

# У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLV

1976 г.

Вып. 11

УДК 547.232+541.144

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*A. H. Фролов, N. A. Кузнецова, A. B. Ельцов*

Рассмотрены современные данные по межмолекулярному фотовосстановлению ароматических нитросоединений в различных условиях. Обсужден механизм первичной стадии фотопроцесса в нейтральных, кислых и основных средах. Рассмотрена зависимость фотохимической активности нитросоединений от особенностей структуры возбужденного состояния.

Библиография — 113 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2000
II. Фотовосстановление нитросоединений донорами водорода (фотодегидрирование)	2001
III. Фотовосстановление нитросоединений в кислой среде	2007
IV. Фотовосстановление нитросоединений в щелочной среде	2009
V. Межмолекулярное фотодезоксигенирование как разновидность фотовосстановления	2012
VI. Побочные процессы, сопровождающие фотовосстановление	2013
VII. Влияние заместителей и типа нижнего триплетного состояния на фотохимическую реакционную способность нитросоединений	2015

### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре рассмотрены данные, относящиеся к межмолекулярному фотовосстановлению нитросоединений ароматического ряда (об алифатических нитросоединениях и внутримолекулярном фотовосстановлении ароматических нитросоединений см. <sup>1, 2</sup>).

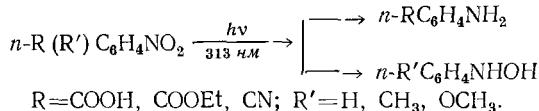
Результаты первых систематических исследований по фотовосстановлению нитросоединений опубликованы в середине 60-х годов <sup>3-6</sup>, хотя отдельные работы появились ранее <sup>7-9</sup>. Фотовосстановление нитросоединений кратко рассмотрено в обзоре <sup>1</sup>. В настоящее время выполнено значительное число исследований, касающихся синтетических аспектов и механизма фотовосстановления, которые и обсуждены в данной статье.

Из имеющихся в литературе данных следует, что состав и выход продуктов фотовосстановления ряда нитросоединений сильно зависит от условия проведения реакции. Эти различия связаны с изменениями механизма фотовосстановления. В обзоре <sup>1</sup> механизм фотовосстановления нитросоединений трактуется как гомолитический процесс отрыва атома водорода от молекулы растворителя возбужденной молекулой нитросоединения. Однако этот механизм имеет место, по-видимому, только в нейтральных спиртовых и эфирных растворах. Есть основания полагать, что в кислых и щелочных средах процесс идет по гетеролитическому механизму двухстадийно, с первоначальным переносом электрона, а затем протона. В настоящем обзоре показано, как развивались представления о механизме фотовосстановления нитросоединений в нейтральных, кислых и основных средах.

## II. ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ ДОНОРАМИ ВОДОРОДА (ФОТОДЕГИДРИРОВАНИЕ)

Установлено, что ароматические нитросоединения при облучении в протонных растворителях дают амино- и гидроксиламиносоединения. Нитробензол при облучении в 2-пропаноле светом длиной волны 366 нм восстанавливается до фенилгидроксиламина<sup>3</sup> с квантовым выходом  $1,14 \cdot 10^{-2}$ . В результате последующих темновых реакций окисления и конденсации с образующимся нитробензолом конечным продуктом является азоксибензол.  $\alpha$ -Нитрозонафталин в этих условиях не реакционноспособен<sup>10</sup>, однако он восстанавливается при облучении светом длиной волны 366 нм в бензole в присутствии более сильного, чем 2-пропанол, донора водорода — три-*n*-бутилолова<sup>11</sup>. Продукт фотопреакции —  $\alpha$ -нафтиламин — идентифицирован по спектру флуоресценции. В отличие от  $\alpha$ -нитронафталина,  $\beta$ -изомер восстанавливается в 2-пропаноле, при этом с квантовым выходом 0,037 образуется  $\beta$ -нафтилгидроксиламин<sup>12</sup>.

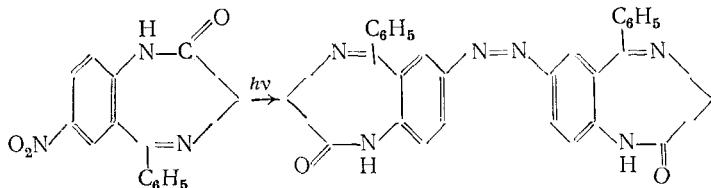
Эфиры нитробензойных кислот восстанавливаются при облучении в этаноле до аминов<sup>13</sup>, при этом наблюдается этерификация и переэтерификация; выход аминов 13—40%. Подобным реакциям подвергаются и другие *пара*- и *мета*-производные нитробензола<sup>14, 15</sup>:



Фотолиз проводили в 2-пропаноле в атмосфере азота при комнатной температуре. Квантовый выход реакции, определенный спектрофотометрически по убыли исходного нитросоединения, составляет 0,12—0,45 для акцепторных заместителей (R) и 0,02—0,03 для донорных (R'). *n*-Нитрофенол и *n*-нитроанилин в этих условиях не восстанавливаются<sup>15</sup>; однако фотовосстановление имеет место, если аминогруппу проацилировать<sup>15, 16</sup>. В работах<sup>14, 15</sup> показано, что квантовый выход фотовосстановления замещенных нитробензолов в 2-пропаноле удовлетворительно коррелирует с  $\sigma$ -константами Гамметта.

*m*-Динитробензол и 1,3,5-тринитробензол фотохимически восстанавливаются в этаноле с выходом соответствующих азокси производных не более 2%<sup>4</sup>. Аналогично идет процесс в тетрагидрофуране. Конечные продукты выделяли методом тонкослойной хроматографии. Установлено, что этиловый спирт окисляется при этом до ацетальдегида<sup>4</sup>.

7-Нитро-5-фенил-2,3-дигидро-1Н-1,4-бензодиазепин-2-он в тетрагидрофуране при облучении фильтрованным через пирекс светом дает с выходом 10% азосоединение<sup>16</sup>:

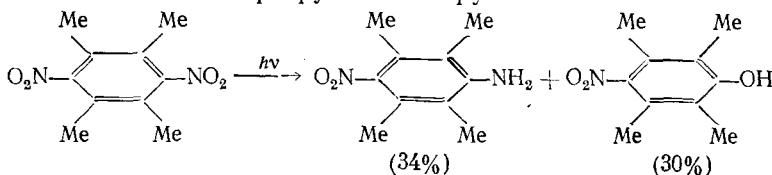


Продукт реакции идентифицирован по элементному составу, ИК-, УФ- и масс-спектрам.

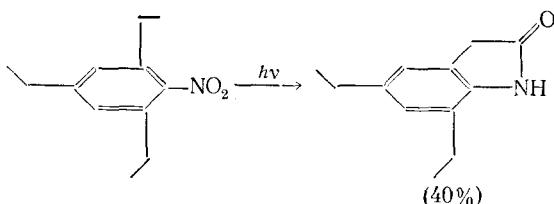
Интересно, что *n*-нитроацетофенон при фотолизе в изопропиловом спирте дает продукт восстановления не по кето-, а по нитрогруппе — 4,4-диацетилазоксибензол с выходом 31%<sup>17</sup>.

Фотовосстановление стерически экранированной нитрогруппы в 2-пропаноле изучено в работе<sup>18</sup>. Показано, что наряду с восстановлени-

ем имеет место замена нитрогруппы оксигруппой:



Если алкиальный заместитель в *ортоположении* к нитрогруппе имеет  $\beta$ -углеродный атом, фотовосстановление, вероятно, идет внутримолекулярно, например<sup>18</sup>:



В работе<sup>6</sup> сообщается, что 1,2,3,4-тетраметил-5,6-динитробензол в безводном эфире фотохимически восстанавливается до 1,2,3,4-тетраметил-5-нитроанилина с выходом 25%. Реакция проводилась при облучении ртутной лампой мощностью 450 вт при 2–6° и перемешивании потоком азота. Продукты выделяли методом тонкослойной хроматографии и идентифицировали по элементному составу, ПМР- и масс-спектрам.

*n*-Нитроанизол в эфире при облучении фильтрованным через пирекс светом восстанавливается до *n*-анизидина (30%) и 4,4'-диметоксиазоксисベンзола (12%)<sup>19</sup>. Нитробензол в этих условиях дает 44% аналина, 2% азобензола и 1% 2-оксиазобензола<sup>19</sup>.

Гетероциклические нитросоединения при фотолизе ведут себя подобно нитросоединениям бензольного ряда. В работах<sup>5, 20-22</sup> показано, что N-окись 4-нитропиридина в абсолютном этаноле при облучении превращается в соответствующий гидроксиламин с количественным выходом. Аналогичные результаты получены для 4-нитропроизводных N-окисей  $\alpha$ -пиколина и 2,6-лутидина<sup>5</sup>. Опыты проводились в атмосфере азота; при облучении в присутствии кислорода образуются неидентифицированные продукты иного состава.

Таким образом, фотовосстановление нитросоединений в ряде протонных растворителей проходит сравнительно легко. Трет-бутиловый спирт не способствует протеканию реакции<sup>13, 19</sup>.

В изложенных выше работах рассмотрены качественные аспекты фотовосстановления донорами водорода. Рассмотрим имеющиеся данные о природе реагирующего возбужденного состояния и механизме фотодегидрирования.

## 1. Мультиплетность возбужденного состояния в реакции фотодегидрирования

Особенностью нитросоединений является сравнительная легкость интерконверсии возбужденной молекулы из синглетного в триплетное состояние. Квантовый выход образования триплетов 0,6—0,8<sup>10, 23</sup>, независимо от конфигурации триплетного состояния ( $\pi, \pi^*$  или  $\pi, \pi^*$ ). Учитывая большее время жизни триплетного состояния по сравнению с синглетным, можно предположить, что в фотовосстановлении участвуют нитросоединения в триплетном состоянии.

Этот вывод, основанный на сообщении<sup>24</sup>, сделан в обзоре<sup>1</sup>. Имеющиеся в настоящее время доказательства участия триплетного состояния ( $T$ ) в фотовосстановлении нитросоединений можно разделить на две группы. Они основаны на: 1) информации о химической реакционной способности нитросоединений в  $T$ -состоянии по данным импульсного фотовозбуждения<sup>25</sup>; 2) сопоставлении данных по сенсибилизации или ингибированию образования  $T$ -состояния (по спектрам ЭПР<sup>24</sup> и фосфоресценции<sup>26</sup>) и реакции фотовосстановления; в ряде работ вывод об участии  $T$ -состояния в реакции основан на экспериментах по влиянию доноров и акцепторов энергии триплетного возбуждения на квантовый (химический) выход реакции<sup>3, 12, 19</sup>.

1) В работах<sup>25, 27, 28</sup> описан спектр триплет-триплетного поглощения  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронафталинов. Методом лазерного фотовозбуждения Капелос и Портер<sup>25</sup> определили константу скорости отрыва водорода от этанола  $\alpha$ -нитронафталином ( $10^4 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) и нитробензолом ( $10^6 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) в  $T$ -состоянии. Константа скорости фотодегидрирования для нитробензола в возбужденном состоянии<sup>19</sup>, найденная из зависимости квантового выхода фотовосстановления от концентрации спирта (2-пропанола), равна  $0,8 \cdot 10^6 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Совпадение констант, определенных различными методами, удовлетворительное и согласуется с выводом работы<sup>19</sup> о триплетной природе реагирующего состояния в реакциях фотовосстановления.

2) В работе<sup>24</sup> в качестве ингибитора фотовосстановления нитробензола использован перфторнафталин, синглетный уровень которого выше, а триплетный ( $E_T = 56 \text{ ккал/моль}$ ) ниже, чем для нитробензола ( $E_T = 60 \text{ ккал/моль}$ ). Облучение проводили светом с длиной волны  $> 330 \text{ нм}$ , не поглощаемым перфторнафталином, в дегазированных растворах тетрагидрофурана при комнатной температуре. При облучении в отсутствие ингибитора авторы зафиксировали спектр ЭПР, приписанный радикалу  $C_6H_5NO_2H$ . В присутствии  $0,1 M$  перфторнафталина фотовосстановление нитробензола не имело места. При этом в растворе в тетрагидрофуране при  $-160^\circ$  возникает спектр ЭПР, обусловленный образованием перфторнафталина в триплетном состоянии.

Авторы<sup>26</sup> показали, что N-окись 4-нитролиридина ( $E_T = 52 \text{ ккал/моль}$ ) тушит фосфоресценцию диацетила ( $E_T = 56,3 \text{ ккал/моль}$ ) в дегазированных растворах в этаноле и 2-пропаноле при комнатной температуре. При облучении смеси диацетила и N-окиси 4-нитролиридина в спирте светом с длиной волны более  $400 \text{ нм}$ , поглощаемым только диацетилом, образуется N-окись 4-гидроксиламинолиридина.

Результаты работ<sup>24, 26</sup> объяснимы в рамках представлений о триплет-триплетном переносе энергии, приводящем к возникновению  $T$ -состояния нитросоединений.

В ряде работ констатировано влияние кислорода на фотовосстановление нитросоединений. Так, квантовый выход образования фенилгидроксиламина при фотовосстановлении нитробензола в 2-пропаноле в дегазированных растворах равен  $1,14 \cdot 10^{-2}$ , а в насыщенных воздухом растворах —  $0,87 \cdot 10^{-2}$ . Фотовосстановление  $\beta$ -нитронафталина также поддается в присутствии кислорода<sup>12</sup>.

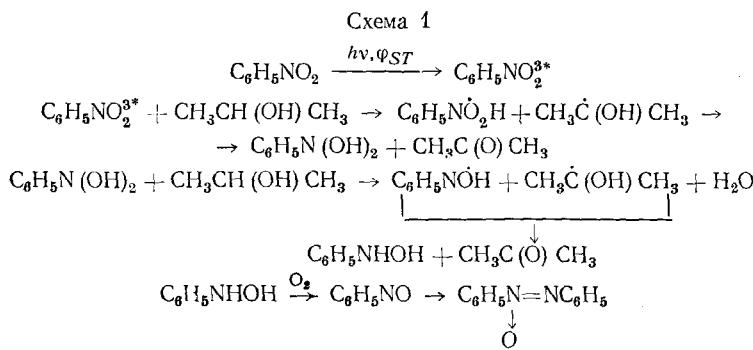
По данным работы<sup>19</sup>, выход анилина при фотолизе нитробензола ( $E_T = 60 \text{ ккал/моль}$ ) в эфире в присутствии четырехкратного избытка бензофенона ( $E_T = 69 \text{ ккал/моль}$ ) при почти полном поглощении светового потока бензофеноном увеличивается в шесть раз. Диацетил и октафторнафталин ингибируют фотовосстановление<sup>19</sup>. Аналогичное ингибирование имеет место при восстановлении  $\beta$ -нитронафталина в присутствии 1,3-циклогексадиена<sup>12</sup>.

При обсуждении данных, основанных на ингибировании и сенсибилизации химического процесса, необходимо иметь в виду многостадийный характер фотовосстановления (см. ниже) и, как следствие этого, возможное влияние органических акцепторов энергии возбуждения или кислорода не только на стадии дезактивации триплетного состояния, но и на вторичные термические процессы с участием радикальных частиц. Однозначные свидетельства того, что сенсибилизация фотовосстановления обусловлена именно триплет-триплетным переносом энергии, в этих работах отсутствуют. Поэтому выводы о триплетной природе реагирующего состояния нитросоединений в реакциях фотодегидрирования, основанные на результатах работ <sup>3, 12, 19</sup>, носят предположительный характер.

## 2. О механизме фотодегидрирования

Для нитросоединений в  $n, \pi^*$ -триплетном возбужденном состоянии характерна еще одна особенность. Структура нитрогруппы в этом состоянии такова, что по своим химическим свойствам она напоминает «бирадикал»<sup>1</sup> подобно карбонильной группе триплетного состояния кетонов<sup>29</sup>. Для кетонов показана<sup>30, 31</sup> симбатность изменения свойств реагирующего триплетного состояния и *трет*-бутоксильного радикала в реакциях отрыва водорода.

В соответствии с изложенным, в работах<sup>1, 3</sup> рассмотрен механизм фотовосстановления в протонных растворителях, включающий в первичном акте отрыв атома водорода от спирта нитросоединением в триплетном возбужденном состоянии  $n, \pi^*$ :



Согласно схеме 1, фенилгидроксиламин образуется, минуя стадию нитрозобензола, который, по мнению авторов<sup>3</sup>, получается окислением фенилгидроксиламина растворенным кислородом.

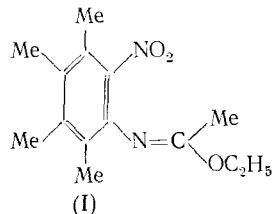
В работе<sup>19</sup> показано, что фотолиз фенилгидроксиламина в эфире приводит к образованию анилина с выходом 42%. При облучении эфирного раствора нитробензола светом, фильтрованным через пирекс, также образуется анилин, однако нитрозобензол в этих условиях превращается в азоксибензол<sup>19</sup>. Аналогичный результат получен при фотолизе нитрозобензола в метаноле<sup>32</sup>. Из этих результатов следует согласующийся со схемой 1 вывод о том, что нитрозобензол не является промежуточной стадией фотовосстановления нитробензола до фенилгидроксиламина.

Однако недавно установлено, что при облучении обескислорожденных разбавленных ( $10^{-3}$ — $10^{-5} M$ ) растворов нитрозобензола в 2-пропаноле образуется с квантовым выходом 0,047 фенилгидроксиламин<sup>33</sup>. При фотолизе концентрированных растворов нитрозобензола получен азокси-

бензол. Вероятно, в работах<sup>19, 32</sup> наблюдался именно последний случай. В свете этих данных схема 1, возможно, не совсем точно отражает последовательность образования промежуточных продуктов фотовосстановления.

Рассмотрим данные, качественно подтверждающие некоторые детали схемы 1. Об отрыве атома водорода возбужденной молекулой нитросоединения от растворителя свидетельствует зависимость квантового выхода фотовосстановления *n*-нитробензонитрила от энергии C—H-связи восстановителя: квантовый выход реакции уменьшается при переходе от 2-пропанола к этанолу и гексану<sup>15</sup>. Аналогичные данные опубликованы для *m*-динитробензола<sup>34</sup>. В работе<sup>34</sup> установлено, что эффективность фотовосстановления *n*-динитробензола уменьшается при переходе от CH<sub>3</sub>OH к CD<sub>3</sub>OD, изотопный эффект K<sub>H</sub>/K<sub>D</sub> ~ 2,6.

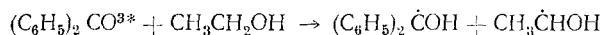
В работе<sup>6</sup> при фотолизе 1,2,3,4-тетраметил-5,6-динитробензола в эфире получено соединение (I), являющееся продуктом рекомбинации радикалов, образующихся при фотодегидрировании эфира нитросоединением:



Структура (I) подтверждена данными ИК-, ПМР-спектров и элементным анализом. Образование (I) согласуется с радикальным характером первичного акта фотовосстановления в протонных средах.

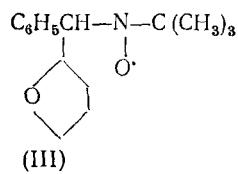
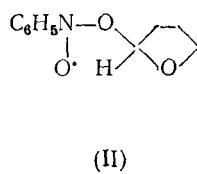
Образование фенилнитроксида C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(O<sup>H</sup>) (схема 1) при фотолизе нитробензола во вторичных спиртах и тетрагидрофуране следует из данных работ<sup>35–37</sup>. При фотолизе в резонаторе радиоспектрометра спектр ЭПР идентичен спектру фенилнитроксида, полученному при фотолизе нитрозобензола<sup>35</sup>. При облучении нитробензола в первичных спиртах образуется радикал C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(O<sup>·</sup>)R, а во вторичных (в 2-пропаноле) — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(OH)<sup>·</sup>. В более поздней работе<sup>37</sup> при облучении нитробензола в 2-пропаноле зафиксирован радикал C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(O<sup>·</sup>)C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Непосредственным подтверждением схемы 1 явилось бы обнаружение первичного продукта фотовосстановления — радикала ArNO<sub>2</sub>H. Для процесса фотовосстановления кетонов подобное доказательство получено. При облучении в резонаторе спектрометра ЭПР раствора бензофенона в этаноле УФ-светом обнаружено одновременное появление дифенилоксиметильных и оксиэтильных радикалов<sup>38</sup>:



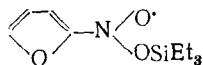
Однако аналогичный радикал C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(O<sup>·</sup>)OH из нитробензола до сих пор экспериментально не обнаружен.

Уорд<sup>39</sup> приписал сигнал ЭПР, полученный при фотолизе нитробензола в тетрагидрофуране, радикалу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(O<sup>·</sup>)OH. Однако в более поздних работах<sup>37, 40</sup> установлено, что этот сигнал относится к радикалу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>R (II), который образуется при взаимодействии тетрагидрофурильного радикала с нитробензолом:



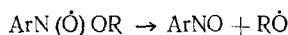
Если тетрагидрофурильный радикал выводить из системы с помощью спиновой ловушки (фенил-*трет*-бутилнитрон), то вместо ЭПР-спектра, полученного Уордом, появляется характерный спектр радикала (III).

В работе<sup>41</sup> радикал типа  $\text{ArNO}_2\cdot\text{R}$  обнаружен при облучении 2-нитрофурана в триэтилсилане:



Попытки получить радикал  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\cdot\text{H}$  фотолизом нитробензола в присутствии какого-либо другого эффективного донора водорода были безуспешными<sup>35, 40</sup>. Однако радикал  $\text{ArNO}_2\cdot\text{H}$  обнаружен в реакции атомарного водорода с твердым нитробензолом<sup>42</sup>, а также при низкотемпературном радиолизе нитробензола<sup>43</sup>. Очевидно, в условиях фотолиза он быстро гибнет.

Авторы<sup>37</sup> предполагают, что радикал типа  $\text{ArNO}_2\cdot\text{R}$  подвергается мономолекулярному распаду:



что приводит, так же как и в случае радикала  $\text{ArNO}_2\cdot\text{H}$ , к образованию конечных продуктов реакции.

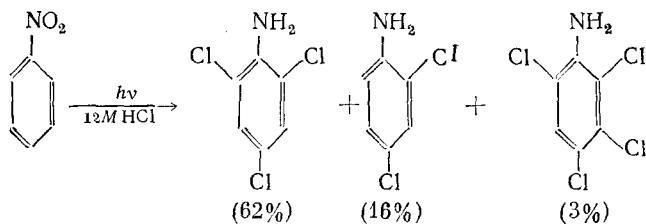
Таким образом, механизм фотовосстановления, заключающийся в отрыве  $n, \pi^*$ -триплетным состоянием нитросоединения водорода от молекул растворителя, можно считать общепринятым.

До недавнего времени отрыв водорода от молекул спиртов  $\pi, \pi^*$ -триплетным состоянием нитросоединений не наблюдали (см.<sup>1</sup>). По последним данным, 2-нитрофталини<sup>12</sup> и N-окись 4-нитропиридина<sup>28</sup>, имеющие нижний триплетный уровень  $\pi, \pi^*$ , восстанавливаются в 2-пропаноле при облучении. Квантовый выход фотовосстановления 2-нитрофталинина равен 0,037. Нитробензол с триплетным состоянием  $n, \pi^*$  в тех же условиях восстанавливается с квантовым выходом 0,0114<sup>3</sup>. Авторы<sup>12</sup> считают, что скорость отрыва атома водорода триплетным состоянием 2-нитрофталинина на 3—4 порядка ниже, чем у нитробензола, однако большее время жизни триплетов 2-нитрофталинина компенсирует более низкую скорость и приводит к сравнительно высокому квантовому выходу фотовосстановления. Кроме того, необходимо учитывать, что выход образования триплетных состояний 2-нитрофталинина (0,83) выше, чем у нитробензола (0,67)<sup>10, 23</sup>.

Низкий квантовый выход превращения нитробензола в 2-пропаноле в арилгидроксиламин (с учетом того, что для нитробензола квантовый выход интерконверсии равен 0,67<sup>10</sup> и принимая конверсию  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{O})\text{OH}$  в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$  равной 100%), очевидно, обусловлен тем, что дезактивация триплетов превалирует над отрывом водорода от растворителя. Так, в работе<sup>11</sup> сообщается, что низшее триплетное состояние нитробензола имеет  $n, \pi^*$ -природу, скорость отрыва атома водорода велика ( $0,8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )<sup>10</sup>. Поэтому низкий квантовый выход фотовосстановления нитробензола, по мнению авторов<sup>10</sup>, связан с большой скоростью дезактивации триплетного состояния ( $\sim 10^9 \text{ сек}^{-1}$ ).

### III. ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

При изучении фотовосстановления нитросоединений в спиртах установлено, что процесс идет эффективнее при добавлении соляной кислоты<sup>44, 45</sup>. Так, квантовый выход убыли нитробензола в 50%-ном водном изопропиловом спирте в присутствии 12 M HCl в атмосфере азота повышается с  $1,14 \cdot 10^{-2}$  в отсутствие кислоты до 0,3<sup>44</sup>. Начальным продуктом восстановления нитробензола в изопропиловом спирте в присутствии HCl является фенилгидроксиламин, который определяли полярографически<sup>45</sup>; конечные продукты — анилин (40%), *n*-хлоранилин и *n*-аминофенол. При облучении нитробензола в присутствии 12 M HCl и в отсутствие спирта одновременно с восстановлением нитрогруппы идет замещение атомов водорода бензольного ядра хлором<sup>46</sup>:



Аналогичные результаты получены для *ортого*-, *мета*- и *пара*-замещенных нитробензола<sup>47</sup>. Квантовый выход фотовосстановления нитросоединений бензольного ряда в воде в присутствии 12 M HCl (измеренный по убыли нитросоединения) слабо зависит от акцепторных свойств заместителя и уменьшается при введении донорной группы в ядро<sup>47</sup>.

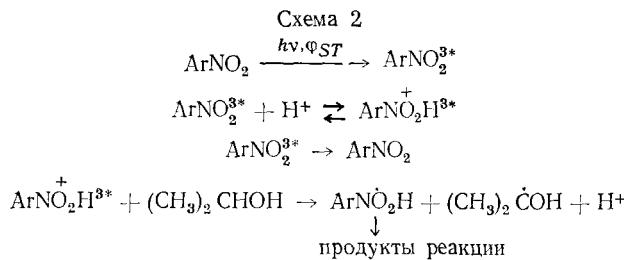
$\alpha$ -Нитронафталин в смеси HCl — 2-пропанол при облучении светом длиной волны 335 нм<sup>48</sup> превращается в  $\alpha$ -нафтиламин с 70%-ным выходом. В работе<sup>49</sup> показано, что первичным продуктом фотовосстановления  $\alpha$ -нитронафталина в этих условиях является  $\alpha$ -нафтилгидроксиламин, который в присутствии HCl превращается в 4-хлор-1-нафтиламин. Последний фотохимически дехлорируется и дает  $\alpha$ -нафтиламин. Квантовый выход образования 4-хлор-1-нафтиламина, идентифицированного по УФ-, ИК-спектрам и спектру флуоресценции, увеличивается пропорционально концентрации HCl<sup>50</sup>. Наибольший квантовый выход составил  $1,28 \cdot 10^{-2}$  для 6 M HCl в 50%-ном водном растворе 2-пропанола, тогда как в спирте в отсутствие кислоты заметного фотопревращения не наблюдается.

4-Нитропиридин при облучении в спирте в присутствии HCl превращается в 4-гидроксиламинопиридин и 4,4'-азопиридин<sup>51</sup>. Квантовый выход убыли 4-нитропиридина возрастает до значения 0,94 с увеличением концентрации HCl<sup>29, 51</sup>. По данным<sup>52</sup>, предельный квантовый выход фотовосстановления 4-нитропиридина в 2-пропаноле в присутствии HCl несколько меньше и составляет 0,65. Расхождение в величинах квантовых выходов объясено<sup>52</sup> различием в аналитических методиках определения конверсии исходного продукта (спектрофотометрия<sup>29</sup> и полярография<sup>52</sup>).

Облучение 5-нитрохинолина в водном 2-пропаноле в присутствии HCl приводит к образованию 5-амино-6,8-дихлорхинолина<sup>53</sup>, максимальное значение квантового выхода фотовосстановления равно  $5,44 \cdot 10^{-2}$  при концентрации HCl  $\geq 1$  M.

На основании линейной зависимости квантового выхода фотовосстановления  $\alpha$ -нитронафталина от концентрации HCl предложен<sup>50, 51</sup> меха-

низм фотовосстановления нитросоединений изопропиловым спиртом в кислой среде (схема 2), включающий стадию протонирования возбужденного триплетного состояния (в основном состоянии ароматические нитросоединения — слабые основания):

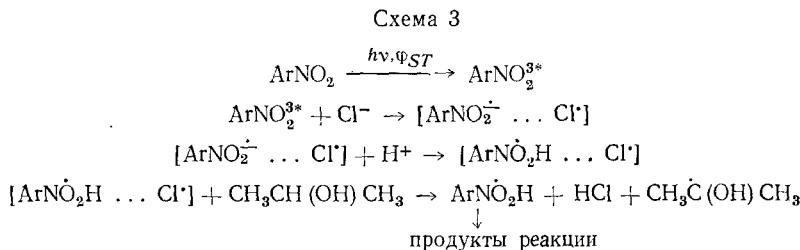


Квантовый выход фотовосстановления нитробензола не зависит от концентрации HCl до 3 M, после чего линейно возрастает. Очевидно, протонизация нитробензола в T-состоянии начинается в заметной степени только при концентрациях HCl, больших 3 M<sup>44</sup>.

Авторы<sup>23</sup>, используя метод импульсного лазерного фотовозбуждения, определили константы скорости протонирования T-состояния  $\alpha$ -нитро-нафтилина ( $1,85 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) и нитробензола ( $4,4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ ), причем значения этих констант оказались заметно большими, чем константы скорости дегидрирования ( $10^4$  и  $10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$  для T-состояний  $\alpha$ -нитронафтилина и нитробензола соответственно<sup>25</sup>). Эти результаты косвенно согласуются со схемой 2.

Завершение фотовосстановления протонированного триплетного состояния должно включать стадию переноса электрона. Этот процесс, по-видимому, маловероятен, так как спирты, потенциалы ионизации которых составляют 11—12 эВ, являются слабыми донорами электрона<sup>54</sup>.

В последнее время появились данные, которые нельзя объяснить механизмом кислотного катализа (схема 2). Как показано в работах<sup>53, 55, 56</sup>, катализ наблюдается в присутствии HCl, но не H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На том основании, что бисульфит-анион труднее подвергается одноэлектронному окислению, чем хлор-анион, авторы<sup>55</sup> предположили, что протонированию в присутствии HCl предшествует перенос электрона от хлор-аниона к триплетному возбужденному состоянию нитросоединения (схема 3):



Превращение радикала ArNO<sub>2</sub><sup>·</sup>H в конечные продукты может быть описано в рамках схемы 1.

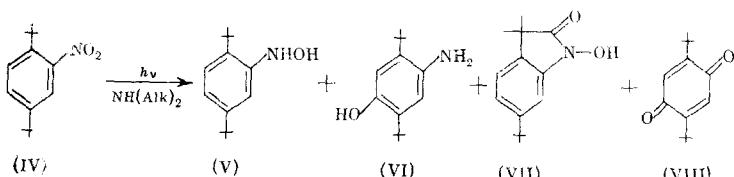
При импульсном фотолизе дегазированных растворов нитробензола в водном 2-пропаноле в присутствии 6 M HCl зафиксирован спектр поглощения с максимумом в области 440 нм, принадлежащий, по мнению авторов<sup>56</sup>, радикалу C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>H, образующемуся при протонировании анион-радикала. Аналогичный результат получен для 4-нитропиридина<sup>56</sup>. Авторы<sup>56</sup> склоняются к механизму фотовосстановления, сходному со схемой 3, хотя зафиксировать спектр пары [ArNO<sub>2</sub><sup>·-</sup>.. Cl<sup>-</sup>] или

анион-радикала  $\text{ArNO}_2^\cdot$  в кислых средах им не удалось. Причиной этого, по-видимому, является высокая скорость протонирования анион-радикала (например, константа скорости протонирования анион-радикала  $\alpha$ -нитронафталина равна  $\sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ )<sup>25</sup>. С другой стороны, в литературе<sup>57</sup> известны данные об одноэлектронном переносе от хлорид-аниона к нитросоединениям в основном состоянии (*m*-динитробензолу и тринитробензолу), приводящем к образованию анион-радикалов. Аналогичные данные для реакции в возбужденном состоянии отсутствуют.

#### IV. ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Серия работ по фотовосстановлению в основных средах свидетельствует об отличиях от фотовосстановления в нейтральных средах как по составу продуктов реакции, так и по кинетическим закономерностям. Фотовосстановление в основных средах протекает более эффективно, выход продуктов выше по сравнению с фотовосстановлением в спиртах и эфирах; конечными продуктами в этом случае являются не гидроксиламины и амины, а, в основном, продукты конденсации — азо- и азоксиоединения. При фотолизе 7-нитро-5-фенил-2,3-дигидро-1Н-1,4-бензодиазепин-2-она в диэтиламине выход азосоединения выше, чем в тетрагидрофуране (40% и 10% соответственно)<sup>16</sup>.

Есть данные о том, что 2-нитро-*трет*-бутилбензолы в нейтральных растворах при облучении дают только продукты внутримолекулярного восстановления — индолоны (VII)<sup>58–61</sup>, тогда как в растворах в алифатических аминах образуются продукты межмолекулярного восстановления нитрогруппы — гидроксиламины (V) и амины (VI)<sup>59–62</sup>.



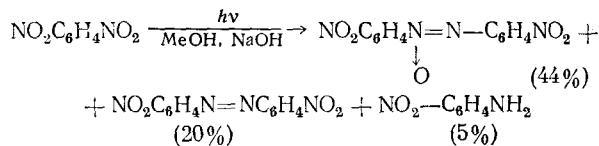
Индолины (VII) и хононы (VIII) в последнем случае образуются в виде побочных продуктов. Гидроксиламины (V) превращаются в азокси- и азосоединения<sup>59–61</sup>, а также могут конденсироваться с продуктами окисления аминов<sup>62</sup>.

В работе<sup>19</sup> изучено фотовосстановление в алкиламинах серии мононитросоединений. Показано, что состав продуктов реакции более многообразен, чем при фотовосстановлении в нейтральных средах: выход ариламинов колебается от 6 до 22%, азосоединений — 2–20%, азоксиоединений — 5–35%, *ортого*-оксиазосоединений — 10–30%.

В качестве восстановителя можно использовать ароматические амины<sup>63</sup>. При облучении *m*-нитрохлорбензола в бензольном растворе *N*-метиланилина в атмосфере азота образуется 37% *m*-хлоранилина; в присутствии *N,N*-диметиланилина выход *m*-хлоранилина равен 25%.  $\alpha$ -Нитронифталин в этих условиях превращается в  $\alpha$ -нафтиламин (37%)<sup>63</sup>. Ариламины при этом подвергаются окислению, так из *N,N*-диметиланилина образуется *N*-метилформанилид (34%) и *N*-метиланилин (56%).

Увеличение выхода продуктов восстановления по сравнению со спиртом наблюдается также в спиртово-щелочной среде. При фотолизе *m*-динитробензола в этаноле образуется азоксиоединение с выходом не более 2%<sup>4</sup>; в то же время при облучении в 50%-ном водном растворе

метанола в присутствии 0,05 M NaOH выход продуктов восстановления достигает 69%<sup>64, 65</sup>:



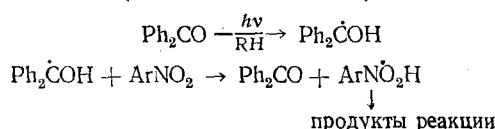
В этих условиях восстанавливается и ряд другихmono- и динитросоединений бензольного и нафтилинового ряда<sup>65</sup>.

При фотолизе 1,5- и 1,8-нитроантрахинонсульфокислот в щелочных водно-спиртовых растворах с выходом ~3% образуются аминоантрахинонсульфокислоты<sup>66</sup>.

Последовательность образования продуктов фотовосстановления в основной среде описана в работе<sup>19</sup>. Было показано, что облучение светом длиной волны  $\leq 290 \text{ нм}$  ведет к образованию анилинов, а  $\geq 290 \text{ нм}$  — к азокси- и азопродуктам. Опыты проводились в присутствии кислорода, так как он незначительно влиял на выход конечного продукта<sup>19</sup>. Облучение азо- и азоксибензолов в условиях опыта приводит к образованию соответственно гидразобензола<sup>67</sup> и 2-оксиазобензола<sup>68</sup>. В небольших количествах при этом образуется и анилин<sup>19</sup>, однако этот процесс идет намного медленнее, чем образование анилинов из гидроксиламинов. Поэтому авторы<sup>19</sup> считают, что анилины при фотовосстановлении образуются в основном из соответствующих арилгидроксиламинов, а не из азо- и азоксипроизводных. Высказано также предположение о промежуточном образовании нитрозосоединения до стадии образования гидроксиламина. Арилгидроксиламины и нитрозосоединения в основных средах не устойчивы и конденсируются с образованием азо- и азоксисоединений, что было установлено специальными темновыми опытами<sup>19, 65</sup>.

В работах<sup>65, 69</sup> приведены косвенные данные, согласующиеся с участием в фотовосстановлении в щелочных средах нитросоединений в триплетном состоянии. Исследовалась сенсибилизация фотовосстановления 4,4'-динитродифенила ( $E_t = 58$  ккал/моль) нафталином ( $E_t = 61$  ккал/моль) и бензофеноном ( $E_t = 69$  ккал/моль)<sup>65</sup>. Соотношение синглетных уровней для этих пар точно не известно, однако, судя по длинноволновой границе спектров поглощения, энергия синглетного состояния, по крайней мере нафталина, выше, чем 4,4'-динитродифенила. Облучение проводили светом длиной волны 254 нм при таком соотношении концентраций донора и акцептора, когда основная доля возбуждающего света ( $\geq 90\%$ ) поглощается бензофеноном или нафталином. В этих условиях квантовый выход реакции, измеренный по убыли нитросоединения, составляет 0,056 в отсутствие сенсибилизатора и 0,03 и 0,16 в присутствии нафталина и бензофенона соответственно.

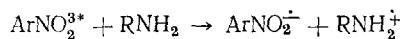
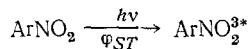
Квантовый выход фотовосстановления 4-N,N-диэтиламино-4'-нитроазобензола в бутиламине возрастает с  $4,2 \cdot 10^{-4}$  до 0,14 при введении 0,27 M бензофенона<sup>69</sup>. Эти данные можно, по-видимому, объяснить переносом энергии по триплетным уровням. Однако в работе<sup>69</sup> приведены результаты, свидетельствующие о том, что сенсибилизация бензофеноном фотовосстановления нитросоединений может быть частично также «химической» сенсибилизацией (механизм ее см.<sup>70</sup>):



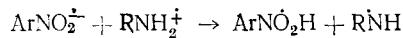
Авторы<sup>19, 63</sup> полагают, что фотовосстановление в аминах, как и в спиртах, происходит по механизму дегидрирования амина нитросоединением в триплетном состоянии, что приводит к образованию радикала  $\text{ArNO}_2\cdot\text{H}$ . Однако это предположение не согласуется с результатами работ<sup>10, 19, 63</sup>, в которых показано, что  $\alpha$ -нитронафталин не восстанавливается в спирте<sup>10</sup>, но восстанавливается в аминах<sup>19, 63</sup>.

Известно, что у  $\alpha$ -нитронафталина нижним триплетным состоянием является мало реакционноспособное в реакциях отрыва водорода состояние  $\pi,\pi^*$ <sup>23, 71</sup>. Возможно, что восстановление  $\pi,\pi^*$ -триплетов нитросоединений в основных средах облегчено протеканием процесса по механизму, отличному от фотодегидрирования. В этом отношении фотовосстановление нитросоединений в основных средах подобно фотовосстановлению кетонов. В качестве первой стадии восстановления алкиламиналами возбужденных состояний кетонов, нереакционноспособных в реакциях отрыва водорода, предложен перенос электрона с последующим переносом протона во вторичных процессах<sup>72</sup>. Об этом свидетельствует обнаруженная при облучении системы бензофенон — триэтиламин химическая поляризация электронов<sup>72</sup>, а также уменьшение скорости фотовосстановления с ростом потенциала ионизации амина<sup>72</sup>.

В работе<sup>69</sup> впервые высказано предположение о том, что восстановление нитросоединений в аминах идет за счет электронного переноса от растворителя к нитросоединению в триплетном состоянии. Авторы обнаружили, что направление фотопреакции 4-нитро-4'-N,N-диэтиламиноазобензола в аминах иное, чем в спиртах. В спиртах образуется гидразосоединение (восстановление азогруппы), в бутиламине восстановление затрагивает нитрогруппу; продукт — 4-гидроксиламино-4'-N,N-диэтиламиноазобензол — идентифицирован по УФ-спектру и превращению в азоксисоединение. Предложена следующая схема реакций:



Анион-радикал нитросоединения отрывает протон от катион-радикала амина:

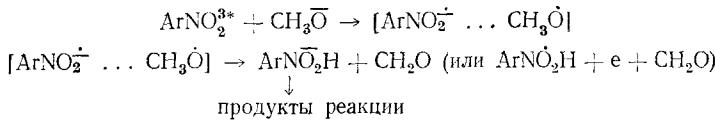
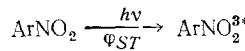


Радикал  $\text{ArNO}_2\text{H}$  далее превращается в конечные продукты.

Аналогичный механизм предложен и в работе<sup>62</sup> с тем отличием, что образующиеся анион-радикал нитросоединения и катион-радикал амина, как полагают авторы, существуют в виде ионной пары, в которой происходит перенос протона.

Имеются данные о том, что в спиртовых щелочных средах фотовосстановление также протекает с переносом электрона в первичном акте<sup>65</sup>. Установлено, что квантовый выход фотовосстановления нитросоединений в абсолютном спирте в присутствии алкоголята натрия и в водно-спиртовых щелочных средах возрастает с увеличением концентрации алкогил-иона<sup>34, 65</sup>. Одновременно, по данным спектров ЭПР, возрастает стационарная концентрация анион-радикалов нитросоединений<sup>74</sup>. Эти результаты объяснены участием в фотовосстановлении алкогил-иона, которое заключается в одноэлектронном переносе от аниона к триплетному возбужденному состоянию нитросоединения (схема 4):

Схема 4



Образующиеся в результате переноса электрона радикалы находятся, вероятно, в клетке растворителя, внутри которой происходит перенос водорода<sup>65, 74</sup>. Переносу водорода может способствовать образование радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{O}}$  в неравновесном состоянии, обладающего избытком колебательной энергии. Этой схеме не противоречит отсутствие изотопного эффекта при фотовосстановлении ионами  $\text{CH}_3\text{O}^-$  и  $\text{CD}_3\text{O}^-$ <sup>34, 74</sup>. В отличие от фотодегидрирования, при котором для *n*-динитробензола, отношение  $K_h/K_D = 2,6$ , при фотовосстановлении в щелочной среде  $K_h/K_D = 1$  для *m*-динитробензола и 1,4 для *n*-динитробензола<sup>34, 74</sup>. По-видимому, в случае восстановления алcoxил-ионом энергия связи C—H восстановителя играет второстепенную роль. Этот вывод можно объяснить, предположив, что взаимодействие возбужденного состояния нитросоединения с алcoxил-ионом лимитируется диффузией и сводится в первичном акте к переносу электрона; перенос атома водорода (протона) происходит в последующих, кинетически не контролируемых, стадиях реакции<sup>34</sup>.

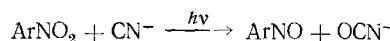
Качественным подтверждением схемы 4 фотовосстановления нитросоединений в основных средах являются данные об образовании анион-радикалов при акцептировании заряда нитросоединением у сильного основания<sup>75–77</sup>. При облучении вероятность переноса электрона сильно возрастает<sup>78, 79</sup>. По данным, полученным методом ЭПР, в роли восстановителей при фотопереносе электрона могут выступать алкиламины<sup>69</sup> и алкоголяты щелочных металлов<sup>74, 79</sup>.

В работе<sup>65</sup> отмечается, что кроме алcoxил-ионов нитросоединения восстанавливаются формиат-анионом. Предельный квантовый выход фотовосстановления *m*-динитробензола формиатом натрия в воде составляет 0,01<sup>34</sup>. Ацетат натрия *m*-динитробензол в воде не восстанавливает<sup>65</sup>. Авторы объясняют это тем, что и алcoxил-, и формиат-анионы, в отличие от ацетат-аниона, являются донорами гидрид-иона. Перенос гидрид-иона, в принципе, может происходить стадийно и включать перенос электрона, а затем атома водорода.

## V. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ФОТОДЕЗОКСИГЕНЕРИРОВАНИЕ КАК РАЗНОВИДНОСТЬ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ

Межмолекулярное фотодезоксигенирование можно рассматривать как своеобразный фотохимический восстановительный процесс, при котором продукты восстановления образуются путем отрыва реагентом атома кислорода от нитрогруппы возбужденного нитросоединения. Фотодезоксигенирование нитропроизводных триэтилфосфитом описано в работе<sup>80</sup>.

Недавно обнаружено, что нитробензол и некоторые другие нитропроизводные бензольного ряда под действием УФ-облучения реагируют с цианид-ионом, превращаясь в нитрозосоединения<sup>81–83</sup>:



Реакция проходит стехиометрически, квантовый выход увеличивается с увеличением концентрации цианид-иона до 1 M. Очевидно, образова-

ние нитрозобензола происходит в реакции возбужденного нитробензола с  $\text{CN}^-$ <sup>83</sup>.

В работе<sup>84</sup> описано фотодезоксигенирование, которое имеет место при облучении комплекса нитробензола с  $\text{BCl}_3$  в циклогексане; квантовый выход равен  $3,9 \cdot 10^{-3}$ . Авторы считают, что электронное возбуждение приводит к ослаблению связи N—O нитробензола и увеличению связи O—B комплекса. Переход атома кислорода от нитробензола к  $\text{BCl}_3$  сопровождается образованием атома хлора, который вызывает цепной процесс, приводящий к образованию хлорциклогексана и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

## VI. ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ

Фотовосстановление нитросоединений зачастую осложнено побочными процессами, которые могут конкурировать с восстановлением, а иногда полностью преобладать. Здесь не рассматриваются фотопроявления, в которые вступают заместители, входящие в молекулу нитросоединения (фотодегалогенирование, фотоперегруппировки эфиров бензойных кислот, гидролиз нитрильной группы и т. п.). Сама нитрогруппа в условиях «восстановительного фотолиза» может подвергаться фотоденитрованию, фотозамещению, перегруппировываться в нитрит. Эти процессы иногда полностью подавляют фотовосстановление нитрогруппы.

*Фотоденитрование* нитросоединений обнаружено при фотолизе изомерных хлор- и бромнитробензолов в водно-спиртовом растворе нитрита натрия<sup>85</sup>. Учитывая данные работы<sup>86</sup>, можно предположить, что в условиях фотолиза нитрогруппа восстанавливается до аминогруппы, последняя диазотируется и образовавшаяся диазогруппа замещается водородом. Фотоденитрование боргидридом натрия обнаружено в случае фотовосстановления некоторых нитросоединений:  $\alpha$ -нитронафталина, 4-метокси-1-нитронафталина, 1-нитропирена<sup>82</sup>.

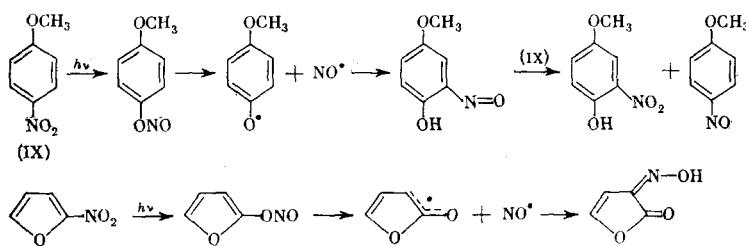
Некоторые ароматические нитросоединения могут не только восстанавливать нитрогруппу, но и вступать в реакции *фотозамещения* нитрогруппы циано-, метокси-, оксигруппой и др. Так,  $\alpha$ -нитронафталин и *n*-нитроанизол восстанавливаются до аминов при облучении в алифатических аминах<sup>19</sup>, а в присутствии ионов  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$  вступают в реакцию нуклеофильного фотозамещения<sup>81, 87, 88</sup>. 1-Нитронафталин, 1,5- и 1,8-динитронафталины в хлоралканах в присутствии HCl фотохимически, путем замещения нитрогрупп на хлор, превращаются в соответствующие хлорпроизводные нафталина<sup>89</sup>. N-Окись 4-нитропиридины при концентрациях  $10^{-1} M$  в этаноле восстанавливаются до гидроксиламина<sup>20</sup>. В этих же условиях при концентрации исходного нитросоединения  $10^{-3} M$  происходит замещение нитрогруппы оксигруппой; при средних концентрациях фотопроявления конкурируют<sup>20, 90</sup>. В присутствии пиперидина замещение приводит к образованию N-окиси 4-пиперидинопиридины<sup>91</sup>. Фотохимически легко замещается нитрогруппа в  $\alpha$ -нитроазулена<sup>87, 92</sup>. Фотозамещение нитрогруппы некоторых нитросоединений оксигруппой рассмотрено в обзоре<sup>93</sup>.

Предполагается, что фотозамещение идет с участием триплетного состояния<sup>92</sup>. Это положение основано на результатах опытов по сенсибилизации бензофеноном фотозамещения нитрогруппы в *n*-нитроанизоле<sup>94</sup>, 2,6- и 1,7-динитронафталинах<sup>95</sup>. О тушении *T*-состояния  $\alpha$ -нитронафталина гидроксил-ионом сообщается в работе<sup>25</sup>; константа скорости тушения, определенная по спектрам триплет-триплетного поглощения в дегазированных растворах этанола, равна  $1,73 \cdot 10^8 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . (Эта величина равна сумме констант тушения *T*-состояния гидроксил- и этилат-ионами,

поскольку в растворах этанола гидроксил-ион находится в равновесии с этилат-ионом; см.<sup>34</sup>.)

Фотопревращение нитрогруппы в оксигруппу может протекать внутримолекулярно через промежуточное образование нитритной группировки (*нитро-нитритная перегруппировка*). Впервые нитро-нитритная перегруппировка постулирована Чапменом<sup>96</sup> для объяснения образования антрахинона и 10,10'-биантрона при фотолизе 9-нитроантрацена. Перегруппировке, по его мнению, способствуют стерические затруднения, выводящие нитрогруппу из плоскости ароматического кольца. Пересяживание в возбужденном состоянии *p*-орбитали кислорода нитрогруппы с *p*-орбиталью ароматической системы ведет к образованию оксазированного цикла, который термически превращается в нитритную группу. С этим предположением согласуются данные работ<sup>18, 58</sup>. Гидролиз нитритов приводит к образованию оксипроизводных, которые обычно являются конечными продуктами фотoreакции.

Имеются данные, свидетельствующие о промежуточном образовании нитритов при облучении нитросоединений, не испытывающих стерических затруднений в основном состоянии. В этом случае вывод нитрогруппы из плоскости ароматического кольца обусловлен, вероятно, переходом в возбужденное состояние. Так, образование при фотолизе *n*-нитроанизола<sup>97</sup> и 2-нитрофурана<sup>98</sup> соответственно, 2-нитро-4-метоксифенола и 3-оксиминофуран-2(3Н)-она легко объясняется с помощью нитро-нитритной перегруппировки, гомолиза образовавшегося нитрита на радикалы и последующей их рекомбинации:



Образование N-окиси 4-оксиридида при фотолизе N-окиси 4-нитро-пиридина в изопропиловом спирте в присутствии HCl авторы объясняют промежуточной перегруппировкой в нитрит<sup>90</sup>.

8-Оксихинолин при фотолизе 8-нитрохинолина в бензole и спиртовых растворах, по-видимому, также образуется путем нитро-нитритной перегруппировки. Внутримолекулярный характер процесса подтверждается отсутствием зависимости квантового выхода образования 8-оксихинолина от концентрации гидроксил-иона в водно-спиртовом растворе и от природы растворителя (водный спирт, бензол)<sup>99</sup>.

Предполагается<sup>90, 97, 99</sup>, что в этой реакции нитросоединения участвуют в триплетном состоянии. Так, трифенилен ( $E_t = 67 \text{ ккал/моль}$ ) сенсибилизирует фотоперегруппировку *n*-нитроанизола ( $E_t = 60,8 \text{ ккал/моль}$ )<sup>97</sup>. Превращение 8-нитрохинолина ( $E_t = 58 \text{ ккал/моль}$ ) в 8-оксихинолин сенсибилизируется бензофеноном ( $E_t = 69 \text{ ккал/моль}$ ) и нафталином ( $E_t = 61 \text{ ккал/моль}$ )<sup>99</sup>. В условиях, когда световой поток (длина волны 254 nm) поглощается сенсибилизатором ( $\geq 90\%$ ), квантовый выход, измеренный по убыли 8-нитрохинолина, составил  $4,38 \cdot 10^{-3}$  и  $1,25 \cdot 10^{-3}$  в присутствии бензофенона и нафтилина соответственно. При прямом возбуждении 8-нитрохинолина квантовый выход равен  $1,87 \cdot 10^{-3}$ .

**VII. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ  
И ТИПА НИЖНЕГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ  
НА ФОТОХИМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ  
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ**

По аналогии с поведением кетонов в фотовосстановлении и исходя из положения о преобладающей роли триплетного состояния нитросоединений в этих реакциях, в работах<sup>82, 100, 101</sup> предложено классифицировать реакционную способность нитросоединений в возбужденном состоянии по поведению в фотопереакциях и по типу нижнего триплетного состояния. Нитробензол и его производные без сильных электронодонорных заместителей обычно фотовосстанавливаются протонными растворителями. Предполагается, что реагирующее возбужденное состояние у этих соединений  $n,\pi^*$ -типа<sup>82</sup>. Вторую группу составляют  $\alpha$ -нитронафталин и нитробензолы с электронодонорными заместителями. Эти соединения в низшем возбужденном состоянии  $\pi,\pi^*$  вступают в реакции фотозамещения и фотовосстановления; способность к отрыву водорода у них понижена. И, наконец, третью группу составляют нитросоединения, в возбужденное состояние которых вносит большой вклад состояние с переносом заряда (СПЗ); они фотохимически стабильны.

Существование трех типов нитросоединений, обладающих различной реакционной способностью в возбужденном состоянии, подтверждено данными работы<sup>101</sup>, в которой сообщается о линейной зависимости энергии 0—0-перехода в триплетное состояние от потенциалов одноэлектронного полярографического восстановления ароматических нитросоединений. Подобные соотношения описаны для ароматических углеводородов<sup>102</sup> и кетонов<sup>103—105</sup>. Для объяснения этих корреляций авторы<sup>103—105</sup> представили энергию возбуждения в случае триплетных состояний  $n,\pi^*$  и  $\pi,\pi^*$  в виде разности энергий  $n$ - и  $\pi^*$ - или  $\pi$ - и  $\pi^*$ -орбиталей:

$$E_T^{n\pi^*} = \epsilon_n - \epsilon_{\pi^*}$$

$$E_T^{\pi\pi^*} = \epsilon_\pi - \epsilon_{\pi^*}$$

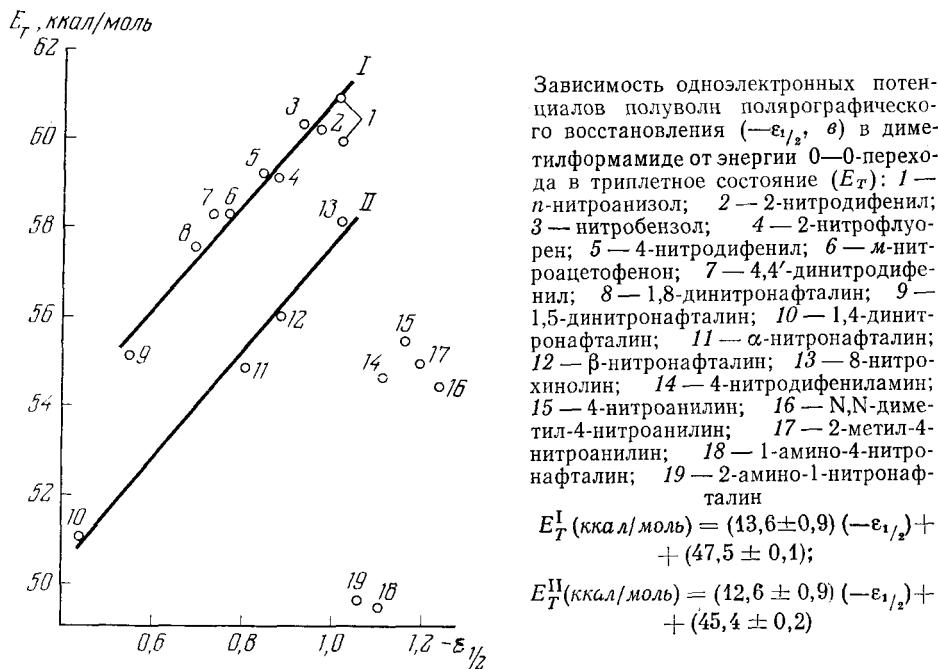
Введение заместителей приводит к повышению или снижению энергии молекулярной орбитали (МО). Если энергия высшей занятой МО одинакова для соединений данного ряда ( $\epsilon_n$ ) или если она линейно связана с энергией низшей вакантной МО ( $\epsilon_{\pi^*}$ ), то можно ожидать линейную зависимость энергии триплетного состояния  $E_T$  от  $\epsilon_{\pi^*}$ . Поскольку  $\epsilon_{\pi^*}$  линейно зависит от потенциалов одноэлектронного восстановления<sup>106</sup> ( $\epsilon_{\eta_2}$ ) (для нитросоединений эта зависимость приведена в работе<sup>107</sup>), можно ожидать и линейную зависимость величины  $E_T$  от  $\epsilon_{\eta_2}$ , что и имеет место для различных классов соединений<sup>101—105</sup>.

Данные работы<sup>101</sup> свидетельствуют о существовании трех типов зависимости  $E_T$  от  $\epsilon_{\eta_2}$  (рисунок), что соответствует различной реакционной способности нитросоединений в возбужденном состоянии: одни из них восстанавливаются при облучении (группа соединений, соответствующих прямой I), другие трудно восстанавливаются, но вступают в реакции фотозамещения (соответствуют прямой II); обособленную группу, по данным рисунка, составляют нереакционноспособные соединения (нитроанилины и нитронафтамины).

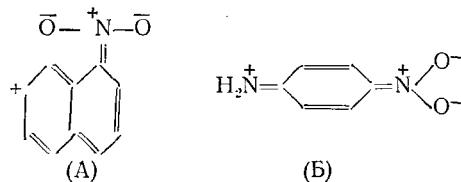
В связи с трудностями, возникающими при изучении спектров фосфоресценции (малоинтенсивный бесструктурный спектр, часто с наложением люминесценции примеси), о характере нижнего триплетного состояния нитросоединений имеется относительно мало данных<sup>108</sup>, которые к тому же противоречивы. Нитробензол, 2-нитрофлуорен, *n*-нитродифенил, 1,5-динитронафталин<sup>10, 109</sup>, судя по времени жизни триплета и

тонкой структуре фосфоресценции, находятся в  $n,\pi^*$ -состоянии, тогда как N-окись 4-нитропиридина<sup>26, 110</sup>, N-окиси 3- и 4-нитрохинолинов<sup>110</sup>,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нитронапталины<sup>12, 23, 111</sup> — в триплетном состоянии  $\pi,\pi^*$ . Эти данные объясняют наличие прямых I и II на рисунке. Однако в работе<sup>23</sup> считают, что в триплетном состоянии 1,5- и 1,8-динитронапталинов доминирует  $\pi,\pi^*$ -конфигурация.

В работе<sup>101</sup> также предполагается, что наблюдаящаяся для первой группы нитросоединений (см. рисунок, прямая I) тенденция к восстановлению обусловлена тем, что нижний триплетный уровень имеет  $n, \pi^*$ - (или



$\pi, \pi^*$ - со значительным вкладом  $n, \pi^*$ ) характер. Для нитросоединений, соответствующих прямой II на рисунке, вероятно, характерно повышение энергии состояний  $n, \pi^*$  и снижение уровня СПЗ, так что возрастает вероятность смешения нижнего  $\pi, \pi^*$ - и СПЗ-уровней (возрастает вклад структуры типа (A) в триплетное состояние):



О заметном вкладе состояния с переносом заряда в  $T$ -состояние  $\alpha$ -нитронафталина свидетельствует сильная зависимость спектра тройного-тройного поглощения  $\alpha$ -нитронафталина от природы растворителя: максимум поглощения сдвигается с 525 нм в гексане до 580 нм в этаноле и 615 нм в N-метилформамиде<sup>25</sup>.

Триплетное состояние нитроанилинов и нитронафтиламинов, составляющих обособленную группу, вероятно, приобретает характер состояния с внутримолекулярным переносом заряда (типа (Б)), для которого

характерно уменьшение электрофильного характера кислорода нитрогруппы в сравнении с состояниями  $n,\pi^*$  и  $\pi,\pi^*$ .

Различную реакционную способность  $n,\pi^*$ -,  $\pi,\pi^*$ - и СПЗ-триплетных состояний нитросоединений в реакциях фотовосстановления можно объяснить в рамках обычных представлений, применяемых для объяснения различной фотохимической реакционной способности триплетных состояний кетонов<sup>112</sup>: отталкивание между неспаренными электронами приводит к тому, что возбужденная молекула напоминает «бирадикал» и, как все свободные радикалы, вступает в реакции отрыва атома водорода<sup>113</sup> либо электрона. Электрофильный характер такого «бирадикала», а следовательно, и вероятность отрыва атома водорода (электрона) уменьшается при переходе от  $n,\pi^*$ - к  $\pi,\pi^*$ - и СПЗ-состояниям, поскольку при  $n,\pi^*$ -возбуждении имеет место локализация положительного заряда на  $n$ -орбитали кислорода нитрогруппы, а в  $\pi,\pi^*$ -состоянии положительный заряд делокализован по ароматической системе. Внутrimолекулярный перенос заряда (СПЗ) приводит к локализации на кислороде нитрогруппы отрицательного заряда, что еще сильнее уменьшает его электрофильные свойства.

\* \* \*

Рассмотренный материал позволяет утверждать, что стимулированное УФ-излучением восстановление нитросоединений осложняется процессами фотозамещения и фотоперегруппировки нитрогруппы. Фотовосстановление нитросоединений в кислых и щелочных средах не описывается в рамках механизма фотодегидрирования, поскольку квантовый выход реакции в кислых и основных средах зависит от концентрации кислоты либо щелочного реагента.

Ряд вопросов, возникающих при изучении фотопереакций нитросоединений, не выяснен. Так, имеющиеся данные позволяют лишь высказать предположения об изменении механизма первичного акта фотовосстановления при переходе от нейтральных к кислым и основным средам. Природа промежуточных частиц в этих процессах не ясна. Изложенные данные согласуются с ортодоксальным мнением<sup>1</sup> о преобладающей роли триплетного состояния нитросоединений в реакциях фотовосстановления. Прямых доказательств участия триплетного состояния нитросоединений в реакции, за исключением работы Портера<sup>25</sup>, нет. Участие синглетного возбужденного состояния нитросоединений в рассмотренных реакциях экспериментально не опровергнуто.

Сделаны первые попытки объяснить влияние структуры субстрата на фотохимическую реакционную способность нитрогруппы изменением природы реагирующего  $T$ -состояния нитросоединений. Систематических исследований влияния структуры нитросоединений на конкуренцию процессов фотовосстановления, фотозамещения и нитро-нитритной перегруппировки не проводилось.

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Моррисон, Фотохимия нитро- и нитрозосоединений, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп под ред. Г. Фойера, «Мир», М., 1972.
- S. Paszyc, J. Photochem., 2, 183 (1973).
- R. Hurley, A. Testa, J. Am. Chem. Soc., 88, 4330 (1966).
- V. Stenberg, D. Holter, J. Org. Chem., 29, 3420 (1964).
- C. Kaneko, S. Yamada, I. Yokoe, Tetrahedron Letters, 1966, 4722.
- H. Hart, J. W. Link, J. Org. Chem., 34, 758 (1963).
- A. Seyewetz, D. Mounier, Compt. rend., 185, 1279 (1927).
- A. Seyewetz, D. Mounier, Bull. chim. soc. France, 43, 648 (1928).
- H. H. Ворожцов, К. А. Грибов, Ж. общей химии, 2, 929 (1932).

10. R. Hurley, A. Testa, J. Am. Chem. Soc., 90, 1949 (1968).
11. W. Trotter, A. Testa, Там же, 90, 7044 (1968).
12. K. Obi, J. Bottemheim, I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1060 (1973).
13. R. Finnegan, D. Knutson, J. Am. Chem. Soc., 90, 1674 (1968).
14. S. Hashimoto, K. Kano, Tetrahedron Letters, 1970, 3509.
15. S. Hashimoto, K. Kano, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 549 (1972).
16. H. Roth, M. Adomeit, Tetrahedron Letters, 1969, 3201.
17. E. Blossey, A. Corley, Chem. Commun., 1972, 895.
18. Y. Kitaura, T. Matsuura, Tetrahedron, 27, 1587 (1971).
19. J. Bartrop, N. Bunce, J. Chem. Soc., 1968 C, 1467.
20. N. Hata, E. Okutsu, I. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1769 (1968).
21. N. Hata, I. Ono, T. Tsuchiya, Там же, 45, 2386 (1972).
22. N. Hata, I. Ono, K. Osaka, Там же, 46, 3363 (1973).
23. R. Rusakowicz, A. Testa, Spectrochim. Acta, 27A, 787 (1971).
24. J. Brown, W. Williams, Chem. Commun., 1966, 495.
25. C. Capellos, G. Porter, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 70, 1159 (1974).
26. I. Ono, N. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2951 (1972).
27. R. Anderson, R. M. Hochstrasser, H. Lutz, G. Scott, Chem. Phys. Letters, 28, 153 (1974).
28. N. Kanamaru, S. Okajima, K. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1273 (1972); C. A., 77, 26893 h (1972).
29. S. Hashimoto, K. Kano, K. Ueda, Там же, 44, 1102 (1971).
30. C. Walling, M. Gibian, J. Am. Chem. Soc., 86, 3902 (1964).
31. C. Walling, M. Gibian, Там же, 87, 3361 (1965).
32. H. Mauser, H. Heitzer, Z. Naturforsch., 20 B, 200 (1965).
33. K. Pak, A. S. Testa, J. Phys. Chem., 76, 1087 (1972).
34. А. Н. Фролов, Н. А. Кузнецова, Н. И. Ртищев, А. В. Ельцов, Ж. орг. химии, 10, 2562 (1974).
35. P. B. Ayscough, R. C. Sealy, D. E. Woods, J. Phys. Chem., 75, 3454 (1971).
36. C. Chachaty, A. Forshioni, Tetrahedron Letters, 1968, 307.
37. S. Wong, J. Wan, Can. J. Chem., 51, 753 (1973).
38. Y. Hiroshi, W. Tetsuo, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2950 (1971).
39. R. L. Ward, J. Chem. Phys., 38, 2588 (1963).
40. E. G. Janzen, J. L. Gerlock, J. Am. Chem. Soc., 91, 3108 (1969).
41. G. Cammagni, L. Lunazzi, G. Placucci, J. Org. Chem., 39, 2425 (1974).
42. В. Д. Шатров, И. И. Чхеидзе, В. Н. Шальшив, Н. Я. Бубен, ДАН СССР, 181, 376 (1968).
43. C. Chachaty, A. Forchioni, J. Chim. Phys., phys.-chim. Biol., 65, 1649 (1968).
44. R. Hurley, A. C. Testa, J. Am. Chem. Soc., 89, 6917 (1967).
45. S. Hashimoto, J. Sunamoto, H. Fujii, K. Kano, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1249 (1968).
46. G. Wubbels, Diss. Abstr. Jut. B., 30, 3110 (1970); C. A., 72, 138285 q (1970).
47. G. Wubbels, R. Letsinger, J. Am. Chem. Soc., 96, 6698 (1974).
48. S. Hashimoto, H. Fujii, J. Sunamoto, Kagyo Kagaku Zasshi, 70, 316 (1967); C. A., 67, 81675 g (1967).
49. S. Hashimoto, K. Kano, Kagyo Kagaku Zasshi, 72, 188 (1969); C. A., 71, 2765 t (1969).
50. W. Trotter, A. C. Testa, J. Phys. Chem., 74, 845 (1970).
51. S. Hashimoto, K. Kano, R. Ueda, Tetrahedron Letters, 1969, 2733.
52. A. Cu, A. C. Testa, J. Phys. Chem., 77, 1487 (1973).
53. A. Cu, A. Testa, Там же, 79, 644 (1975).
54. В. А. Кузьмин, Канд. диссерт., Ин-т геохимии и аналитической химии им. Вернадского. М., 1971.
55. G. G. Wubbels, J. W. Jordan, N. S. Mills, J. Am. Chem. Soc., 95, 1281 (1973).
56. A. Cu, A. C. Testa, Там же, 96, 1963 (1974).
57. P. Dwivedi, C. Rao, Spectrochim. Acta, 26 A, 1535 (1970).
58. D. Döpp, K.-H. Sailer, Tetrahedron Letters, 1971, 2761.
59. D. Döpp, Chem. Ber., 104, 1035 (1971).
60. D. Döpp, Там же, 104, 1043 (1971).
61. D. Döpp, Там же, 104, 1058 (1971).
62. D. Döpp, D. Müller, K.-H. Sailer, Tetrahedron Letters, 1974, 2137.
63. M. Takami, T. Matsuura, I. Saito, Там же, 1974, 661.
64. А. В. Ельцов, Н. А. Кузнецова, А. Н. Фролов, Ж. орг. химии, 7, 817 (1971).
65. А. Н. Фролов, Н. А. Кузнецова, А. В. Ельцов, Н. И. Ртищев, Там же, 9, 963 (1973).
66. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, А. В. Девекки, Там же, 9, 740 (1973).
67. S. Hashimoto, K. Kano, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 852 (1972).
68. G. Spence, E. Taylor, O. Buchard, Chem. Rev., 70, 231 (1970).
69. G. Pacifici, G. Irick, C. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 91, 5654 (1969).
70. B. Monroe, C. Wamser, Mol. Photochem., 2, 213 (1970).

71. G. Mikula, R. W. Anderson, L. E. Harris, *Adv. Mol. Relax. Processes*, 5, 193 (1973).
72. S. Cohen, A. Parola, G. Parsons, *Chem. Rev.*, 73, 141 (1973).
73. P. Atkins, K. Mc Lauchlan, P. Percival, *Chem. Communns.*, 1973, 121.
74. H. A. Кузнецова, А. В. Ельцов, Г. В. Фомин, А. Н. Фролов, *Ж. физ. химии*, 49, 115 (1975).
75. E. Buncel, A. Norris, K. Russell, *Quart. Rev. London*, 22, 127 (1968).
76. R. Miller, W. Wynne-Jones, *Nature*, 186, 149 (1960).
77. G. Russell, E. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4153 (1962).
78. G. Russell, E. Geels, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1333.
79. P. Ayscough, F. Sargent, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 94.
80. R. Sundberg, N. Adams, R. Smith, D. Blackburn, *Tetrahedron Letters*, 1968, 777.
81. R. Letsinger, R. Hautala, Там же, 1969, 4205.
82. W. Petersen, R. Letsinger, Там же, 1971, 2197.
83. J. Vink, J. Cornelisse, E. Havinga, *Rec. trav. chim.*, 90, 1333 (1971).
84. W. Trotter, A. Testa, J. Phys. Chem., 75, 2415 (1971).
85. А. Н. Фролов, А. В. Ельцов, *Ж. орг. химии*, 6, 637 (1970).
86. А. В. Ельцов, А. Н. Фролов, Е. В. Смирнов, Э. М. Софьина, Там же, 8, 1334 (1972).
87. C. Lok, J. Lugtenburg, J. Cornelisse, E. Havinga, *Tetrahedron Letters*, 1970, 4701.
88. R. Letsinger, O. Ramsay, J. Mc Cain, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2945 (1965).
89. G. Frater, E. Havinga, *Res. trav. chim.*, 89, 273 (1970).
90. S. Hashimoto, K. Kano, I. Takuda, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1972, 1690; *C. A.*, 77, 151358 p (1972).
91. R. Johnson, C. Rees, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 1964, 213.
92. C. Lok, M. Boer, J. Cornelisse, E. Havinga, *Tetrahedron*, 29, 867 (1973).
93. E. Havinga, M. Kronenberg, *Pure Appl. Chem.*, 16, 173 (1968).
94. R. Letsinger, K. Steller, *Tetrahedron Letters*, 1969, 1401.
95. G. M. J. B. van Henegouwen, E. Havinga, *Rec. trav. chim.*, 89, 907 (1970).
96. O. Chapman, D. Heckert, J. Reasoner, S. Thackberry, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5550 (1966).
97. L. Jones, J. Kudrna, J. Foster, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3264.
98. R. Hunt, S. Reid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1972, 2527.
99. А. Н. Фролов, А. В. Ельцов, Н. А. Кузнецова, Л. Л. Пушкина, Л. П. Игнатьева, *Ж. орг. химии*, 10, 1551 (1974).
100. G. Frater, E. Havinga, *Tetrahedron Letters*, 1969, 4603.
101. А. Н. Фролов, А. В. Ельцов, И. М. Сосонкин, Н. А. Кузнецова, *Ж. орг. химии*, 9, 973 (1973).
102. A. Mazzenga, D. Lomnitz, J. Village, C. Poloweznyk, *Tetrahedron Letters*, 1969, 1665.
103. R. Loutfy, Rf. Loutfy, *J. Phys. Chem.*, 76, 1650 (1972).
104. R. Loutfy, Rf. Loutfy, Там же, 77, 336 (1973).
105. R. Loutfy, Rf. Loutfy, *Can. J. Chem.*, 50, 4050 (1972).
106. G. Hoijtink, J. Schooten, *Rec. trav. chim.*, 71, 1089 (1952).
107. P. Rieger, G. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 39, 609 (1963).
108. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния*, «Мир». М., 1972, стр. 274.
109. M. Kasha, *Radiation Res.*, Suppl., 2, 243 (1963).
110. M. Yamakawa, T. Kubota, K. Erumi, J. Miruno, *Spectrochim. Acta*, 30, 2103 (1974).
111. O. Khalil, H. Bach, S. Mc Glynn, *J. Mol. Spectr.*, 35, 455 (1970).
112. B. A. Кронгауз, *Успехи химии* 41, 852 (1972).
113. H. Rosenberg, P. Sevre, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 4746 (1970).

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета