

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1974 г.

ТОМ XLIII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.14+547.541+547.544+547.567

## ФОТОХИМИЯ АРИЛСУЛЬФОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*О. П. Студзинский, А. В. Ельцов, Н. И. Ртищев и Г. В. Фомин*

В статье рассматриваются спектры ароматических сульфонильных соединений — сульфокислот, их производных и сульфонов ( $\text{ArSO}_2\text{X}$ ;  $\text{X}=\text{OH}, \text{OAlk}, \text{OAr}, \text{Hal}, \text{NH}_2, \text{N}_3, \text{Alk}, \text{Ar}$ ), излагаются сведения об их фотореакциях, а также приводятся современные представления о механизме этих процессов.

Библиография — 143 наименования.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	401
II. Спектры соединений $\text{ArSO}_2\text{X}$ . . . . .	401
III. Фотохимические процессы с участием серусодержащей группы . . . . .	406
IV. Фотореакции, не затрагивающие заместителя $\text{SO}_2\text{X}$ . . . . .	421

## I. ВВЕДЕНИЕ

Ароматические сульфокислоты, а также их производные (эфиры, сульфониламиды, сульфонилгалогениды, сульфонилазиды) и сульфоны — весьма многочисленные и важные соединения в органической химии, представляющие интерес как с чисто теоретической, так и с практической точки зрения. В противоположность темновой химии и фотохимии других серусодержащих веществ, исследования фотохимических свойств обсуждаемой группы соединений до недавнего времени практически не проводились. Химия их возбужденных состояний начала развиваться лишь в последние 10—15 лет в связи с появлением новых физико-химических методов и улучшением техники фотохимического эксперимента. В этой области опубликовано значительное число работ, однако они не были обобщены в отечественной литературе\*; такая попытка осуществлена в настоящей статье. Литература собрана по 1973 г. включительно.

## II. СПЕКТРЫ СОЕДИНЕНИЙ $\text{ArSO}_2\text{X}$

Молекулы всех рассматриваемых в настоящем обзоре соединений характеризуются наличием одного общего фрагмента — сульфонильной группы. Группа  $-\text{SO}_2-$ , в которой атом серы несет положительный за-

\* Обзор, посвященный фотохимии ароматических сульфоновых кислот см.<sup>1</sup>.

ряд и не обладает неподеленной электронной парой, имеет в целом плоское строение<sup>2</sup>. Эти обстоятельства приводят, как считает большинство исследователей, к отсутствию сопряжения  $\pi$ -электронной системы Аг-части с сульфонильной группой и через сульфонильную группу с X-частью молекулы. Поэтому влияние заместителя  $\text{SO}_2\text{X}$  в случае сульфокислот, их эфиров, амидов и сульфонилгалогенидов рассматривается как чисто индуктивное или же такое, в котором индуктивный эффект значительно преобладает над эффектом сопряжения<sup>3</sup> (см. также<sup>4</sup>). В этих веществах электронный спектр поглощения ароматического ядра изменен несущественно, и его характер определяется хромофорами незамещенного соединения, слабо возмущенными влиянием сульфонильной группы. Кроме того, степень даже и этого незначительного влияния группы  $\text{SO}_2\text{X}$  тем меньше, чем больше ароматических ядер содержит конденсированная структура. Введение заместителя  $\text{SO}_2\text{X}$  мало сказывается и на энергетических характеристиках фотовозбужденных состояний ароматической системы.

Следует отметить, что иногда все же пытались выявить сопряжение ароматического ядра и заместителя  $\text{SO}_2\text{X}$ , например, в соединениях  $\text{PhSO}_2\text{X} (\text{X}=\text{OH}, \text{OMe}, \text{Hal})$  на основании изучения их УФ-спектров<sup>5, 6</sup>, но большая часть приводимых ниже данных противоречит доводам авторов.

Основные спектральные особенности ароматических сульфокислот, связанные с влиянием сульфонильной группы, проявляются и у таких их производных, как эфиры, амиды, сульфонилгалогениды, что находит подтверждение не только при изучении их электронных спектров<sup>3</sup>. Так, и исследование этих соединений методами КР- и ИК-спектроскопии (в частности влияния заместителей в ароматическом ядре на характер спектров) приводит к такому же выводу<sup>7</sup>. Это позволяет нам рассмотреть указанные особенности влияния группы  $\text{SO}_2\text{X}$  на спектральные характеристики ароматических соединений на примере сульфокислот бензола, нафталина, антрацена и антрахинона, наиболее часто вводимых в фотохимические реакции.

В УФ-спектре водного раствора бензолсульфокислоты (I) имеются три полосы поглощения: при 210 нм ( $\epsilon 5 \cdot 10^3$ ), 255—272 нм ( $\epsilon 200$ —400, расщеплена на 4 узких пика) и 293 нм (малоинтенсивна)<sup>8, 9</sup>. Появление полосы в области 270 нм объясняется<sup>9</sup> электроноакцепторными свойствами сульфогруппы, проявляющимися в смещении электронной плотности от бензольного ядра к положительно заряженному атому серы.

Из анилинсульфокислот (IIa-в) наиболее изучена сульфаниловая (IIв). Спектральные исследования, а также измерение электропроводности ее водных растворов показали<sup>10</sup>, что это соединение не имеет строения внутренней соли<sup>11</sup> или биполярного иона<sup>12</sup>. В отличие от метаниловой (IIб) и ортаниловой (IIа) кислот, характеристики длинноволнового поглощения которых соответственно  $\lambda_{\max} (\lg \epsilon)$ : 293 (3,21), 294 (3,43), спектр кислоты (IIв) имеет в этой области плечо (278—302 нм), а в коротковолновой области появляется полоса, развивающаяся из второй полосы поглощения бензолсульфокислоты, что иногда объясняют частичным сопряжением амино- и сульфогруппы через бензольное кольцо<sup>10</sup>. В кислой среде при протонировании аминогруппы спектры всех анилинсульфокислот (IIa-в) приближаются к спектру бензолсульфокислоты<sup>10, 13</sup>, а в щелочных растворах — к спектру анилина (III)<sup>14</sup>.

Бензолсульфокислота (I) и ее соли не люминесцируют вследствие дезактивации бензольного ядра и локализации  $\pi$ -электронов под влиянием сульфогруппы (ср.<sup>15</sup>). В случае анилинсульфокислот (IIa-в) доминирует эффект делокализации  $\pi$ -электронов за счет сильного влияния

аминогруппы. Натриевая соль кислоты (IV) в воде люминесцирует при 293°К ( $\Phi$ , 0,07)<sup>16</sup>. В спектре фосфоресценции кристаллов этой кислоты обнаружены<sup>17</sup> две полосы в области 405—460 и 460—540 нм, затухающие с разной скоростью и приписываемые<sup>17, 18</sup> двум триплетным уровням (51,2; 69,2 ккал/моль).

В спектрах  $\alpha$ - (IVa)- и  $\beta$ - (IVb)-нафталинсульфокислот, как и самого нафталина (V), присутствуют три электронные полосы, отвечающие  $\pi, \pi^*$ -переходам<sup>19–21</sup>:  $^1L_b$  (290—320 нм),  $^1L_a$  (250—290 нм) и  $^1B_b$  (210—240 нм) (классификация по Платту<sup>22</sup>). Значительное отличие молекулярных орбиталей  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров (IVa, b) является причиной различия (хотя и несущественного) их спектров поглощения<sup>23</sup>. Наличие сульфогруппы в  $\alpha$ -положении приводит к батохромному сдвигу  $^1L_a$ - и  $^1B_b$ -полос, а для  $\beta$ -изомера характерен батохромный сдвиг полосы  $^1L_b$ , усиление интенсивности длинноволновой полосы наблюдается для обоих изомеров. Никаких изменений в направлении моментов электронных переходов для сульфонафталинов (IVa, b) при перемещении заместителя из  $\alpha$ - в  $\beta$ -положение обнаружено не было<sup>24</sup>. Очевидно, не только изменение положения сульфогруппы в нафталиновом ядре, но и само введение ее в ядро не меняет направления переходных моментов. Иначе ведут себя заместители, вступающие в сопряжение: обычно они изменяют направление моментов некоторых переходов конденсированных ароматических систем<sup>19, 24</sup>. По-видимому, как и для нафталина<sup>25, 26</sup>,  $^1L_b$ - и  $^1B_b$ -переходы его  $\alpha$ - и  $\beta$ -сульфокислот (IVa, b) направлены вдоль длиной оси симметрии (X), а переход  $^1L_a$  перпендикулярен ей.

При введении в молекулу 1-сульфонафталина аминогруппы в положение 4  $^1B_b$ -полоса смещается в длинноволновую область с уменьшением интенсивности вдвое, полоса  $^1L_a$  смещается батохромно с увеличением интенсивности также в два раза<sup>20, 27</sup>. Этот эффект, как и в случае анилинсульфокислот, обусловлен взаимодействием аминогруппы с нафталиновым ядром, перекрывающим влияние сульфогруппы. Кривая поглощения нафтионовой кислоты (VI) в нейтральных и щелочных растворах совпадает со спектром 1-нафтиламина (VII), в кислых — приближается к спектру 1-сульфонафталина (IVa)<sup>20, 27</sup>.

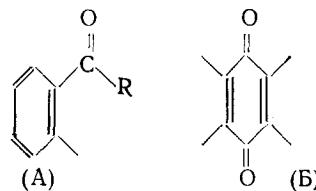
Обе изомерных нафталинсульфокислоты (IVa, b) флуоресцируют<sup>28</sup> в матрицах метанол — вода при 77°К, а нафтионовая кислота (VI) интенсивно флуоресцирует в водных растворах ( $\lambda_{\text{макс.}}$  425 нм), причем интенсивность возрастает в интервале pH 0—6 и далее с ростом значений pH остается постоянной<sup>29</sup>, что вызвано депротонированием аминогруппы. Квантовый выход флуоресценции натриевой соли 1-амино-4-сульфокислоты нафталина (VI) при 20° ~ 0,80 в воде<sup>30</sup>.

По данным Смаллера с сотр.<sup>28</sup> разница в значениях энергии флуоресцентных уровней нафталина и его  $\alpha$ - и  $\beta$ -сульфокислот составляет соответственно —1,2 и —1,3 ккал/моль, а для фосфоресцентных уровней —0,35 и —0,09 ккал/моль. Таким образом, величины  $E_{S^1}$  и  $E_{T^1}$  для нафталинсульфокислот (IVa, b) равны ~89 и ~60 ккал/моль<sup>28</sup>. В случае аминосульфокислоты (VI), если также пренебречь эффектом сульфогруппы, можно принять энергию возбужденных состояний близкими к значениям для 1-нафтиламина (VII) ( $E_{T^1}$  ~54 ккал/моль)<sup>31</sup>.

Для обеих групп полос поглощения антрацена (VIII) — коротковолновой  $^1B_b$  (230—260 нм) и длинноволновой  $^1L_a$  (290—390 нм) — при введении сульфогруппы наблюдается небольшой батохромный сдвиг. Для 1-антраценсульфокислоты (IXa) смещение  $^1L_a$ -полосы ~5—6 нм, что в несколько раз больше, чем для  $^1B_b$ -полосы. В случае 2-антраценсульфокислоты (IXb), наоборот, относительный сдвиг полосы  $^1B_b$  превышает сдвиг полосы  $^1L_a$ <sup>32</sup>. Полученные результаты согласуются с данными<sup>33, 34</sup>.

о том, что введение электроакцепторного заместителя в положение 1 или 9 молекулы антрацена смещает длинноволновую полосу сильнее, чем коротковолновую. Работы Попова<sup>24</sup> по изучению поляризационных спектров антраценсульфокислот (IXa, б) дают основания допустить, что для них, как и для антрацена (VIII)<sup>35</sup>, момент перехода  $^1L_a \leftarrow ^1A_1$  направлен вдоль длиной оси молекулы ( $X$ ), а момент перехода  $^1B_b \leftarrow ^1A_1$  вдоль короткой оси ( $Y$ ). Сульфокислоты (IXa, б) люминесцируют в растворах в отличие от других производных антрацена с электроакцепторными заместителями ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ), вступающими в сопряжение с антраценовым ядром<sup>36-38</sup>. Допустив, что энергетические уровни возбужденных состояний этих сульфокислот мало отличаются от уровней антрацена, можно произвести их приближенную оценку:  $E_{S^1}$  антрацена 76 ккал/моль (в растворе) и 72,5 ккал/моль (в кристаллическом состоянии),  $E_{T^1}$  42,5 ккал/моль<sup>39</sup>.

Введение сульфогруппы в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положения антрахинона (X) проявляется в электронном спектре слабым батохромным сдвигом (не более 5 нм) полос поглощения с небольшим увеличением их интенсивности. Спектр самого антрахинона (X) состоит из шести полос: 243,5; 252,5; 262,8; 272; 325,5; 405 нм и часто рассматривается как результат наложения спектров двух хромофоров (А) и (Б)<sup>40</sup>:



Из этих полос все, кроме 405 нм, отнесены к  $\pi, \pi^*$ -электронным переходам<sup>41-44</sup>. Моменты переходов полос 252,5; 262,8 и 325,5 нм поляризованы вдоль короткой оси молекулы ( $Y$ )<sup>42, 44, 45</sup>, а 272 нм — вдоль длиной оси ( $X$ )<sup>45</sup>. Иногда хромофор антрахинона рассматривают<sup>46</sup> и как два слабо взаимодействующих орто-дизамещенных бензола, при этом считается, что три  $\pi, \pi^*$ -состояния антрахинона связаны с полосами  $^1L_b$ ,  $^1L_a$ ,  $^1B_b$  бензола<sup>22</sup>. Соответственно, полосы при 252,5; 325,5 и 272 нм ассоциируются с  $^1B_b \leftarrow ^1A_1$ ,  $^1L_b \leftarrow ^1A_1$ ,  $^1L_a \leftarrow ^1A_1$  переходами в бензольном ядре<sup>44, 47</sup>. Самые противоречивые суждения вызывает не всегда проявляющееся из-за малой интенсивности поглощение при 405 нм (см.<sup>40, 48</sup>), момент перехода которого лежит в плоскости молекулы и поляризован вдоль оси  $X$ <sup>44</sup>. Время жизни фосфоресцентного состояния при возбуждении в этой полосе<sup>49, 50</sup> и характер ее сдвига в различных растворителях<sup>51</sup> позволили с достаточной достоверностью отнести ее к  $n, \pi^*$ -уровню антрахинона. Сделанный на основании теоретических расчетов вывод<sup>52</sup> о принадлежности поглощения при 405 нм  $\pi, \pi^*$ -переходу кажется весьма спорным.

Отнесение полос в электронных спектрах  $\alpha$ -(XIa)- и  $\beta$ -(XII)-антрахинонсульфокислот проводят так же, как и для антрахинона<sup>53</sup>. Различия между изомерами, обусловленные положением сульфогруппы, лучше проявляются в их ИК-спектрах<sup>2</sup>. В спектре иона сульфокислоты (XII) в твердом состоянии наблюдается одна полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям карбонила,  $1678 \text{ см}^{-1}$ , у ионизированной формы  $\alpha$ -изомера (XIa) она расщеплена на две —  $1678$ ,  $1692 \text{ см}^{-1}$ . Последняя отвечает карбонильной группе в положении 9 и является следствием донорно-акцепторного взаимодействия группы  $\text{SO}_2\text{O}^-$  с хиноидной системой молекулы. Расщепление полос наблюдается и для ковалентно пост-

роенной  $\alpha$ -сульфокислоты антрахинона. В этом случае карбонильная частота понижается — 1684 (СО в положении 10), 1664  $\text{см}^{-1}$  (СО в положении 9) — и появляется поглощение при 3200  $\text{см}^{-1}$  гидроксильной группы, связанной внутримолекулярной водородной связью.

Молекулы антрахинона (X) и его сульфокислот при фотовозбуждении могут находиться в  $S_{\pi,\pi^*}$ -,  $S_{n,\pi^*}$ -,  $T_{\pi,\pi^*}$ - и  $T_{n,\pi^*}$ -состояниях. По мнению большинства авторов<sup>44, 50, 54, 55</sup> низшим возбужденным является  $T_{n,\pi^*}$ -состояние, выше ( $\Delta\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ) расположен уровень  $S_{n,\pi^*}$ - и затем —  $T_{\pi,\pi^*}$ - и  $S_{\pi,\pi^*}$ -уровни. В противовес этому Нурмухаметов<sup>50</sup> считает, что уровень  $T_{\pi,\pi^*}$  расположен между  $S_{n,\pi^*}$ - и  $T_{n,\pi^*}$ -уровнями. В качестве доказательства приводится отсутствие в растворах антрахинона и его производных флуоресценции с  $S_{\pi,\pi^*}$ -уровня, вследствие высокой эффективности интерконверсии  $S_{n,\pi^*} \rightarrow T_{\pi,\pi^*}$  из-за возрастания спин-орбитальной связи между состояниями разной электронной конфигурации<sup>56</sup>.

Люминесценция антрахинонсульфокислот в растворах не наблюдается, имеются лишь сведения о фосфоресценции сульфоантрахинона (XII) в матрице при низкой температуре<sup>57</sup>. Присутствие в молекуле антрахинона сульфогруппы, как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положении, практически не влияет на расположение энергетических уровней. Энергия низшего триплетного уровня антрахинона ( $T_{n,\pi^*}$ ) составляет  $\sim 62,5 \text{ ккал/моль}$ <sup>57, 58</sup>, а в случае  $\beta$ -антрахинонсульфокислоты  $\sim 62 \text{ ккал/моль}$  (определенна из спектра фосфоресценции)<sup>57</sup>. Ввиду невозможности экспериментально найти энергию низшего синглетного состояния ( $E_{S_{n,\pi^*}}$ ) антрахинона и его сульфопроизводных соответствующие значения были получены расчетным путем из электронных спектров поглощения<sup>59</sup>.  $E_{S_{n,\pi^*}}$  антрахинона и его  $\alpha$ - и  $\beta$ -сульфокислот равны соответственно 66,5; 64,3 и 64,6  $\text{kкал/моль}$ .

Несколько иначе, по сравнению с изложенным, обстоит дело, когда с арилсульфонильной группой связан заместитель X, обладающий достаточно подвижной  $\pi$ -электронной системой, как это имеет место, например, в диарилсульфонах или арилсульфонилазидах. Несмотря на немногочисленность и некоторую противоречивость сведений о них в литературе, можно считать, что в этих соединениях сульфонильная группа проявляет большую способность к передаче эффекта сопряжения. Об этом свидетельствует, в частности, батохромный сдвиг (поглощение в области 230—245  $\text{nm}$ ) и более, чем двухкратный гиперхромный эффект при переходе от метилсульфона к дифенилсульфону<sup>60</sup>. Измеренные величины дипольных моментов ряда диарилсульфонов указывают на значительное смещение электронной плотности от фенильных ядер к сульфонильной группе<sup>61</sup>. В связи с тем, что атом серы сульфонильной группы не обладает неподеленной электронной парой, которая могла бы участвовать в сопряжении, высказывается мнение<sup>62</sup> о включении в этот процесс 3d-орбитали серы.

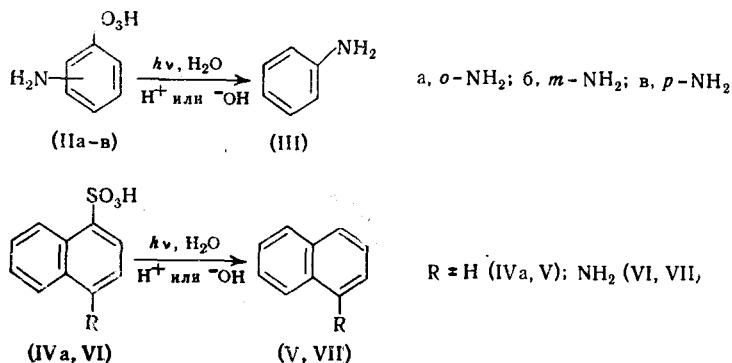
Имеются указания на то, что аналогичный эффект проявляется и в случае ароматических сульфонилазидов<sup>63</sup>. В электронных спектрах изученных фенилсульфонилазидов в области 285  $\text{nm}$ , где поглощение бензольного ядра отсутствует, не обнаружено полос, которые можно было бы отнести к поглощению азидной группы. Две наблюдаемые полосы — с четким максимумом в области 220—256  $\text{nm}$  ( $\lg \epsilon 3,9$ —4,5) и с характерной колебательной структурой в интервале 257—295  $\text{nm}$  ( $\lg \epsilon 2,5$ —3,4) — отвечают электронным переходам, связанным с энергетическими уровнями, присущими всей молекуле в целом. Смещение в красную область I и II полос поглощения бензола (соответственно на 19 и 10  $\text{nm}$ ) при введении в бензольное ядро сульфонилазидной группы существенно меньше, чем при введении азидной группы ( $\Delta\lambda 30$ —45  $\text{nm}$ ). Это объяс-

няется<sup>63</sup> изменением характера взаимодействия заместителя с бензольным кольцом: если азидная группа выступает как электронодонорная, то сульфонилазидной приписываются электроноакцепторные свойства. Увеличение частоты валентных колебаний азидной группы в ИК-спектрах ароматических сульфонилазидов по сравнению с аналогичными ароматическими азидами свидетельствует об увеличении локализации связей во фрагменте N<sub>3</sub> под влиянием сульфонильной группы. В то же время найденные корреляции частоты поглощения азидной группы (в области 2120—2135  $\text{cm}^{-1}$ ) и интегральной интенсивности этой полосы со значениями  $\sigma$ -заместителей в ароматическом ядре свидетельствуют о возможности сопряжения этих заместителей через сульфонильную группу с  $\pi$ -электронной системой азидной группы.

### III. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ СЕРУСОДЕРЖАЩЕЙ ГРУППЫ

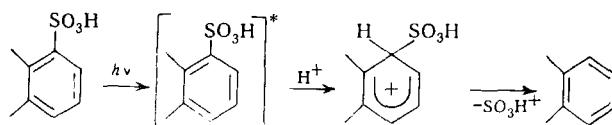
Настоящий раздел посвящен тем фотохимическим процессам, в которых непосредственно участвует группа SO<sub>2</sub>X.

Простейшую реакцию такого рода, а именно — элиминирование сульфогруппы некоторых ароматических сульфокислот — возможно осуществить, облучая УФ-светом их водные слабокислые, нейтральные и слабощелочные растворы (рН 1—13). Реакция протекает при комнатной температуре, т. е. в таких условиях, когда темновое десульфирование не идет. Выходы продуктов десульфирования (III, V, VII) 1-сульфокислот нафтилина (IVa), 4-нафтиламина (VI) и орто-(IIa)-, мета-(IIb)-, пара-(IIc)-сульфокислот анилина возрастают в этой последовательности (в пределах 2—50%)<sup>64, 65</sup>.



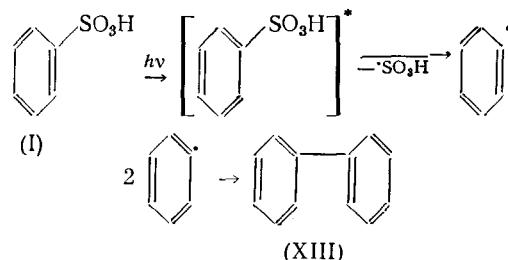
Известно, что при фотовозбуждении возрастают и кислотные, и основные свойства ароматических молекул<sup>66</sup>. Реализация одного из этих свойств амфотерных по своей природе возбужденных состояний, зависит от многих условий. Увеличение сродства ароматической системы к электрону реализуется в некоторых реакциях электрофильтрального фотозамещения, как, например, изотопный обмен водорода, ацилирование и т. п.<sup>66, 67</sup> По аналогии с этими реакциями допускается, что фотодесульфирование в кислых средах происходит как гидролитическое отщепление сульфогруппы в результате повышения основных свойств ароматического ядра<sup>65</sup>. Более вероятным представляется участие в процессе синглетного возбужденного состояния сульфокислот из общих соображений о том, что основность триплетных состояний (по сравнению с основным) изменяется меньше, чем синглетных<sup>68</sup>. Так как изменение кислотно-основных свойств  $\pi$ -электронной системы весьма значительно ( $\Delta pK_a$  может дости-

гать величины 25—30<sup>66</sup>), что вполне вероятно, это увеличение основных свойств перекрывает уменьшение концентрации водородных ионов при переходе от кислой к нейтральной и слабощелочной средам в исследованном интервале pH<sup>64</sup> и, по всей видимости, механизм гидролитического десульфирования может осуществляться не только в кислых, но и в нейтральных и даже слабощелочных средах.

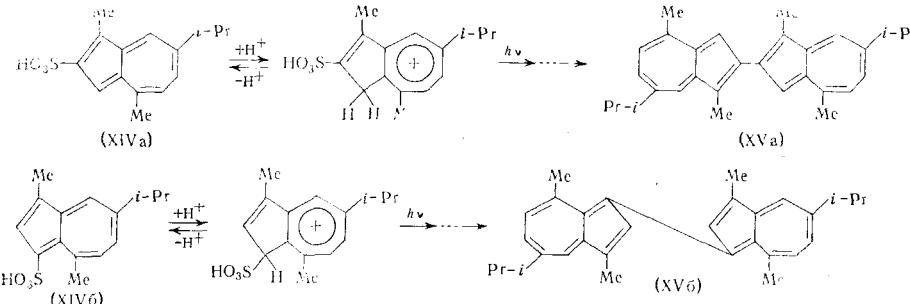


В щелочных водных растворах не исключается, впрочем, возможность восстановительного фотодесульфирования с гидроксильным ионом в качестве донора электрона<sup>64</sup>. Интересно отметить, что при фотолизе щелочных растворов в ряду *o*-, *m*-, *p*-сульфокислот анилина (IIa—b)<sup>64</sup>, как и при электролитическом отщеплении сульфогруппы<sup>69</sup>, легче всего десульфируется мета-изомер (IIb) (о восстановительных свойствах иона  $\text{OH}^-$  в фотохимических реакциях с ароматическими соединениями см.<sup>70, 71</sup>).

Иначе по сравнению с изложенным протекает элиминирование сульфогруппы бензолсульфокислотой (I)<sup>72</sup>. Фотолиз ее водных растворов приводит к получению дифенила (XIII); выход последнего (до 6%) при одинаковых условиях облучения не зависит от величины pH (исследованный интервал 1—13), квантовый выход процесса  $<10^{-4}$ . По-видимому, десульфирование идет с гомолитическим разрывом связи Ag—S в фотовозбужденной молекуле сульфокислоты (I):

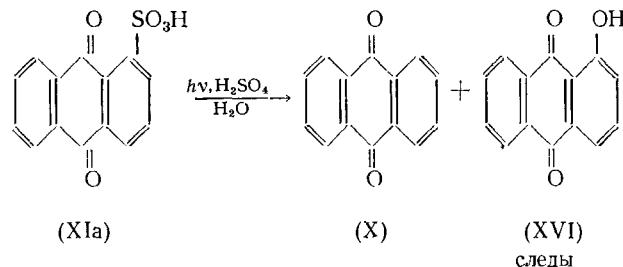


К такому же результату — сшиванию остатков исходных веществ — приводит фотолиз протонизованных форм 2-сульфо-(XIVa)- и 3-сульфо-(XIVb)-гвайазуленов. В 96%-ной серной кислоте из них получены соответственно 2,2'-(XVa)- и 3,3'-(XVb)-дигвайазулилы с выходом до 40%<sup>73</sup>:



При облучении слабокислых ( $1 < \text{pH} < 7$ ) водных растворов 1-сульфоантрахинона (XIa) образуются только следы антрахинона (X). Увеличе-

ние выхода десульфирования (до 20 %) достигается при фотолизе в 11 N серной кислоте, одновременно в незначительном количестве получается 1-оксиантрахинон (XVI) (~3%). Сульфогруппа других исследованных сульфокислот антрахинона: 2-(XII); 1,5-(XIб); 1,8-(XIв) — в этих условиях не затрагивается<sup>74</sup>:

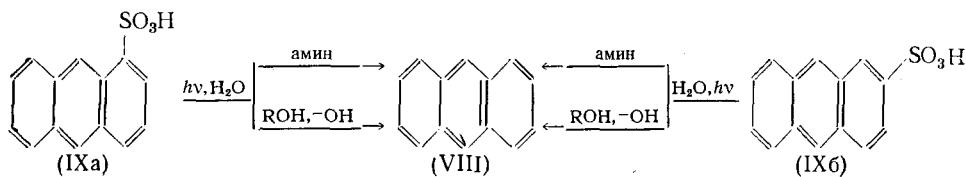


Значительные выходы антрахинона (от 15 до 90%) получены<sup>64, 65, 75</sup> при облучении водных растворов сульфоната (XIa), содержащих гидразин, алифатические амины или спирты с добавкой щелочи (в случае спиртов разветвленного строения эффективность фотодесульфирования падает<sup>65</sup>). Выходы полного десульфирования 1,5-(XIb)- и 1,8-(XIb)-дисульфокислот антрахинона в идентичных условиях фотолиза существенно ниже и не превышают 10%, 2-антрахинонсульфокислота (XII) не десульфируется.

По имеющимся предварительным данным<sup>65</sup> скорость фотодесульфирования непостоянна в области поглощения сульфоантрахинонов: максимальна при фотолизе в коротковолновом ультрафиолете и существенно уменьшается с увеличением длины волны возбуждающего света.

Хотя элиминирование сульфогруппы проводится в щелочной среде, гидроксилирование исходных соединений в ядро (см. раздел III) не идет<sup>64</sup>, так как основным донором электрона выступают алcoxильные ионы; к тому же возникающие в значительно меньшем количестве (сравнительно с алcoxильными) радикалы ·OH расходуются в реакции со спиртом.

1-(IX $a$ )- и 2-(IX $b$ )-антраценсульфокислоты при продолжительном фотолизе их водных (в присутствии амина) или щелочных водно-спиртовых растворов образуют лишь следы антрацена (VIII)<sup>75</sup>:

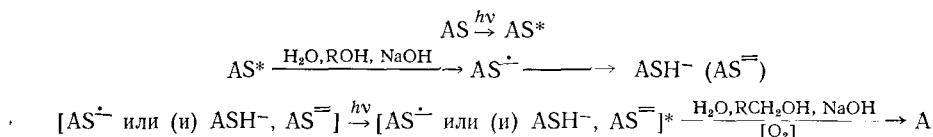


Таким образом, структура ароматической системы, а также положение сульфогруппы играют важную роль в этом процессе.

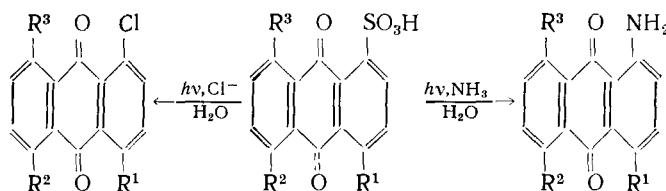
При фотодесульфировании  $\alpha$ -антрахинонсульфокислот в щелочных водно-спиртовых и водно-аминных средах за исключением сульфохинона ни один из компонентов не возбуждается, и образование в качестве восстановителя атомарного водорода или сольватированного электрона маловероятно. Поэтому допускалось<sup>76</sup>, что перенос электрона на молекулу антрахинонсульфокислоты за счет повышения ее электроноакцепторных свойств при возбуждении происходит в эксиплексе сульфокислоты и аллоксильного иона или амина (см., например,<sup>77</sup>). В результате последующего распада эксиплекса, как предполагалось, получаются сульфит-

анион и радикал антрахинона; при отрыве последним атома водорода от спирта или амина образуется антрахинон.

При фотолизе сульфоантрахинонов (AS) в указанных восстановительных средах образуются соответствующие продукты их одно- и двухэлектронного восстановления (последние возникают во вторичных темновых процессах) — радикал-ионы ( $AS^{\cdot+}$ ), моно- и дианионы антрагидрохинон-сульфокислот ( $ASH^-$ ,  $AS^{=}$ ). Они могли бы быть промежуточными продуктами фотодесульфирования, так как установлено, что соединения подобной структуры способны в некоторых случаях без возбуждения элиминировать электроноакцепторные заместители<sup>78, 79</sup>. Однако исследование влияния кислорода на процесс фотодесульфирования, а также кинетики накопления и гибели анион-радикалов ( $AS^{\cdot+}$ ) и образования антрахинона (A) показали, что в действительности фотодесульфирование  $\alpha$ -сульфоантрахинонов является двухстадийным процессом с поглощением кванта света на каждой стадии. При поглощении первого происходит фотовосстановление субстрата до соответствующих анион-радикалов ( $AS^{\cdot+}$ ) и возникновение продуктов их вторичных темновых превращений ( $ASH^-$ ,  $AS^{=}$ ); поглощение второго кванта одной из восстановленных форм или ими всеми приводит в результате фотохимического процесса и последующих химических превращений к антрахинону (A)<sup>80</sup>:



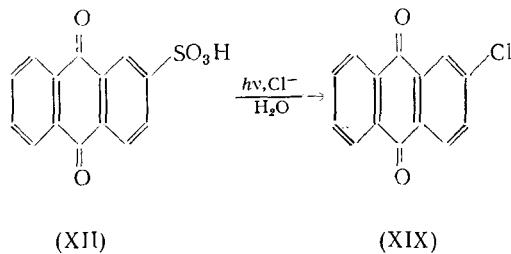
Сульфогруппа  $\alpha$ -антрахинонсульфокислот (XIa — ж, л, м) при облучении их в водных растворах, содержащих хлорид-ион или аммиак, замещается соответственно атомом хлора<sup>81</sup> и аминогруппой<sup>84</sup>. Хлорирование идет с количественным выходом, а выходы фотоаминирования не превышают 20%, причем скорость образования соответствующего аминопроизводного уменьшается при увеличении продолжительности облучения. Подобное замедление процесса вызвано тем, что наряду с замещением сульфогруппы происходят побочные реакции гидроксилирования и аминирования в ядро исходного антрахинонсульфоната (об этих реакциях см. раздел IV); образующиеся воднорастворимые окси- и амино-антрахинонсульфокислоты ингибируют замещение сульфогруппы, фильтруя фотохимически активный свет<sup>82</sup>. Как показали специальные опыты по влиянию добавок амино- и оксисульфоантрахинонов на процесс фотоаминирования, предполагавшийся перенос энергии с возбужденных молекул субстрата на молекулы побочных продуктов<sup>65</sup> заметной роли не играет. 2-Сульфоантрахинон (XII) замещает сульфогруппу атомом хлора с малым выходом (2%), а в антраценсульфокислотах (IXa, б) сульфогруппа хлором и аминогруппой не замещается.



(XVII a—ж, л, м)

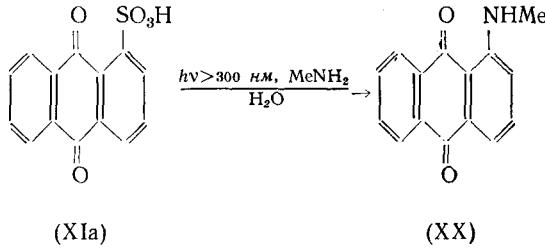
(XIa—ж, л, м)

(XVIIIa—ж, л, м)



a : R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H; b : R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>2</sup>=SO<sub>3</sub>H; c : R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=SO<sub>3</sub>H; d : R<sup>1</sup>=SO<sub>3</sub>H, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H; e : R<sup>1</sup>=Cl, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H; f : R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>2</sup>=Cl; g : R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=Cl; h : R<sup>1</sup>=NH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=H; i : R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>2</sup>=NH<sub>2</sub>; j : R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=NH<sub>2</sub>; k : R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H, R<sup>2</sup>=NO<sub>2</sub>; l : R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, R<sup>3</sup>=NO<sub>2</sub>.

Замещение сульфогруппы  $\alpha$ -антрахинонсульфокислот алкил- или ариламиногруппой не происходит: в присутствии алифатических аминов, как уже говорилось, наблюдается фотодесульфирование, а в присутствии ароматических аминов фотопреакция не идет. Единственным из алифатических аминов, в водных растворах которого происходит и фотодесульфирование и фотозамещение сульфогруппы 1-антрахинонсульфоната (XIa), является метиламин<sup>65</sup>. Первый процесс преобладает при облучении полным спектром ртутной лампы, второй — при облучении светом с длиной волны больше 300 нм [выход 1-метиламиноантрахинона (XX) ~1%].



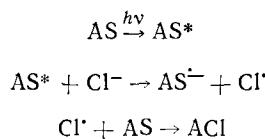
Введение электроноакцепторных заместителей ( $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ) в положения 4, 5, 8 антрахинонового ядра  $\alpha$ -сульфоната (XIa) не препятствует фотозамещению сульфогруппы атомом хлора или аминогруппой, однако природа заместителя и его положение определяют скорость процесса. При наличии электронодонорной группы (например,  $\text{NH}_2$ ) в любом из этих трех положений фотозамещение не идет<sup>74</sup>.

В реакциях фотозамещения сульфогруппы антрахинонсульфонатов свет фотохимически активен во всей области их поглощения<sup>82</sup>. Квантовые выходы фотоаминирования и фотохлорирования сульфохинона (XIa) близки по величине и для области 250—435 нм не зависят от длины волны возбуждающего света; пределы их  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  в зависимости от концентрации реагента. С увеличением концентрации амиака или хлорид-иона до значений  $\sim 1$  моль/л квантовый выход возрастает, а затем при дальнейшем росте концентрации падает, вероятно, вследствие концентрационного тушения реакционноспособных возбужденных состояний. В обоих случаях фотозамещение — однофотонный процесс, что подтверждено линейной зависимостью его скорости от интенсивности светового потока. Величина энергии активации фотозамещения (2,2—2,3 ккал/1 моль<sup>83</sup>) характерна для реакций, контролируемых диффузией<sup>84</sup>. Обе

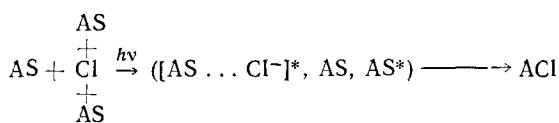
реакции фотозамещения подчиняются простому уравнению Штерна — Фольмера при добавлении тушащих веществ ( $\text{NaI}$ ), причем прямые, отвечающие наблюдаемым зависимостям, накладываются друг на друга, когда эти реакции проводятся совместно как конкурирующие. Это обстоятельство, а также равенство величин энергии активации, близкие значения квантовых выходов фотоаминирования и фотохлорирования позволяют думать, что процессы идут по одному и тому же механизму и с участием одного возбужденного состояния, по-видимому,  $n, \pi^*$ <sup>65, 82</sup>.

Допуская, что реакционноспособным является лишь  $n, \pi^*$ -уровень субстрата, можно объяснить неактивность антрахинонсульфокислот, имеющих сильные электронодонорные заместители, в реакциях с участием сульфогруппы инверсией энергетических уровней при введении донорного заместителя в ядро антрахинонсульфоната, вследствие чего низшим возбужденным состоянием молекулы становится нереакционноспособное  $\pi, \pi^*$ -составление.

В настоящее время высказаны два предположения о характере взаимодействия возбужденной молекулы субстрата с реагентом. Первое: фотохимическим актом фотохлорирования является образование хлор-радикала при переносе электрона с хлорид-иона на возбужденную молекулу антрахинонсульфокислоты<sup>65</sup> (возможность подобного процесса доказана, см. стр. 425), последующее замещение сульфогруппы радикальным хлором происходит в темновом радикальном процессе<sup>85</sup> с образованием соответствующего хлорантрахинона ( $\text{ACl}$ )



Возможен и другой путь радикального замещения, который не предусматривает образования  $\text{Cl}^\cdot$  в виде кинетически независимой частицы: при образовании эксиплекса хлорид-иона и возбужденной молекулы антрахинонсульфокислоты практически одновременно с актом переноса электрона образующийся хлор-радикал захватывается в клетке растворителя молекулой сульфоната в основном (или возбужденном) состоянии.



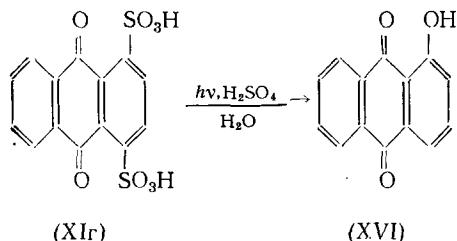
Второй допустимый механизм фотохлорирования — нуклеофильное (в классическом понимании — через промежуточное образование  $\sigma$ -комплекса) замещение сульфогруппы анионом хлора в фотовозбужденной молекуле антрахинонсульфокислоты<sup>65</sup>.



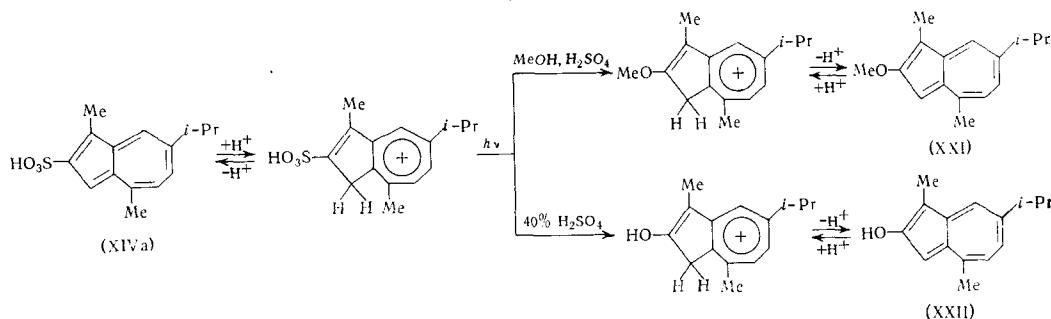
Аналогичные механизмы могут быть предложены и для процессов получения аминоантрахинонов из антрахинонсульфокислот.

Как уже отмечалось, в случае антрахинонсульфокислот можно иногда заместить фотохимическим путем сульфогруппу гидроксильной группой. При этом, если для 1-антрахинонсульфокислоты (XIa) отмечено образование лишь следов 1-оксиантрахинона (XVI), то последний при фотолизе 1,4-дисульфоантрахинона (XIg) в 11*N* серной кислоте является главным

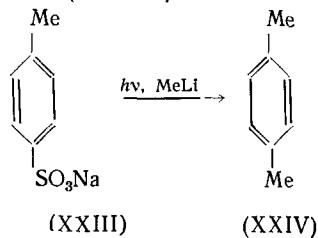
продуктом реакции (выход 60 %) <sup>74</sup>:



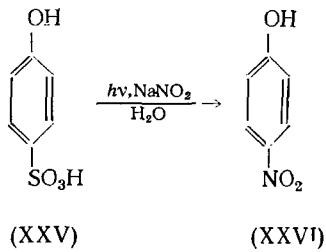
Фотозамещение сульфоновой группы в других, кроме антрахиноновых, сульфокислотах изучено значительно меньше. Однако имеются сведения о способности этой группы также замещаться гидроксильной, метоксильной, метильной и нитро-группами. Первая из этих реакций протекает при облучении 2-сульфогвайазулена (XIVa) в 40%-ной серной кислоте, а вторая при его фотолизе смеси метанола и серной кислоты (3 : 2), выходы 40—50%<sup>73</sup>:



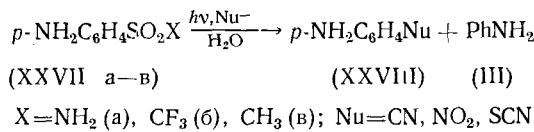
При действии света на *p*-толуолсульфокислоту (в виде натриевой соли) (XXIII) в присутствии метиллития выход *p*-ксилола (XXIV) в реакции нуклеофильного замещения достигает 4,5%; в темновых условиях процесс практически не идет (выход *p*-ксилола меньше 1%)<sup>86</sup>.



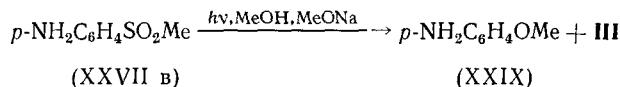
С невысоким выходом ( $\sim 4\%$ ) происходит и фотозамещение сульфогруппы нитрит-анионом в *p*-фенолсульфокислоте (XXV)<sup>87</sup>:



Кроме сульфоновых кислот в реакции нуклеофильного фотозамещения способны вступать и другие соединения  $\text{ArSO}_2\text{X}$ , что было показано на примере производных сульфаниловой кислоты и родственных ей соединений, таких как *p*-аминофенилсульфамид (XXVIIa), *p*-аминофенилтрифторметил-(XXVIIb)- и *p*-аминофенилметил-(XXVIIc)-сульфоны, при фотолизе их в водных растворах, содержащих ионы  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$ <sup>87</sup>:



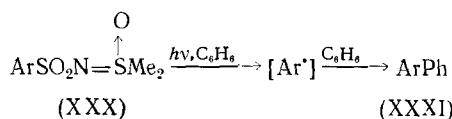
Выход продуктов фотозамещения при действии цианидного иона в случае соединений (XXVIIa, v) 60—65%, в отличие от вещества (XXVIIb) и бензолсульфамида (12—15%). С нитрит-анионом соединения (XXVIIa, v) реагируют менее активно: выход соответствующих нитросоединений 2—4%. Еще более низкий выход достигается в реакции соединения (XXVIIa) с роданистым натрием. В фотопреакции вещества (XXVIIb) с метилатом натрия в метаноле образуются лишь следы *p*-анизидина (XXIX), основным продуктом является анилин (III):



Попытки заместить группу  $\text{SO}_2\text{X}$  атомом фтора при облучении водных растворов соединений (XXVIIa, v), содержащих фторид-ионы, не удалось; по мнению авторов, малая активность иона  $\text{F}^-$  в реакциях фотозамещения обусловлена его высоким окислительно-восстановительным потенциалом<sup>87</sup>.

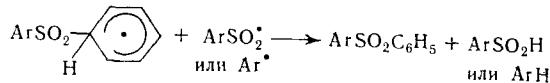
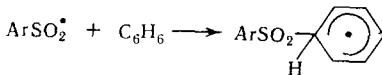
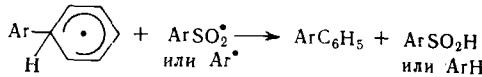
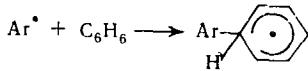
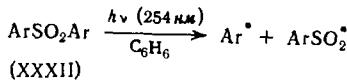
Следует отметить, что во всех случаях при фотолизе соединений (XXVIIa—v) с процессом фотозамещения конкурирует процесс фотоэлиминирования группы  $\text{SO}_2\text{X}$ , приводящий к образованию анилина. Само же фотозамещение, как и в случае галогенобензолов, активировано электронодонорными заместителями в ароматическом ядре. Сравнительно малая подвижность группы  $\text{SO}_2\text{X}$  в реакции с нитрит-ионом связывается с тем, что последний, обладая низкими энергиями синглетного и триплетного уровней, может выступать не только как нуклеофильный реагент, но и как акцептор энергии возбуждения субстрата.

Как и в случае сульфоновых кислот (см., например, о фотолизе бензолсульфокислоты в водных растворах, стр. 407), замещение группы  $\text{SO}_2\text{X}$  ( $\text{X} \neq \text{OH}$ ) может начинаться с гомолитического разрыва связи  $\text{Ar}-\text{S}$ . Так, арилсульфонилдиметилсульфоксимины (XXX) при облучении их в ароматических углеводородах светом с длиной волны 254 нм генерируют радикалы, арилирующие растворитель<sup>88</sup>:



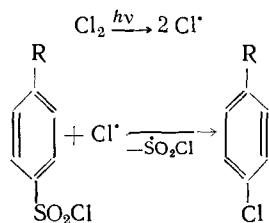
Аналогично ведут себя при фотолизе в бензоле и диарилсульфоны (XXXII); превращения, которые при этом происходят, могут быть изо-

брожены следующей схемой<sup>89</sup>:

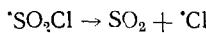


Данные по распределению  $^{14}\text{C}$  в продуктах фотолиза модельного меченого соединения — дифенилсульфона — подтверждают предложенный механизм<sup>90</sup>.

Возможен и другой тип радикального фотозамещения группы  $\text{SO}_2\text{X}$ , когда возбуждается не молекула  $\text{ArSO}_2\text{X}$ , а реагент, образующий при фотораспаде радикальные частицы. Так именно происходит замещение сульфонилхлоридной группы атомом хлора в бензол-(XXXIIIa)- и *p*-бромбензол-(XXXIIIb)-сульфонилхлоридах при их облучении светом лампы накаливания в четыреххлористом углероде, содержащем избыток хлора; в соединении (XXXIIIb) обменивается также и атом брома, выходы 97%<sup>91</sup>:

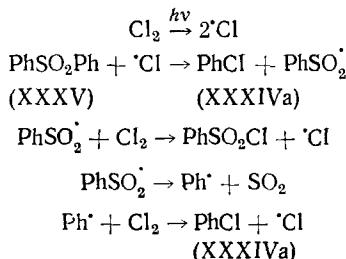


(XXXIII a, б) (XXXIV a, б)



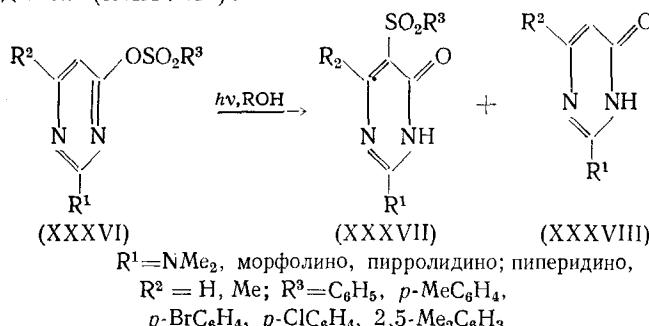
$\text{R}=\text{H}$  (a),  $\text{Br}$  (б)

Фенил- и метилбензолсульфонаты в этой реакции неактивны, но из дифенилсульфона (XXXV) с количественным выходом образуется хлорбензол (XXXIVa)<sup>91</sup>:

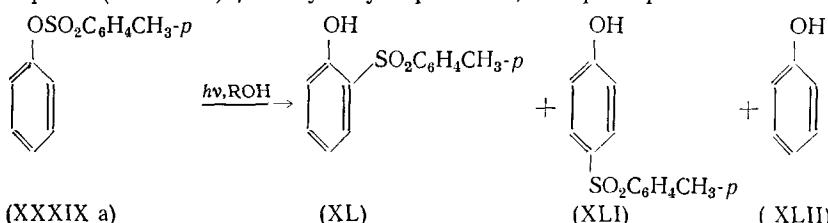


Выше речь шла о фотохимических реакциях соединений  $\text{ArSO}_2\text{X}$ , когда серусодержащая группа либо элиминируется, либо замещается другой группой, т. е. о процессах с разрывом связи  $\text{Ar}-\text{S}$ . Эти реакции в ряду обсуждаемых соединений являются наиболее исследованными. В то же время нельзя обойти вниманием значительно слабее изученные, но не столь уж малочисленные фотопроцессы арилсульфонильных соединений  $\text{ArSO}_2\text{X}$ , в которых под действием света происходит разрыв связи  $\text{S}-\text{X}$ , что приводит к перегруппировке либо стабилизации остатка молекулы субстрата взаимодействием с растворителем (реагентом).

К индуцированным светом перегруппировкам типа фотоперегруппировки Фриса<sup>92</sup> склонны некоторые эфиры аренсульфоновых кислот<sup>93, 94</sup> и аренсульфонамиды<sup>95</sup>. Так, при облучении в спиртах коротковолновым ультрафиолетовым светом (254 нм) 2-диалкиламино-4-пирамидильных эфиров аренсульфоновых кислот с незамещенным 5 положением пирамидинового цикла (XXXVI) они превращаются в 5-арилсульфонил-2-диалкиламино-4-оксипирамидины (XXXVII) — выходы 20—30%; в фотолизатах также обнаружены небольшие количества 2-диалкиламино-4-оксипирамидинов (XXXVIII):

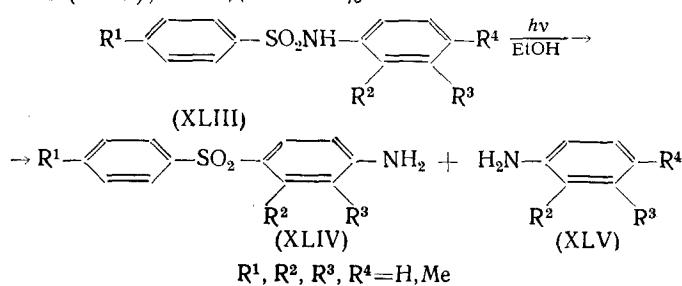


В аналогичных условиях идет фотоперегруппировка фенил- (XXXIXa)- и  $\alpha$ -нафтил- (XXXIXb)-*p*-толуолсульфонатов, например:



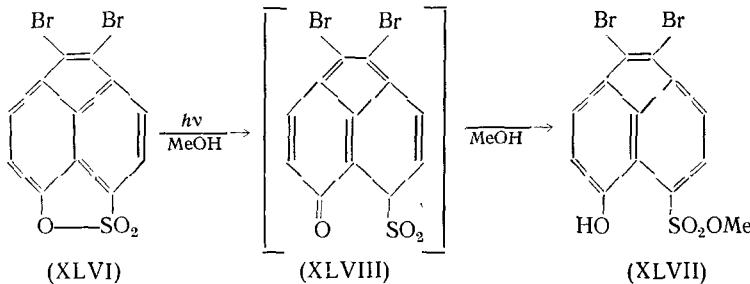
Допускается<sup>96</sup>, что реакция протекает в результате  $\pi, \pi^*$ -возбуждения фенольной части молекулы эфира.

Аренсульфонамиды (XLIII) фотопревращаются в *p*-аминозамещенные диарилсульфоны (XLIV) с выходом 6—25% и ароматические первичные амины (XLV), выход 25—70%:



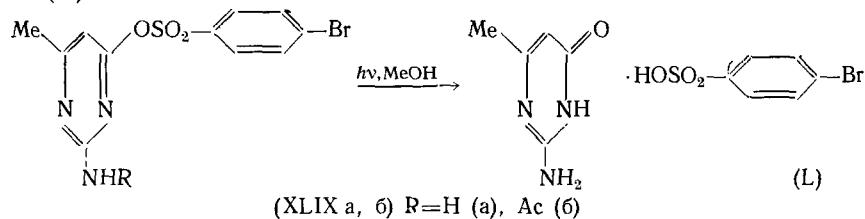
Относительно низкие выходы фотоперегруппировки объясняются<sup>95</sup> фильтрацией света образовавшимися сульфонами (XLIV) и неидентифицированными окрашенными побочными продуктами реакции.

Производное аценафтена со структурой внутреннего эфира оксиарилсульфоновой кислоты (XLVI) при облучении в метаноле через пирексовый фильтр превращается в соответствующий метилсульфонат (XLVII), как полагают авторы<sup>97</sup>, с промежуточным образованием сульфена (XLVIII):



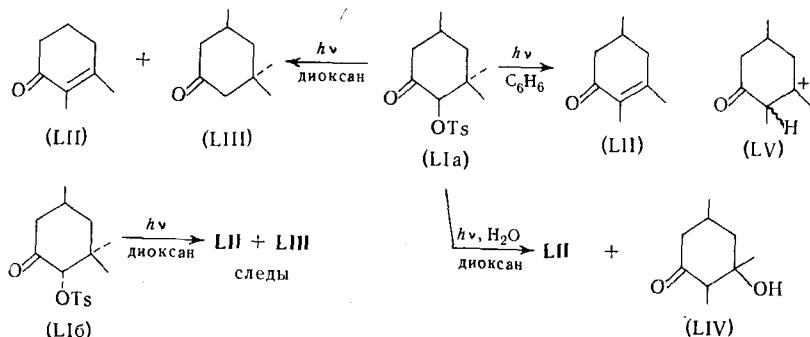
В фотопреакции допускается участие синглетного возбужденного состояния (XLVI), но строгих доказательств этого не приводится.

В ряде случаев эфиры аренсульфоновых кислот под действием света отщепляют эфирную группу. Так, например, протекает фотопреакция 2-амино- (XLIXa)- и 2-ацетиламино- (XLIXb)-4-пиридилильных эфиров *p*-бромбензолсульфоновой кислоты в этаноле: вместо перегруппировки (см. стр. 415) образуется соль 2-амино-4-оксипиридинина и сульфокислоты (L)<sup>93</sup>:



(XLIX a, б) R=H (а), Ac (б)

Стереоспецифично протекает процесс фотоэлиминирования в случае тозилоксикетонов<sup>98</sup>: при облучении *цис*-изомера (LIa) в бензоле образуется непредельный кетон (LII), в диоксане — смесь соединений (LII) и (LIII) (4 : 1) и в водном диоксане — кетон (LII) и  $\beta$ -оксикетон (LIV). *Транс*-изомер (LIb) более стабилен и только при длительном фотолизе образует малые количества кетонов (LII) и (LIII) (1 : 1). По-видимому, для фотопреакции необходима пространственно доступная конформация группы C=O и связи C<sub>a</sub>—O, которая существует в эфире (LIa), но не в его изомере (LIb).



Реакционноспособным считается  $n, \pi^*$ -состояние кетонов (LII, б); образование  $\alpha, \beta$ -ненасыщенного кетона (LII) объясняют возникновением катиона (LV) при гетеролитическом разрыве связи C—O с последующей миграцией метила и депротонированием этого катиона<sup>98</sup>.

В отличие от давно известного де-О-тозилирования тозилатов сахаров каталитическим восстановлением, недавно была предложена методика их фотохимического де-О-тозилирования в метанольном растворе метилата натрия (процесс осуществляется в атмосфере инертного газа)<sup>99</sup>. Выход соответствующих сахаров достигает 90% и выше, и, что особенно важно, фотопреакция не осложнена побочными процессами, как в случае темнового де-О-тозилирования.

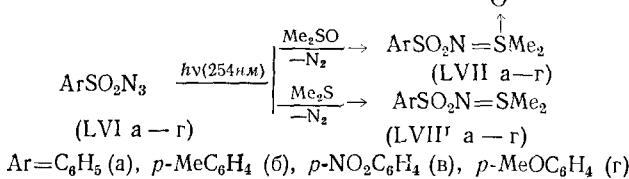
Практическое применение могло бы найти и фотохимическое раскрытие связи S—N( $-\text{SO}_2\text{NH}^-$ ) в сульфонилированных аминокислотах и пептидах<sup>100</sup>. Но, к сожалению, пока выходы этой фотопреакции недостаточно высоки, чтобы она служила серьезным конкурентом деблокирования тозилированных аминокислот, осуществляемого в темновой химии. Это обстоятельство связано с побочными процессами фотодекарбоксилирования и фотодеаминирования, а также с фотодеструкцией некоторых нестабильных аминокислот (таких, например, как триптофан).

В конце настоящего раздела рассмотрим такие фотопреакции арилсульфонильных соединений, в которых не затрагиваются связи Ag—S и S—X, но разрушаются связи в X-фрагменте молекулы. В этом аспекте значительный интерес представляют превращения сульфонилазидов, которые своим фотохимическим поведением напоминают арилазиды, т. е. под действием света они также способны распадаться с выделением молекулярного азота и образованием нитренов — изоэлектронных аналогов карбенов. Как и последние, нитрены могут существовать в синглетном ( $\text{ArSO}_2\ddot{\text{N}}$ ) и тройном ( $\text{ArSO}_2\ddot{\text{N}}$ ) состояниях. Исследования методом ЭПР показали, что при фотолизе бензол- (LVIIa)- и *p*-толуол- (LVIIb)-сульфонилазидов в матрицах<sup>101, 102</sup> (см. также<sup>103</sup>) при 77°К образуются соответствующие нитрены в тройном основном или возбужденном (легко достижимом термической активацией) состоянии.

Фотохимические реакции аренсульфонилазидов обычно рассматривают как такие, в которых фотолитически генерированный нитрен взаимодействует с растворителем или реагентом, либо перегруппировывается. В последнее время к такому подходу, впрочем, стали относиться критически, допуская, что в некоторых процессах элиминирование азота не является первичным актом (см. далее).

Фотолиз сульфонилазидов в аprotонных растворителях (бензол, циклогексан, тиофен, пиридин и т. п.) обычно приводит к нерастворимым смелообразным или полимерным продуктам; в этом случае промежуточное возникновение нитренов почти недоказуемо<sup>104, 105</sup>.

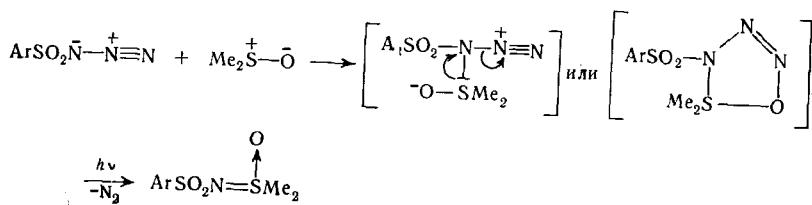
Облучение аренсульфонилазидов (LVIIa — г) в диметилсульфоксиде и диметилсульфиде приводит соответственно к N-сульфонилсульфоксиминам (LVIIa—г) (15—50%) и N-сульфонилсульфиминам (LVIIIfa—г) (48—55%)<sup>104</sup>:



$\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$  (а), *p*- $\text{MeC}_6\text{H}_4$  (б), *p*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$  (в), *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$  (г)

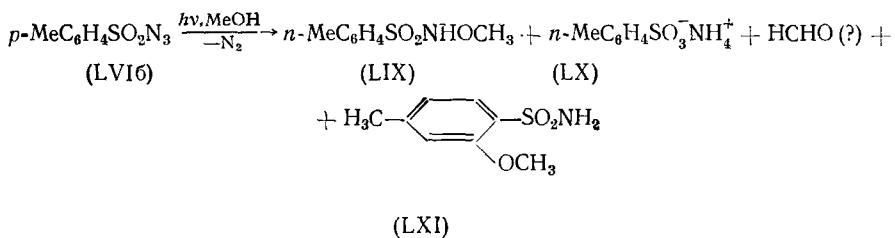
Если для реакции с диметилсульфидом предлагается только механизм с промежуточным образованием нитренов, то в случае диметил-

сульфоксида считается возможным и другой путь: комплексообразование сульфонилазидов с растворителем (ДМСО), действующим как электрофил, и вытеснение молекулы азота при возбуждении комплекса:



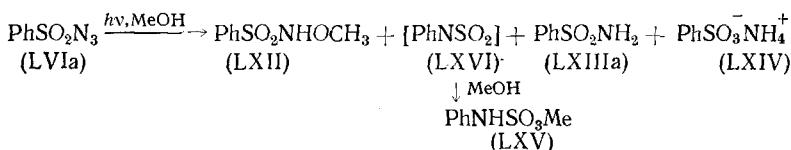
Легко протекающие фотопреакции сульфонилазидов в спиртах приводят к разнообразным веществам, которые формально можно рассматривать как продукты внедрения нитренов в молекулы спиртов, восстановления нитренов за счет отрыва атома водорода, перегруппировки Курциуса<sup>104-106</sup>. В этих фотопреакциях особенно трудно определить, возникают ли в них промежуточные соединения — нитрены — или нет.

Фотолиз *p*-толуолсульфонилазида (LVII) в метаноле приводит к N-(*p*-толуолсульфонил)-O-метилгидроксиламину (LIX) (выход 44%); в малых количествах образуются тозилат аммония (LX), летучее вещество (вероятно, формальдегид) и 2-метокси-4-метилбензольсульфонамид (LXI)<sup>104</sup>:



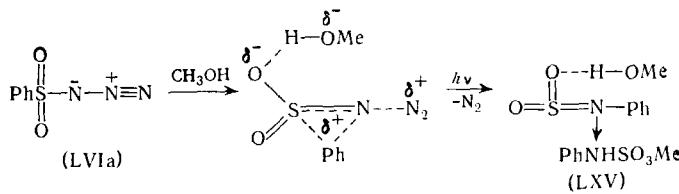
Следует отметить, что процесс имеет индукционный период — выделение азота начинается после довольно продолжительного облучения реакционного раствора; если же его выдержать в темноте, то реакция начинается с момента засветки.

Более строгое исследование этой реакции в случае бензолсульфонилазида (LVIa) показало, что наряду с соединениями (LXII—LXIV) (выходы соответственно 15; 4,5 и 8%) образуется метил-N-фенилсульфамат (LXV)<sup>105, 107</sup>:

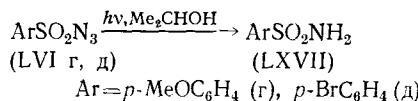


Можно допустить, что соединение (LXV) возникает в результате перегруппировки соответствующего нитрена в N-сульфуриланилин (LXVI) и последующей реакции его с метанолом. В противовес этому авторы выдвигают другой механизм, предполагающий протонирование исходного сульфонилазида (образование водородной связи) и индуцированную светом согласованную перегруппировку такого реакционноспособного ком-

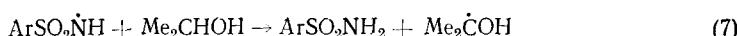
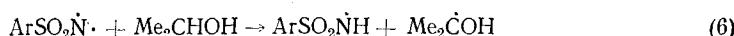
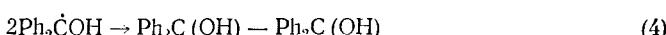
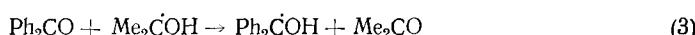
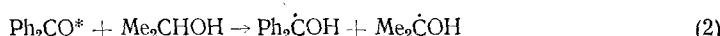
плекса с вытеснением молекулы азота:



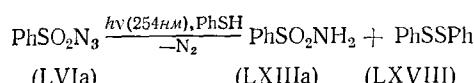
Фотолиз аренсульфонилазидов (LVI<sub>г</sub>, д) в изопропиловом спирте ( $\lambda_{\text{восб.}} 254 \text{ нм}$  или  $365 \text{ нм}$  в присутствии сенсибилизатора — бензофенона) в отличие от рассмотренных выше процессов приводит только к соответствующим аренсульфонамидам (LXVII) с выходом 85—95% <sup>106</sup>:



В этом случае процесс отрыва атома водорода существенно преобладает над процессом перегруппировки, возможно, вследствие большей подвижности атома водорода при карбинольном углеродном атоме вторичного спирта. Процесс является радикальным цепным и отвечает следующей схеме с возможным исключением уравнения (2) или уравнений (5 и 6):

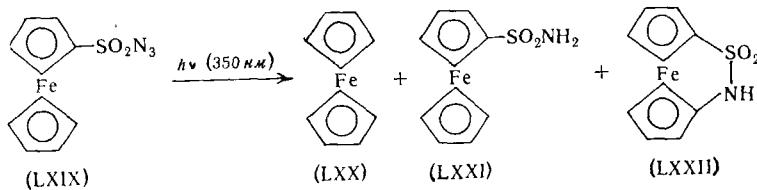


Также свободно-радикальный распад происходит при фотолизе бензолсульфонилазида (LVIa) в тиофеноле, при этом получаются бензолсульфамид (LXIIIa) и дифенилдисульфид (LXVIII) <sup>108</sup>:



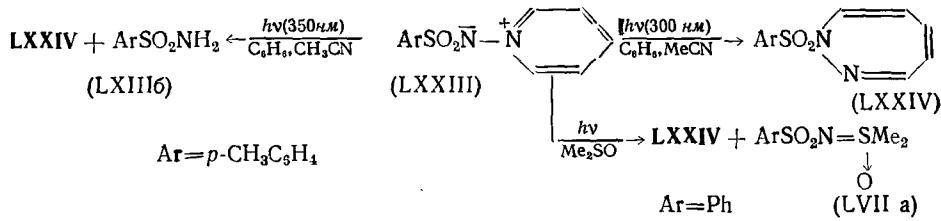
Сульфонилазид небензойной ароматической структуры — ферроценсульфонилазид (LXIX) — при фотолизе в циклогексане или бензоле образует ферроцен (LXX), ферроценсульфонамид (LXXI) и продукт циклизации (LXXII), выход последнего 13,3% в циклогексане, 67% в бензоле

и нулевой в диметилсульфоксиде<sup>109</sup>.



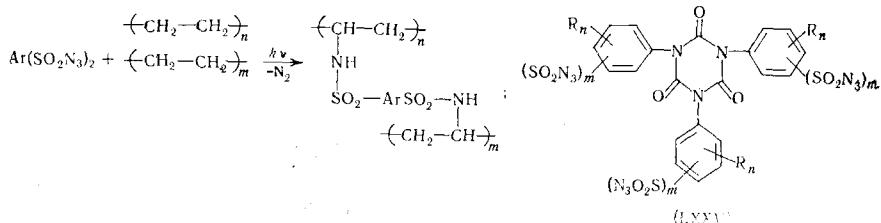
Допускается<sup>109</sup>, что при фотолизе образуется свободный нитрен; циклизация, по-видимому, является синглетной реакцией, так как выход соединения (LXXII) не уменьшается в присутствии кислорода или гидрохинона.

Образование нитренов ожидалось и при облучении пиридиниевых илидов (LXXIII)<sup>110</sup>. Однако фотолиз илида (LXXIII, Ar=Ph) с использованием фильтрованного света ( $\lambda_{\text{пол.}} 300 \text{ нм}$ ) в смеси бензола и ацетонитрила привел к соединению (LXXIV) (76%); вещества, которые могли бы образоваться при возникновении нитренов (бензолсульфамид, N-бензолсульфонилазепин), не обнаружены. В ДМСО выход соединения (LXXIV) падает до 12%, и с выходом 40% образуется сульфоксимин (LVIIa):



Фотолиз илида (LXXIII, Ar=p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) светом с длиной волны 350 нм привел к получению с низким выходом диазепина (LXXIV, Ar=p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) и *p*-толуолсульфонамида (LXXIIб) (2:1). Таким образом, при фотолизе в определенных условиях устойчивые пиридиниевые илиды типа (LXXIII) способны образовывать сульфонилнитрены.

В заключение отметим практическую ценность сульфонилазидов как сшивающего агента для ряда полимерных материалов, когда используется свойство образующихся при облучении сульфонилнитренов внедряться в связи С—Н и О—Н, например:



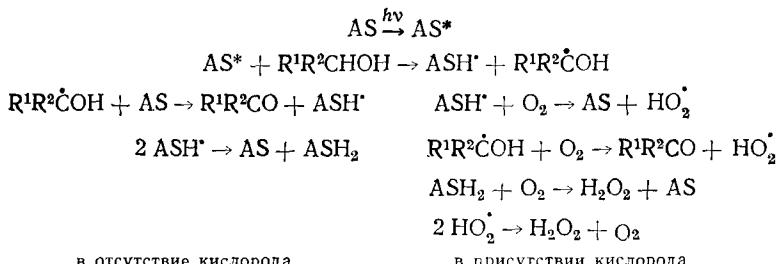
$$m = 1 - 2, n = 0 - 2$$

Ряд ди- и полисульфонилазидов, в частности, *tris*(азидосульфонил-фенил)изоцианураты (LXXXV) находят применение в фотополимерах<sup>111-113</sup>.

#### IV. ФОТОРЕАКЦИИ, НЕ ЗАТРАГИВАЮЩИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ $\text{SO}_2\text{X}$

Основными реакциями этого типа являются реакции фотовосстановления карбонильной группы соединений, содержащих заместитель  $\text{SO}_2\text{X}$ . Среди них наиболее изучены процессы фотохимического дегидрирования органических соединений антрахинонсульфокислотами, а также окисление ими неорганических анионов.

Подобный интерес к фотодегидрирующей способности антрахинона и его сульфокислот был стимулирован исследованиями деструкции натуральных и искусственных волокон, фотосенсибилизированной кубовыми антрахиноновыми красителями<sup>114-126</sup>. Механизм детально изученного фотодегидрирования спиртов в настоящее время представляется следующим:



Атом водорода от карбинольного углеродного атома спирта отрывается возбужденной молекулой антрахинонсульфоната ( $AS^*$ ), что приводит к семихинону ( $ASH^\cdot$ ) и радикалу  $RR'\dot{C}OH$ . От гидроксильной группы последнего отрывается еще один атом водорода, на этот раз невозбужденной молекулой субстрата ( $AS$ ), при этом образуется вторая (на один поглощенный квант света) молекула семихинона ( $ASH^\cdot$ ) и соответственно кетон или альдегид. Продукт полного восстановления хинона ( $AS$ ) — антрагидрохинонсульфокислота ( $ASH_2$ ) — получается при диспропорционировании семихинонов ( $ASH^\cdot$ ). Если в реакционной смеси присутствует кислород, то семихинон ( $ASH^\cdot$ ) и антрагидрохинон ( $ASH_2$ ) окисляются им в исходный хинон ( $AS$ ), и конечными продуктами реакции, по сути дела, являются лишь кетон или альдегид. По этой причине процесс и получил название «фотосенсибилизированного окисления спиртов». С полным правом его можно назвать также «фотокаталитическим», или, что на наш взгляд более правильно, «химически сенсибилизованным процессом», поскольку роль хинона ( $AS$ ) заключается не в переносе <sup>1,2</sup> энергии на молекулу  $RR'\dot{C}HOH$ , а в химическом взаимодействии возбужденной молекулы хинона ( $AS^*$ ) со спиртом.

Кроме спиртов (одно- и полиатомных) фотодегидрироваться сульфон-антрахинонами могут также эфиры и кетоны. В работах<sup>116, 117</sup> была изучена сравнительная активность всех этих соединений в реакциях фотодегидрирования, в качестве характеристики реакционной способности дегидрируемых веществ выбрано отношение константы скорости фотодегидрирования к суммарной константе скорости остальных процессов дезактивации возбужденного состояния субстрата (табл. 1).

С ростом длины и разветвленности углеводородной цепи активность спиртов в реакциях фотодегидрирования их  $\beta$ -сульфоантрахиноном (XII) возрастает (табл. 1), что объясняется увеличением подвижности атома водорода при карбинольном углеродном атоме в результате увеличения положительного индуктивного эффекта алкильного радикала в молекуле спирта<sup>116</sup>. Абсолютные значения констант скоростей отрыва атома водо-

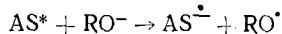
ТАБЛИЦА 1

Отношение константы скорости отрыва атома водорода к константе скорости всех остальных процессов дезактивации возбужденных состояний 2-антрахинонсульфоната ( $k_1/k_0$ ) в реакции фотодегидрирования<sup>116, 117</sup>

Дегидрируемое соединение	$k_1/k_0$	Дегидрируемое соединение	$k_1/k_0$
Метанол	0,054	1,2-Этандиол	0,258
Этанол	0,445	1,2-Пропандиол	0,56
1-Пропанол	0,682	1,2,3-Пропантриол	0,374
2-Пропанол	0,921	Циклогексанол	2,31
1-Бутанол	0,952	Дизтиловый эфир	2,14
2-Бутанол	1,270	Дизопропиловый эфир	1,80
2-Метил-2-пропанол	0,01	Ацетон	0

рода от некоторых спиртов, измеренные методом импульсного фотолиза,  $\sim 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>120, 127</sup>.

Упомянутый ряд реакционноспособности спиртов при фотодегидрировании их 2-сульфоантрахиноном (XII) позволяет сделать вывод об отрыве атома водорода, но не о переносе электрона, в первичном фотохимическом акте. К такому же выводу можно придти и на основании энергетической оценки процесса фотодегидрирования, которая показывает, что энергии возбуждения антрахинонсульфокислот недостаточно для отрыва электрона от молекулы спирта<sup>127</sup>. Приведенные данные относятся к спиртовым или нейтральным водно-спиртовым растворам. В щелочных же водно-спиртовых средах и в спиртовых растворах соответствующего алкоголята натрия перенос электрона от аллоксильного иона на молекулу антрахинонсульфокислоты в возбужденном состоянии является доминирующим:



Возможность этого процесса была подтверждена в работах<sup>128, 129</sup> на основании детального изучения фотовосстановления сульфоантрахинонов методами электронной и ЭПР-спектроскопии.

В простых эфирах атом водорода отрывается от углеродного атома эфирной связи, при этом увеличение длины и разветвленности алкильных радикалов снижает активность эфира вследствие эффекта экранирования<sup>117</sup>.

Простейший кетон — ацетон — малоактивен в реакции его фотоокисления антрахинонсульфокислотами, однако скорость процесса существенно возрастает в щелочных водных растворах ацетона. Этот факт можно объяснить или образованием енольной формы  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}_2$  и ее участием в реакции<sup>117</sup>, или вступлением в реакцию гидроксильного иона (см. ниже).

Спирты (или другие органические соединения) в присутствии  $\alpha$ -сульфонатов антрахинона фотоокисляются значительно хуже, чем в случае  $\beta$ -сульфоантрахинонов (табл. 2), поэтому поведение  $\alpha$ -изомеров в этом процессе изучено меньше. Таким образом, введение сульфогруппы в молекулу антрахинона, которое, казалось бы, может повлиять только на растворимость в органических и водных средах, приводит к существенным отличиям фотодегидрирующей способности хиноидной группы в зависимости от положения сульфогруппы.

Вопрос о характере спектральной чувствительности фотовосстановления антрахинона и его сульфопроизводных долгое время оставался нерешенным. Лишь исследование этого процесса для случая  $\alpha$ -антрахинонсульфокислот в щелочных водно-спиртовых растворах показало<sup>128</sup>, что

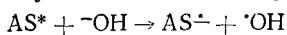
ТАБЛИЦА 2  
Квантовые выходы образования антрагидрохинонов при фотодегидрировании изопропилового спирта<sup>122</sup>

Исходное соединение	Квантовый выход антрагидрохинонов	Растворитель
Антрахинон	0,81	Бензол — изопропиловый спирт (4:1)
2-Сульфо-	1,06	
2,6-Дисульфо-	1,07	
2,7-Дисульфо-	1,14	
1-Сульфо-	0,05	
1,5-Дисульфо-	0,015	Изопропиловый спирт

квантовый выход фотовосстановления постоянен во всей области поглощения субстрата; отсюда можно сделать вывод, что конверсия в реакционноспособное состояние с расположенных выше энергетических уровней происходит с одинаковой вероятностью.

Участие триплетного состояния антрахинона<sup>122</sup> и его сульфопроизводных<sup>127</sup> в реакциях фотодегидрирования спиртов показано с помощью триплет-триплетного переноса энергии. По данным работы<sup>126</sup> не только  $\beta$ -антрахинонсульфонаты, активно дегидрирующие спирты, но и относительно менее активные  $\alpha$ -изомеры участвуют в этом процессе в триплетном возбужденном состоянии. Из двух возможных триплетных состояний антрахинонов дегидрирующей способностью обладает только  $n, \pi^*$ -состояние, когда возбуждение локализовано в карбонильной группе и возможен отрыв атома водорода радикалоподобным кислородным атомом.  $T_{n, \pi^*}$ -состояние субстрата, характеризующееся делокализацией энергии возбуждения в  $\pi$ -электронной системе молекулы, в этих процессах неактивно. При таком подходе очевидно, что хорошими акцепторами водорода являются те вещества, у которых низшим триплетным уровнем оказывается уровень  $n, \pi^*$ <sup>130, 131</sup>. В случае соединений, практически не дегидрирующих спирты — окси- и амино-антрахинонов (а также антрахинонсульфокислот, содержащих эти электронодонорные группы) происходит инверсия энергетических уровней и низшим становится нереакционноспособное  $T_{n, \pi^*}$ -состояние<sup>55</sup>. Малую активность  $\alpha$ -антрахинонсульфонатов (сравнительно с  $\beta$ -изомерами) в реакциях фотодегидрирования некоторые авторы объясняют малой вероятностью интерконверсии  $S \rightarrow T$ ; в случае  $\beta$ -сульфоантрахиона — она  $\sim 1$ <sup>132</sup>.

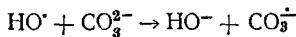
Антрахинонсульфокислоты могут фотохимически восстанавливаться не только органическими соединениями, но и неорганическими анионами, например, гидроксильным<sup>133—137</sup>. Реакция сводится к переносу электрона от иона  $\cdot\text{OH}$  на возбужденную молекулу антрахинонсульфокислоты с образованием радикала  $\cdot\text{OH}$  и довольно устойчивого в щелочных средах анион-радикала ( $\text{AS}^\cdot-$ ). Анион-радикалы ( $\text{AS}^\cdot-$ ) зафиксированы методом ЭПР<sup>133</sup> (о структуре спектров см.<sup>124</sup>) и с помощью электронной спектроскопии<sup>137</sup>. Изучение этими методами кинетики образования ион-радикалов ( $\text{AS}^\cdot-$ ) в зависимости от концентрации гидроксильных ионов подтвердило<sup>133, 137</sup>, что донором электрона действительно является гидроксильный ион, а не молекула воды, как допускалось раньше<sup>135</sup>:



Ион-радикалы ( $\text{AS}^\cdot-$ ) энергично взаимодействуют с кислородом ( $\text{AS}^\cdot- + \text{O}_2 \rightarrow \text{AS} + \text{O}_2^\cdot$ ,  $k$  реакции  $\sim 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ), поэтому их накопление наблюдается только в дезаэрированных средах<sup>121</sup>.

В щелочных растворах семихиноны ( $\text{ASH}^{\cdot}$ ) — протонизованная форма анион-радикалов ( $\text{AS}^{\cdot-}$ ) — практически отсутствуют, так как величина их  $pK$  невелика (например, для анион-радикала, полученного из 2,6-дисульфоантрахинона,  $pK 2,3—3,2$ <sup>127, 138</sup>). В отличие от семихинона ( $\text{ASH}^{\cdot}$ ), константа скорости диспропорционирования которого находится в пределах  $10^8—10^9 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ , ионизованная форма ( $\text{AS}^{\cdot-}$ ) диспропорционирует намного медленнее ( $k_{\text{диспр.}} < 10^2 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ )<sup>127</sup>. Поэтому в щелочных растворах равновесие  $2\text{AS}^{\cdot-} \rightleftharpoons \text{AS}=\text{+AS}$  смещено влево, что позволяет получать близкий к количественному выход анион-радикалов ( $\text{AS}^{\cdot-}$ ).

Зарегистрировать в рассматриваемых реакциях образование радикалов  $\cdot\text{OH}$  физическими методами не удавалось вследствие их высокой реакционной способности, а идентификация с помощью характеристических реакций часто оказывалась неоднозначной<sup>138</sup>. Одним из способов прямого доказательства фотохимической генерации  $\cdot\text{OH}$ -радикалов в щелочных водных растворах антрахинонсульфокислот явилось обнаружение анион-радикалов  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  в реакционных смесях, когда облучение проводили методом импульсного фотолиза с введением в качестве добавки карбонат-анионов. Как было установлено<sup>134</sup>, ион-радикал  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  образуется при реакции гидроксильного радикала и карбонатного иона:



Из зависимости Штерна — Фольмера для фотопреакции гидроксильного иона с 2,6-дисульфоантрахиноном [тушители  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ] была определена величина  $k_t \cdot t \sim 2—3 \cdot 10^3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ <sup>132</sup>. Это позволило найти время жизни реакционноспособного состояния субстрата; предельные значения  $t = 10^{-7}—10^{-5} \text{ сек.}$ , в зависимости от используемой в расчетах величины  $k_t (10^8—10^{10} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1})$ . Такое время жизни является более характерным для  $T$ -, чем для  $S$ -состояния; на основании этого был сделан вывод о том, что в обсуждаемом процессе, как и при фотодегидрировании, активно триплетное состояние антрахинонсульфонатов. Позднее методом импульсного фотолиза были зафиксированы триплетные состояния  $\beta$ -антрахинонсульфонатов и измерены их спектры поглощения ( $\lambda_{\text{макс.}} 480—500 \text{ нм}$ ). Кинетика их дезактивации подчиняется уравнению первого порядка ( $k_b = 3,4 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$  для 2,6-дисульфоантрахинона при pH 6,5). В присутствии акцептора триплетной энергии (например, 1-сульфоантрацен) процесс дезактивации значительно ускоряется благодаря эффективному переносу энергии. Аналогичное явление наблюдается и при введении доноров электрона ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ); константы скорости их реакции с возбужденным 2,6-дисульфоантрахиноном соответственно  $7,1 \cdot 10^6$  и  $1,8 \cdot 10^8 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$ . Эти данные окончательно подтвердили участие триплетного состояния  $\beta$ -сульфоантрахинонов в реакции переноса электрона<sup>127</sup>.

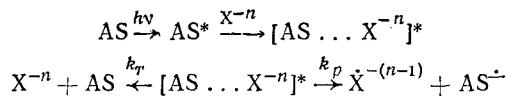
На примере фотопреакции с ионом  $\text{CO}_3^{2-}$  были сопоставлены квантовые выходы фотовосстановления различных производных антрахинона<sup>127</sup>. В случае моно- и дисульфоантрахинонов, содержащих сульфогруппы в  $\beta$ -положении, квантовый выход  $\sim 1$ ; для 1-сульфоантрахинона и оксиантрахинонов квантовые выходы соответственно 0,32 и 0. Следовательно, в процессах фотопереноса электрона, как и при фотодегидрировании, активны те соединения, у которых низшим триплетным уровнем является уровень  $n, \pi^*$ .

Довольно высокие значения квантового выхода фотовосстановления 1-антрахинонсульфоната (XIa) карбонатным ионом в водном растворе<sup>127</sup> и предельного квантового выхода его фотовосстановления в метанольном

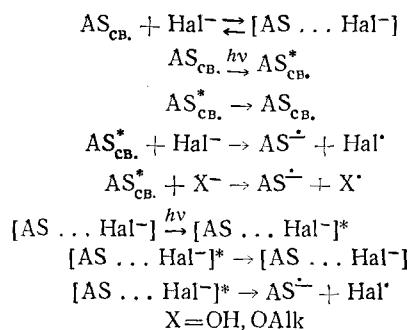
растворе метилата натрия ( $\Phi_{\text{пп.}} 0,40^{129}$ ) свидетельствуют, что в этих случаях для 1-сульфоантрахинона  $\Phi_{\text{ст}} \geq 0,3$ . Таким образом, можно считать спорным приведенное выше предположение о том, что низкая реакционная способность  $\alpha$ -антрахинонсульфокислот в реакциях фотодегидрирования связана только с чрезвычайно малой вероятностью заселения их триплетного уровня. Однако данные, позволяющие найти истинную причину низкой фотодегидрирующей активности  $\alpha$ -сульфоантрахинонов по сравнению с  $\beta$ -изомерами пока отсутствуют.

Кроме ионов гидроксила и карбоната возбужденные антрахинонсульфокислоты фотовосстановливаются хлоридным, сульфатным, роданидным анионами; и не восстанавливаются фторидным, хлоратным, метабисульфитным и броматным. Установление этого ряда позволило оценить величину окислительно-восстановительного потенциала пары  $\text{AS}_{\text{t}, \pi^*}/\text{AS}^\cdot$ , она находится между значениями окислительно-восстановительных потенциалов пар  $\text{Cl}^\cdot/\text{Cl}^-$  (2,55 эв) и  $\text{F}^\cdot/\text{F}^-$  (3,6 эв)<sup>127</sup>.

Анион-радикалы сульфоантрахинонов при импульсном фотолизе образуются с небольшим выходом и в нейтральных водных растворах, содержащих ионы брома или иода. Допускается, что два конкурирующих процесса — перенос электрона и физическое тушение — происходят в эксиплексе галогенидного иона и молекулы антрахинонсульфокислоты в триплетном возбужденном состоянии, при этом для ионов  $\text{I}^-$  и  $\text{Br}^-$   $k_t \gg k_p$ , а для ионов  $\text{Co}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и других  $k_p \gg k_t$ <sup>127</sup>:

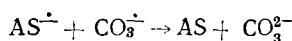


Однако приведенная схема, вероятно, не полностью отражает происходящие в реакционной системе процессы. Так, при изучении фотовосстановления сульфоантрахинонов в щелочных водных и водно-спиртовых растворах были отмечены закономерности, которые не могут быть объяснены этой схемой. Если в случае ионов иода замедление скорости реакции хорошо подчиняется простому уравнению Штерна — Фольмера, то для ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$  такое подчинение наблюдается только при малых их концентрациях, а в случае ионов  $\text{Cl}^-$  с ростом концентрации скорость реакции возрастает вплоть до исходного значения, когда анионы-тушители отсутствуют. Чтобы объяснить эти факты, было высказано предположение<sup>129</sup>, что ионы  $\text{Cl}^-$  способны образовывать с невозбужденной антрахинонсульфокислотой довольно устойчивый комплекс с переносом заряда (КПЗ). Поглощение им света и приводит к возникновению анион-радикалов сульфохинона. Тушение же происходит при взаимодействии аниона  $\text{Cl}^-$  с возбужденной молекулой антрахинонсульфоната.



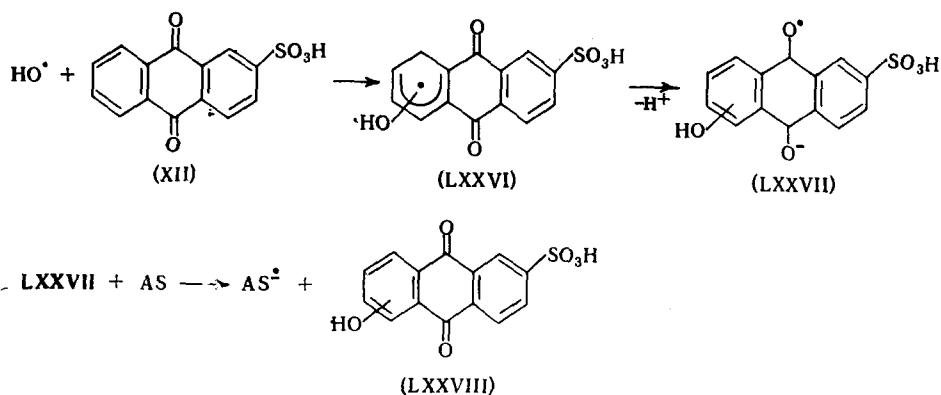
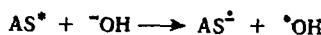
Расчет, выполненный для кинетической схемы фотовосстановления с учетом рассмотренных выше допущений, качественно объясняет наблюдаемые закономерности<sup>129</sup>.

Наряду с прямой (фотохимической) реакцией переноса электрона всегда протекает обратная (темновая) реакция взаимодействия анион-радикалов сульфоантрахинонов с продуктами одноэлектронного окисления неорганических ионов. В некоторых случаях константы скорости такой обратной реакции весьма велики, например, для реакции



$k$  реакции  $10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ <sup>127</sup>. Исчезновение радикал-ионов  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  после вспышки при проведении реакции в импульсном режиме вызвано протеканием только вышеуказанного процесса, так как они практически не взаимодействуют между собой и с исходными антрахинонсульфокислотами. При стационарном облучении [даже если проводить реакцию в условиях, когда анион-радикалы ( $\text{AS}^{\cdot+}$ ) устойчивы (не диспропорционируют)] выход их в растворах, содержащих ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  будет крайне мал.

Иногда обратная реакция протекает сравнительно медленно, и тогда фотохимические реакции переноса электрона от анионов на возбужденные молекулы антрахинонсульфокислот сопровождаются вторичными темновыми процессами. Так происходит, например, при фотоокислении ионов  $\text{-OH}$ , когда образовавшиеся гидроксильные радикалы взаимодействуют в основном с исходным сульфоантрахиноном<sup>137</sup>.  $\text{OH}$ -радикал имеет слабый электрофильный характер<sup>139</sup>, что и обуславливает его присоединение исключительно к кольцу, не содержащему сульфогруппы<sup>132</sup>. При этом получается аддукт (LXXVI) или анион-радикал (LXXVII), которые окисляются исходным хиноном (AS) до соответствующих оксиантрахинонсульфонатов (LXXVIII). Гидроксилирование действительно протекает по радикальному механизму, что подтверждается уменьшением выхода оксипроизводных (LXXVIII) при введении в реакционную массу акцепторов гидроксильных радикалов и тем, что действие реагента Фентона на антрахинонсульфонаты приводит к таким же соединениям, как и фотохимическая реакция<sup>135, 136</sup>.

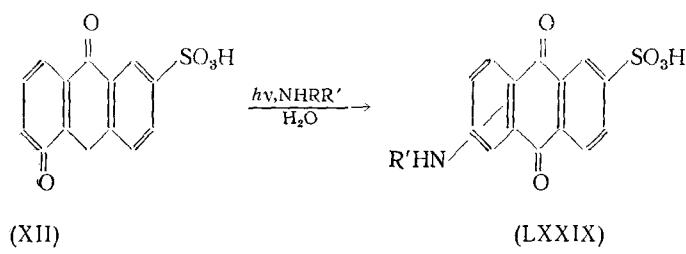


Положение, в которое вступает оксигруппа, зависит от pH среды: при значениях  $7 < \text{pH} < 12$  основными продуктами фотопреакции являются 6-

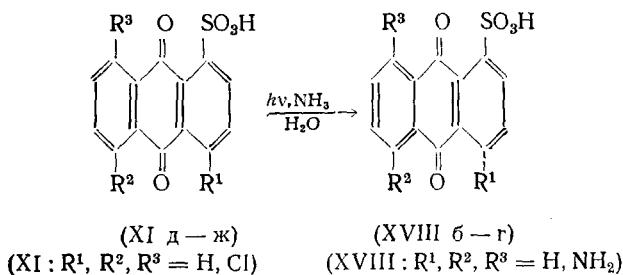
или 7-оксиантрахинон-2-сульфонаты, и эти же вещества являются единственными продуктами при значениях  $pH > 12$ ; в нейтральных растворах гидроксилирование происходит как в положения 6, 7, так и в положения 5, 8<sup>136, 139</sup>. Если учесть, что OH-радикалы могут диссоциировать по схеме  $\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}^+$ , причем  $pK 11,9$ <sup>140</sup>, то различие в составе продуктов, вероятно, объясняется различной природой гидроксилирующих агентов в зависимости от величины pH: радикал  $\cdot\text{OH}$  (в нейтральных и слабощелочных средах) и анион-радикал  $\text{O}^-$  (в сильнощелочных). Конечно, все эти предположения требуют экспериментального подтверждения, но тем не менее сам факт избирательного присоединения таких активных радикалов как  $\cdot\text{OH}(\text{O}^-)$  заслуживает внимания.

Следует отметить, что таким путем можно проводить не только гидроксилирование антрахинонсульфонатов, но и других соединений, вводимых в качестве добавок в облучаемые растворы. Например, при введении бензола был получен фенол, что также явилось одним из доказательств образования гидроксильного радикала в фотопреакции иона  $\text{-OH}$  с антрахинонсульфокислотой<sup>134</sup>. При фотогидроксилировании в присутствии окислителя  $[\text{O}_2 \text{ или } \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ <sup>135</sup> окисление гидроксильных ионов с образованием радикалов  $\cdot\text{OH}$  будет присходить циклически, и, таким образом, рассматриваемая реакция, по-видимому, может иметь значение для синтеза оксипроизводных ароматического ряда, тем более, что в определенных условиях присоединение гидроксильного радикала является направленным.

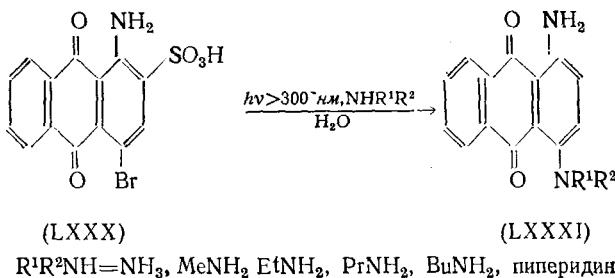
По-видимому, так же, как фотогидроксилирование, протекает фотолиз водно-аммиачных растворов  $\beta$ -антрахинонсульфокислот. При этом из 2-антрахинонсульфокислоты (XII) образуются амино-, диамино- и аминооксипроизводные [преимущественно 2-аминоантрахинон-6(7)-сульфонаты (LXXIX,  $R' = H$ )], т. е. аналогично предыдущему процессу аминирование идет в кольцо, не содержащее сульфогруппы. Фотолиз водного раствора сульфохинона (XII) с добавкой гидразина (последний при облучении УФ-светом распадается на радикалы  $\cdot NH_2^{141}$ ) приводит к тем же аминоантрахинонсульфокислотам (LXXIX,  $R' = H$ ), что и фотолиз в присутствии аммиака. Photoхимической реакцией метиламина с 2-сульфоантрахиноном (XII) получены его метиламинопроизводные (LXXIX,  $R' = Me$ )<sup>142</sup>:



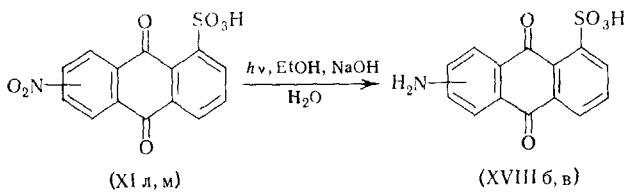
Кроме введения амино(алкиламино) группы путем замещения атома водорода, возможно заместить ею и галоген. Так, при фотолизе хлорантрахинонсульфокислот (ХІд, е, ж) в водном аммиаке получаются соответствующие аминосульфоантрахиноны (XVIIIб, в, г); выходы их хотя и меньше (до 6%), но сопоставимы с выходами образующихся одновременно аминохлорантрахинонов (см. стр. 409)<sup>74</sup>.



Значительно лучше (вероятно, сказывается активирующее влияние донорного заместителя) обменивается галоген в бромаминовой кислоте (LXXX). Процесс проводится в водных растворах, добавки алифатических спиртов, диоксана, ацетонитрила существенно повышают выход продуктов замещения (LXXXI), который колеблется в пределах 10—55%. Необходимыми условиями протекания реакции являются облучение светом с длиной волны больше 300 нм и наличие окислителя (кислород воздуха или ионы Fe<sup>3+</sup>); при нарушении этих условий происходит лишь фотораспад сульфокислоты (LXXX) <sup>143</sup>:



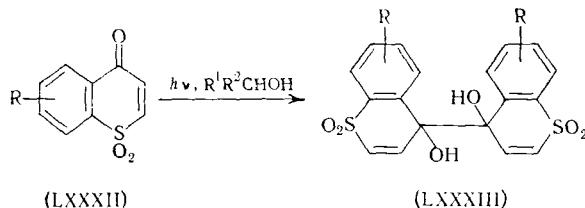
Аминогруппа может образовываться и из нитрогруппы фотокимическим восстановлением последней. При попытке провести фотодесульфирование 1,5- и 1,8-нитросульфоантрахинонов (XI<sup>л, м</sup>) в щелочном водно-этанольном растворе были получены с низким выходом (<5%) только аминоантрахинонсульфокислоты (XVIII<sup>б, в</sup>) <sup>74</sup>:



Восстановление нитрогруппы при одновременной потере способности к фотодесульфированию, по-видимому, связано с тем, что в случае нитроантрахинонсульфокислот низшим реакционноспособным возбужденным состоянием является  $T_{n,\pi^*}$ -уровень нитрогруппы, ответственный за ее фотовосстановление.

Из фотоприведений нехиноидных арилсульфонильных соединений, в которых не затрагивается группа SO<sub>2</sub>X, известно фотовосстановление 1,1-диоксид-тиохроман-4-онов (LXXXII) в спиртах. Выход пинаколов (LXXXIII) достигает 30%. Допускается, что электронный эффект заместителя мало сказывается на течении процесса, значительно большую

роль играют стерические факторы<sup>96</sup>:



Как видно из изложенного, фотохимия арилсульфонильных соединений находится сейчас на начальном этапе своего развития. Несомненно, дальнейшие исследования их фотохимических превращений дадут ответы на рассмотренные в настоящем обзоре и целый ряд других вопросов, важных не только для обсуждаемой группы соединений, но и для органической фотохимии вообще.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. V. El'tsov, O. P. Studzinsky, N. I. Rtishchev, G. V. Fomin, Intern. Journ. of Sulfur. Chem. (в печати).
  2. Ю. А. Колесник, В. В. Козлов, А. А. Казицына, ТЭХ, 2, 471 (1966).
  3. О. В. Свердлова. Электронные спектры в органической химии, «Химия», 1973, стр. 125.
  4. В. В. Переялин, В сб.: Памяти А. Е. Порай-Кошица, ред. Б. А. Порай-Кошиц, ГИХЛ, Л.-М., 1949, стр. 159.
  5. Ю. И. Наумов, В. А. Измаильский, ЖОХ, 27, 279 (1967).
  6. Ю. И. Наумов, В. А. Измаильский, ЖФХ, 41, 2347 (1967).
  7. D. A. Grifin, A. N. Hambley, Austr. J. Chem., 10, 227, 239 (1957).
  8. H. Böte, J. Wagner, Ber., 75B, 606 (1942).
  9. Н. А. Валяшко, Ф. Ф. Чешко, В сб. статей по общей химии, М.-Л., 1, 585 (1942).
  10. Н. А. Валяшко, Н. П. Рамазанович, ЖОХ, 26, 2509 (1956).
  11. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, М.—Л., 1932, стр. 249.
  12. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, ИЛ, М., 1949, стр. 530.
  13. M. Pestemer, H. Flaschka, Monatsh. Chem., 71, 325 (1938).
  14. Landolt-Börnstein Tabellen, [1b], 3, 265, Berlin — Göttingen — Heidelberg.
  15. R. T. Williams, J. W. Bridges, J. Clin. Path., 17, 371 (1964).
  16. G. Weber, F. W. J. Teale, Trans. Faraday Soc., 53, 646 (1957).
  17. М. Д. Халуповский, Опт. и спектр., 11, 617 (1961).
  18. Г. М. Кисляк, Г. М. Лысенко, Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 717 (1963).
  19. C. Daglish, J. Am. Chem. Soc., 72, 4859 (1950).
  20. Y. Tanizaki, H. Ueno, N. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1419 (1965).
  21. V. E. Sahini, C. J. Ghirvu, Rev. Roum. Chim., 14, 275 (1969).
  22. J. R. Platt, J. Chem. Phys., 17, 484 (1949).
  23. К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, «Мир», М., 1967, стр. 90.
  24. К. Р. Попов, Опт. и спектр., 4, 575 (1958).
  25. D. S. McClure, O. Schnepp, J. Chem. Phys., 23, 1575 (1955).
  26. H. Zimmerman, N. Yoop, Ztschr. Elektrochem., 66, 342 (1962).
  27. A. Rolett, Monatsh. Chem., 70, 425 (1937).
  28. B. Smaller, E. C. Avery, J. R. Remko, J. Chem. Phys., 46, 3976 (1967).
  29. J. Eisenbrand, H. Meyer, Ztschr. analyt. Chem., 174, 414 (1960).
  30. E. J. Bowen, D. Seamen, Luminescence Organic and Inorganic Materials, Intern. Conf., N. Y., 1961, стр. 153.
  31. D. S. McClure, J. Chem. Phys., 17, 905 (1949).
  32. В. В. Козлов, Ю. А. Колесник, Т. Д. Силасва, Л. А. Казицына, ЖОХ, 32, 1241 (1962).
  33. R. N. Jones, Chem. Revs., 41, 353 (1947).
  34. А. С. Черкасов, Опт. и спектр., 6, 496 (1959).
  35. К. Р. Попов, Там же, 3, 579 (1957).
  36. R. W. Stoughton, G. K. Rollefson, J. Am. Chem. Soc., 61, 2634 (1939).
  37. G. K. Rollefson, R. W. Stoughton, Там же, 63, 1517 (1941).

38. А. С. Черкасов, В. А. Молчанов, Т. М. Вембер, К. Г. Волдайкина, ДАН, **109**, 292 (1956).
39. R. E. Kellogg, J. Chem. Phys., **44**, 411 (1966).
40. R. A. Morton, W. T. Earlam, J. Chem. Soc., **1941**, 159.
41. J. J. Morgan, H. J. Stonehill, Там же, **1957**, 765.
42. G. Lewis, M. Calvin, Chem. Revs., **25**, 273 (1939).
43. К. Р. Попов, Опт. и спектр., **4**, 404 (1958).
44. А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, «Наука», 1967.
45. К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Опт. и спектр., **13**, 280 (1962).
46. H. R. Drott, H. N. Deagman, J. Chem. Phys., **47**, 1896 (1967).
47. J. W. Sidman, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4567 (1956).
48. H. Labhart, Helv. chim. acta, **40**, 1410 (1957).
49. A. Kubo uama, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 3373 (1970).
50. Р. Н. Нурмухаметов, Поглощение и люминесценция ароматических соединений, «Химия», М., 1971, стр. 25.
51. S. Nagakura, A. Kubo uama, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1003 (1954).
52. А. Т. Пилиленко, Л. И. Савранская, Опт. и спектр., **28**, 808 (1970).
53. В. Я. Файн, Таблицы электронных спектров антрахинона и его производных, «Химия», 1970.
54. F. Dögg, Ztschr. Elektrochem., **64**, 580, (1961).
55. D. Schulte-Frohlinde, C. Sonntag, Ztschr. Phys. Chem., **44**, 314 (1965).
56. В. Г. Плотников, Опт. и спектр., **22**, 735 (1967).
57. H. N. Deagman, A. Chan, J. Chem. Phys., **44**, 416 (1966).
58. В. Л. Ермолов, Усп. физ. наук, **80**, 3 (1963).
59. H. Berg, K. Kramarczuk, Ber. Bunsen. Phys. Chem., **68**, 296 (1964).
60. A. Mangani, C. Zauli, Ricerca Sci., **27**, 392 (1957).
61. C. W. N. Sutreg, J. F. Reed, A. I. Vogel J. Chem. Soc., **1965**, 5860.
62. Там же, **1966A**, 239.
63. В. А. Гальперин, Г. П. Балабанов, ЖОХ, **38**, 926 (1968).
64. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, Н. В. Огольцова, О. В. Кульбическая, Л. С. Эфрос, ЖОрХ, **6**, 638 (1970).
65. О. П. Студзинский, А. В. Ельцов, Н.И. Ртищев, Там же, **7**, 1272 (1971).
66. М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов. В сб. Молекулярная фотоника, ред. Ф. И. Вильесов, В. Л. Ермолов, «Наука», 1970, стр. 283.
67. E. Havinga, Tetrahedron, **21**, 2359 (1965).
68. H. Turro, Молекулярная фотохимия, «Мир», М., 1967, стр. 101.
69. M. Matsui, G. Sakigado, C., **1932**, II, 2173.
70. М. Г. Кузьмин, Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, ДАН, **176**, 368 (1967).
71. K. Omura, T. Matsuzaga, Chem. Commun., **1969**, 1394, 1516.
72. О. П. Студзинский, А. В. Ельцов, Н. И. Ртищев, Кр. сообщ., секц. орг. химии и технологии, ЛТИ им. Ленсовета, 1971, стр. 30.
73. R. Hagen, E. Heilbronner, P. A. Straub, Helv. chim. acta, **50**, 2504 (1967); **51**, 45 (1968).
74. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, А. В. Девекки, ЖОрХ, **9**, 740 (1973).
75. А. П. Студзинский, А. В. Ельцов, Н. И. Ртищев, Кр. сообщ., секц. орг. химии и технологии, ЛТИ им. Ленсовета, 1970, стр. 18.
76. А. В. Ельцов, А. Н. Фролов, О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, О. В. Кульбическая, Тезисы Всес., совещ. по фотохимии и фотохимическому синтезу, М., 1972, стр. 2.
77. R. E. Bortholomew, D. R. G. Brimage, R. S. Davidson, J. Chem. Soc., (C) **1971**, 3482.
78. В. Д. Походенко, Докт. диссерт., ИФХ АН СССР, М., 1969.
79. R. B. Aylscoough, R. Wilson, J. Chem. Soc., **1963**, 5412.
80. Г. В. Фомин, Л. М. Гурджиян, О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Ельцов, В. В. Булушева, ЖФХ, **47**, 470 (1973); А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Девекки, ЖОрХ (в печати).
81. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, Л. С. Эфрос, Авт. свид. 295746: Бюлл. изобр. **1971**, № 8.
82. Н. И. Ртищев, О. П. Студзинский, А. В. Ельцов, ЖОрХ, **8**, 349 (1972).
83. О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Ельцов, Там же, **8**, 774 (1972).
84. Е. Колдин, Быстрые реакции в растворах, «Мир», 1966, стр. 279, 287.
85. Л. А. Гаева, Н. С. Докунихин, В сб.: Химия антрахинона, ред. М. В. Горелик, Н. С. Докунихин, А. И. Королев, «Химия», М., 1969, стр. 66.
86. R. H. Shapirgo, K. Tomeg, Chem. Comms., **1968**, 460.
87. А. Н. Фролов, О. В. Кульбическая, А. В. Ельцов, ЖОрХ, **8**, 432 (1972).
88. R. A. Abramovitch, T. Takeya, Chem. Comms., **1969**, 1369.
89. N. Kharasch, A. I. A. Khoidag, Там же, **1967**, 98.

90. M. Nakai, N. Furukawa, S. Oae, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1117 (1972).
91. B. Miller, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4187 (1957).
92. H. Kobsa, J. Org. Chem., **27**, 2293 (1962).
93. B. K. Snell, J. Chem. Soc., (C) **1968**, 2367.
94. J. L. Stratenus, E. Havinga, Rec. trav. chim., **85**, 434 (1966).
95. H. Nozaki, T. Okada, R. Noyagi, M. Kawanisi, Tetrahedron, **22**, 2177 (1966).
96. I. W. Still, M. T. Thomas, J. Org. Chem., **33**, 2730 (1968).
97. S. T. Weintraub, B. F. Plummer, J. Org. Chem., **36**, 361 (1971).
98. S. Iwasaki, K. Schaffner, Helv. chim. acta, **51**, 557 (1968).
99. S. Zen, S. Toshima, S. Koto, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 3025 (1968).
100. L. D'Souza, R. A. Day, Science, **160**, 882 (1968).
101. G. Smolinsky, E. Wassermann, W. A. Yager, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3220 (1962).
102. G. Smolinsky, L. C. Snyder, E. Wassermann, Rev. Mod. Phys., **35**, 576 (1963).
103. R. M. Moriarty, M. Rahman, G. J. King, J. Am. Chem. Soc., **88**, 842 (1966).
104. L. Horner, P. Christmann, Chem. Ber., **96**, 388 (1963).
105. W. Lwowski, E. Scheiffele, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4359 (1965).
106. M. T. Reagen, A. Nickon, Там же, **90**, 4096 (1968).
107. W. Lwowski, K. DeMauriac, T. W. Maltingly, E. Scheiffele, Tetrahedron Letters, **1964**, 3285.
108. T. Shinigaki, Sci. Rept. Coll. Gen. Educ., Osaka Univ., **11**, 93 (1963); C. A., **60**, 6734 (1964).
109. R. A. Abramovitch, C. I. Azogu, R. G. Sutherland, Chem. Commun., **1969**, 1439.
110. J. Streith, J. A. Cassal, Tetrahedron Letters, **1968**, 4541.
111. Бельг. пат., 665429 (1965); С. А., **64**, 12901 (1966).
112. Пат. ФРГ, 2123623 (1971); С. А., **76**, 113948 (1972).
113. Англ. пат., 1259918 (1972); С. А., **76**, 128002 (1972).
114. A. Schönberg, A. Mustafa, Chem. Revs., **40**, 171 (1947).
115. J. L. Bolland, H. R. Cooper, Proc. Roy. Soc., **A255**, 405 (1964).
116. C. F. Wells, Trans. Faraday Soc., **57**, 1703 (1961).
117. C. F. Wells, Там же, **57**, 1719 (1961).
118. D. Atkinson, Там же, **54**, 1331 (1958).
119. N. K. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A244**, 259, 276 (1958).
120. N. K. Bridge, Trans. Faraday Soc., **56**, 1001 (1960).
121. N. K. Bridge, M. Reed, Там же, **56**, 1796 (1960).
122. F. Wilkinson, J. Phys. Chem., **66**, 2569 (1962).
123. H. R. Cooper, Trans. Faraday Soc., **62**, 2865 (1966).
124. G. O. Phillips, A. K. Davies, J. F. McKellar, Proc. Roy. Soc., **A321**, 69 (1971).
125. P. J. Vaughn, G. O. Phillips, J. C. Arthur, J. Phys. Chem., **70**, 3061 (1966).
126. С. М. Еременко, Б. Я. Дайн, ТЭХ, **2**, 772 (1966).
127. В. А. Кузьмин, Канд. диссерт., МГУ, 1971.
128. О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Ельцов, А. В. Девекки, Г. В. Фомин, Л. М. Гурджаин, ЖОРХ, **8**, 2130 (1972).
129. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, Г. В. Фомин, А. В. Девекки, Л. М. Гурджаин, Там же, **9**, 1932 (1973).
130. F. Dögg, Ztschr. Elektrochem., **64**, 580 (1961).
131. F. Dögg, Chimia, **15**, 63 (1961).
132. Г. В. Фомин, Кандид. диссерт., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1970.
133. Г. В. Фомин, В. А. Римская, В сб.: «Состояние и роль воды в биологических объектах», М., 1967, стр. 137.
134. С. И. Шолина, Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, ЖФХ, **43**, 800 (1969).
135. B. M. Mooney, H. J. Stonehill, Chem. & Ind., **1961**, 1309.
136. A. D. Broadbent, Chem. Commun., **1967**, 382.
137. Н. С. Щеголева, Т. С. Гликман, Хим. высок. энерг., **5**, 144 (1971).
138. B. L. Willson, Chem. Commun., **1971**, 1249.
139. M. Aubar, D. Meyerstein, P. Neta, J. Phys. Chem., **70**, 2260 (1966).
140. J. Rabani, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3175 (1964).
141. Дж. Кальтерт, Дж. Питтс, «Фотохимия», «Мир», 1968, стр. 164.
142. Л. А. Звенигородская, Э. Р. Захар, Л. С. Эфрос, А. В. Ельцов, ЖОРХ, **8**, 1054 (1972).
143. H. Inoue, T. D. Tuong, M. Higa, T. Murata, Chem. Commun., **1971**, 1347.