающее взаимодействие — комбинация из двух  $\pi$ -электронных функций этилена симметрична относительно обеих плоскостей 1 и 2 (назовем такую комбинацию  $SS$ ). Во втором случае возникает слабое отталкивающее взаимодействие между сближающимися молекулами и электронная комбинация симметрична относительно плоскости 1 и антисимметрична относительно плоскости 2 ( $SA$ ). Если обозначить  $\pi$ -электронную функцию одной молекулы этилена через  $\pi_1$ , а второй  $\pi_2$ , то первую комбинацию можно охарактеризовать функцией  $\pi_1 + \pi_2$ , а вторую  $\pi_1 - \pi_2$ .

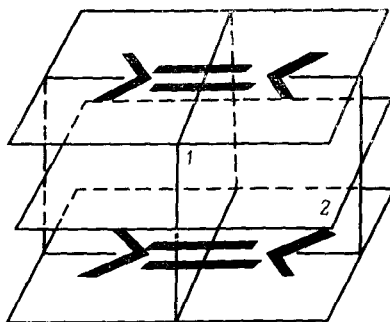


Рис. 1. Сближение двух параллельных молекул полиэтилена<sup>3</sup>

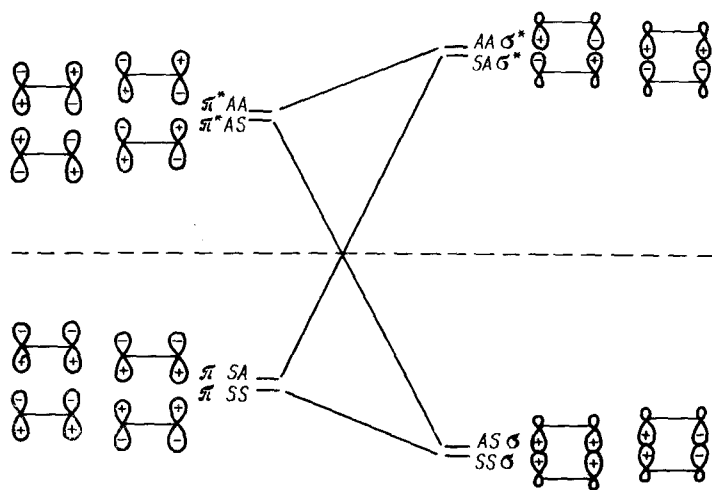


Рис. 2. Корреляционная диаграмма образования циклобутана из двух молекул этилена<sup>8</sup>

Если теперь посмотреть, что происходит при сближении двух молекул этилена, находящихся в электронно-возбужденном состоянии ( $\pi_1^*$  и  $\pi_2^*$ ), то из рис. 2 нетрудно заметить, что опять возможна связывающая комбинация  $\pi_1^* + \pi_2^*$ , характеризующаяся симметрией  $AS$  и разрыхляющая комбинация  $\pi_1^* - \pi_2^*$  с симметрией  $AA$ .

Аналогичным образом можно рассмотреть симметрию различных состояний циклобутана. Различие состоит в том, что атомы углерода в молекуле циклобутана соединены между собой  $\sigma$ -связями. Связывающими состояниями тут будут, очевидно, состояния  $\sigma_1 + \sigma_2$  и  $\sigma_1 - \sigma_2$  с сим-



метрией  $SS$  и  $AS$ . Разрыхляющими состояниями являются состояния  $\sigma_1^* + \sigma_2^*$  и  $\sigma_1^* - \sigma_2^*$ , с симметрией  $SA$  и  $AA$ .

Соединим теперь линиями состояния одинаковой симметрии циклобутана и системы из двух молекул этилена, как это сделано на рис. 2. Получим корреляционную диаграмму, подобную тем, которые предложили в свое время Хунд и Маликен<sup>25</sup> для выяснения связей молекулярных орбиталей двухатомных молекул с атомными орбитами составляющих их атомов.

Рассматривая две сближившиеся молекулы этилена как некое единое образование, разместим на его электронных орбиталях четыре  $\pi$ -элек-

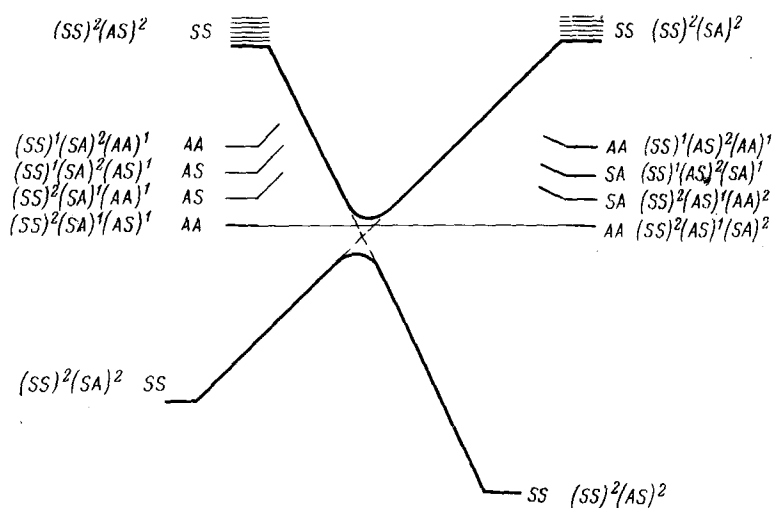


Рис. 3. Диаграмма электронного состояния для реакции образования циклобутана из двух молекул этилена. Симметрия состояния определяется соотношением:<sup>8</sup>

$$S \times S \rightarrow S \leftarrow A \times A$$

$$S \times A \rightarrow A \leftarrow A \times S$$

трона в соответствии с принципом Паули. Очевидно, что самым низшим состоянием такой системы должно быть симметричное ( $S$ ) состояние  $(SS)^2(SA)^2$ . Аналогичным образом, низшим электронным состоянием циклобутана должно быть состояние  $(SS)^2(AS)^2$  с симметрией  $S$ , на котором размещены четыре  $\sigma$ -электрона. Низший уровень комбинации из двух молекул этилена должен коррелировать с дважды возбужденным состоянием циклобутана  $(SS)^2(SA)^2$ , а низший уровень циклобутана с дважды возбужденным состоянием системы из двух молекул этилена  $(SS)^2(AS)^2$ . Однако, так как все эти состояния имеют одинаковую симметрию, то к ним применимо правило непересечения, согласно которому уровни одинаковой симметрии не пересекаются вследствие электронного отталкивания. В результате диаграмма приобретает вид, показанный на рис. 3, где видно, что основной уровень двух молекул этилена коррелирует с основным уровнем циклобутана. Высшие возбужденные уровни также коррелируют между собой. Из диаграммы видно, что для превращения двух сближившихся молекул этилена, находящихся в основном состоянии, в циклобутан с сохранением симметрии система должна преодолеть энергетический барьер. Поэтому такой процесс маловероятен. Маловероятна также ситуация, когда два  $\pi$ -электрона молекул этилена переведены на возбужденные орбиты — состояние, при котором

переход в циклобутан может идти без энергии активации. Однако перевод одного  $\pi$ -электрона этилена в низшее возбужденное состояние дает симметричную функцию  $(SS)^2(SA)^1(AS)^1$ , которая коррелирует с низшим возбужденным состоянием молекулы циклобутана  $(SS)^2(AS)^1(SA)^1$ , соответствующим возбуждению одного  $\sigma$ -электрона. Другими словами такое превращение разрешено по симметрии и не требует, как это видно из диаграммы, энергии активации. В то же время это состояние легко реализуется при действии света на этилен (для многих соединений такой возбужденный димер — эксимер можно даже наблюдать спектрально).

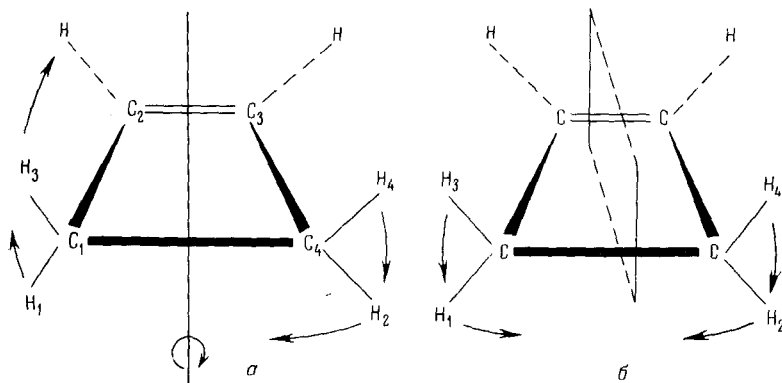


Рис. 4. Симметрия конротаторного (а) и дисротаторного (б) превращения<sup>26</sup>

Из этого следует, что реакция димеризации этилена должна идти фотохимически и не должна идти термически\*.

Корреляционные диаграммы позволяют также выявить закономерности протекания обратимой реакции циклобутен  $\rightleftharpoons$  бутадиев. Подобные реакции, идущие с образованием  $\sigma$ -связи из двух  $\pi$ -электронов без изменения числа атомов в молекуле, называют электроциклическими. Превращение циклобутена в бутадиев может происходить двумя путями (рис. 4): разрыв  $\sigma$ -связи между атомами  $C_1$  и  $C_4$  происходит так, что

метиленовые группы  $\begin{array}{c} H_3 \\ \diagup \\ C_1 \\ \diagdown \\ H_1 \end{array}$  и  $\begin{array}{c} H_4 \\ \diagup \\ C_4 \\ \diagdown \\ H_2 \end{array}$  вращаются либо в одном на-

правлении (рис. 4, а), либо в противоположных (рис. 4, б). Первый путь называют конротаторным, второй — дисротаторным. Очевидно, что при конротаторном раскрытии цикла система в течение всей реакции сохраняет ось симметрии второго порядка. При дисротаторном раскрытии цикла система сохраняет плоскость симметрии. То же самое справедливо и для обратной реакции — циклизации бутадиев.

Естественно, если полиен или циклическая форма не содержат заместителей, то различить экспериментально конротаторное и дисротаторное превращение нельзя. Однако, если заменить по одному атому водорода у крайних углеродных атомов на какой-либо заместитель (как это сделано на рис. 5, а и 5, б), то каждый из типов вращения дает разные пространственные изомеры.

\* Под термическим процессом в данном случае подразумеваются также процессы, в которых участвуют колебательно-возбужденные молекулы, образующиеся при переходе молекулы из электронно-возбужденного в основное состояние.

Используя тот же принцип сохранения орбитальной симметрии, можно построить для указанных реакций корреляционные диаграммы<sup>8</sup> подобно тому, как это было сделано для этилена. Эти диаграммы показывают, что взаимные конротаторные превращения циклобутен  $\rightleftharpoons$  бутадиен должны идти термически, а дисротаторные — фотохимически из первых возбужденных состояний.

Те же самые выводы сделаны в первой работе Вудворда и Гоффмана<sup>22</sup> с помощью более простых рассуждений, которые основаны на предположении о том, что характер электроциклической реакции определяется симметрией высшей занятой орбитали ациклического продукта. Для основного состояния бутадиена такой орбитой является  $\psi_2$  (рис. 5).

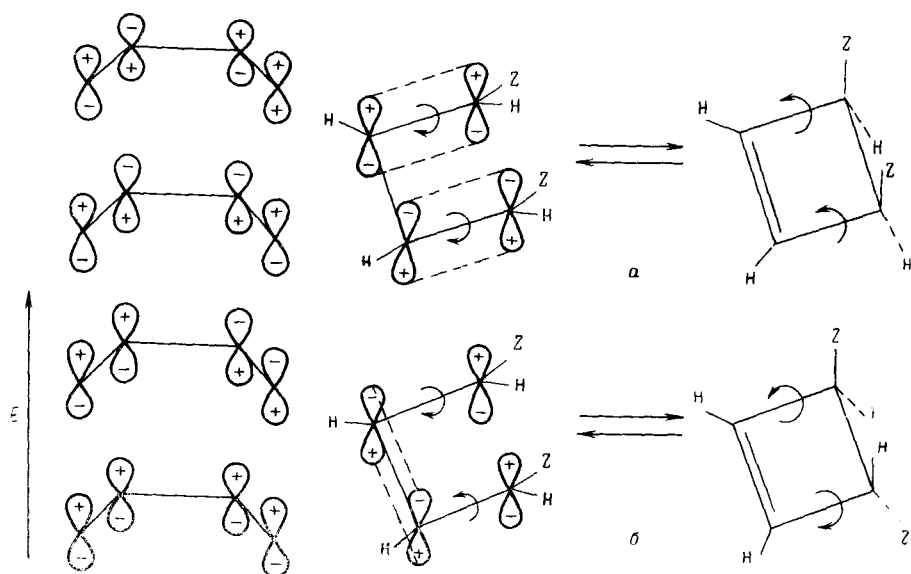


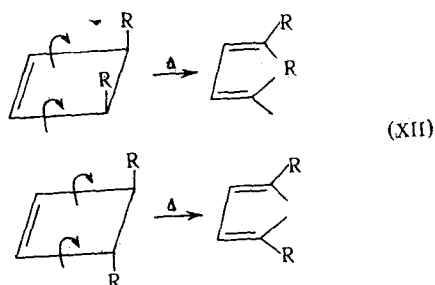
Рис. 5. Схема электроциклической реакции бутадиен  $\rightleftharpoons$  циклобутен<sup>26</sup>

Как видно из рис. 5, а превращение  $\pi$ -связи в связывающую  $\sigma$ -связь цикла так же, как обратный процесс, требует конротаторного превращения. Для фотохимической реакции, где высшим заселенным уровнем бутадиена является  $\psi_3$  (рис. 5, б), циклизация и раскрытие цикла идут через дисротаторное перемещение. Хотя такие рассуждения и оставляют некоторые сомнения<sup>24</sup>, тем не менее они являются простым и удобным приемом и приводят к тем же выводам, что и корреляционные диаграммы. Например, рассмотрение высших занятых орбит предсказывает, что для электроциклической реакции: катион циклопропила  $\rightleftharpoons$  аллильный катион — термическая реакция должна быть дисротаторной, а фотохимическая — конротаторной<sup>22</sup>. То же дает корреляционная диаграмма<sup>24</sup>. Реакция гексатриен  $\rightleftharpoons$  циклогексадиен также должна быть при дисротаторном превращении термической, а при конротаторном — фотохимической.

Обобщая все эти результаты, Вудворд и Гоффман пришли к выводу, что для систем, ациклические компоненты которых содержат  $4n$   $\pi$ -электронов ( $n=0, 1, 2, 3, \dots$ ) электроциклические реакции идут термически конротаторным путем и фотохимически — дисротаторным. Для системы с ациклическим компонентом, содержащим  $4n+2$   $\pi$ -электронов термическое и фотохимическое превращения идут при обратных направлениях

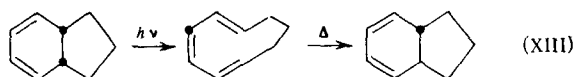
вращения. Эта закономерность и составляет содержание одного из известных правил Вудворда и Гоффмана.

В соответствии с правилами Вудворда — Гоффмана при термическом раскрытии циклобутенового кольца, у которого в положениях 1 и 4 находятся заместители, образуются изомеры, соответствующие конротаторному процессу<sup>27–29</sup>:



Значок  $\Delta$  означает нагревание,  $R = \text{CH}_3, \text{COOCH}_3, \text{CH}_2\text{OTs}, \text{Cl}$ .

Очень показательна последовательность превращения полностью — *цис*-1,3,5-циклононатриена<sup>30, 31</sup>

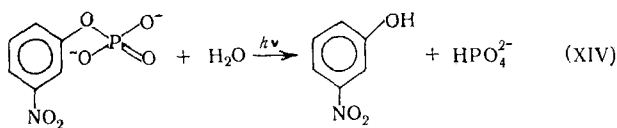


Принципу сохранения орбитальной симметрии следуют все органические реакции, идущие синхронно<sup>8</sup>. К ним относятся реакции Дильса — Альдера, некоторые перегруппировки (Клайзена, Коупа, сигматропные перегруппировки) и т. д. Для этих реакций также были сформулированы «правила отбора».

### III. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

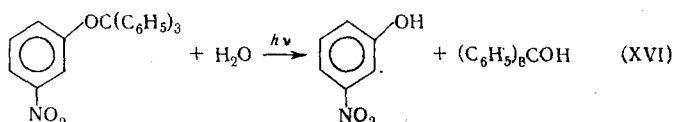
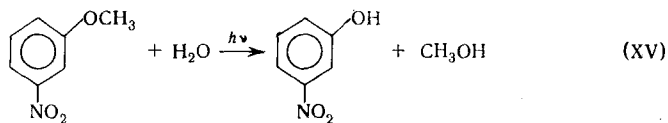
Возможности и недостатки использования простого метода МО для истолкования химического поведения возбужденных молекул выявляются также при рассмотрении фотохимических реакций гетеролитического замещения в ароматических веществах.

В 1956 г. Хавинга и сотр.<sup>32</sup> обнаружили, что при облучении светом водных растворов нитрофенилфосфатных и сульфатных эфиров идет гидролиз этих веществ до нитрофенола и соответствующей кислоты, например:



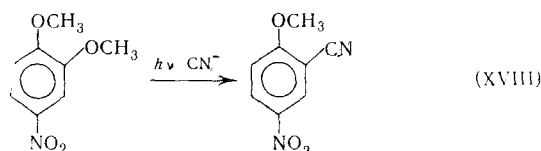
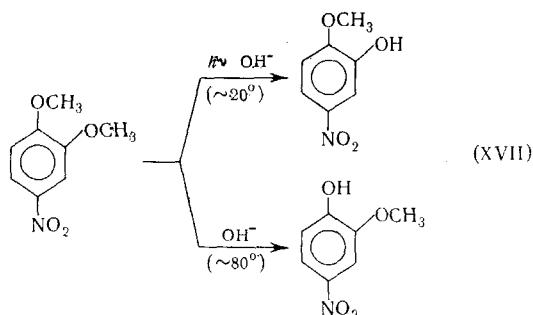
В то же время в отсутствие света эти вещества вполне устойчивы по отношению к воде. Особенно удивительно было то, что фотохимический гидролиз идет с наибольшим квантовым выходом в том случае, когда эфирная группа находится в мета-положении по отношению к нитрогруппе, в то время как орто- и пара-производные остаются при действии света очень мало активными. Известно, что при обычных темновых реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа должна ориентировать в орто- и пара-положения, независимо от того, идет ли реакция в результате взаимодействия замещающего реагента с атомом фтора

(серы) или с атомом углерода в кольце. Опыты с *m*-нитрофенилфосфатом и  $H_2^{18}O$  показали, что при  $pH \leq 12$  фотогидролиз идет путем взаимодействия воды с атомом фосфора, а при  $pH > 12$  с атомом углерода в кольце<sup>33</sup>. Нуклеофильное замещение идет также с  $CH_3NH_2$ ,  $CH_3OH$  и т. п. с образованием  $m-NO_2C_6H_4NHCH_3$ ,  $m-NO_2C_6H_4OCH_3$ . Фотогидролиз идет также с *m*-нитроанизолом<sup>32, 34</sup>, *m*-нитрофенилтретилом и *m*-цианофенилтретилом<sup>35</sup>.



Последняя реакция в темноте не идет, хотя соответствующий *p*-изомер легко гидролизруется при 25°.

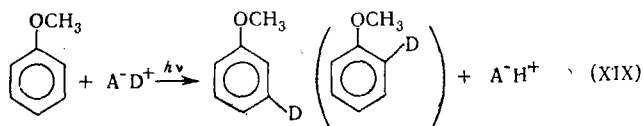
Особенно четко видна избирательность фотореакции, когда одинаковые заместители в кольце находятся как в *m*-, так и в *p*-положениях (4-нитровератрол)<sup>36, 37</sup>:



Аналогичным образом протекает реакция 4-нитровератрола с метиламином<sup>38</sup>.

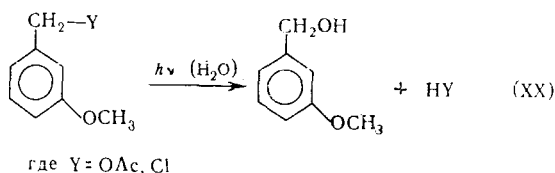
К фотохимическим реакциям электрофильного замещения относится дейтерообмен в ароматических соединениях, который был обнаружен независимо в работах Бие и Хавинги<sup>39</sup> и Кузьмина, Березина с сотр.<sup>40</sup>

В работе Бие и Хавинги<sup>39</sup> изучен индуцированный светом дейтерообмен между анизолом и дейтероуксусной и трифтордейтероуксусной кислотами. Оказалось, что фотозамещение водорода в бензольном кольце на дейтерий идет только в орто- и мета-положениях; пара-положение практически неактивно:



Кузьмин и др.<sup>40</sup> изучали фотообмен дейтерированных нафталина и антрацена с серной кислотой. Скорость обмена оказалась зависящей от кислотности среды, что характерно также для темновых гетеролитических реакций замещения.

Циммерман и Сэндел<sup>41</sup> сопоставили фотогидролиз растворов *m*- и *p*-метоксибензилацетатов, 3,5-диметоксибензилацетата и *m*-метоксибензилхлорида в водных растворах диоксана. Во всех случаях, когда замещенная бензильная группа стояла в мета-положении, протекает с большим выходом фотогидролиз (наличие двух метоксигрупп в мета-положении значительно повышает роль гидролиза по сравнению с гомолитическим радикальным распадом):



Пара-производные практически не гидролизуются. В данном случае замещение идет в боковой цепи, однако очевидно, что электронодонорный заместитель активирует фотореакцию в мета-положении, как и при замещении в кольце.

В работах<sup>34, 39-43</sup> было дано истолкование полученных результатов путем сопоставления электронной плотности у различных атомов молекулы. При переходе молекулы из основного состояния в возбужденное электронные плотности изменяются, что можно проиллюстрировать на примере катиона и аниона бензила<sup>41</sup>. Здесь группы  $\text{---CH}_2^+$  и  $\text{---CH}_2^-$  играют роль электроноакцепторного и электронодонорного заместителей (рис. 6).

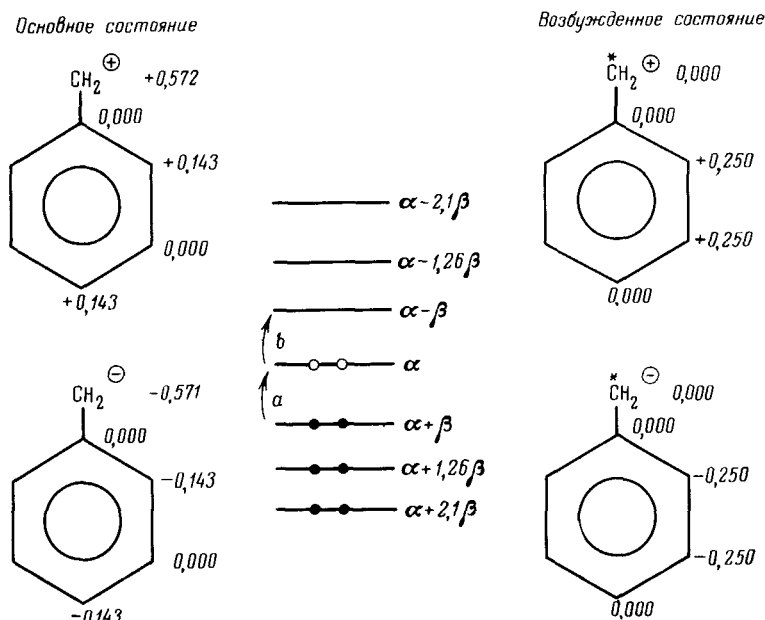
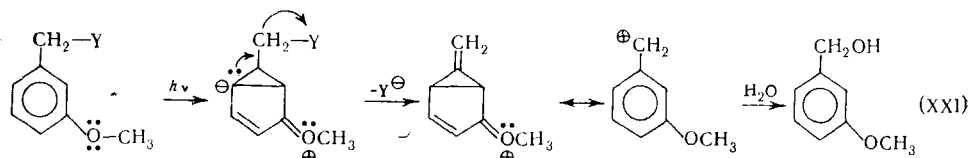


Рис. 6. Распределение зарядов в катионе и анионе бензила<sup>41</sup>

Как видно из рис. 6, в основном состоянии в катионе и анионе положительный и отрицательный заряды локализованы в орто- и пара-положениях, в то время как в первом возбужденном состоянии заряды локализованы в орто- и мета-положениях. Этот простой пример показывает, что переход молекулы в возбужденное состояние должен благоприятствовать как нуклеофильному, так и электрофильному замещению в орто- и мета-положениях. Для объяснения реакции (XX) Циммерман и Сэндел<sup>41</sup> предположили, что в метоксибензил-производных в возбужденном состоянии происходит локализация отрицательного заряда на заместителе Y с последующей диссоциацией молекулы на метоксибензильный катион:



Аналогичные результаты по распределению зарядов получены и при более строгом рассмотрении замещенных бензола методом «молекула в молекуле»<sup>41, 43</sup>.

Качественно ту же картину перераспределения электронной плотности при возбуждении молекулы получили Бие и Хавинга<sup>39</sup> при расчете методом самосогласованного поля конкретных молекул фенола (аналог анизол), нитробензола и нитрофенолов (рис. 7).

Таким образом, локализация в том или ином месте возбужденной молекулы отрицательного или положительного заряда определяет, по-видимому, наиболее благоприятное место атаки электрофильным или нуклеофильным заместителями. Ряд данных<sup>34, 36</sup> с большой определенностью указывает на то, что в реакции участвуют синглетные молекулы, находящиеся на первом  $\pi$ - $\pi^*$ -уровне возбуждения.

Изложенный подход к оценке реакционной способности возбужденных молекул в реакциях замещения совершенно аналогичен тем подходам, которые характерны и для оценки реакционной способности молекул в основном состоянии, когда в качестве модели переходного состояния принимают  $\pi$ -комплекс. В этом случае электронная плотность является характерным индексом, определяющим энергию активации процесса. Однако, согласно<sup>34, 36</sup>, энергия активации для фотореакций замещения близка к нулю. Следовательно, применение таких индексов реакционной способности, как электронная плотность в рамках представлений об активированном комплексе, как уже отмечалось, вызывает определенные сомнения<sup>44, 45</sup>. Некоторые качественные соображения<sup>34, 44</sup> сводятся в основном к тому, что между атомами, на которых локализованы положительные или отрицательные заряды, и замещающими реагентами возникают кулоновские силы взаимодействия, повышающие сечение реакции именно в этих местах молекулы. Такие представления носят скорее интуитивный характер и не связаны с конкретной моделью реакции.

Можно предложить также и другое объяснение, полагая, что измеряемые малые величины энергии активации фотореакций являются кажущимися. Действительно, если замещающий реагент — тушитель, то вполне вероятно, что процесс тушения протекает по тому же пути, что и фотохимическая реакция<sup>34, 46</sup>. Тогда оба конкурирующих процесса (тушение и химическая реакция) должны иметь близкую энергию активации, и повышение температуры, увеличивая скорости обоих процессов,

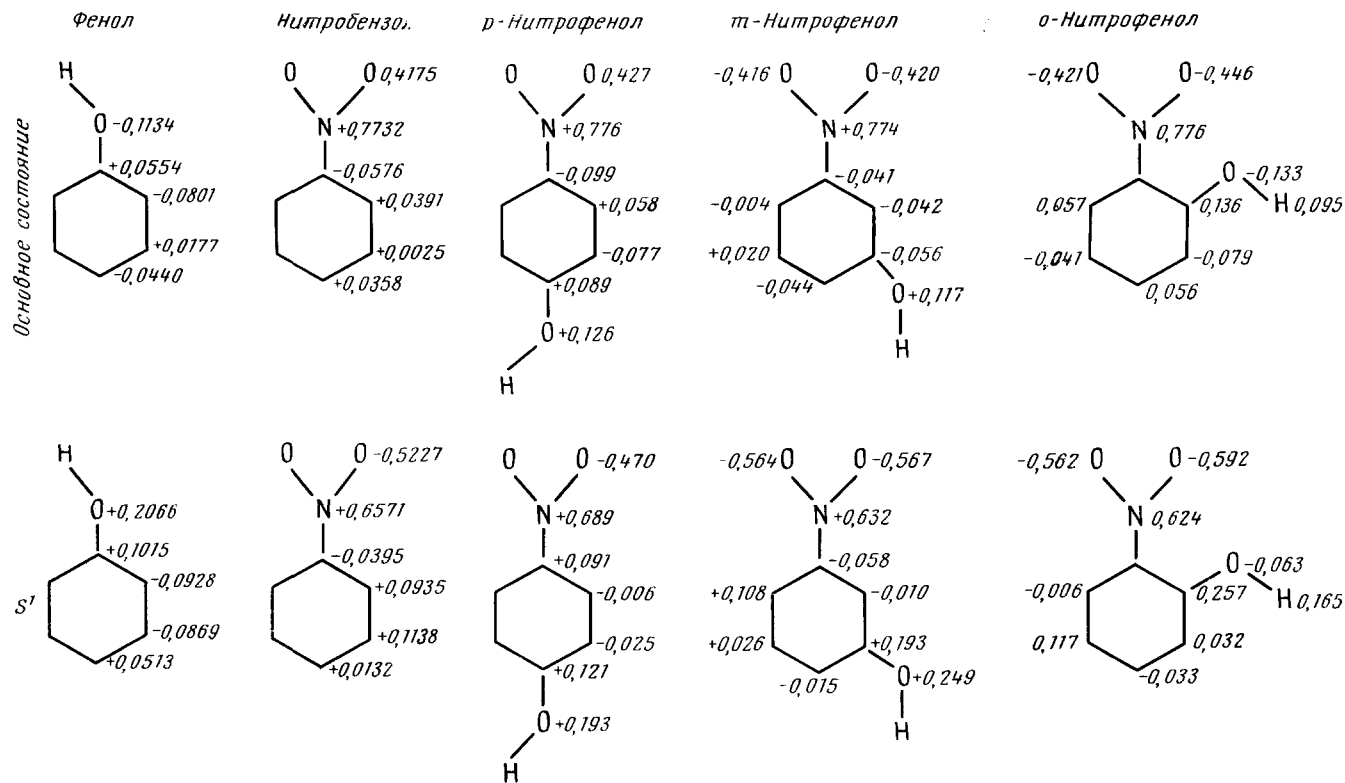


Рис. 7. Распределение зарядов в основном и низшем возбужденном синглетном ( $\pi - \pi^*$ ) состояниях в замещенных бензолах <sup>34</sup>



не должно менять соотношения между ними и, следовательно, квантовый выход реакции.

На рис. 8 показана возможная схема реакции замещения.

Наглядную пространственную картину пересечения потенциальных поверхностей реакции предложил Кузьмин<sup>47, 48</sup>. Так же, как и Ховинга, он считает, что реакция идет неадиабатическим путем, т. е. в ходе реакции происходит деградация энергии электронного возбуждения. В духе идей Нагакуры<sup>50</sup>, Кузьмин<sup>47-49</sup> считает, что и в возбужденном состоянии реакции гетеролитического замещения предшествует перенос электрона.

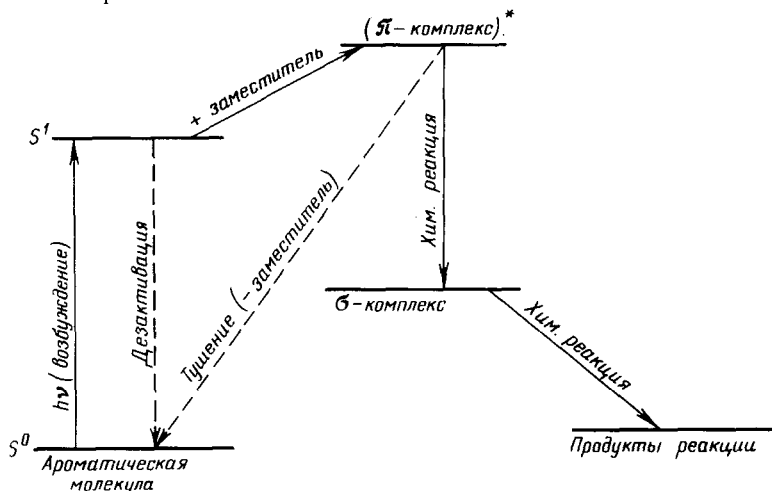
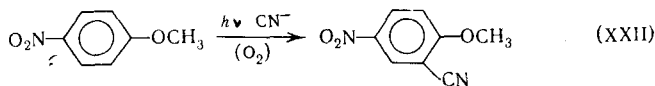


Рис. 8. Схема элементарных процессов при реакции фотозамещения в ароматическом кольце<sup>34</sup>

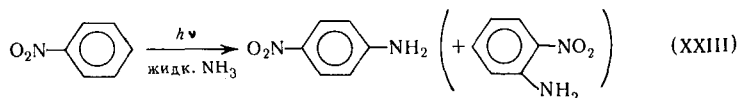
Нужно отметить, что не все фотореакции гетеролитического замещения идут в соответствии с распределением электронной плотности в возбужденной молекуле. Так например, фотохимическое дейтерирование нитробензола идет только в пара- и мета-положении<sup>39</sup>, хотя различие в электронной плотности между мета- и орто-положениями незначительно (рис. 7).

Фотоцианирование *p*-нитроанизола идет в *o*-положение по отношению к оксигруппе<sup>51</sup>:



хотя в соответствии с рис. 7 это положение наименее благоприятно для нуклеофильного замещения.

Направление реакции аминирования нитробензола в жидком аммиаке<sup>52</sup> также не согласуется с распределением зарядов в кольце:



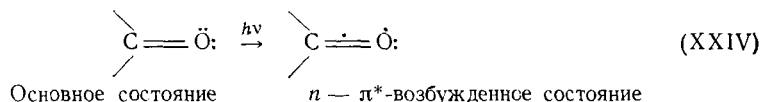
Хавинга и сотр.<sup>36</sup> объясняют направление этой реакции тем, что в ней участвуют нейтральные молекулы аммиака и электронная плотность вблизи различных углеродных атомов кольца уже не должна иметь ре-

шающего значения. В этом случае в качестве модели переходного состояния следует принять  $\sigma$ -комплекс, и в качестве индекса реакционной способности лучше рассматривать энергию локализации. Возможно также, что реакция (XXIII) идет с горячими молекулами (после перехода молекулы в основное состояние). В этом случае преимущественное образование пара-замещенного производного согласуется с распределением электронной плотности в молекуле.

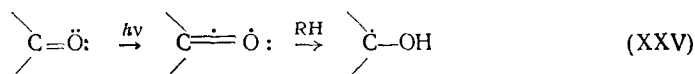
#### IV. РЕАКЦИИ ОТРЫВА ВОДОРОДА КЕТОНАМИ

Довольно выразительная картина влияния структуры молекул на их реакционную способность в возбужденном состоянии возникает при качественном рассмотрении фотохимических реакций кетонов. Фотохимические реакции кетонов являются одним из важнейших и наиболее изученных разделов органической фотохимии. Их рассматривают практически во всех монографиях по фотохимии и во многих обзорах (см. например, <sup>1-5, 7, 53</sup>). Мы ограничимся здесь рассмотрением в интересующем нас аспекте некоторых реакций отрыва водорода карбонильной группой.

Специфика фотохимического поведения кетонов определяется наличием у них карбонильной группировки  $C=O$  со свободной парой электронов на атоме кислорода. При поглощении молекулой кванта света один из электронов этой пары может переходить с несвязывающей  $2p_y$  орбиты на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиту ( $n-\pi^*$ -переход).

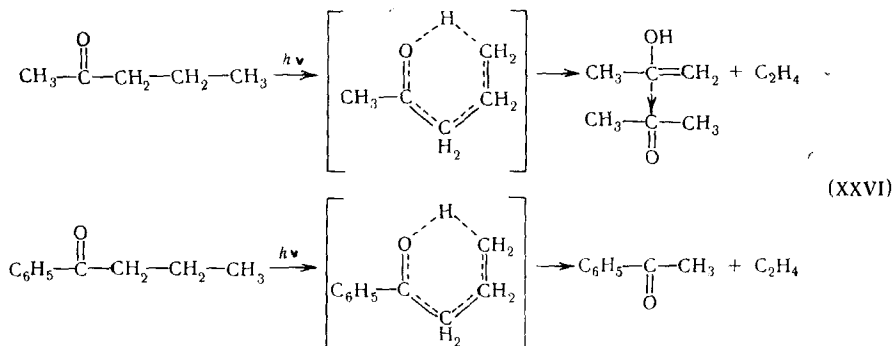


Этот переход является запрещенным по симметрии, поэтому соответствующая ему полоса поглощения (в области 300 нм) обычно мала. Возможны, разумеется, и  $\pi-\pi^*$  и  $n-\sigma^*$ -переходы, однако для алифатических и многих ароматических кетонов  $n-\pi^*$ -состояние является самым низким электронно-возбужденным состоянием молекулы. Второй важной особенностью многих кетонов является сравнительная легкость интеркомбинационного перехода возбужденной молекулы из синглетного в триплетное состояние. Так как триплетные состояния обычно обладают значительно большим временем жизни, чем синглетные, то это увеличивает возможности молекулы вступить в химическую реакцию. При переходе одного из электронов пары с  $n$ -орбиты на  $\pi^*$ -орбиту взаимодействие между этими электронами ослабевает, и в карбонильной группировке возникает структура, подобная свободному радикалу со смещением отрицательного заряда к карбонильному атому углерода. По-видимому, поэтому карбонилсодержащие соединения в возбужденном состоянии легко отрывают водород с образованием связи  $O-H$ :



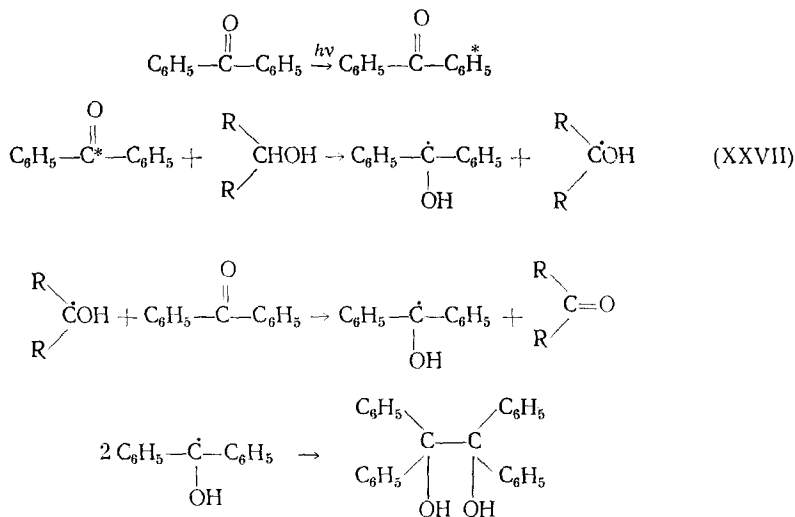
Отрыв водорода может происходить как межмолекулярно, например, от молекулы растворителя, так и внутримолекулярно, т. е. от водородсодержащих групп самого кетона. Последний процесс идет особенно легко, если у кетона есть алифатический заместитель, содержащий водород в  $\gamma$ -положении к карбонильной группе. По-видимому, при этом процесс идет через стадию образования шестичленного промежуточного цик-

ла<sup>54-56</sup> и заканчивается отщеплением от кетона непредельного соединения:



Такое откусывание возбужденной молекулой кетона собственного хвоста называют расщеплением Норриша «по типу II».

Наиболее известной фотохимической реакцией межмолекулярного отрыва водорода кетоном является реакция образования бензпинакола из бензофенона, открытая Чиамичианом и Зильбером в начале нашего века<sup>57</sup>. Как показали Питте и сотр., реакции такого типа идут по схеме<sup>58</sup>:



Максимально возможный квантовый выход исчезновения кетона в этой реакции равен 2.

Так как в этой реакции участвует триплетное  $n-\pi^*$ -состояние бензофенона<sup>59-62</sup>, являющееся самым низким электронно-возбужденным состоянием, то важно рассмотреть, насколько решающими являются мультиплетность, природа состояния ( $n-\pi^*$  или  $\pi-\pi^*$ ) и энергия возбужденной молекулы для ее способности вступать в реакцию отрыва водорода.

Данные, имеющиеся в литературе<sup>62</sup>, позволяют считать, что участию синглетных возбужденных молекул бензофенона в реакции отрыва водорода должно прежде всего препятствовать малое время жизни этих молекул<sup>60</sup>. Это должно особенно отчетливо проявляться для случаев, когда скорости отрыва водорода ( $k_r$ ) малы по сравнению со скоростью диффузии. Действительно, квантовый выход отрыва водорода опреде-

ляется в простейшем случае очевидным выражением

$$\varphi = \frac{k_r [B^*] [RH]}{k_r [B^*] [RH] + 1/\tau [B^*]} \quad (\text{XXVIII})$$

где  $k_r$  — константа скорости отрыва водорода,  $[B^*]$  и  $[RH]$  — концентрации возбужденных молекул бензофенона и донора водорода,  $\tau$  — естественное время жизни  $B^*$ . Если предположить, что реакционная способность возбужденных синглетных и триплетных молекул кетона в  $n-\pi^*$ -состоянии приблизительно одинакова, т. е.  $k_r^S = k_r^T \simeq 10^6$  л/моль·сек<sup>63</sup>, а  $\tau_S \leq 10^{-9}$  сек, то даже для реакции в чистом спирте ( $[RH] \simeq 10$  М)  $\varphi$  для синглетных молекул должен быть  $\leq 10^{-2}$ , в то время как для триплетных молекул  $\varphi \simeq 1$  ( $\tau_T \simeq 10^{-5}$  сек). Следует учесть, что для бензофенона квантовый выход синглет-триплетной конверсии близок к 1. Отсюда ясно, что в реакции должны участвовать практически только триплетные молекулы бензофенона, даже если их реакционная способность несколько ниже, чем у синглетных возбужденных молекул. Сообщение о том, что в отрыве водорода могут участвовать и синглетные возбужденные молекулы<sup>64</sup> не подтвердилось<sup>65</sup>.

Рассмотрим теперь, в какой степени  $n-\pi^*$ -состояние определяет реакционную способность кетонов. Как уже отмечалось, слабое взаимодействие между  $n$ - и  $\pi^*$ -орбитами приводит к тому, что возбужденная в  $n-\pi^*$ -состояние карбонильная группа ведет себя подобно свободному радикалу. Уоллинг и Джибиан<sup>66, 67</sup> сопоставили реакционные способности возбужденной молекулы бензофенона и тетрабутоксид-радикала по отношению к различным донорам водорода (спирты, предельные углеводороды, алкилбензолы). Показано, что реакционная способность алкоксирадикала и возбужденной молекулы бензофенона изменяется симбатно в ряду исследованных доноров, хотя чувствительность возбужденных молекул к прочности связи С—Н донора несколько выше, чем радикалов.

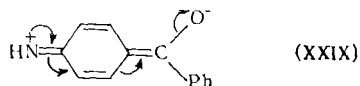
Реагирующим (достаточно долгоживущим) является обычно низшее возбужденное триплетное состояние кетона. Поэтому понижение энергии  $\pi-\pi^*$ -возбуждения или увеличение энергии  $n-\pi^*$ -возбуждения может привести к тому, что низшим возбужденным состоянием станет состояние  $\pi-\pi^*$  или его вклад в низшее возбужденное состояние заметно возрастет. Сопоставление времени высвечивания и спектров фосфоресценции ацетофенона и его моно- и диметилпроизводных в различных растворителях позволяет сделать вывод о том, что с увеличением числа метильных групп в бензольном кольце триплетный уровень  $n-\pi^*$ -состояния повышается, а  $\pi-\pi^*$ -состояния снижается<sup>68</sup>. В соответствии с этим резко снижаются и квантовые выходы восстановления кетонов в 2-пропанол и циклогексане. Нужно, однако, отметить, что, хотя для диметилацетофенона низшим триплетным уровнем является  $\pi-\pi^*$ -состояние, реакция образования пинакола все же идет с ощутимым квантовым выходом.

Та же закономерность наблюдается при переходе от ацетофенона к ацетонафону, т. е. при замене бензольного кольца нафталиновым<sup>69</sup>. В ацетонафтоне низшим триплетным состоянием является  $\pi-\pi^*$ -состояние, которое не обладает достаточной реакционной способностью для отрыва водорода от спирта. Однако реакция довольно легко идет с более сильным восстановителем — три- $n$ -бутилстаннатом.

Таким образом, мы видим, что переход от  $n-\pi^*$  к  $\pi-\pi^*$ -состоянию существенно понижает реакционную способность возбужденных молекул кетонов в реакции отрыва водорода, хотя и не полностью подавляет реакцию. Последнее обстоятельство, по-видимому, можно объяснить тем, что в возбужденном  $\pi-\pi^*$ -состоянии кетона всегда есть некоторый вклад  $n-\pi^*$ -состояния.

Портер и Сапен<sup>70</sup> считают, что  $\pi-\pi^*$ -состояние «само по себе» обладает определенной реакционной способностью в реакции фотовосстановления. Подтверждением этого они считают опыт по сенсibilизированному фотовосстановлению  $\alpha$ -нафталдегида. Низшим триплетным уровнем этого вещества является  $\pi-\pi^*$ -состояние ( $19\,900\text{ см}^{-1}$ ), которое лежит более, чем на  $3000\text{ см}^{-1}$  ниже триплетного  $n-\pi^*$ -уровня. Заселение низшего  $\pi-\pi^*$ -уровня осуществлялось путем переноса энергии возбуждения от  $4,4'-[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{-PhCO}$ , низший триплетный уровень которого лежит вблизи  $21\,700\text{ см}^{-1}$ . Оказалось, что при таком избирательном заселении триплетного  $\pi-\pi^*$ -состояния нафталдегида квантовый выход реакции фотовосстановления значительно выше, чем при прямом возбуждении альдегида. Однако и в этом случае трудно, по-видимому, утверждать, что низший уровень является «чистым»  $\pi-\pi^*$ -уровнем.

При введении в пара-положение бензольного кольца бензофенона электронодонорных заместителей ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{HO}-$ ) квантовые выходы фотовосстановления резко уменьшаются<sup>26</sup>. Портер и сотр.<sup>65, 70</sup> показали, что причиной этого является возникновение состояния с переносом заряда (СПЗ), которое приводит к исчезновению дефицита электронной плотности на карбонильном кислороде в возбужденном состоянии. Более того, в этих возбужденных молекулах отрицательный заряд смещается в сторону карбонильного кислорода:

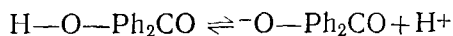


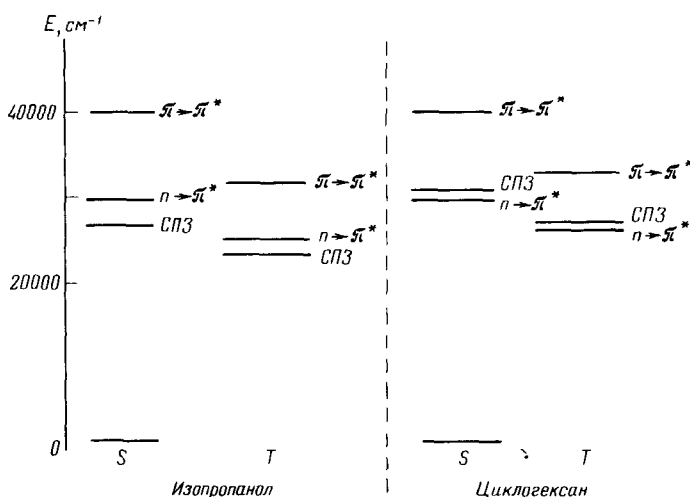
Это приводит к резкому уменьшению реакционной способности этих молекул при электрофильной атаке (отрыв атома водорода можно рассматривать как последовательный отрыв электрона и затем протона от донора водорода<sup>65</sup>).

В соединениях типа  $p$ -аминобензофенона Портер<sup>65, 70</sup> рассматривает состояния  $\pi-\pi^*$ ,  $n-\pi^*$  и СПЗ как отдельные возбужденные уровни, обладающие различной реакционной способностью. Переход от полярного растворителя (изопропанол) к неполярному (циклогексан) приводит к тому, что уменьшается поляризующее влияние растворителя, и низшим триплетным состоянием становится не СПЗ, а  $n-\pi^*$ -состояние (см. схему на рис. 9). Квантовый выход исчезновения аминбензофенона возрастает в соответствии с этим от 0 в изопропанол до 0,2 в циклогексане.

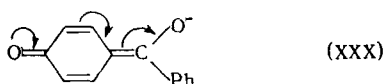
Очень интересно сравнение гидрокси- и метоксибензофенонов. Полное подобие спектров этих соединений говорит о том, что они имеют приблизительно одинаковое расположение уровней, а малое время затухания фосфоресценции в углеводородной и спиртовой матрицах — о том, что низшим триплетным уровнем для обоих веществ является  $n-\pi^*$ -состояние. Тем не менее метоксибензофенон реагирует в изопропанол с квантовым выходом  $\phi \approx 1$ , а гидроксибензофенон с  $\phi = 0,02$ .

Портер и Сапен<sup>70</sup> считают, что в возбужденном состоянии гидроксибензофенон проявляет кислые свойства




 Рис. 9. Уровни энергии *p*-аминобензофенона в изопропанол и циклогексане <sup>65</sup>

Образующийся анион не реакционноспособен в изопропиловом спирте, так как низшим триплетным уровнем является теперь СПЗ.



В циклогексане, где отсутствует стабилизация растворителем СПЗ, гидроксибензофенон реагирует с квантовым выходом, близким к 1.

Свойства различных возбужденных состояний бензофенонов Портер и Сапен резюмируют в таблице (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Свойства  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ -состояний и состояний с переносом заряда производных бензофенона

Состояние	Интенсивность поглощения света, $\lg \epsilon$	Энергетич. интервал ( $\text{см}^{-1}$ в пара-замещенных)	Смещение полос поглощения растворителем, $\text{см}^{-1}$	$T \rightarrow S$ расщепление, $\text{см}^{-1}$	Реакционная способность, $\Phi$	Время жизни на трипл. уровне, мсек	Распределение электронов в карбонильной группе
$n \rightarrow \pi^*$	2	30 000	-800	<3000	1	< 20	$\text{C}=\text{O}^{\delta+}$
$\pi \rightarrow \pi^*$	4	40 000	+600	10 000	0,1	>100	$\text{C}=\text{O}$
СПЗ	3-4	30 000	+2500	>3000	0,01	>100	$\text{C}=\text{O}^{\delta-}$

Питтс и сотр. <sup>62, 71, 72</sup> считают, что не реакционноспособным состоянием рассматриваемых пара-замещенных бензофенонов является триплетное  $\pi \rightarrow \pi^*$ -состояние (СПЗ как таковое не рассматривается и предполагается, что оно дает лишь некоторый вклад в  $\pi \rightarrow \pi^*$ -состояние). В работе <sup>71</sup> сопоставлены квантовые выходы внутримолекулярного фотоотщепления водорода в пара-замещенных бутирофенонах (табл. 2):

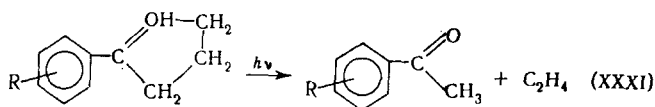


ТАБЛИЦА 2

Квантовые выходы фоторасщепления типа II по Норришу ( $\Phi_{II}$ ) в бензольных растворах при 25° и 313 н.м

Производные бутирофенона, замещенные в пара-положении	$\Phi_{II}$	Триплетный уровень, ккал	Производные бутирофенона, замещенные в пара-положении	$\Phi_{II}$	Триплетный уровень, ккал
<i>p</i> -Cl	0,43	72,4	<i>p</i> -OH	0,00	71,0
<i>p</i> -OSOCN <sub>3</sub>	0,42	74,3	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	0,00	64,5
<i>p</i> -H	0,42	74,7	<i>p</i> -NHCOCH <sub>3</sub>	0,00	69,9
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	0,39	73,7	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,00	не установлен
<i>p</i> -F	0,29	72,9	<i>p</i> -Br	0,00	72,9
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	0,10	73,3			

Данные табл. 2 согласуются с данными по межмолекулярному фотостановлению бензофенонов: с увеличением электронодонорного характера заместителя реакционная способность уменьшается. Как и раньше это можно объяснить переходом от низшего  $n-\pi^*$ -состояния к  $\pi-\pi^*$ -состоянию, которое характеризуется увеличением отрицательного заряда на карбонильном кислороде.

Интересно, что переход от изопропанола к циклогексану не вызывает в этом случае существенного изменения  $\Phi_{II}$ . В данном случае растворитель выступает только в роли среды и его полярность, как мы видим, не влияет на скорость реакции. Очевидно, этот результат не согласуется с данными Портера. (Питтс<sup>71, 73</sup> отмечает, что при фотореакции *p*-аминобензофенона в циклогексане вообще не удалось обнаружить пинакол.)

Янг и Дьюзенберн<sup>74</sup> сопоставили константы скорости фотоотрыва водорода ацетофеноном и его производными (*p*-CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, *p*-CF<sub>3</sub>; 3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>) с положением уровней  $[\pi-\pi^*]^1$ ,  $[\pi-\pi^*]^3$   $[n-\pi^*]^1$  и  $[n-\pi^*]^3$  этих соединений. Оказалось, что введение в ацетофенон электроноакцепторной группы (*p*-CF<sub>3</sub>) увеличивает расстояние между  $[\pi-\pi^*]^1$ - и  $[n-\pi^*]^3$ -уровнями. Это уменьшает вклад  $[\pi-\eta^*]^1$ -состояния в низшее состояние  $[n-\pi^*]^3$  и увеличивает скорость фотоотрыва водорода. Введение электронодонорных групп (*-CH<sub>3</sub>*), уменьшая колебательное взаимодействие между  $[\pi-\pi^*]^3$ -уровнем (который в данном случае является низшим возбужденным уровнем) и  $[n-\pi^*]^3$ -уровнем, понижает реакционную способность уровня  $[\pi-\pi^*]^3$ .

В ряде соединений уровни  $n-\pi^*$  и  $\pi-\pi^*$  расположены так близко, что различить, какой из них реагирует в действительности очень трудно.

Питтс с сотр.<sup>75</sup> исследуя фотохимическое расщепление замещенных бутирофенонов, сопоставил  $\Phi_{II}$  для этих веществ с временами затухания фосфоресценции их в твердой матрице. Оказалось, что для некоторых соединений, например для орто- и пара-ацетоксипроизводных время затухания фосфоресценции и, следовательно вклад в низший  $[n-\pi^*]^3$ -уровень состояния  $[\pi-\pi^*]^3$  резко возрастает. В то же время  $\Phi_{II}$  для этих соединений имеет такую же величину, что и для незамещенного кетона ( $\sim 0,4$ ). Это противоречие может быть связано с тем, что при неизменном квантовом выходе константа скорости фотореакции может существенно уменьшиться, как это было показано на примере замещенных валерофенонов<sup>76, 77</sup>. В связи с этим следует еще раз подчеркнуть, что простое сопоставление квантовых выходов реакции может привести к неправильным выводам, так как квантовый выход определяется не только константой фотохимической реакции, но и временем жизни возбужденной молекулы. Показано, что в ряде случаев<sup>78, 79</sup> с увеличением

вклада в возбужденное состояние СПЗ время жизни возбужденных молекул уменьшается.

При обсуждении механизма реакции отрыва водорода кетонами возникает вопрос, следует ли рассматривать эту реакцию как двухстадийную — перенос электрона, а затем протона от спирта, или как одностадийную — радикальный отрыв атома водорода. В первом случае лимитирующей стадией является, очевидно, гетеролитический процесс электрофильного замещения, а во втором случае — реакция протекает как гомолитическая. Имеющиеся экспериментальные данные недостаточны для решения этого вопроса, который важен для построения модели переходного состояния реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Теренин, Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. «Наука», Л., 1967.
2. Дж. Кальверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
3. Н. Турро, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967.
4. D. Neckers, Mechanistic Organic Photochemistry, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1967.
5. Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule, Intersci. Publ. J. Wiley and Sons, L. N. Y.—Sydn., 1967.
6. Сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970.
7. J. Pitts, J. Wan, The chemistry of the carbonyl group, Ed. S. Patai, J. Wiley and Sons, Ltd. N. Y.—L., 1966.
8. R. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem., **81**, 797 (1969).
9. J. Volmer, K. Servis, Chem. Educ., **45**, 214 (1968).
10. G. Gill, Quart. Rev., **22**, 338 (1968).
11. V. A. Crawford, C. A. Coulson, J. Chem. Soc., **1948**, 1990.
12. E. Bowen, J. Marsh, Там же, 1947, 109.
13. M. Scholz, M. Muhlstadt, F. Dietz, Tetrahedron Letters, **1967**, 665.
14. F. Dietz, M. Scholz, Tetrahedron, **24**, 6847 (1968).
15. H. Gusten, L. Klasing, Там же, **24**, 5499 (1968).
16. M. Scholz, F. Dietz, M. Muhlstadt, Ztschr. Chem., **7**, 329 (1967).
17. F. Mallory, C. Wood, J. Gordon, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3094 (1964).
18. G. Hammond, J. Saltiel, A. Lamola, N. Turro, J. Brodshaw, D. Cowan, R. Counsell, Y. Vogt, C. Dalton, Там же, **86**, 3197 (1964).
19. R. Srinivasan, J. Powers, J. Chem. Phys., **39**, 580 (1963).
20. B. Pullman, Photochem. Photobiol., **7**, 525 (1968).
21. A. Denis, A. Pullman, Teoret. chim. acta, **7**, 110, 116 (1967).
22. R. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., **87**, 395 (1965).
23. R. Hoffmann, R. Woodward, Там же, **87**, 2046 (1965).
24. H. Longuet-Higgins, E. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2045 (1965).
25. G. Herrberg, The Electronic Structure of Diatomic Molecules, 2nd ed. Princeton, 1950.
26. М. Орчин, Г. Джаффе, Разрыхляющие орбитали, «Мир», М., 1969.
27. E. Vogel, Ann. Chem., **615**, 14 (1958).
28. R. Criegee, K. Noll, Там же, **627**, 1 (1959).
29. R. E. K. Winter, Tetrahedron Letters, 1965, 1207.
30. E. Vogel, W. Grimme, E. Dinne, Там же, **1965**, 391.
31. D. S. Glass, J. W. H. Watthey, S. Winstein, Там же, **1965**, 337.
32. E. Havinga, R. O. de Jongh, W. Dorst, Rec. trav. chim., **75**, 378 (1956).
33. R. O. De Jongh, E. Havinga, Там же, **87**, 1318 (1968).
34. E. Havinga, см.<sup>3</sup>, стр. 201.
35. H. Zimmerman, S. Somasekhara, J. Am. Chem. Soc., **85**, 922 (1963).
36. E. Havinga, R. O. de Jongh, M. E. Kronenberg, Helv. chim. acta, **50**, 2550 (1967).
37. R. Leitsinger, J. H. McCain, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2884 (1966).
38. M. E. Kronenberg, A. Van der Heyden, E. Havinga, Rec. trav. chim., **86**, 254 (1967).
39. D. A. de Bie, E. Havinga, Tetrahedron, **21**, 2359 (1965).
40. М. Г. Кузьмин, Б. М. Ужинов, Г. Сентдьерди, И. В. Березин, ЖФХ, **41**, 769 (1967).
41. H. Zimmerman, V. Sandel, J. Am. Chem. Soc., **85**, 915 (1963).



42. R. Grinter, E. Heilbronner, M. Godfrey, J. Murrell, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 771.
43. R. Grinter, E. Heilbronner, *Helv. chim. acta*, **45**, 2496 (1962).
44. G. Porter, R. Daudel, J. Mayer, P. Goldfinger и др., см.<sup>5</sup>, Discussion 71, 219.
45. G. Hammond, *Advances in Photochemistry*, 1969, v. 7, 373.
46. Л. Н. Гусева, Н. А. Садовский, М. Г. Кузьмин, *Химия, высоких энергий* **3**, 44 (1969).
47. М. Г. Кузьмин, Докт. диссерт. Моск. Гос. Университет, 1970.
48. М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, см.<sup>6</sup>, стр. 6, 283.
49. М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, Ю. Ю. Кулис, *Химия высоких энергий*, **2**, 288 (1968).
50. S. Nagakura, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 734 (1959).
51. R. Letsinger, J. McCain, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2884 (1966).
52. A. Van Vliet, M. Kronenberg, E. Havinga, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5957.
53. P. Wagner, G. Hammond, *Advances in Photochemistry*, Inters Publ. 1968, v. 5, стр. 87.
54. W. Davis, W. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2153 (1947).
55. G. R. McMillan, J. G. Calvert, J. N. Pitts, Там же, **86**, 3602 (1964).
56. J. Gruver, J. Calvert, Там же, **80**, 3524 (1958).
57. G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.*, **33**, 2911 (1900).
58. J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald, R. B. Martin, Там же, **81**, 1068 (1959).
59. G. Hammond, W. Moore, Там же, **81**, 6334 (1959).
60. N. Moore, G. Hammond, R. Foss, Там же, **83**, 2789 (1961).
61. G. Hammond, W. Baker, W. Moore, Там же, **83**, 2795 (1961).
62. J. Pitts, H. Johnson, T. Towana, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2456 (1962).
63. J. Bell, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 528 (1963).
64. N. Bridge, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **A 244**, 276 (1958).
65. G. Porter, см.<sup>5</sup>, стр. 79.
66. C. Walling, M. Gibian, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3902 (1964).
67. C. Walling, M. Gibian, Там же, **87**, 3361 (1965).
68. N. Yang, D. McClure, S. Murov, J. Houser, R. Dusenbery, Там же, **89**, 5466 (1967).
69. G. Hammond, P. Leermakers, Там же, **84**, 207 (1962).
70. G. Porter, P. Suppan, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1664 (1965).
71. E. Baum, J. Wan, J. Pitts, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2652 (1966).
72. L. Piette, J. Sharp, T. Kuwana, J. Pitts, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3094 (1962).
73. J. Pitts, см.<sup>5</sup>, стр. 164.
74. N. Yang, R. Dusenbery, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5899 (1968).
75. J. Pitts, D. Burley, J. Mani, A. Broadbent, **90**, 5902 (1968).
76. P. Wagner, A. Kemppainen, Там же, **90**, 5896 (1968).
77. P. Wagner, A. Kemppainen, Там же, **90**, 5998 (1968).
78. В. М. Беренфельд, В. А. Кронгауз, *ДАН*, **162**, 1300 (1965).
79. Н. И. Гельперина, В. М. Беренфельд, В. П. Базов, В. А. Кронгауз, *Оптика и спектроскоп.*, **25**, 216 (1968).

Н.-и. Физико-химический ин-т  
им. Л. Я. Карпова, Москва