

УДК 547.232+541.144

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ
АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ*****А. Н. Фролов, Н. А. Кузнецова, А. В. Ельцов***

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

Библиография — 113 ссылки.

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.^{1, 2}).

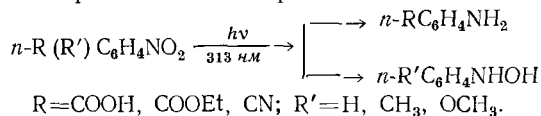
Результаты первых систематических исследований по фотовосстановлению нитросоединений опубликованы в середине 60-х годов³⁻⁶, хотя отдельные работы появились ранее⁷⁻⁹. Фотовосстановление нитросоединений кратко рассмотрено в обзоре¹. В настоящее время выполнено значительное число исследований, касающихся 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 обзоре¹ 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 amino- и гидроксиламинсоединения. Нитробензол при облучении в 2-пропанол светом длиной волны 366 нм восстанавливается до фенилгидроксиламина³ с квантовым выходом $1,14 \cdot 10^{-2}$. В результате последующих темновых реакций окисления и конденсации с образующимся нитробензолом конечным продуктом является азоксибензол. α -Нитросонафталин в этих условиях не реакционно-способен¹⁰, однако он восстанавливается при облучении светом длиной волны 366 нм в бензоле в присутствии более сильного, чем 2-пропанол, донора водорода — три-*n*-бутилолова¹¹. Продукт фотореакции — α -нафтиламин — идентифицирован по спектру флуоресценции. В отличие от α -нитронафталина, β -изомер восстанавливается в 2-пропанол, при этом с квантовым выходом 0,037 образуется β -нафтилгидроксиламин¹².

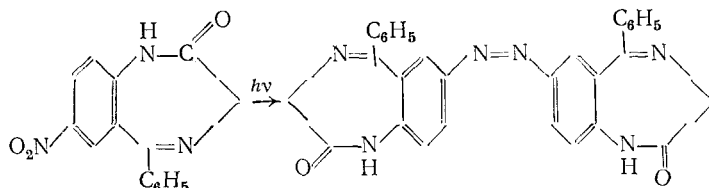
Эфиры нитробензойных кислот восстанавливаются при облучении в этаноле до аминов¹³, при этом наблюдается этерификация и переэтерификация; выход аминов 13—40%. Подобным реакциям подвергаются и другие *пара*- и *мета*-производные нитробензола^{14, 15}:



Фотолиз проводили в 2-пропанол 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 восстанавливаются¹⁵; однако фотовосстановление имеет место, если аминогруппу проацилировать^{15, 16}. В работах^{14, 15} показано, что квантовый выход фотовосстановления замещенных нитробензолов в 2-пропанол удовлетворительно коррелирует с σ -константами Гаммета.

m-Динитробензол и 1,3,5-тринитробензол фотохимически восстанавливаются в этаноле с выходом соответствующих азоксипроизводных не более 2%⁴. Аналогично идет процесс в тетрагидрофуране. Конечные продукты выделяли методом тонкослойной хроматографии. Установлено, что этиловый спирт окисляется при этом до ацетальдегида⁴.

7-Нитро-5-фенил-2,3-дигидро-1H-1,4-бензодиазепин-2-он в тетрагидрофуране при облучении фильтрованным через пирекс светом дает с выходом 10% азосоединение¹⁶:

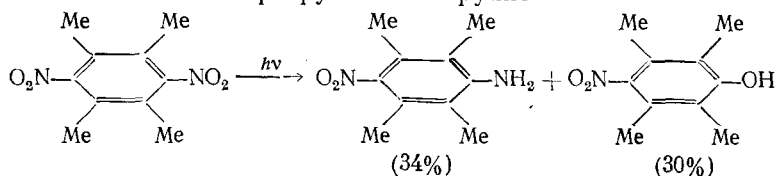


Продукт реакции идентифицирован по элементному составу, ИК-, УФ- и масс-спектрам.

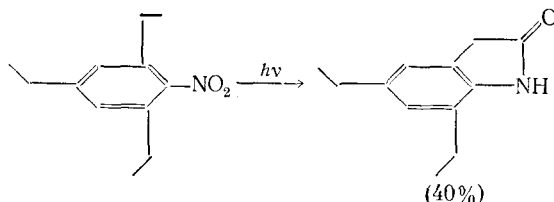
Интересно, что *n*-нитроацетофенон при фотолизе в изопропиловом спирте дает продукт восстановления не по кето-, а по нитрогруппе — 4,4-диацетилазоксибензол с выходом 31%¹⁷.

Фотовосстановление стерически экранированной нитрогруппы в 2-пропанол изучено в работе¹³. Показано, что наряду с восстановлением

ем имеет место замена нитрогруппы оксигруппой:



Если алкильный заместитель в *орто*-положении к нитрогруппе имеет β -углеродный атом, фотовосстановление, вероятно, идет внутримолекулярно, например ¹⁸:



В работе ⁶ 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'-диметоксиазоксибензола (12%) ¹⁹. Нитробензол в этих условиях дает 44% анилина, 2% азобензола и 1% 2-оксиазобензола ¹⁹.

Гетероциклические нитросоединения при фотолизе ведут себя подобно нитросоединениям бензольного ряда. В работах ^{5, 20-22} 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 α -пикolina и 2,6-лутидина ⁵. 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 ^{13, 19}.

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 ^{10, 23}, независимо от конфигурации триплетного состояния (*n*, π^* или π , π^*). Учитывая большее время жизни триплетного состояния по сравнению с синглетным, можно предположить, что в фотовосстановлении участвуют нитросоединения в триплетном состоянии.

Этот вывод, основанный на сообщении²⁴, сделан в обзоре¹. 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 фотовозбуждения²⁵; 2) сопоставлении данных по сенсibilизации или ингибированию образования T -состояния (по спектрам ЭПР²⁴ и фосфоресценции²⁶) 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^{3, 12, 19}.

1) В работах^{25, 27, 28} описан спектр триплет-триплетного поглощения α - и β -нитронафталинов. Методом лазерного фотовозбуждения Капелос и Портер²⁵ определили константу скорости отрыва водорода от этанола α -нитронафталином ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) и нитробензолом ($10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) в T -состоянии. Константа скорости фотодегидрирования для нитробензола в возбужденном состоянии¹⁹, найденная из зависимости квантового выхода фотовосстановления от концентрации спирта (2-пропанола), равна $0,8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Совпадение констант, определенных различными методами, удовлетворительное и согласуется с выводом работы¹⁰ о триплетной природе реагирующего состояния в реакциях фотовосстановления.

2) В работе²⁴ 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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2\cdot$. В присутствии $0,1 \text{ M}$ перфторнафталина фотовосстановление нитробензола не имело места. При этом в растворе в тетрагидрофуране при -160° возникает спектр ЭПР, обусловленный образованием перфторнафталина в триплетном состоянии.

Авторы²⁶ показали, что N -окись 4-нитропиридина ($E_T = 52 \text{ ккал/моль}$) 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-нитропиридина в спирте светом с длиной волны более 400 нм , поглощаемым только диацетилем, образуется N -окись 4-гидроксиламинопиридина.

Результаты работ^{24, 26} объяснимы в рамках представлений о триплет-триплетном переносе энергии, приводящем к возникновению T -состояния нитросоединений.

В ряде работ констатируется влияние кислорода на фотовосстановление нитросоединений. Так, квантовый выход образования фенилгидроксилamina при фотовосстановлении нитробензола в 2-пропаноле в дегазированных растворах равен $1,14 \cdot 10^{-2}$, а в насыщенных воздухом растворах — $0,87 \cdot 10^{-2}$ ³. Фотовосстановление β -нитронафталина также подавляется в присутствии кислорода¹².

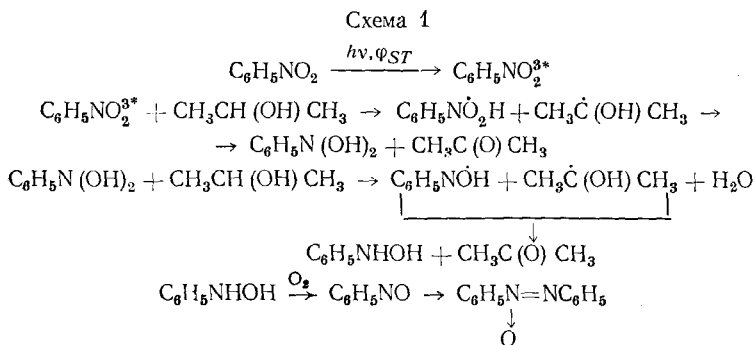
По данным работы¹⁹, выход анилина при фотолизе нитробензола ($E_T = 60 \text{ ккал/моль}$) в эфире в присутствии четырехкратного избытка бензофенона ($E_T = 69 \text{ ккал/моль}$) при почти полном поглощении светового потока бензофеноном увеличивается в шесть раз. Диацетил и октафторнафталин ингибируют фотовосстановление¹⁹. Аналогичное ингибирование имеет место при восстановлении β -нитронафталина в присутствии 1,3-циклогексадиена¹².

При обсуждении данных, основанных на ингибировании и сенсбилизации 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 сенсбилизация 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 ^{3, 12, 19}, носят предположительный характер.

2. О механизме фотодегидрирования

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

В соответствии с изложенным, в работах ^{1, 3} рассмотрен механизм фотовосстановления в протонных растворителях, включающий в первичном акте отрыв атома водорода от спирта нитросоединением в триплетном возбужденном состоянии n, π^* :



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

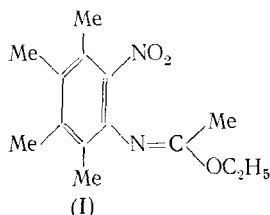
В работе ¹⁹ показано, что фотолиз фенилгидроксиламина в эфире приводит к образованию анилина с выходом 42%. При облучении эфирного раствора нитробензола светом, фильтрованным через пирекс, также образуется анилин, однако нитрозобензол в этих условиях превращается в азоксибензол ¹⁹. Аналогичный результат получен при фотолизе нитрозобензола в метаноле ³². 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 обескислороженных разбавленных (10^{-3} — 10^{-5} М) растворов нитрозобензола в 2-пропанолу образуется с квантовым выходом 0,047 фенилгидроксиламин ³³. При фотолизе концентрированных растворов нитрозобензола получен азокси-

бензол. Вероятно, в работах^{19, 32} 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 гексану¹⁵. Аналогичные данные опубликованы для *m*-динитробензола³⁴. В работе³⁴ установлено, что эффективность фотовосстановления *n*-динитробензола уменьшается при переходе от CH₃OH к CD₃OD, изотопный эффект $K_H/K_D \sim 2,6$.

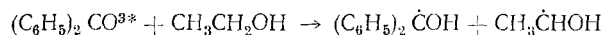
В работе⁶ при фотолизе 1,2,3,4-тетраметил-5,6-динитробензола в эфире получено соединение (I), являющееся продуктом рекомбинации радикалов, образующихся при фотодегидрировании эфира нитросоединением:



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

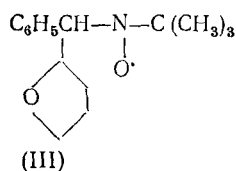
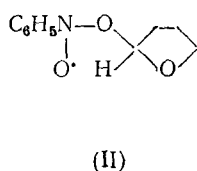
Образование фенилнитроксида $C_6H_5N \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ (схема 1) при фотолизе нитробензола во вторичных спиртах и тетрагидрофуране следует из данных работ^{35–37}. При фотолизе в резонаторе радиоспектрометра спектр ЭПР идентичен спектру фенилнитроксида, полученному при фотолизе нитрозобензола³⁵. При облучении нитробензола в первичных спиртах образуется радикал $C_6H_5N(\dot{O})R$, а во вторичных (в 2-пропаноле) — $C_6H_5N\dot{O}H$. В более поздней работе³⁷ при облучении нитробензола в 2-пропаноле зафиксирован радикал $C_6H_5N(\dot{O})C(OH)(CH_3)_2$.

Непосредственным подтверждением схемы 1 явилось бы обнаружение первичного продукта фотовосстановления — радикала $ArN\dot{O}_2H$. Для процесса фотовосстановления кетонов подобное доказательство получено. При облучении в резонаторе спектрометра ЭПР раствора бензофенона в этаноле УФ-светом обнаружено одновременное появление дифенил-оксиметильных и оксизетильных радикалов³⁸:



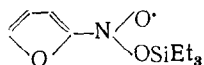
Однако аналогичный радикал $C_6H_5N(\dot{O})OH$ из нитробензола до сих пор экспериментально не обнаружен.

Уорд³⁹ приписал сигнал ЭПР, полученный при фотолизе нитробензола в тетрагидрофуране, радикалу $C_6H_5N(\dot{O})OH$. Однако в более поздних работах^{37, 40} установлено, что этот сигнал относится к радикалу $C_6H_5N\dot{O}_2R$ (II), который образуется при взаимодействии тетрагидрофурильного радикала с нитробензолом:



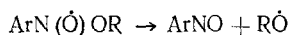
Если тетрагидрофурильный радикал выводить из системы с помощью спиновой ловушки (фенил-трет-бутилнитрон), то вместо ЭПР-спектра, полученного Уордом, появляется характерный спектр радикала (III).

В работе⁴¹ 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^{35, 40}. Однако радикал $\text{ArNO}_2\cdot\text{H}$ обнаружен в реакции атомарного водорода с твердым нитробензолом⁴², а также при низкотемпературном радиоллизе нитробензола⁴³. Очевидно, в условиях фотолиза он быстро гибнет.

Авторы³⁷ 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.

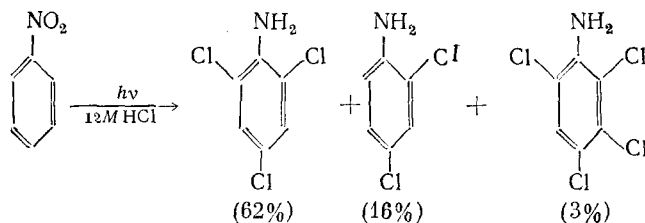
Таким образом, механизм фотовосстановления, заключающийся в отрыве n, π^* -триплетным состоянием нитросоединения водорода от молекул растворителя, можно считать общепринятым.

До недавнего времени отрыв водорода от молекул спиртов π, π^* -триплетным состоянием нитросоединений не наблюдали (см.⁴). По последним данным, 2-нитронафталин¹² и N-окись 4-нитропиридина²⁶, имеющие нижний триплетный уровень π, π^* , восстанавливаются в 2-пропанол при облучении. Квантовый выход фотовосстановления 2-нитронафталина равен 0,037. Нитробензол с триплетным состоянием n, π^* в тех же условиях восстанавливается с квантовым выходом 0,0114³. Авторы¹² считают, что скорость отрыва атома водорода триплетным состоянием 2-нитронафталина на 3—4 порядка ниже, чем у нитробензола, однако большее время жизни триплетов 2-нитронафталина компенсирует более низкую скорость и приводит к сравнительно высокому квантовому выходу фотовосстановления. Кроме того, необходимо учитывать, что выход образования триплетных состояний 2-нитронафталина (0,83) выше, чем у нитробензола (0,67)^{10, 23}.

Низкий квантовый выход превращения нитробензола в 2-пропанол в арилгидроксиламин (с учетом того, что для нитробензола квантовый выход интерконверсии равен 0,67¹⁰ и принимая конверсию $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\dot{\text{O}})\text{OH}$ 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 работе¹¹ сообщается, что низшее триплетное состояние нитробензола имеет n, π^* -природу, скорость отрыва атома водорода велика ($0,8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)¹⁰. Поэтому низкий квантовый выход фотовосстановления нитробензола, по мнению авторов¹⁰, 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^{44, 45}. Так, квантовый выход убыли нитробензола в 50%-ном водном изопропиловом спирте в присутствии 12 М НСl в атмосфере азота повышается с $1,14 \cdot 10^{-2}$ в отсутствие кислоты до 0,3⁴⁴. Начальным продуктом восстановления нитробензола в изопропиловом спирте в присутствии НСl является фенилгидроксиламин, который определяли полярографически⁴⁵; конечные продукты — анилин (40%), *p*-хлоранилин и *p*-аминофенол. При облучении нитробензола в присутствии 12 М НСl и в отсутствие спирта одновременно с восстановлением нитрогруппы идет замещение атомов водорода бензольного ядра хлором⁴⁶:



Аналогичные результаты получены для *орто*-, *мета*- и *пара*-замещенных нитробензола⁴⁷. Квантовый выход фотовосстановления нитросоединений бензольного ряда в воде в присутствии 12 М НСl (измеренный по убыли нитросоединения) слабо зависит от акцепторных свойств заместителя и уменьшается при введении донорной группы в ядро⁴⁷.

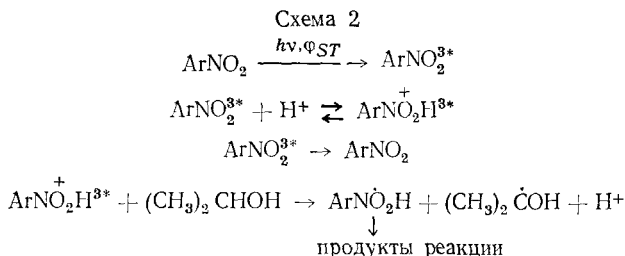
α -Нитронафталин в смеси НСl — 2-пропанол при облучении светом длиной волны 335 нм⁴⁸ превращается в α -нафтиламин с 70%-ным выходом. В работе⁴⁹ показано, что первичным продуктом фотовосстановления α -нитронафталина в этих условиях является α -нафтилгидроксиламин, который в присутствии НСl превращается в 4-хлор-1-нафтиламин. Последний фотохимически дехлорируется и дает α -нафтиламин. Квантовый выход образования 4-хлор-1-нафтиламина, идентифицированного по УФ-, ИК-спектрам и спектру флуоресценции, увеличивается пропорционально концентрации НСl⁵⁰. Наибольший квантовый выход составил $1,28 \cdot 10^{-2}$ для 6 М НСl 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 НСl превращается в 4-гидроксиламинопиридин и 4,4'-азопиридин⁵¹. Квантовый выход убыли 4-нитропиридина возрастает до значения 0,94 с увеличением концентрации НСl^{29, 51}. По данным⁵², предельный квантовый выход фотовосстановления 4-нитропиридина в 2-пропанол в присутствии НСl несколько меньше и составляет 0,65. Расхождение в величинах квантовых выходов объяснено⁵² различием в аналитических методиках определения конверсии исходного продукта (спектрофотометрия²⁹ и полярография⁵²).

Облучение 5-нитрохинолина в водном 2-пропанол в присутствии НСl приводит к образованию 5-амино-6,8-дихлорхинолина⁵³; максимальное значение квантового выхода фотовосстановления равно $5,44 \cdot 10^{-2}$ при концентрации НСl ≥ 1 М.

На основании линейной зависимости квантового выхода фотовосстановления α -нитронафталина от концентрации НСl предложен^{50, 51} меха-

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

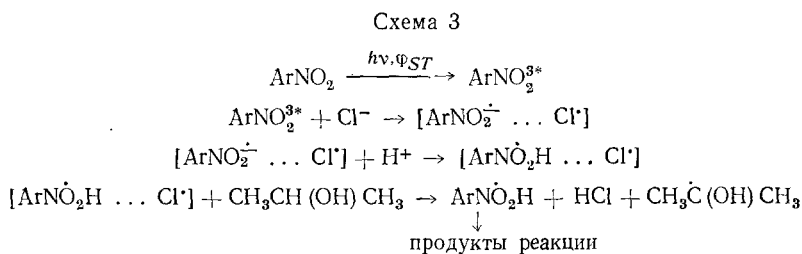


Квантовый выход фотовосстановления нитробензола не зависит от концентрации HCl до 3 М, после чего линейно возрастает. Очевидно, протонизация нитробензола в *T*-состоянии начинается в заметной степени только при концентрациях HCl, больших 3 М⁴⁴.

Авторы²⁵, используя метод импульсного лазерного фотовозбуждения, определили константы скорости протонирования *T*-состояния α -нитронафталина ($1,85 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) и нитробензола ($4,4 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), причем значения этих констант оказались заметно большими, чем константы скорости дегидрирования (10^4 и $10^6 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ для *T*-состояний α -нитронафталина и нитробензола соответственно²⁵). 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 электрона⁵⁴.

В последнее время появились данные, которые нельзя объяснить механизмом кислотного катализа (схема 2). Как показано в работах^{53, 55, 56}, катализ наблюдается в присутствии HCl, но не H₂SO₄. На том основании, что бисульфит-анион труднее подвергается одноэлектронному окислению, чем хлор-анион, авторы⁵⁵ предположили, что протонированию в присутствии HCl предшествует перенос электрона от хлор-аниона к триплетному возбужденному состоянию нитросоединения (схема 3):



Превращение радикала ArNO₂H в конечные продукты может быть описано в рамках схемы 1.

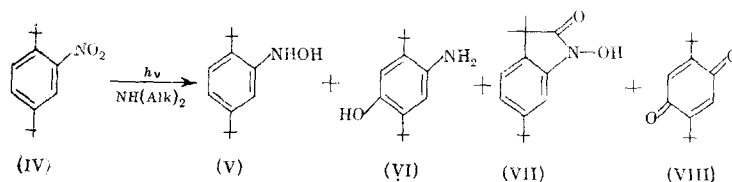
При импульсном фотолитизе дегазированных растворов нитробензола в водном 2-пропанол в присутствии 6 М HCl зафиксирован спектр поглощения с максимумом в области 440 нм, принадлежащий, по мнению авторов⁵⁶, радикалу C₆H₅NO₂H, образующемуся при протонировании анион-радикала. Аналогичный результат получен для 4-нитропиридина⁵⁶. Авторы⁵⁶ склоняются к механизму фотовосстановления, сходному со схемой 3, хотя зафиксировать спектр пары [ArNO₂^{•-}...Cl[•]] или

анион-радикала AgNO_2^- в кислых средах им не удалось. Причиной этого, по-видимому, является высокая скорость протонирования анион-радикала (например, константа скорости протонирования анион-радикала α -нитронафталина равна $\sim 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$)²⁵. С другой стороны, в литературе⁵⁷ 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 азоксисоединения. 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)¹⁶.

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



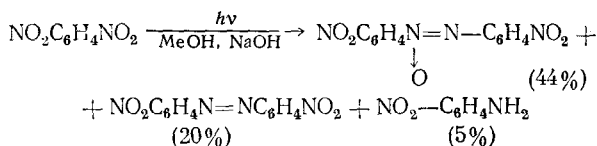
Индолины (VII) и хиноны (VIII) в последнем случае образуются в виде побочных продуктов. Гидроксиламины (V) превращаются в азокси- и азосоединения^{59–61}, а также могут конденсироваться с продуктами окисления аминов⁶².

В работе¹⁹ изучено фотовосстановление в алкиламинах серии мононитросоединений. Показано, что состав продуктов реакции более многообразен, чем при фотовосстановлении в нейтральных средах: выход ариламинов колеблется от 6 до 22%, азосоединений — 2–20%, азоксисоединений — 5–35%, *орто*-оксазосоединений — 10–30%.

В качестве восстановителя можно использовать ароматические амины⁶³. 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%. α -Нитронафталин в этих условиях превращается в α -нафтиламин (37%)⁶³. 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 азоксисоединение с выходом не более 2%⁴; в то же время при облучении в 50%-ном водном растворе

метанола в присутствии 0,05 М NaOH выход продуктов восстановления достигает 69%^{64, 65}:



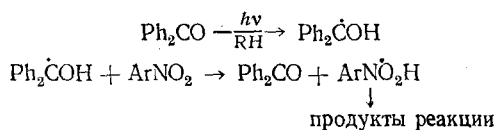
В этих условиях восстанавливается и ряд других моно- и динитросоединений бензольного и нафталинового ряда⁶⁵.

При фотолизе 1,5- и 1,8-нитроантрахинонсульфокислот в щелочных водно-спиртовых растворах с выходом ~3% образуются аминокантрахинонсульфокислоты⁶⁶.

Последовательность образования продуктов фотовосстановления в основной среде описана в работе¹⁹. Было показано, что облучение светом длиной волны ≤ 290 нм ведет к образованию анилинов, а ≥ 290 нм — к азокси- и азопродуктам. Опыты проводились в присутствии кислорода, так как он незначительно влиял на выход конечного продукта¹⁹. Облучение азо- и азоксибензолов в условиях опыта приводит к образованию соответственно гидразобензола⁶⁷ и 2-оксизобензола⁶⁸. В небольших количествах при этом образуется и анилин¹⁹, однако этот процесс идет намного медленнее, чем образование анилинов из гидроксиламинов. Поэтому авторы¹⁹ 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^{19, 65}.

В работах^{65, 69} приведены косвенные данные, согласующиеся с участием в фотовосстановлении в щелочных средах нитросоединений в триплетном состоянии. Исследовалась сенсibilизация фотовосстановления 4,4'-динитродифенила ($E_T=58$ ккал/моль) нафталином ($E_T=61$ ккал/моль) и бензофеноном ($E_T=69$ ккал/моль)⁶⁵. 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 сенсibilизатора и 0,03 и 0,16 в присутствии нафталина и бензофенона соответственно.

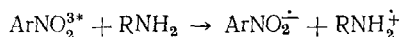
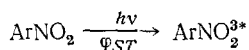
Квантовый выход фотовосстановления 4-N,N-диэтиламино-4'-нитроазобензола в бутилаmine возрастает с $4,2 \cdot 10^{-4}$ до 0,14 при введении 0,27 М бензофенона⁶⁹. Эти данные можно, по-видимому, объяснить переносом энергии по триплетным уровням. Однако в работе⁶⁹ приведены результаты, свидетельствующие о том, что сенсibilизация бензофеноном фотовосстановления нитросоединений может быть частично также «химической» сенсibilизацией (механизм ее см. ⁷⁰):



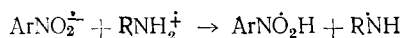
Авторы^{19, 63} полагают, что фотовосстановление в аминах, как и в спиртах, происходит по механизму дегидрирования амина нитросоединением в триплетном состоянии, что приводит к образованию радикала $\text{Ar}\dot{\text{N}}\text{O}_2\text{H}$. Однако это предположение не согласуется с результатами работ^{10, 19, 63}, в которых показано, что α -нитронафталин не восстанавливается в спирте¹⁰, но восстанавливается в аминах^{19, 63}.

Известно, что у α -нитронафталина нижним триплетным состоянием является мало реакционноспособное в реакциях отрыва водорода состояние π, π^* ^{23, 71}. Возможно, что восстановление π, π^* -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 алкиламинами возбужденных состояний кетонов, не реакционноспособных в реакциях отрыва водорода, предложен перенос электрона с последующим переносом протона во вторичных процессах⁷². Об этом свидетельствует обнаруженная при облучении системы бензофенон — триэтиламин химическая поляризация электронов⁷³, а также уменьшение скорости фотовосстановления с ростом потенциала ионизации амина⁷².

В работе⁶⁹ 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 фотореакции 4-нитро-4'-N,N-диэтиламиноазобензола в аминах иное, чем в спиртах. В спиртах образуется гидразосоединение (восстановление азогруппы), в бутилаmine восстановление затрагивает нитрогруппу; продукт — 4-гидроксиламино-4'-N,N-диэтиламиноазобензол — идентифицирован по УФ-спектру и превращению в азоксисоединение. Предложена следующая схема реакции:



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

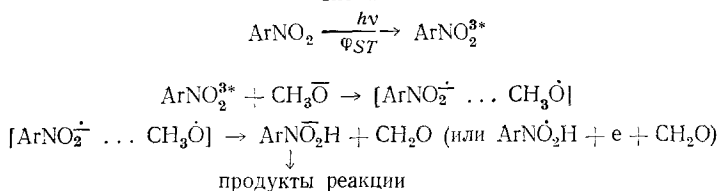


Радикал $\text{Ar}\dot{\text{N}}\text{O}_2\text{H}$ далее превращается в конечные продукты.

Аналогичный механизм предложен и в работе⁶² 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 акте⁶⁵. Установлено, что квантовый выход фотовосстановления нитросоединений в абсолютном спирте в присутствии алкоголята натрия и в водно-спиртовых щелочных средах возрастает с увеличением концентрации алкоксил-иона^{34, 65}. Одновременно, по данным спектров ЭПР, возрастает стационарная концентрация анион-радикалов нитросоединений⁷⁴. Эти результаты объяснены участием в фотовосстановлении алкоксил-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^{65, 74}. Переносу водорода может способствовать образование радикала $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ в неравновесном состоянии, обладающего избытком колебательной энергии. Этой схеме не противоречит отсутствие изотопного эффекта при фотовосстановлении ионами CH_3O^- и CD_3O^- ^{34, 74}. 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^{34, 74}. По-видимому, в случае восстановления алкоксил-ионом энергия связи C—H восстановителя играет второстепенную роль. Этот вывод можно объяснить, предположив, что взаимодействие возбужденного состояния нитросоединения с алкоксил-ионом лимитируется диффузией и сводится в первичном акте к переносу электрона; перенос атома водорода (протона) происходит в последующих, кинетически не контролируемых, стадиях реакции³⁴.

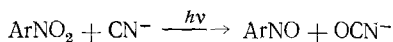
Качественным подтверждением схемы 4 фотовосстановления нитросоединений в основных средах являются данные об образовании анион-радикалов при акцептировании заряда нитросоединением у сильного основания^{75–77}. При облучении вероятность переноса электрона сильно возрастает^{78, 79}. По данным, полученным методом ЭПР, в роли восстановителей при фотопереносе электрона могут выступать алкиламины⁶⁹ и алкоголяты щелочных металлов^{74, 79}.

В работе⁶⁵ отмечается, что кроме алкоксил-ионов нитросоединения восстанавливаются формиат-анионом. Предельный квантовый выход фотовосстановления *m*-динитробензола формиатом натрия в воде составляет 0,01³⁴. Ацетат натрия *m*-динитробензол в воде не восстанавливает⁶⁵. Авторы объясняют это тем, что и алкоксил-, 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 ФОТОДЕЗОКСИГЕНИРОВАНИЕ 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 работе⁸⁰.

Недавно обнаружено, что нитробензол и некоторые другие нитропроизводные бензольного ряда под действием УФ-облучения реагируют с цианид-ионом, превращаясь в нитрозосоединения^{81–83}:



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

ние нитрозобензола происходит в реакции возбужденного нитробензола с CN^- ⁸³.

В работе⁸⁴ описано фотодезоксигенирование, которое имеет место при облучении комплекса нитробензола с BCl_3 в циклогексане; квантовый выход равен $3,9 \cdot 10^{-3}$. Авторы считают, что электронное возбуждение приводит к ослаблению связи $\text{N}-\text{O}$ нитробензола и усилению связи $\text{O}-\text{B}$ комплекса. Переход атома кислорода от нитробензола к BCl_3 сопровождается образованием атома хлора, который вызывает цепной процесс, приводящий к образованию хлорциклогексана и H_3BO_3 .

VI. ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ

Фотовосстановление нитросоединений зачастую осложнено побочными процессами, которые могут конкурировать с восстановлением, а иногда полностью преобладать. Здесь не рассматриваются фотореакции, 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 натрия⁸⁵. Учитывая данные работы⁸⁶, 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: α -нитронафталина, 4-метокси-1-нитронафталина, 1-нитропирена⁸².

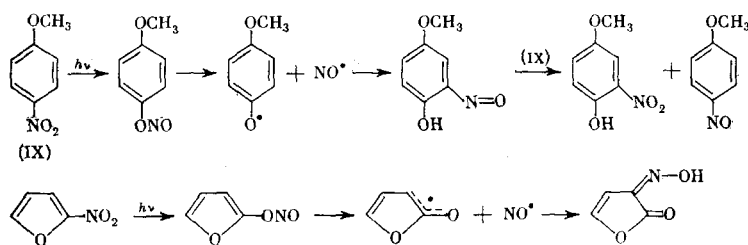
Некоторые ароматические нитросоединения могут не только восстанавливать нитрогруппу, но и вступать в реакции *фотозамещения* нитрогруппы циано-, метокси-, оксигруппой и др. Так, α -нитронафталин и *n*-нитроанизол восстанавливаются до аминов при облучении в алифатических аминах¹⁹, а в присутствии ионов CN^- , CH_3O^- , OH^- вступают в реакцию нуклеофильного фотозамещения^{81, 87, 88}. 1-Нитронафталин, 1,5- и 1,8-динитронафталины в хлоралканах в присутствии HCl фотохимически, путем замещения нитрогрупп на хлор, превращаются в соответствующие хлорпроизводные нафталина⁸⁹. N-Окись 4-нитропиридина при концентрациях 10^{-1} М в этаноле восстанавливается до гидроксил-амин²⁰. В этих же условиях при концентрации исходного нитросоединения 10^{-3} М происходит замещение нитрогруппы оксигруппой; при средних концентрациях фотореакции конкурируют^{20, 90}. В присутствии пиперидина замещение приводит к образованию N-окиси 4-пиперидинопиридина⁹¹. Фотохимически легко замещается нитрогруппа в α -нитроазулене^{87, 92}. Фотозамещение нитрогруппы некоторых нитросоединений оксигруппой рассмотрено в обзоре⁹³.

Предполагается, что фотозамещение идет с участием триплетного состояния⁹². Это положение основано на результатах опытов по сенсбилизации бензофеноном фотозамещения нитрогруппы в *n*-нитроанизоле⁹⁴, 2,6- и 1,7-динитронафталинах⁹⁵. О тушении *T*-состояния α -нитронафталина гидроксил-ионом сообщается в работе²⁵; константа скорости тушения, определенная по спектрам триплет-триплетного поглощения в дегазированных растворах этанола, равна $1,73 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. (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. ³⁴.)

Фотопревращение нитрогруппы в оксигруппу может протекать внутримолекулярно через промежуточное образование нитритной группировки (нитро-нитритная перегруппировка). Впервые нитро-нитритная перегруппировка постулирована Чапменом ⁹⁶ 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. Перекрытие в возбужденном состоянии *p*-орбитали кислорода нитрогруппы с π -орбиталью ароматической системы ведет к образованию оксазиранового цикла, который термически превращается в нитритную группу. С этим предположением согласуются данные работ ¹⁸, ⁵⁸. Гидролиз нитритов приводит к образованию оксипроизводных, которые обычно являются конечными продуктами фотореакции.

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 *p*-нитроанизола ⁹⁷ и 2-нитрофурана ⁹⁸ соответственно, 2-нитро-4-метоксифенола и 3-оксиминофуран-2(3H)-она легко объясняется с помощью нитро-нитритной перегруппировки, гомолиза образовавшегося нитрита на радикалы и последующей их рекомбинации:



Образование N-окиси 4-оксипиридина при фотолизе N-окиси 4-нитропиридина в изопропиловом спирте в присутствии HCl авторы объясняют промежуточной перегруппировкой в нитрит ⁹⁰.

8-Оксихинолин при фотолизе 8-нитрохинолина в бензоле 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) ⁹⁹.

Предполагается ⁹⁰, ⁹⁷, ⁹⁹, что в этой реакции нитросоединения участвуют в триплетном состоянии. Так, трифенилен ($E_T=67$ ккал/моль) сенсibilизирует фотоперегруппировку *p*-нитроанизола ($E_T=60,8$ ккал/моль) ⁹⁷. Превращение 8-нитрохинолина ($E_T=58$ ккал/моль) в 8-оксихинолин сенсibilизируется бензофеноном ($E_T=69$ ккал/моль) и нафталином ($E_T=61$ ккал/моль) ⁹⁹. В условиях, когда световой поток (длина волны 254 нм) поглощается сенсibilизатором ($\geq 90\%$), квантовый выход, измеренный по убыли 8-нитрохинолина, составил $4,38 \cdot 10^{-3}$ и $1,25 \cdot 10^{-3}$ в присутствии бензофенона и нафталина 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 ^{82, 100, 101} предложено классифицировать реакционную способность нитросоединений в возбужденном состоянии по поведению в фотореакциях 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, π^* -типа ⁸². Вторую группу составляют α -нитронафталин и нитробензолы с электронодонорными заместителями. Эти соединения в низшем возбужденном состоянии π, π^* 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 ¹⁰¹, 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 ¹⁰² и кетонов ^{103–105}. Для объяснения этих корреляций авторы ^{103–105} представили энергию возбуждения в случае триплетных состояний n, π^* и π, π^* в виде разности энергий n - и π^* - или π - и π^* -орбиталей:

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

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

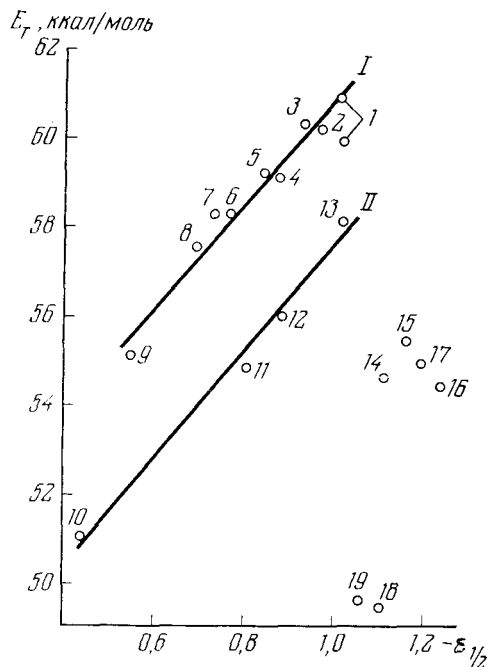
Введение заместителей приводит к повышению или понижению энергии молекулярной орбитали (МО). Если энергия высшей занятой МО одинакова для соединений данного ряда (ϵ_n) или если она линейно связана с энергией низшей вакантной МО (ϵ_{π^*}), то можно ожидать линейную зависимость энергии триплетного состояния E_T от ϵ_{π^*} . Поскольку ϵ_{π^*} линейно зависит от потенциалов одноэлектронного восстановления ¹⁰⁶ ($\epsilon_{1/2}$) (для нитросоединений эта зависимость приведена в работе ¹⁰⁷), можно ожидать и линейную зависимость величины E_T от $\epsilon_{1/2}$, что и имеет место для различных классов соединений ^{101–105}.

Данные работы ¹⁰¹ свидетельствуют о существовании трех типов зависимости E_T от $\epsilon_{1/2}$ (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 нерекционноспособные соединения (нитроанилины и нитронафтиламины).

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 ¹⁰⁸, которые к тому же противоречивы. Нитробензол, 2-нитрофлуорен, n -нитродифенил, 1,5-динитронафталин ^{10, 109}, судя по времени жизни триплета и

тонкой структуре фосфоресценции, находятся в n, π^* -состоянии, тогда как N-окись 4-нитропиридина^{26, 110}, N-окиси 3- и 4-нитрохинолинов¹¹⁰, α - и β -нитронафталины^{12, 23, 111} — в триплетном состоянии π, π^* . Эти данные объясняют наличие прямых I и II на рисунке. Однако в работе²³ считают, что в триплетном состоянии 1,5- и 1,8-динитронафталинов доминирует π, π^* -конфигурация.

В работе¹⁰¹ также предполагается, что наблюдающаяся для первой группы нитросоединений (см. рисунок, прямая I) тенденция к восстановлению обусловлена тем, что нижний триплетный уровень имеет n, π^* - (или

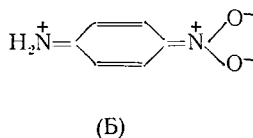
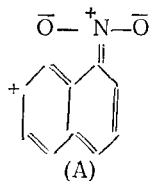


Зависимость одноэлектронных потенциалов полуволи полярографического восстановления ($-\epsilon_{1/2}$, в) в диметилформамиде от энергии 0—0-перехода в триплетное состояние (E_T): 1 — *p*-нитроанизол; 2 — 2-нитродифенил; 3 — нитробензол; 4 — 2-нитрофлуорен; 5 — 4-нитродифенил; 6 — *m*-нитроацетофенон; 7 — 4,4'-динитродифенил; 8 — 1,8-динитронафталин; 9 — 1,5-динитронафталин; 10 — 1,4-динитронафталин; 11 — α -нитронафталин; 12 — β -нитронафталин; 13 — 8-нитрохинолин; 14 — 4-нитродифениламин; 15 — 4-нитроанилин; 16 — N,N-диметил-4-нитроанилин; 17 — 2-метил-4-нитроанилин; 18 — 1-амино-4-нитронафталин; 19 — 2-амино-1-нитронафталин

$$E_T^I (\text{ккал/моль}) = (13,6 \pm 0,9) (-\epsilon_{1/2}) + (47,5 \pm 0,1);$$

$$E_T^{II} (\text{ккал/моль}) = (12,6 \pm 0,9) (-\epsilon_{1/2}) + (45,4 \pm 0,2)$$

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



О заметном вкладе состояния с переносом заряда в T -состояние α -нитронафталина свидетельствует сильная зависимость спектра триплет-триплетного поглощения α -нитронафталина от природы растворителя: максимум поглощения сдвигается с 525 нм в гексане до 580 нм в этаноле и 615 нм в N-метилформамиде²⁵.

Триплетное состояние нитроанилинов и нитронафталинов, 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, π^* и π, π^* .

Различную реакционную способность n, π^* -, π, π^* - и СПЗ-триплетных состояний нитросоединений в реакциях фотовосстановления можно объяснить в рамках обычных представлений, применяемых для объяснения различной фотохимической реакционной способности триплетных состояний кетонов¹¹²: отталкивание между неспаренными электронами приводит к тому, что возбужденная молекула напоминает «бирадикал» и, как все свободные радикалы, вступает в реакции отрыва атома водорода¹¹³ либо электрона. Электрофильный характер такого «бирадикала», а следовательно, и вероятность отрыва атома водорода (электрона) уменьшается при переходе от n, π^* - к π, π^* - и СПЗ-состояниям, поскольку при n, π^* -возбуждении имеет место локализация положительного заряда на n -орбитали кислорода нитрогруппы, а в π, π^* -состоянии положительный заряд делокализован по ароматической системе. Внутримолекулярный 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 фотореакций 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 мнением¹ о преобладающей роли триплетного состояния нитросоединений в реакциях фотовосстановления. Прямых доказательств участия триплетного состояния нитросоединений в реакции, за исключением работы Портера²⁵, 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

1. Г. А. Моррисон, Фотохимия нитро- и нитрозосоединений, в кн. Химия нитро- и нитрозогрупп под ред. Г. Фойера, «Мир», М., 1972.
2. S. Paszyc, *J. Photochem.*, **2**, 183 (1973).
3. R. Hurley, A. Testa, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4330 (1966).
4. V. Stenberg, D. Holter, *J. Org. Chem.*, **29**, 3420 (1964).
5. C. Kaneko, S. Yamada, I. Yokoe, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4722.
6. H. Hart, J. W. Link, *J. Org. Chem.*, **34**, 758 (1963).
7. A. Seyewetz, D. Mounier, *Compt. rend.*, **185**, 1279 (1927).
8. A. Seyewetz, D. Mounier, *Bull. chim. soc. France*, **43**, 648 (1928).
9. Н. Н. 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. Bottenheim, 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. Blosssey, A. Corley, Chem. Commun., 1972, 895.
18. Y. Kitaura, T. Matsuura, Tetrahedron, 27, 1587 (1971).
19. J. Barltrop, 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. Шальшев, 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. Commun.*, **1973**, 121.
74. Н. А. 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. Takada, *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. Hoijsink, 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. В. А. Кронгауз, *Успехи химии*, **41**, 852 (1972).
113. H. Rosenberg, P. Sevre, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4746 (1970).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета