

УДК 541.14+547.557

© 1992 г.

## ФОТОХИМИЯ ФЕНИЛАЗИДА

*Будыка М.Ф., Кантор М.М., Алфимов М.В.*

Приведен обзор литературных данных по фотохимическим реакциям фенилазида в разных условиях. Детально рассмотрена реакция его фотоиницированного автокаталитического цепного разложения. Обсуждены вопросы о структуре и свойствах интермедиатов при фотолизе арилазидов и о механизме образования азосоединений. Кратко рассмотрены имеющиеся данные о фотоиницированных цепных реакциях алкил- и ацилазидов.

Библиография — 93 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| I. Введение  | 48 |
| II. Триpletный нитрен и образование азосоединений                                | 49 |
| III. Фотоиницированное автокаталитическое цепное разложение ароматических азидов | 55 |
| IV. Различные пути в фотохимических реакциях арилазидов                          | 59 |
| V. Фотохимические цепные реакции азидов  | 69 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящем обзоре обсуждаются фотохимические реакции фенилазида (ФА) — простейшего соединения из довольно обширного класса ароматических азидов. Фотохимия ароматических азидов широко исследуется в связи с использованием этих соединений в фоторезистах и везикулярных светочувствительных материалах и в качестве фотоаффинных меток в биологии.

Анализ фотохимических превращений ФА позволяет получить представление о характерных свойствах всего класса ароматических азидов. Кроме того, недавно Вадделл с соавт. опубликовал серию статей [1–8], в которых описывалась реакция фотоиницированного автокаталитического цепного разложения (ФАЦР). В результате тщательных исследований предложены механизм реакции и структура промежуточных продуктов, максимальный наблюдаемый квантовый выход фотодиссоциации  $\Phi_{\text{ФА}} = 15\ 300$  [7].

Высокий квантовый выход диссоциации, а также проведенный кинетический анализ позволили авторам заявить о «наблюдаемом впервые молекулярном взрыве в растворе» [7]. Сведения о реакции ФАЦР упоминаются в ряде обзоров [9, 10], однако до настоящего времени не удалось подтвердить существование этой реакции, несмотря на то, что принимались прямые попытки сделать это.

Процессы с квантовым выходом  $\Phi > 1$  представляют интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения, в связи с этим в обзоре рассматриваются данные по реакции ФАЦР ароматических азидов. Поскольку в основе реакции предполагается взаимодействие триpletного фенилнитрена (ФН) с ФА, а конечным продуктом указывается азобен-

зол, представляется логичным начать это рассмотрение с данных о свойствах ФН в механизме образования азобензола. Синтетический и прикладной аспекты химии азидов обсуждаются в недавнем обзоре [11].

## II. ТРИПЛЕТНЫЙ НИТРЕН И ОБРАЗОВАНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

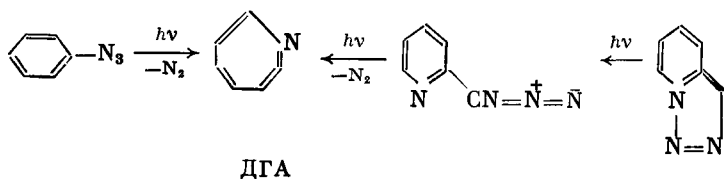
Впервые триплетный ФН был зарегистрирован Вассерманом с соавт. [12] в 1962 г. при фотолизе застеклованных растворов ФА и других азидов в полихлортрифторэтилене при 77 К с использованием методики ЭПР. Вычисленный из спектра параметр  $D$ , характеризующий величину взаимодействия неспаренных спинов, для триплетного ФН оказался равным  $0,99 \text{ см}^{-1}$  и меньшим по сравнению с  $D=1,625 \text{ см}^{-1}$  для *трет*-бутилнитрена, что свидетельствовало о значительной делокализации одного неспаренного электрона по ароматическому кольцу ФН [13]. Параметр  $E$ , характеризующий различие в распределении спинов вдоль осей молекулы, был для обоих нитренов близким к нулю ( $E < 0,002 \text{ см}^{-1}$ ).

Сверхтонкая структура спектров нитренов, генерированных в кристаллах соответствующих азидов [14], влияние заместителей в ФН на спектр, а также квантовохимические расчеты [15] подтвердили предложенную для триплетного ФН структуру: пара электронов находится на *sp*-орбитали, расположенной вдоль оси C—N-связи, один неспаренный электрон занимает молекулярную орбиталь, охватывающую ароматическую  $\pi$ -систему, второй электрон локализован на ортогонально расположенной  $p$ -орбитали атома азота.

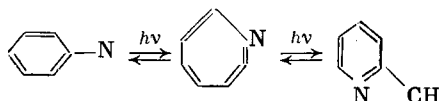
На основании данных ЭПР Рейзер с соавт. [16] приписали полученные в 1965 г. в аналогичных условиях фотолиза (77 К, органическая матрица) электронные спектры поглощения триплетным нитренам. Для подтверждения такого отнесения приводились следующие факты [17]: спектр не зависел от типа матрицы — стеклообразные углеводороды, эфир, этанол и их смеси; спектр относился к одному соединению, поскольку на спектральных кривых наблюдалась изобестическая точка; для всех изученных азидов были получены квантовые выходы фотодиссоциации около 0,5; спектр исчезал при нагревании матрицы до размягчения — 90 К; спектр имел характерные черты, связанные с наличием «ароматической системы с открытой оболочкой», например, спектр фенилнитрена —  $\lambda_{\text{max}}$  314 и 402 нм — был близок спектру анилинового радикала —  $\lambda_{\text{max}}$  309 и 400 нм.

В дальнейшем подобные спектры при 77 К были получены и другими авторами [18, 19], причем во всех случаях они были приписаны триплетному ФН. Квантовохимические расчеты энергий переходов и силы осцилляторов удовлетворительно совпали с экспериментальными спектрами ФН [18].

Однако в 1978 г. Чапман с соавт. [20] при изучении фотолиза ФА в аргоновой матрице либо в тонких пленках при 8 К с применением ИК-спектроскопии показали, что продуктом фотолиза в этих условиях является дегидроазепин (ДГА), зарегистрированный по характерному интенсивному поглощению гетерокумулированных связей в ИК-области при  $1895 \text{ см}^{-1}$  (близко к поглощению спектроскопической модели —  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}^+=\text{N}=\text{CH}_2$  с  $\nu_{\text{CNC}}=1930 \text{ см}^{-1}$ ). Его структура была также доказана «встречным синтезом» из триазолопиридина:



В то же время анализ полученных в близких условиях (12 К) продуктов фотолиза ФА с помощью ЭПР показал присутствие в смеси также и триплетного ФН [21], который при дальнейшем облучении переходил в триплетный 2-пиридилкарбен. Фотолиз в направлении триазолопиридин  $\rightarrow$  пиридилкарбен  $\rightarrow$  фенилнитрен свидетельствовал о взаимопревращении нитрена и карбена через дегидроазепин [22]:



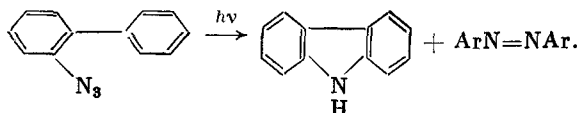
Следовательно, электронный спектр поглощения, наблюдавшийся в работах [16–19], может относиться не только к триплетному ФН, а к смеси продуктов. Но этому утверждению противоречат работы по  $T_1$ – $T_0$ -люминесценции ФН и его производных [19, 23], в которых показано, что спектр люминесценции триплетного ФН является зеркальным отображением спектра поглощения продуктов фотолиза ФА и последний совпадает со спектром возбуждения люминесценции. Отсюда сделан вывод, что спектр поглощения относится к одному соединению, а именно к триплетному ФН.

Таким образом, низкотемпературные исследования давали неоднозначный ответ на вопрос о первичных продуктах фотодиссоциации ФА. По видимому, такое несоответствие данных отчасти можно объяснить разными условиями исследований: 4–8 К и аргоновая матрица в [20–22] и 77 К в органической матрице в [16–19, 23]. Кроме того, учитывая обнаруженную способность к фотохимическому взаимопревращению ФН и ДГА, конечный результат может существенно зависеть от интенсивности, продолжительности и спектрального диапазона действующего света (см. ниже).

О возможности образования ряда интермедиатов свидетельствовали также данные по препаративному изучению фотохимических реакций ФА и других азидов и по флеш-фотолизу азидов при комнатной температуре.

В 1966 г. установлено [24], что конечным продуктом фотолиза ФА в присутствии аминов является замещенный 2-амино-3Н-азепин. Позднее [25] на основании того, что при триплетной сенсibilизации *n*-диметиламинобензальдегидом выход, например, 2-диэтиламино-3Н-азепина уменьшался с 34 до 2%, а выход анилина возрастал до 70–80%, был сделан вывод об образовании азепина из синглетного ФН.

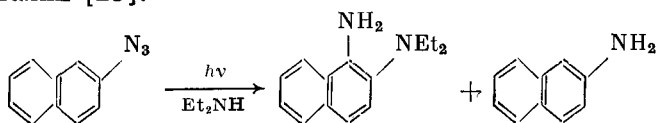
Для синглетного 2-бифенилнитрена основная реакция — циклизация в карбазол, выход которого составил до 74% при прямом фотолизе азида, одновременно выделено до 12% азосоединения [26]:



Тушители триплетного возбуждения увеличивали выход карбазола, одновременно уменьшая выход азосоединения, триплетные сенсibilизаторы действовали в обратном направлении, из чего следовало, что триплетный нитрен возникает из триплетного азида, а не из синглетного нитрена.

Изучение фотолиза  $10^{-2}$  М растворов ФА в спиртовых и углеводородных растворителях показало, что полимер и продукт внедрения в молекулу растворителя образуются из синглетного ФН, а анилин и азобензол — из триплетного ФН [27]. Из влияния химической природы растворителя, состава смеси растворителей и добавок триплетных сенсibilизаторов на молярное соотношение продуктов реакции получена оценка, что при фотолизе ФА только 12–13% ФН генерируется прямо в основном триплетном состоянии.

Еще один тип реакций синглетного нитрена — образование ароматических диаминов с миграцией атома азота азидогруппы в соседнее положение ароматического ядра — наблюдался при фотолизе 2-азидонафталина в диэтиламине; параллельно, вероятно, из триплетного нитрена выделен 2-аминонафталин [28]:



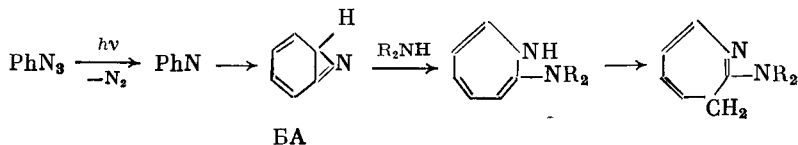
В 1966 г. к исследованиям реакций ароматических азидов был впервые применен метод флеш-фотолиза при комнатной температуре [29]. При облучении  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора 1-азидоантрацена в этаноле через 4 мкс после вспышки зарегистрирован спектр, имевший характерное поглощение при 342 нм, аналогичное найденному ранее при 77 К и отнесенному к триплетному нитрену. Время жизни нитрена около 5 мкс.

Подробно исследованы и другие ароматические азиды, изучена кинетика некоторых реакций нитренов [30]. Авторы утверждали, что для замещенных фенилазидов, 1-азидонафталина, как и для 1-азидоантрацена, электронные спектры поглощения промежуточных соединений, зарегистрированные методом флеш-фотолиза, совпали со спектрами соответствующих триплетных нитренов, полученных при облучении жестких матриц при 77 К, но сами спектры не приведены. Незамещенный ФА не исследовался, данные о синглетных интермедиатах также отсутствовали.

Такие данные получены позднее Сандбергом с соавт. [31]. При флеш-фотолизе  $10^{-4}$  М раствора ФА в гексане образовывался интермедиат со спектром поглощения в области до 300 нм. Основным продуктом реакции было неидентифицированное полимерное соединение, но не исключалась возможность образования следовых количеств анилина и азобензола. На мономолекулярную кинетику роста неидентифицированного поглощения на длине волны 366 нм не влияло присутствие кислорода, найдено  $\tau_{1/2} \sim 5$  мс ( $22^\circ\text{C}$ ). Предположено, что интермедиат с таким временем жизни и спектральными характеристиками ( $\lambda < 300$  нм) имеет структуру бициклического азирина (бензазирина, БА) — изомера синглетного ФН.

Структура БА в качестве промежуточного соединения при образовании азепинов была вначале предложена для термических реакций ФА, а затем распространена и на фотохимические реакции (см. [32]).

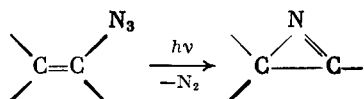
В [31] при флеш-фотолизе ФА в присутствии дибутиламина показано, что БА реагирует с амином с константой скорости  $k = 9,7 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (гексан) и  $3,5 \cdot 10^7 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (ацетонитрил), зарегистрирован первичный продукт этой реакции — 2-дибутиламино-1Н-азепин, который затем перегруппировывался в конечный 3Н-изомер:



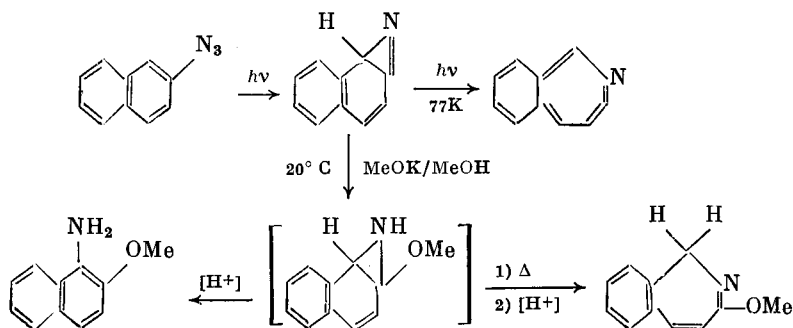
Выход азепина при флеш-фотолизе (по росту поглощения) составил 85%, а измеренный квантовый выход его образования при стационарном фотолизе  $\Phi = 0,42$ . Последняя цифра хорошо согласуется со значением квантового выхода фотодиссоциации ФА  $\Phi_{\text{ФА}} = 0,53$  [33], если допустить, что и флеш- и стационарный фотолиз дают одинаковый процент (85%) превращения азидов в азепин. К тому же это согласуется с оценкой [27], что 12–13% фенилнитрена генерируется в триплетном состоянии, которое не приводит к азепину.

После обнаружения в продуктах фотолиза ФА при 8 К дегидроазепина схема реакции с участием бициклического азирина подверглась критике [20]. Вместо БА был предложен ДГА в качестве изомера синглетного ФН и интермедиата в превращениях ФА. Авторы [20] связали предубеждение против ДГА с результатами квантовохимических расчетов [34], которые показали, что структура ДГА должна быть менее устойчивой, чем БА и даже чем синглетный ФА. Но низкотемпературные исследования фотолиза ФА и изомерных пиридилдiazометанов однозначно свидетельствовали о существовании таких структур [22].

С другой стороны, приверженцы бензазириновой структуры ставили под сомнение правомочность прямого привлечения результатов низкотемпературных исследований к трактовке данных, полученных при обычной температуре. Кроме того, в пользу структуры БА свидетельствовало, например, препаративное выделение азиринов при фотолизе винилазидов [35]:



Для нафтилазидов образование азиринов показано при фотолизе в аргоновых матрицах (12 К) по появлению в ИК-спектрах полос в области 1708–1738 см<sup>-1</sup>, причем при дальнейшем фотолизе азирины превращались в дегидроазепины (полосы 1910–1930 см<sup>-1</sup>) [36]. При 20°С фотолиз 2-нафтилазида (и 2-антрилазида) в метаноле в присутствии метилата калия приводил к разным конечным продуктам в зависимости от условий последующей обработки: при нейтрализации сразу после облучения образовывался 1-амино-2-метоксинафталин, а при кипячении облученной смеси или выдерживании при 20°С в течение нескольких часов выделен метоксибензазепин [37]. Авторы [37] предположили, что при фотолизе образуется довольно стабильный интермедиат азиридиновой структуры, так как сильнощелочная среда препятствует его быстрой изомеризации. Данные двух последних работ объединены на следующей схеме:



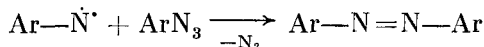
Таким образом, для конденсированных арилазидов, в отличие от фенилазида, экспериментально доказано образование азиридиновых структур при фотодиссоциации.

Не вдаваясь более в экспериментальные детали, следует заключить, что, несмотря на возможные варианты изомерных интермедиатов и на утверждение, что и при 77 К и при 20°С образуются одни и те же интермедиаты [30], по крайней мере для фенилазида большинство данных свидетельствует, что прямой фотолиз при комнатной температуре приводит в основном к синглетному ФН, а низкотемпературный — к триплетному ФН.

димеризация нитрена в триплетном состоянии:



реакция триплетного нитрена с исходным азидом:

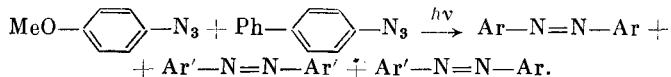


димеризация аминильных радикалов с последующим окислением ди-  
арилгидразина нитреном:



В рамках рассматриваемой реакции ФАЦР существенно именно конкретное направление взаимодействия и наибольший интерес представляет вторая схема (в первой и третьей происходит обрыв цепи), в которой предполагается образование интермедиата, распадающегося на два нитрена, т. е. продолжение (разветвление) цепи (см. ниже). Существует ряд неоднозначных данных, полученных разными авторами, которые можно трактовать и в подтверждение реакции взаимодействия триплетного нитрена с азидом, и в опровержение такого взаимодействия, либо привлекать для объяснения результатов экспериментов схемы без участия нитренов.

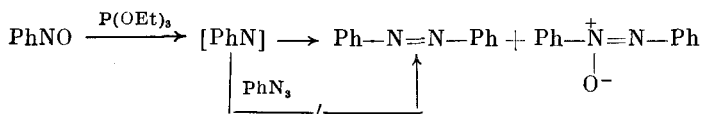
Так, при фотоллизе смеси двух азидов — азидоанизола и азидодифенила в бензоле при 20°С образовывались практически равные количества (около 30%) всех трех возможных азосоединений [41]:



Образование несимметричного азосоединения в этом случае можно объяснить димеризацией двух разных нитренов, одновременно образующихся при фотоллизе, но нельзя исключить и реакцию одного нитрена с другим азидом.

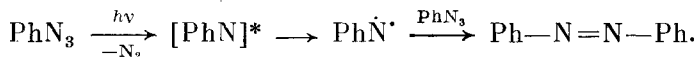
Однако против реакции нитрена с азидом свидетельствуют более поздние данные по термолизу смеси азидов — того же *n*-азидоанизола и 1-метил-3,5-дифенил-4-азидопиразола при 80°С [42]. Температура была выбрана таким образом, чтобы первый азид был стабильным, а разлагался только второй. Это наиболее благоприятные условия для доказательства существования перекрестной реакции одного нитрена с другим азидом. Несмотря на то, что *n*-анилилазид был взят в пятикратном избытке, авторам не удалось обнаружить ощутимых количеств продукта такой реакции.

Были предприняты попытки зафиксировать реакцию нитрена с соответствующим азидом, используя способ генерации нитрена реакцией нитрозосоединения с триэтилфосфитом [43]. При этом найдено, что при добавлении в реакционную смесь с нитрозобензолом ФА последний не вовлекался в реакцию, основными продуктами реакции были азоксибензол и смола, азобензол образовывался в следовых количествах:

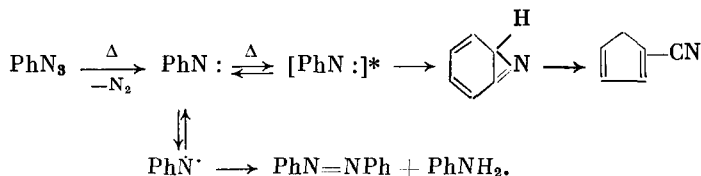


Хотя для ряда нитрозосоединений показано, что деоксигенация протекает через нитренный интермедиат [44], в общем случае это может быть не так [45]. Поэтому не следует полностью отвергать возможность того, что для других азидов и/или в других условиях реакция с нитреном, приводящая к азосоединению, все же может иметь место.

Осуществимость такой реакции в газовой фазе показана в [46]. При флеш-фотолизе паров ФА, в присутствии инертного газа — тушителя избыточного возбуждения, зафиксирован спектр ФН в области 340–370 нм (без газа-наполнителя происходила быстрая изомеризация). Наблюдалось образование азобензола (выход 6%) с псевдомономолекулярной константой  $5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ , откуда оценена константа бимолекулярной реакции ФН с ФА  $k_{11} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Авторы [46] отмечают, что из-за очень большой скорости взаимодействия ФН с ФА не удалось измерить скорость димеризации ФН, поскольку для этого нужны большие концентрации последнего.



С другой стороны, ранее [47] при изучении пиролиза ФА в газовой фазе (300–670°С) из зависимости выхода азобензола, анилина (и цианциклопентадиена) от скорости напуска ФА в горячую зону (падение выхода первых двух с увеличением скорости, т. е. концентрации реагента) сделан вывод об образовании азобензола при димеризации триплетного ФН, а не в результате реакции с ФА:



По-видимому, при термической генерации достигались значительно большие концентрации ФН, чем при фотолизе.

При облучении дегазированного  $10^{-4} \text{ М}$  раствора 1-азидонафталина в гексане светом низкой интенсивности образовывалась смесь аминов, а азосоединение не зарегистрировано [30]. Но последнее получалось в качестве основного продукта при медленном размораживании облученных при 77 К матриц и при флеш-фотолизе растворов этого азида в органических растворителях. Кинетика роста поглощения азонифталина на длине волны 400 нм подчинялась второму порядку, измеренная константа скорости рекомбинации триплетного нитрена  $k = 5,5 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В этой же работе показано, что при флеш-фотолизе раствора 1-азидоантрацена в этаноле светом пониженной интенсивности, когда лишь около 5% азида превращалось в нитрен, кинетика исчезновения нитрена подчинялась первому порядку с  $\tau_{1/2}$  5 мкс, откуда получена бимолекулярная константа взаимодействия нитрена с азидом  $k = 5 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [30].

В то же время, как упоминалось выше, при исследовании реакций ФА методом флеш-фотолиза Сандберг и соавт. [31] не наблюдали спектр триплетного ФН при обычной температуре. Первичным продуктом реакции (не более чем через 30 мкс после вспышки) был изомер синглетного ФН — бензазирин [31] или, как утверждают другие авторы [20], — дегидроазепин.

Таким образом, азосоединение может образовываться при взаимодействии азида с нитреном (причем находящимся не обязательно в триплетном состоянии [48]), но если есть альтернатива для образования азосоединения, нитрен реагирует по-другому.

Что касается лабильного, промежуточного образующегося в реакции нитрена с азидом соединения, в [41] впервые предложена его структура как производного тетраазида (в работе [41] — «тетразена») и предложено, что он распадается на азосоединение и азот.

Впоследствии в обзоре [38] Смит расширил это предположение введением 1,2- и 1,4-изомеров замещенного тетраазида, причем для последнего уже допускалась возможность распадаться на две молекулы нитрена. Автор [38] отметил, что при определенном соотношении констант скоростей промежуточных реакций будет наблюдаться диссоциация арил-азида по кинетике первого порядка и будет невозможно различить образование азосоединения при димеризации нитрена или в реакции нитрена с азидом. Опубликованные к тому времени данные по термолизу арилазидов свидетельствовали, что кинетика исчезновения азида всегда имеет первый порядок независимо от того, является конечным продуктом азосоединение или другое вещество [38].

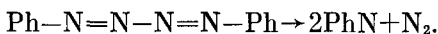
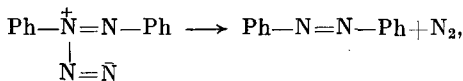
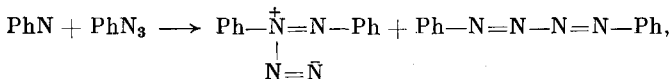
### III. ФОТОИНИЦИИРОВАННОЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЦЕПНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ

Рассмотрим имеющиеся в литературе данные Вадделла с соавт. по реакции ФАЦР арилазидов.

Первое сообщение о реакции ФАЦР фенилазида появилось в 1982 г. [1]. Для фотодиссоциации ФА при 77 К в 3-метилпентане измерено значение  $\Phi_{-FA}=0,49$  (хорошее соответствие с данными [33]). Но оказалось, что значения  $\Phi_{-FA}$  в растворах сильно зависят от концентрации ФА, растворителя и присутствия кислорода. Для 0,03 М раствора ФА в ацетонитриле в инертной атмосфере получен  $\Phi_{-FA}=300$ , выход резко уменьшался при разбавлении раствора, в присутствии кислорода или при добавлении 2,3-диметилбутена или тетрацианоэтилена. Квантовый выход значительно больше единицы получен также для замещенных ФА в дегазированных растворах: для *o*-толилазида (0,069 М)  $\Phi=210$ , для *n*-толилазида (0,066 М)  $\Phi=60$ .

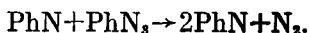
Авторы сообщали, что в начальный период фотолиза на спектральных кривых сохранялась изобестическая точка при 261 нм, падало поглощение ФН при 250 нм и росло поглощение азобензола в области 270—360 нм. Последний был единственным продуктом реакции при малых временах облучения и незначительной конверсии ФА, при дальнейшем облучении наблюдалось сильное осмоление. (В работе [27] в аналогичных условиях — фотолиз углеводородных растворов ФА до 2%-ной конверсии — показано, что основными продуктами в равном соотношении являются азобензол и смола.)

Для объяснения экспериментальных фактов авторы приняли за основу предположенную в [41] возможность взаимодействия нитрена с азидом с промежуточным образованием тетразена, однако допустили, в соответствии с [38], что на азобензол и азот распадается только 1,2-изомер последнего, а 1,4-дифенилтетраазиdien (ДФТА) дает молекулу азота и два ФН, таким образом продолжая пепную реакцию:





Допускалось также образование двух ФН непосредственно в реакции ФН с ФА, без промежуточных соединений:

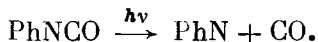


В качестве подтверждения существования тетраазадиеновой структуры авторы ссылаются на образование стабильных комплексов 1,4-диарилтетраазадиенов с ионами переходных металлов [49], а также на зарегистрированную масс-спектрометрически реакцию аниона ФН с ФА в газовой фазе с образованием аниона ДФТА [50].

В [2] предпринята попытка доказать участие ДФТА в качестве промежуточного соединения при разложении ФА методом наносекундного лазерного фотолиза (длина волны возбуждения 266 нм, импульс 10 нс) в проточной кювете. Оказалось, что спектральные характеристики интермедиата практически совпали для разбавленных и концентрированных растворов. Спектр сохранялся практически без изменений во всем исследованном временном диапазоне — от 15 нс до 5,45 мкс, независимо от присутствия кислорода.

Основываясь на проведенных измерениях времен жизни, авторы [2] делают вывод, что наблюдаемый спектр в области 330–500 нм относится к одному соединению, и, ссылаясь на уже рассмотренные работы по фотолизу азидов при 77 К [17] и при 20°С [30] и на свои данные при 77 К [3], относят наблюдаемый спектр к триплетному ФН. (Заметим, что с данными из [17] совпадает лишь спектральная область, но не сам спектр, а в [30] ФА вообще не исследовался. Не обсуждаются также причины отсутствия реакции триплетного ФН с кислородом, хотя обычно реакции такого типа протекают со значительной скоростью.)

Параллельно исследовался спектр промежуточного соединения из фенилизоцианата, который при фотолизе теряет молекулу СО и также дает фенилнитрен:

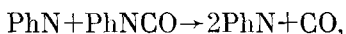
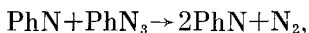


Спектры интермедиатов из обоих соединений оказались идентичными. Этот факт, а также независимость вида спектра от концентрации ФА, при том что квантовый выход фотодиссоциации ФА менялся на порядки, позволили авторам [2] сделать вывод, что не существует спектральных свидетельств образования дифенилтетраазадиена в качестве промежуточного соединения (спектральная область 250–550 нм и временной диапазон до 6 мкс после вспышки).

Этот вывод подтвержден в работе [3] на основании исследования реакции ФАЦР фенилизоцианата. Для этого соединения также наблюдался квантовый выход больше единицы, а образование структуры типа тетраазадиена для него невозможно. Сделана оценка числа разветвлений (длины цепи  $n$ ) автокаталитической цепи исходя из соотношения  $2^n = \Phi/\Phi_0$ , где  $\Phi_0$  — квантовый выход диссоциации при бесконечном разбавлении. Для фенилизоцианата  $\Phi_0 = 0,057$ , что на порядок меньше соответствующего значения для ФА, однако при близких значениях концентраций получены близкие значения  $n$  для обоих соединений [3]: при  $[\text{PhN}_3] = 0,03 \text{ М}$   $n = 9,2$ , а при  $[\text{PhNCO}] = 0,015 \text{ М}$   $n = 7,35$ . К сожалению, не был проведен «перекрестный» эксперимент. Спектры ФА и фенилизоцианата достаточно отличаются, чтобы можно было селективно возбуждать какой-либо из реагентов: для ФА  $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 1 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) с длинноволновой границей спектра около 292 нм, для фенилизоцианата  $\lambda_{\text{max}} = 227 \text{ нм}$  ( $\epsilon = 1 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) с длинноволновой границей около 280 нм (оба спектра в ацетонитриле) [2]. Вовлечение в реакцию одного реагента при возбуждении другого, сохранение при этом высоких квантовых выходов и образо-

вание АБ явилось бы существенным аргументом в подтверждение обнаруженной авторами [1–8] реакции. Однако такие сведения в цитируемых работах отсутствуют.

Несмотря на сделанный в [3] вывод о том, что цепная реакция осуществляется благодаря сенсibilизированному фенилнитреном разложению ФА или фенилизоцианата с образованием двух ФН:



впоследствии интермедиаты типа дифенилтетраазиадена и изомерных соединений вновь привлекались для объяснения реакции ФАЦР [4, 5].

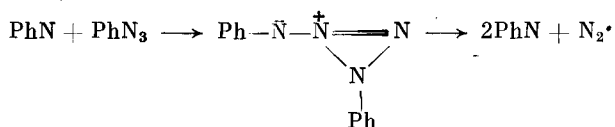
В работе [4] основное внимание уделено детальному анализу продуктов реакции ФА в разных условиях. Уточнено, что первичным фотопродуктом при облучении ФА в инертной атмосфере является *E*-азобензол, который затем с квантовым выходом  $\Phi = 0,14$  превращается в *Z*-изомер. Данные по квантовому выходу фотодиссоциации ФА несколько отличаются от сообщенных предварительно в [1], где приводилось  $\Phi_{-\text{ФА}} = 3$  при  $[\text{ФА}] = 3 \cdot 10^{-5}$  М (ацетонитрил, атмосфера  $\text{N}_2$ ). В [4]  $\Phi_{-\text{ФА}} = 0,72$  при  $[\text{ФА}] = 10^{-5} - 10^{-4}$  М, последняя цифра лучше согласуется с данными работы [33], где найдено  $\Phi = 0,53$ .

В присутствии кислорода первичным продуктом фотолиза ФА установлен нитрозобензол, который при дальнейшем облучении превращался в нитробензол и азоксибензол. Поскольку в разбавленном растворе значение  $\Phi_{-\text{ФА}}$  не зависело от присутствия кислорода, сделан вывод, что в этих условиях азобензол образуется, вероятно, при димеризации фенилнитрена. В концентрированных растворах кислород значительно снижал квантовый выход фотодиссоциации ФА, но при  $[\text{ФА}] > 3 \cdot 10^{-3}$  М даже в насыщенном кислородом растворе  $\Phi_{-\text{ФА}} > 1$ .

В [5] диапазон исследуемых концентраций ФА расширен от  $10^{-5}$  М до 0,218 М. Спектральные исследования показывали сохранение изобестической точки при 271 нм, т. е., по мнению авторов, двухкомпонентность системы до конверсии ФА 40%. Высокоэффективная жидкостная хроматография подтвердила, что линейно с падением концентрации ФА росло содержание азобензола.

Квантовый выход определялся до конверсии 3%, при  $[\text{ФА}] = 2,3 \cdot 10^{-5}$  М приведено  $\Phi_{-\text{ФА}} = 0,5$ , а максимальное значение  $\Phi_{-\text{ФА}} = 4330$  получено при  $[\text{ФА}] = 0,137$ . Показано, что зависимость  $\Phi_{-\text{ФА}}$  от логарифма концентрации ФА не линейна, а имеет скорее экспоненциальный вид, в то время как длина цепи  $n$  линейно растет с  $\lg [\text{ФА}]$ .

Для объяснения существования автокаталитической цепной реакции в дополнение к уже рассмотренным схемам добавляется возможное промежуточное образование триазасоединения, распадающегося на два фенилнитрена и азот:



Авторы проводят аналогию обнаруженной реакции с цепными разветвленными процессами при взрывах в газовой фазе и в твердом состоянии, например, для азидов металлов, но отмечают, что в растворе подобные реакции не описаны. Поскольку при расчетах длины цепи принималось, что эффективность стадий роста цепи равна единице (т. е. на промежуточных стадиях ФН не теряется в побочных реакциях), то реальные значения  $n$  могут быть еще больше.

При повторном исследовании с помощью импульсного лазерного фотолитза концентрированных растворов фенилазида и фенилизоцианата авторы [6] зарегистрировали неэкспоненциальный спад и осцилляцию наведенной оптической плотности в диапазоне длин волн 450–550 нм с периодом около 10 мкс. Например, при концентрации ФА 0,5 М в течение около 20 мкс после вспышки происходил рост  $D_{450}$ , затем на ниспадающей части кривой наблюдалось шесть циклов роста и падения оптической плотности, на которые не влияло присутствие кислорода. С уменьшением [ФА] время достижения максимального значения  $D_{450}$  и число циклов уменьшались, и при [ФА] =  $5 \cdot 10^4$  М максимум  $D$  достигался за 2–3 мкс, а далее наблюдался моноэкспоненциальный спад с временем жизни 2,8 мкс. Такой же моноэкспоненциальный спад наблюдался для концентрированных растворов в присутствии тетрацианэтилена.

На основании этих данных, а также симбатности в падении числа циклов на осциллограммах и длины цепи  $n$  с падением концентрации ФА авторы [6] сделали вывод, что наблюдают осцилляцию содержания триплетного ФН в реакционной смеси.

В [7] приводится максимальное полученное значение  $\Phi_{-FA} = 15\,300$  при [ФА] = 0,722 М в дегазированном ацетонитриле и  $\Phi_{-FA} = 2280$  при [ФА] = 0,793 М в насыщенном кислородом растворе. Предпринята попытка количественного описания реакции ФАЦР фенилазида. В основу кинетической схемы положены четыре реакции:

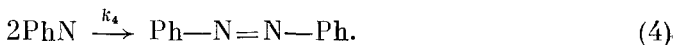
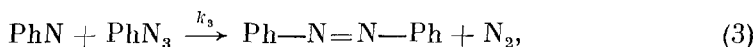
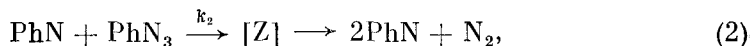


Схема не различает прямое образование двух фенилнитренов при взаимодействии ФН с ФА и промежуточное образование интермедиата  $\text{Z}$ . Из условия квазистационарности концентрации ФН, при постоянной интенсивности действующего света  $I_0$  и малых конверсиях ФА получено соотношение

$$\alpha = \beta + \lg [(k_2 + k_3)^2 \Phi_1 N_0 / 2k_4],$$

где:  $\alpha = \lg [(\Phi - \Phi_1)^2 / (1 + 2Q(\Phi - \Phi_1))]$ ,

$$Q = (k_2 - k_3) / [2\Phi_1(k_2 + k_3)],$$

$$\beta = \lg [ [\text{PhN}_3]^2 V_0 / (I_0(1 - 10^{-4})) ],$$

$\Phi_1$  — квантовый выход реакции (1),  $\Phi = \Phi_{-FA}$ ,  $N_0$  — число Авогадро,  $V_0$  — объем облученного раствора и  $A$  — оптическая плотность на длине волны действующего света в начальный момент времени. Все параметры в  $\alpha$  и  $\beta$  определяются экспериментально, за исключением  $Q$ , значение которого находилось путем подбора. Для дегазированных растворов получена линейная корреляция  $\alpha$  с  $\beta$  с единичным наклоном при  $Q = 0,0019$ . Для всей совокупности 56 значений  $\Phi_{-FA}$  от 0,3 до 15 000 в дегазированном, насыщенном воздухом и кислородом растворах в диапазоне концентраций от  $1,4 \cdot 10^{-5}$  до 0,793 М также получена линейная корреляция, но при  $Q = 0,0004$ .

Авторы [7] считают, что слишком малые значения  $Q$  свидетельствуют о практическом совпадении констант  $k_2$  и  $k_3$  по величине, что не является неожиданным. Выведенное уравнение объясняет также наблюдавшееся падение  $\Phi_{-FA}$  с ростом интенсивности света.

В последней из серии публикаций Вадделла с соавт. [8] по реакции ФАЦР вновь отвергается тетраазиадиен как интермедиат и переносчиком

цепи предполагается частица состава  $\text{PhN}$ . Для выбора между четырьмя возможностями: синглетный ФН, триплетный ФН, бензазирин или дегидроазепин — авторы исследовали реакции замещенных фенилазидов и использовали триплетную сенсibilизацию<sup>1</sup>.

Для всех изученных азидов получены значения квантовых выходов фотодиссоциации  $\Phi > 1$ , например при концентрациях 0,1 М для 4-бром-ФА  $\Phi = 81$ , для 2,4,6-трибром-ФА  $\Phi = 143$  и для 4-нитро-ФА  $\Phi = 434$  (для самого ФА в аналогичных условиях найдено  $\Phi = 1800$ ) [8]. Квантовые выходы экспоненциально увеличивались с концентрациями азидов, при малых степенях конверсий соответствующие азосоединения определены как фотопродукты.

Приводятся следующие доказательства того, что триплетный нитрен является интермедиатом, ведущим цепь:

для бромзамещенных ФА  $\Phi \gg 1$ , а для этих соединений экспериментально показано, что из-за ускоренной интеркомбинационной конверсии (эффект тяжелого атома) для них быстро достигается триплетное состояние [51];

для нитро-ФА также  $\Phi \gg 1$ , и для этого соединения также экспериментально показано образование триплетного нитрена [52];

при триплетно-сенсibilизированной фотодиссоциации 4-нитро-ФА также наблюдалось  $\Phi \gg 1$ , причем независимо от присутствия в смеси *n*-бутиламина, в то время как при прямом фотолизе квантовый выход резко падал при добавлении амина — «синглетной ловушки».

Подводя итог рассмотрению серии публикаций Вадделла с соавт. по реакции фотоиницированного автокаталитического цепного разложения (ФАЦР) фенилазида следует заключить, что, несмотря на неоднозначность некоторых предположений, например относительно спектра интермедиата при фотолизе ФА при 20° С, сам факт существования цепной реакции авторами [1–8] не подвергается сомнению.

Однако этого нельзя сказать о других исследователях, к обсуждению результатов которых мы переходим.

#### IV. РАЗЛИЧНЫЕ ПУТИ В ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ АРИЛАЗИДОВ

Фактически первые данные о независимости квантового выхода фотодиссоциации арилазидов от их концентрации получены намного ранее первой работы по реакции ФАЦР. В 1968 г. Рейзер и Марли [33] сообщили, что в диапазоне концентраций  $10^{-5}$ – $10^{-2}$  М квантовый выход диссоциации 1-нафтилазида был неизменным и равным  $1,00 \pm 0,02$ .

Первые работы, в которых прямо указывается на несовпадение с результатами Вадделла, появились в 1984 г. При облучении 1-азидо-4-нафтилсульфокислоты светом 340 нм квантовый выход диссоциации (0,66) не зависел от концентрации азидов, присутствия кислорода или присутствия второго азидов — *n*-азидобензолсульфокислоты, которая практически не поглощает при 340 нм и концентрация которой до 100 раз превышала концентрацию нафтилазида [53].

Еще раз отметим, что селективное генерирование одного нитрена, скажем  $\text{ArN}$ , в присутствии другого азидов —  $\text{Ar}'\text{N}$ , и выделение несимметрич-

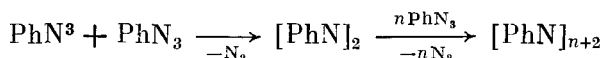
<sup>1</sup> Такая постановка вопроса представляется странной, поскольку выше уже рассмотрены приводимые авторами [1–7] доказательства того, что именно триплетный нитрен является переносчиком цепи. Можно предположить, что статья [8] появилась в ответ на критику в [51] работ по реакции ФАЦР. В [8] авторы ссылаются на доказанное в [51, 52] образование триплетных нитренов при фотолизе трибром-ФА и 4-нитро-ФА при комнатной температуре, но ничего не говорят по поводу неподтверждения образования в аналогичных условиях триплетного ФН и, следовательно, невозможности для него выполнять предназначенную функцию. Кроме того, в [52] показано, что азосоединение образуется в результате димеризации 4-нитро-ФН, а не в реакции с азидом (подробнее см. ниже).

ного («перекрестного») азосоединения —  $\text{ArN}=\text{Nar}'$  является существенным аргументом в пользу реакции нитрена с азидом. В [53] сведения о продуктах фотоллиза отсутствуют, но авторы сделали вывод, что второй азид не вовлекается в реакцию с нитреном, полученным из первого азида.

Отсутствие цепной реакции можно было бы объяснить структурными изменениями в азидах, но эти изменения скорее должны были привести к усилению ожидаемого эффекта. Так, известно, что акцепторные заместители в ФА повышают активность нитрена [54] и благоприятствуют образованию его в триплетном состоянии при комнатной температуре [51, 52], в том же направлении действует замена бензольного ядра на нафталиновое [30, 37].

В этом же году Шрок и Шустер [55] опубликовали результаты тщательной проверки фотохимических свойств ФА методом флеш-фотоллиза с идентификацией продуктов реакции. В отличие от данных Вадделла, выход азобензола мало зависел от степени конверсии ФА и, что более существенно, уменьшался с увеличением концентрации ФА — при  $[\text{ФА}] > 10^{-3}$  М практически весь ФА превращался в полимер. К сильному снижению выхода приводил также переход от стационарного источника облучения к лазеру, несмотря на то что при этом генерировались в 20 000 раз большие концентрации интермедиатов. Спектр промежуточного соединения с  $\lambda_{\text{max}}$  около 340 нм (гексан), возникающего менее чем за 20 нс после вспышки и с временем жизни около 100 мкс, авторы, также в отличие от Вадделла, приписали синглетному интермедиату, а именно дегидроазепину, поскольку этот интермедиат не образовывался при триплетной сенсibilизации, не реагировал с кислородом, но реагировал со стандартной синглетной «ловушкой» — диэтиламино.

Следует отметить несколько противоречивый характер работы [55]. Авторы сообщают, что ФА эффективно тушил триплетное состояние бензофенона с константой скорости  $k=2 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (ацетонитрил) и при этом образовывались значительные количества АБ, но далее указывается низкая эффективность фотодиссоциации ФА при триплетной сенсibilизации — около 20% от  $\Phi_{\text{ФА}}$  при прямом фотоллизе — и низкие выходы АБ в сенсibilизированной реакции. Однако ранее в работах [56, 57] для концентрированных растворов найдено, что константы тушения имели в  $10^3$  меньшие значения и что диссоциирует каждая вторая сенсibilизированная молекула ФА. Для объяснения этого несовпадения данных авторы [55] упоминают полученные Вадделлом для концентрированных растворов значения  $\Phi_{\text{ФА}} \gg 1$ , но в расчетах используется  $\Phi=0,5$ , а результаты собственных измерений квантового выхода не приводятся. При интерпретации результатов авторы [55] считают, что осуществляется реакция триплетного ФН ( $\text{PhN}^3$ ) или его предшественника с ФА, при этом ссылаются на работы Вадделла, но в отличие от последнего в качестве конечного продукта указывают полимер, а не АБ:

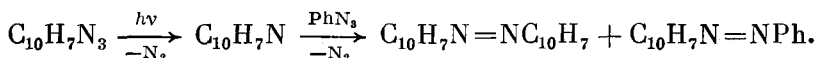


Фактически единственное, в чем авторы [55] согласны с работами [1–4], это то, что АБ образуется из триплетного ФН.

Не внесла ясность в рассматриваемый вопрос и тогда же опубликованная работа Шрока и Шустера [58] по исследованию фотохимических свойств полиядерных азидов. Были получены некоторые аргументы в пользу как возможности взаимодействия триплетного нитрена с азидом, так и образования при этом промежуточного соединения, медленно распадающегося затем до азосоединения.

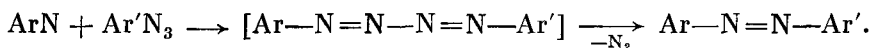
При облучении смеси двух азидов — ФА и 1- или 2-нафтилазида (НА) — светом 350 нм малой интенсивности выделены как азонфталин,

так и «перекрестное» несимметричное азосоединение, но не азобензол.



В отличие от рассмотренной выше работы [41], в которой также выделено несимметричное азосоединение, в [58] получен более строгий результат, так как свет поглощался только одним азидом — НА. Та же смесь азидов при лазерном фотолизе (337 нм) давала лишь азонфталин, из чего сделано заключение, что скорость реакции нитрена с азидом намного меньше скорости димеризации нитрена, константа которой  $k=1\cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  измерена для 1-НА (по ср. с реакцией антрилнитрена с антрилазидом:  $k=5\cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  [30] и с реакцией ФН с ФА в газовой фазе:  $k=1,3\cdot 10^{-12} \text{ см}^3\cdot\text{с}^{-1}$  [46]).

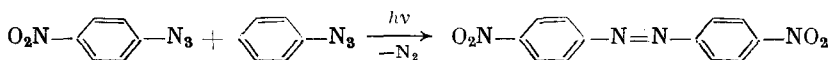
Интересные наблюдения сделаны при анализе продуктов стационарного фотолиза после стояния в темноте. Оказалось, что измеренные сразу после фотолиза выходы азосоединений постепенно увеличивались в течение нескольких часов, причем в опытах с двумя азидами это относится к обоим продуктам реакции. Поскольку содержание азидов при стоянии в темноте не менялось, а выход азосоединений при лазерном фотолизе оставался неизменным и равным измеренному сразу после облучения, сделан вывод, что дополнительное количество азосоединения образуется при распаде достаточно стабильного интермедиата, получающегося в реакции нитрена с азидом. Авторы [58] предположили (со ссылкой на [41]), что интермедиат имеет структуру тетраазида (в [58] — тетраазина) и уточнили схему образования перекрестного азосоединения как



Спектральные или какие-либо другие свидетельства в пользу тетраазида отсутствуют. К сожалению, отсутствуют также данные о квантовых выходах образования азосоединений и фотодиссоциации азидов. При фотолизе растворов чистого ФА отмечалось, что выход АВ не менялся при стоянии в темноте [55].

Прямое опровержение результатов Вадделла по реакции ФАЦР арил-азидов получено в последующих работах Шустера с соавт. [59–64].

Исследование фотохимических свойств 4-нитрофенилазида показало, что при облучении дегазированных ацетонитрильных или бензольных растворов светом низкой интенсивности основными продуктами являются азосоединение (75%) и полимер, а при лазерном фотолизе образуется исключительно азосоединение (>96%) [59] (результат, прямо противоположный полученному теми же авторами для самого ФА [55]), из чего следовало, что последнее получается при димеризации нитрофенилнитрена; измеренная константа скорости димеризации  $k=1\cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Этот вывод подтвердил опыт с двумя азидами: при облучении смеси ФА и 4-нитро-ФА в условиях, когда свет поглощался только последним (313 нм), в отличие от смеси ФА и нафтилазида [58] ни «перекрестное» азосоединение, ни АВ не образовывались, а выделен лишь динитро-АВ — продукт димеризации нитро-ФН:



В [8] для концентрированных (0,1 М) растворов 4-нитро-ФА приведен квантовый выход диссоциации  $\Phi=434$ . Авторы [59] подвергли тщательной проверке зависимость  $\Phi_{-\text{N}_2}$  от концентрации азидов. Оказалось, что в диапазоне 0,001–0,1 М азидов квантовый выход оставался постоянным и равным 0,7. Аналогичный результат получен для 3-нитро-ФА. В связи с этим

в [59] сделан вывод об отсутствии свидетельств в подтверждение постулированной реакции ФАЦР 4-нитро-ФА.

Другой замещенный ФА — 4-диметиламинокарбонилфенилазид — изучен в [60] методом флеш-фотолиза с регистрацией ИК- и электронных спектров поглощения. Облучение этого азида, как и самого ФА, в присутствии диэтиламина приводило к образованию замещенного 3Н-азепина. При лазерном фотолизе зарегистрирован интермедиат, возникавший за время импульса (20 нс), кинетическая кривая исчезновения которого имела экспоненциальный вид с периодом полураспада 1 мс, скорость распада увеличивалась прямо пропорционально содержанию амина. Спектральные свойства — поглощение в УФ-области 350–370 нм и особенно полоса  $1887\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре — однозначно свидетельствовали в пользу дегидроазепиновой структуры интермедиата. Характерная полоса азирина при  $1730\text{ см}^{-1}$  отсутствовала. Поскольку кинетические и спектральные данные и продукты реакции совпали для диметиламинокарбонил-ФА и ФА [55], авторы [60], проводя аналогию в свойствах этих азидов, пришли к выводу, что в [2] спектр ДГА был неверно приписан триплетному ФН и что сведения о «гипотетическом молекулярном взрыве в растворе» должны быть тщательно проверены.

Для объяснения образования 70% азосоединения при стационарном фотолизе диметиламинокарбонил-ФА в циклогексане в отсутствие амина (и кислорода) в [60] предположено, что ДГА может изомеризоваться «с умеренной эффективностью» в триплетный нитрен, вероятно, через синглетное состояние.

В [61] метод времяразрешенной ИК-спектроскопии применен к ФА. При лазерном фотолизе дегазированных гептановых растворов ФА зарегистрирована интенсивная полоса кумулированных двойных связей ДГА при  $1887\text{ см}^{-1}$ , которая сдвигалась, в соответствии с теорией, до  $1877\text{ см}^{-1}$  при использовании ФА, обогащенного по атому N(1) (связанному с кольцом) изотопом  $^{15}\text{N}$ . Кинетика падения поглощения ДГА носила экспоненциальный характер, а скорость падения оказалась прямо пропорциональной концентрации ФА, откуда получена константа скорости взаимодействия ФА с ДГА —  $k=7,5\cdot 10^4\text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . По мнению авторов [61], реакция ДГА с ФА может объяснить, по крайней мере частично, образование смолы (полимера) и квантовые выходы  $\Phi_{-\text{ФА}} > 1$  при фотолизе концентрированных растворов ФА. Экстраполяцией до нулевой концентрации ФА получено время жизни ДГА — 4,8 мс, которое характеризует скорость необратимой конверсии ДГА в триплетный ФН<sup>2</sup>.

Кроме ФА в [61] изучены 13 его производных. Для всех них зарегистрировано образование ДГА при фотолизе при комнатной температуре, за исключением 4-диметиламино-ФА, для последнего ранее показано, что синглетный нитрен, образующийся менее чем за 25 пс после поглощения кванта света, в течение 120 пс полностью переходит в триплетное состояние [62]. Относительно небольшие количества ДГА наблюдались для нитро- и иодзамещенных ФА из-за увеличения скорости интеркомбинационной конверсии синглетного нитрена в триплетный.

<sup>2</sup> Ранее уже наблюдались процессы с кинетикой первого порядка при фотолизе растворов чистого ФА. По-видимому, рост поглощения на длине волны 366 нм при флеш-фотолизе раствора ФА в гексане [31] характеризует накопление продукта взаимодействия ДГА с ФА; в таком случае, исходя из наблюдаемой константы  $\sim 1,4\cdot 10^2\text{ с}^{-1}$  и концентрации ФА  $1\cdot 10^{-4}\text{ М}$  можно оценить константу скорости реакции ДГА с ФА —  $k=1,4\cdot 10^6\text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ , что несколько больше, чем в гептане [61]. Если наблюдаемый в [6] спектр относится не к триплетному ФН, а к ДГА, то, исходя из времени жизни интермедиата  $\tau=2,8\text{ мкс}$  и концентрации ФА  $5\cdot 10^{-4}\text{ М}$  получаем константу скорости реакции ДГА с ФА в ацетонитриле  $k=7\cdot 10^8\text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ . Значительное увеличение скорости реакции ДГА с ФА при переходе от гексана к ацетонитрилу сравнимо с увеличением скорости реакции ДГА с дибутиламином:  $k=9,7\cdot 10^5\text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  (гексан) и  $3,5\cdot 10^7\text{ М}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  (ацетонитрил) [31].

В [61] рассмотрена возможность наблюдения цепной реакции с участием триплетного ФН. Главный аргумент в пользу такой реакции — увеличение квантового выхода фотодиссоциации до значений  $\Phi \gg 1$  при увеличении концентрации ФА [1–8]. Но авторы [61] считают, что при большой концентрации едва ли какая-либо молекула ФА после отщепления азота достигнет триплетного состояния  $\text{ФН}^3$ . Например, сделана оценка, которая показывает, что уже при  $[\text{ФА}] = 0,05 \text{ М}$  меньше одной из 20 диссоциировавших молекул ФА превратится в  $\text{ФН}^3$ . Это подтверждается также тем, что с ростом концентрации ФА выход азобензола, образующегося из  $\text{ФН}^3$ , резко падает. В [61] сделан вывод: полученные результаты не отвергают полностью осуществимость предположенной цепной реакции, но ограничивают ее возможную значимость.

Таким образом, повторные исследования свойств интермедиата, образующегося при фотолизе ФА при комнатной температуре, однозначно свидетельствовали в пользу дегидроазепиновой структуры, а не триплетного фенилнитрена. Однако последний, согласно данным ЭПР, несомненно присутствует в продуктах фотолиза ФА в жестких матрицах при низких температурах. Авторы [51] предположили, что конкуренция двух путей превращения синглетного ФН — термически активируемой изомеризации в ДГА и независимой от температуры интеркомбинационной конверсии в  $\text{ФН}^3$  — приводит к практически полному изменению направления реакции при понижении температуры от  $20^\circ \text{С}$  до  $77 \text{ К}$ .

Изучение влияния температуры на соотношение конечных продуктов фотолиза, а также совместное применение ЭПР, абсорбционной и эмиссионной спектроскопии подтвердили это предположение. Оказалось, что оба интермедиата — ДГА, полученный при лазерном фотолизе ФА в ацетонитрильном растворе при  $20^\circ \text{С}$ , и  $\text{ФН}^3$ , полученный при фотолизе в эпа-матрице (диэтиловый эфир, изопентан, этанол 5 : 5 : 2) при  $77 \text{ К}$  — поглощают в области 330–450 нм, чем и объясняется некоторая путаница с отношением спектров. Но все же спектры достаточно характерны, чтобы различить оба интермедиата: спектр  $\text{ФН}^3$  имеет четкие максимумы 490, 382 и 303 нм, которые отсутствуют в спектре ДГА:  $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ нм}$ .

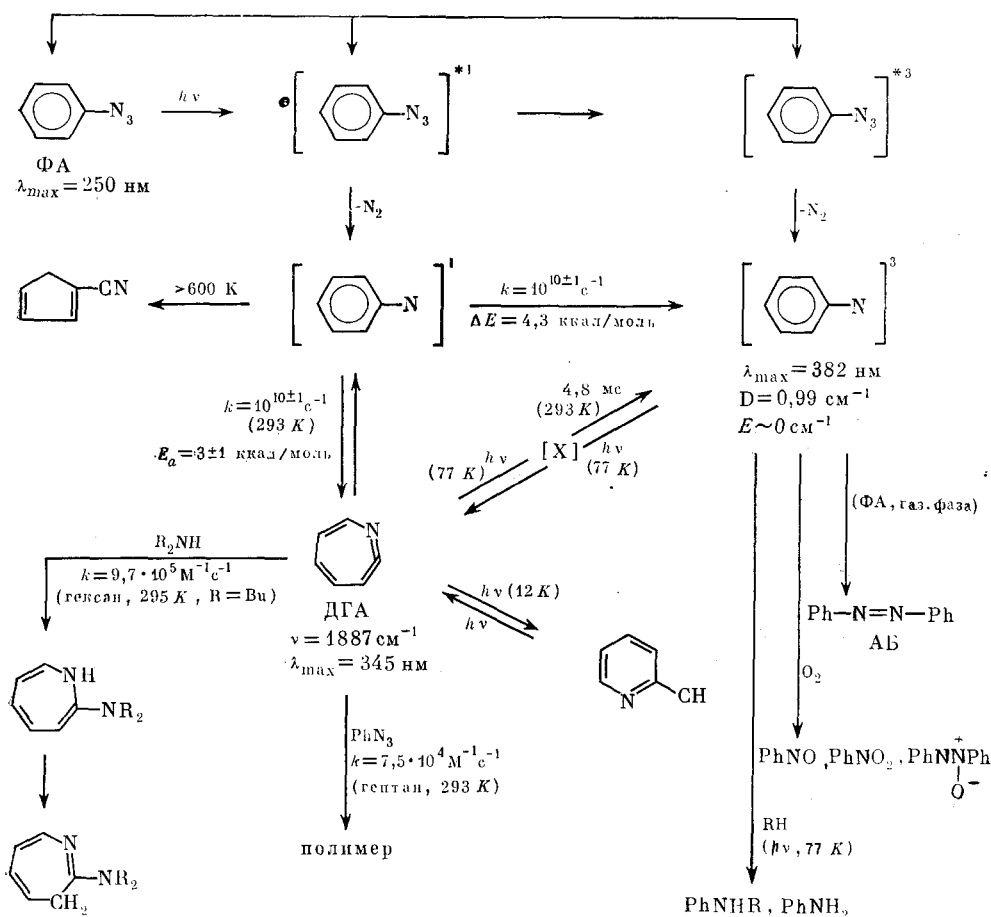
Авторы [51] еще раз доказали, что спектр, полученный при  $77 \text{ К}$ , относится действительно к  $\text{ФН}^3$ , а не к смеси веществ (в отличие от ранних данных Рейзера с соавт. [17], в которых спектр  $\text{ФН}^3$  оказался загрязненным присутствием ДГА): во-первых, спектры ЭПР, поглощения и флуоресценции появлялись и исчезли (при дальнейшем фотолизе) симбатно; во-вторых, О—О-полосы в обоих последних спектрах совпали; в-третьих, спектр возбуждения флуоресценции удовлетворительно совпал со спектром поглощения (ср. [23]). На спектр ДГА при  $20^\circ \text{С}$  не оказывали влияние смена растворителя (бензол, гексан, ацетонитрил), концентрация азидов и длина волны возбуждения (248 нм при  $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  и 308 нм при  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  ФА), присутствие кислорода.

Предпринята попытка генерировать  $\text{ФН}^3$  при триплетной сенсibilизации. При  $77 \text{ К}$  фотолиз оказался неэффективен, а при  $20^\circ \text{С}$ , несмотря на то что триплетные состояния сенсibilизаторов (бензофенов, 2,3-диметилнафтохинон) тушились фенилазидом с диффузионно ограниченной скоростью, спектры промежуточных продуктов не позволяли сделать вывод о присутствии  $\text{ФН}^3$ . Этот факт согласуется с работой [55], в которой найдено, что квантовый выход фотодиссоциации ФА при триплетной сенсibilизации  $\Phi < 0,1$ , и с работой [30], в которой измерена константа скорости реакции триплетного 1-антринилнитрена с исходным азидом  $k = 5 \cdot 10^8 \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Следовательно, при больших концентрациях ФА, необходимых для экспериментов по флеш-фотолизу, даже в случае образования незначительных количеств  $\text{ФН}^3$  последний может исчезать с большой скоростью, что делает невозможным его наблюдение. Авторы [51] заявили, что полученные дан-



Из влияния температуры на соотношение продуктов фотоллиза в [51] оценены энергии активации реакции изомеризации  $\text{ФН}^1 \rightarrow \text{ДГА}$ ,  $E_a = 3 \pm \pm 1$  ккал/моль, константы скорости изомеризации при  $20^\circ \text{C}$   $k = 1 \cdot 10^{11 \pm 1} \text{ c}^{-1}$  и независимой от температуры константы скорости интеркомбинационной конверсии  $k = 1 \cdot 10^{10 \pm 1} \text{ c}^{-1}$ . Последняя величина хорошо согласуется с измеренным временем синглет-триплетной конверсии 4-диметиламино-ФН,  $\tau = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ c}$  [62], для гораздо более стабильного 1-пиренилнитрена эта величина существенно больше:  $\tau \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ c}$  [63].

### Схема 1



Возбуждение ФА приводит к синглетно-возбужденному  $\text{FA}^{\cdot 1}$  и далее к триплетно-возбужденному  $\text{FA}^{\cdot 3}$ . Оба последних могут диссоциировать на молекулу азота и нитрен, о соотношении этих двух каналов реакции при разных температурах будет сказано далее. Как показали квантовохимические расчеты, в обоих возбужденных состояниях ФА диссоциация на-

чинается с выхода концевых атомов азота N(3) из плоскости молекулы, что приводит к уменьшению угла N—N—N, после чего следует разрыв связи N(1)—N(2) [64]. Поскольку квантовый выход диссоциации  $\Phi < 1$ , существует канал дезактивации синглетно- и/или триплетно-возбужденного ФА.

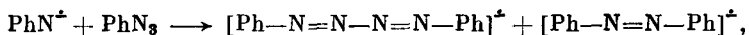
Синглетный фенилнитрен ФН<sup>1</sup>, в зависимости от условий реакции, переходит в триплетное состояние или изомеризуется в дегидроазепин ДГА, при повышенных температурах зарегистрирована изомеризация в цианоциклопентадиен [47, 65] (на схеме 1 показан один из возможных изомеров). По-видимому, также синглетный ФН (протонированная форма) ответствен за образование замещенных аминофенолов при фотолизе в уксусной кислоте [24], аналогичные продукты образуются при протолитическом разложении ФА [66]. (Кроме того, некоторые замещенные фенилнитрены ArN<sup>1</sup> способны в реакциях с аминами R<sub>2</sub>NH давать гидразины ArNHNHNR<sub>2</sub> [59, 67].)

В присутствии аминов ДГА может превратиться в замещенный 3Н-азепин, образовать полимер в реакции с азидом [61] или при самополимеризации [68], фотохимически или медленно термически изомеризоваться в ФН<sup>3</sup>, о возможном интермедиате «Х» в этом процессе см. ниже.

Триплетный фенилнитрен ФН<sup>3</sup> в реакциях с донорами водорода может превратиться в анилин и/или замещенный анилин, или димеризоваться в азобензол АБ. В газовой фазе АБ образуется также в реакции ФН<sup>3</sup> с ФА [46], в растворе такой процесс осуществляется для антрилнитрена [30], но для замещенных ФА показано, что азосоединение образуется при димеризации триплетного нитрена [59]. В присутствии O<sub>2</sub> ФН<sup>3</sup> дает кислородсодержащие продукты фотолиза [4, 11, 59].

На схеме 1 не указана структура дифенилтетраазадиена ДФТА в качестве интермедиата, поскольку отсутствуют бесспорные доказательства его участия в образовании АБ. По-видимому, следует разделить два вопроса: возможно ли вообще образование дифенилтетраазадиеновой структуры и, в случае образования при фотолизе ФА, возможен ли ее распад на молекулу азота и два фенилнитрена?

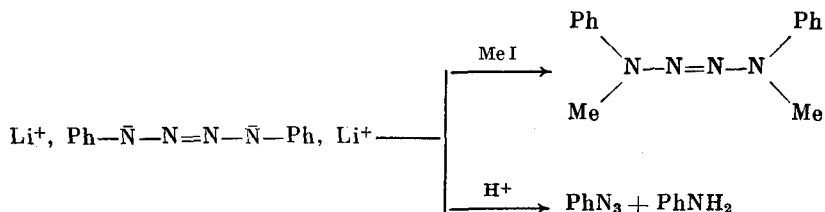
На первый вопрос существует положительный ответ. Как уже упоминалось, образование анион-радикалов ДФТА и АБ зарегистрировано масс-спектрометрически в реакции анион-радикала ФН с ФА [50]:



причем константа скорости этого процесса  $k \sim 1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  оказалась практически равной константе скорости газовой фазной реакции образования АБ при взаимодействии ФН с ФА [46].

Диарилтетраазадиеновые структуры генерируются в очень мягких условиях (20°С) в экзотермических реакциях арилазидов с комплексами переходных металлов и стабилизируются образованием двух σ-связей металл — азот с атомами N(1) и N(4); на промежуточной стадии предполагается реакция металл-нитрена с азидом [49].

Интересными свойствами обладает литиевая соль дианиона ДФТА: при обработке иодистым метилом она дает диметилдифенилтетразен, а протонные растворители разлагают ее на ФА и анилин [69]:



Как следует из данных рентгеноструктурного анализа [69], металло-комплексы с ДФА в качестве лиганда фактически являются производными 2-тетразена; например, для палладиевого комплекса получены следующие значения длин связей: N(1)—N(2) — 1,39 Å, N(2)—N(3) — 1,26 Å и N(3)—N(4) — 1,37 Å, что соответствует двум одинарным и одной двойной связи.

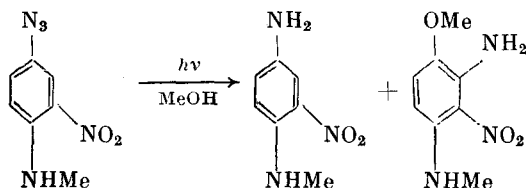
Об образовании довольно стабильного интермедиата в реакциях с участием нафтилнитренов свидетельствуют данные по темновому приросту выхода азосоединений при стоянии облученных растворов [58], но какие-либо реальные доказательства в пользу тетраазиadiensовой структуры отсутствуют. Следовательно, второй вопрос — об участии ДФА в образовании АБ — остается открытым.

На общей схеме 1 взаимопревращений интермедиатов не указана также широко обсуждавшаяся в ранних работах по фотохимии ФА структура бензазирина БА. Для нафтилазидов при низкотемпературном фотолизе экспериментально доказано образование конденсированных азиринов по появлению полос в ИК-спектре в области 1700—1740 см<sup>-1</sup> [36]. В аналогичных исследованиях моноциклических арилазидов данные ИК- и УФ-спектроскопии свидетельствовали об образовании ДГА [22, 51, 70], а данные УФ- и ЭПР-спектроскопии — об образовании ФН<sup>3</sup> [13, 17, 19, 51].

Для преодоления этого противоречия предположено [51], что первичным продуктом фотолиза является все же ФН<sup>3</sup>, а ДГА образуется в результате вторичных фотохимических реакций нитрена. Однако недавняя проверка результатов низкотемпературного фотолиза ФА показала, что это предположение верно лишь отчасти: действительно, при облучении ФА светом с широким спектральным диапазоном ( $\lambda > 210$  нм), охватывающим область поглощения ФН<sup>3</sup>, последний быстро вступает во вторичные реакции [71]. Но фотолиз светом в области минимума поглощения ФН<sup>3</sup> (около 330 нм) также давал смесь ДГА и ФН<sup>3</sup> в соотношении 1 : 4, независимо от концентрации ФА, матрицы и температуры. Сделан вывод, что ДГА, так же как ФН<sup>3</sup>, является первичным фотопродуктом, т. е. при 12—45 К пропорция одновременного образования «синглетного» и «триплетного» продуктов почти обратно пропорциональна наблюдаемой при 20° С — напомним, что при 20° С эта пропорция равна ~7 : 1 [27]. Точное знание состава продуктов фотолиза позволило авторам [71] впервые зарегистрировать ИК-спектр ФН<sup>3</sup>.

Таким образом, как ясно из изложенного выше, ни один из методов ни при каких условиях не подтвердил образование бензазирина при фотолизе фенилазида.

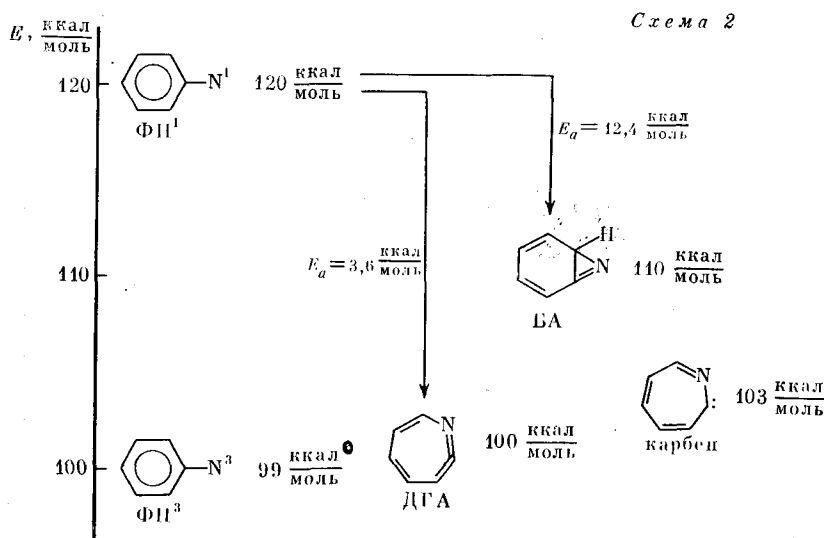
Возможно, косвенным свидетельством существования бензазиринового интермедиата в реакциях замещенного ФА являются данные работы [72], в которой при фотолизе 3-нитро-4-метиламино-ФА наблюдалась миграция атома азота азидогруппы в орто-положение бензольного кольца, выделены соответствующие изомерные анилины:



Как отмечалось выше, наиболее вероятный интермедиат при такой миграции в ряду нафтилазидов — нафтазирин [28, 37]. Следует отметить, что некоторые данные в работе [72] вызывают сомнения: авторам не удалось при флеш-фотолизе ФА зафиксировать интермедиат с поглощением

в области свыше 300 нм, в противоречие с более ранней работой [31] и поздними работами [51, 55, 61].

Рассмотрим еще раз вопрос о таутомерах синглетного ФА. После неудачных попыток найти спектральные доказательства образования бензазирина единственным доводом в пользу существования такого интермедиата оставались результаты квантовохимических расчетов [34], которые расположили БА на энергетической шкале ниже ДГА. В связи с этим в [61] методом ЧПДП рассчитана поверхность потенциальной энергии взаимопревращений структур состава PhN (схема 2).



Расчетная величина синглет-триплетного расщепления — 21 ккал/моль — выше экспериментально измеренного для ФН значения 4,3 ккал/моль [73], но авторы [61] отмечают, что метод ЧПДП надежно предсказывает скорее относительные, чем абсолютные разности энергий.

Более важный результат состоит в том, что расчетная теплота образования БА больше, чем ДГА, на 10 ккал/моль. Кроме того, энергии активации процессов превращения синглетного ФН¹ в БА и ДГА равны 12,4 и 3,6 ккал/моль соответственно. Таким образом, расчеты как термодинамического, так и кинетического критериев указали на предпочтительность дегидроазепиновой структуры как интермедиата, в полном соответствии с экспериментальными данными.

Достоверность метода подтвердили расчеты реакционного пути для 1-нафтилнитрена, для которого получено, что, наоборот (по ср. с ФА), нафтазирин стабильнее изомерного бензодегидроазепина на 10 ккал/моль, а активационные барьеры их образования равны 3,1 и 13 ккал/моль соответственно, что также полностью согласуется с экспериментальными данными [36, 37].

Далее в [61] рассмотрен вопрос о возможной структуре интермедиата «Х» на пути взаимопревращений ФН³ и ДГА. Как правило, предполагается, что реакция протекает через ФН¹. По мнению авторов [61], более вероятным является промежуточное превращение ДГА не в ФН¹, а в триплетный карбен. В качестве аргумента используются данные расчетов, в которых получено, что разность энергий ΔE (карбен — ДГА) = 3 ккал/моль значительно меньше разности ΔE (ФН¹ — ДГА) = 20 ккал/моль. По-видимому, не следует переоценивать результаты расчетов: исходя из экспериментального измеренного значения разности ΔE (ФН¹ — ФН³) = 4,3 ккал/

**Влияние условий фотолиза фенилазида на квантовый выход фотодиссоциации ( $\Phi$ ) и соотношение продуктов реакции (в инертной среде, если не указано иначе)**

| Растворитель        | [ФА], М             | Т, К | $\Phi$        | Выход, % * |           |                   |            | Ссылка |
|---------------------|---------------------|------|---------------|------------|-----------|-------------------|------------|--------|
|                     |                     |      |               | АБ         | анилин    | продукт внедрения | полимер    |        |
| Бензол              | 0,1                 | 298  | —             | 5          | —         | —                 | п          | [24]   |
| Уксусная кислота    | 0,1                 | 298  | —             | —          | —         | 21                | —          | [24]   |
| Гексан              | —                   | 298  | 0,53          | —          | —         | —                 | —          | [33]   |
| Бензол              | 0,01                | 293  | —             | $50 \pm 3$ | $5 \pm 2$ | $< 3$             | $50 \pm 1$ | [27]   |
| Циклогексан         | -0,01               | 293  | —             | $51 \pm 3$ | $4 \pm 2$ | $< 3$             | $48 \pm 7$ | [27]   |
| Метанол             | 0,01                | 293  | —             | $5 \pm 3$  | $7 \pm 2$ | $\sim 80$         | 0          | [27]   |
| Бензол, ацетонитрил | —                   | 303  | —             | н          | н         | —                 | п          | [75]   |
| Гексан              | $1 \cdot 10^{-4}$   | 293  | —             | с          | с         | с                 | п          | [31]   |
| Пиперидин           | —                   | 293  | —             | —          | —         | 35                | —          | [76]   |
| Ацетонитрил         | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 293  | $0,58(O_2)$ — | —          | —         | —                 | —          | [7]    |
|                     | 0,125               | 293  | $2920(O_2)$   | —          | —         | —                 | —          | [7]    |
|                     | 0,722               | 293  | 15 300        | —          | —         | —                 | —          | [7]    |
|                     | $1 \cdot 10^{-4}$   | 293  | —             | 45         | —         | —                 | —          | [55]   |
|                     | $4,4 \cdot 10^{-3}$ | 293  | —             | 9          | —         | —                 | п          | [55]   |
| Диэтиламин          | —                   | 273  | —             | 0          | 0         | 80                | —          | [51]   |
|                     | —                   | 77   | —             | $44^{**}$  | 28        | 0                 | —          | [51]   |
|                     | —                   | 293  | —             | —          | —         | —                 | 15         | [68]   |
| Фенилазид           | $5 \cdot 10^{-3}$   | 293  | —             | 15         | —         | —                 | п          | [61]   |
| Циклогексан         | $2 \cdot 10^{-4}$   | 293  | $0,5(O_2)$    | н          | н         | —                 | —          | [74]   |
| Ацетонитрил         | 0,1                 | 293  | —             | 20         | н         | —                 | п          | [74]   |
|                     | 0,1                 | 293  | $0,4(O_2)$    | 13         | н         | —                 | п          | [74]   |

\* На прореагировавший ФА, н — незначительное количество, с — следы, п — преобладающий продукт, прочерк — количественные данные отсутствуют; \*\* после выдерживания при 195 К.

/моль должно быть  $\Delta E(\Phi^1 - \text{ДГА}) < 4,3$  ккал/моль, т. е. в качестве «Х» могут быть и синглетный нитрен, и триплетный карбен. Отметим, что даже для второго возбужденного синглетного состояния  $\Phi^1$  измеренная разность  $\Delta E(\Phi^1 - \Phi^3) = 8,8$  ккал/моль [73], т. е. расчетное значение для  $\Phi^1$  (21 ккал/моль) сильно завышено.

В [74] измерен квантовый выход диссоциации ФА в разных условиях. Показано, что в диапазоне концентраций  $10^{-4}$ – $10^{-1}$  М значение  $\Phi_{\text{ФА}}$  остается меньшим единицы и равным 0,4–0,5, что согласуется с работой [33] и противоречит данным [1–8]. Также в отличие от [1–8], но в согласии с [55, 61], среди продуктов фотолиза концентрированных растворов преобладал полимер, а выход АБ не превышал 20%.

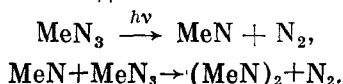
Таким образом, можно подвести итог обсуждению фотохимических свойств фенилазида. В таблице собраны в хронологическом порядке имеющиеся сведения по квантовым выходам фотодиссоциации ФА и соотношению продуктов реакции в различных условиях (под продуктом внедрения подразумеваются как замещенные 3Н-азепины, так и замещенные в бензольном кольце анилины — оба возникают в реакциях изомеров синглетного  $\Phi^1$  с нуклеофилами). Как видно из таблицы, все данные можно разделить на две группы: в первую входят результаты Вадделла с соавт., во вторую — результаты остальных исследователей. Несмотря на разброс и, часто, отсутствие значений квантовых и химических (препаративных) выходов, в целом данные второй группы согласуются между собой и резко противоречат данным первой группы. До сих пор никому, кроме Вадделла с соавт., не удалось наблюдать величины  $\Phi > 1$  при фотодиссоциации арил-азидов и количественное образование азобензола в реакциях ФА.

## V. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ АЗИДОВ

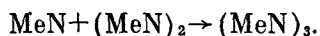
Рассмотрим теперь имеющиеся данные о других фотохимических цепных реакциях с участием органических азидов.

В 1963 г. при изучении фотолиза метилазида в газовой фазе найдено, что квантовый выход выделения азота — основного газообразного продукта реакции — изменялся от 1,7 до 2,3 при изменении длины волны действующего света от 313 до 254 нм (30° С, 300 мм рт. ст.), но не зависел от интенсивности света, температуры и давления; радикальные «ловушки» ингибировали процесс; состав конденсата соответствовал полимеру общей формулы  $(\text{MeN})_n$  [77].

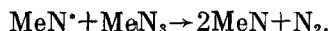
Было предположено, что метилнитрен, возникающий на первой стадии, реагирует далее с исходным азидом:



Образующееся соединение, предположительно азометан, также реагирует с нитреном, причем с большей скоростью, чем азид, поскольку, во-первых, в конечных продуктах азометан отсутствовал, во-вторых, добавки азометана в реакционную смесь уменьшали квантовый выход:

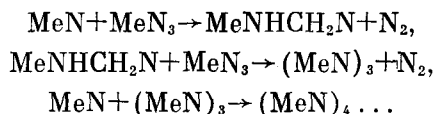


Однако эти две реакции нитрена смогли объяснить превышение значений  $\Phi > 1$  лишь до  $\Phi = 1,5$ , поэтому дополнительно была введена реакция термически возбужденного («горячего») нитрена с азидом с образованием двух нитренов:



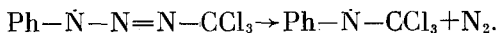
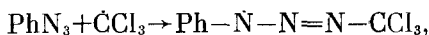
Подтверждением образования нитрена в возбужденном состоянии, по мнению авторов [77], является зависимость  $\Phi$  от длины волны облучения и значительное превышение энергии поглощенного кванта света энергии диссоциации связи N—N. Аналогичное объяснение — реакции нитрена в «горячем» состоянии — было привлечено для интерпретации влияния длины волны возбуждающего света на соотношение продуктов фотолиза 4-цианфенилазида [67].

Позднее предложена несколько иная трактовка значений  $\Phi > 1$  при газофазном фотолизе метилазида [48]. Предположено, что нитрен при взаимодействии с азидом кроме азометана образует аминонитрен, который в реакции с азидом дает тример и т. д., приводя далее к полимеру:

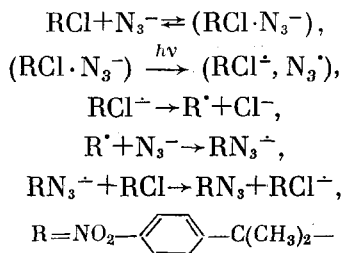


В отличие от газофазной реакции, квантовый выход фотодиссоциации метилазида (и азотистоводородной кислоты) в метанольном растворе увеличивался с ростом концентрации и достигал максимального значения 2,1 при концентрации больше 1 М [78]. Зависимость молярного показателя поглощения этих соединений от концентрации свидетельствовала об ассоциации молекул азидов между собой или с молекулами растворителя. Исходя из кинетического анализа авторы предположили, что азид не распадается в мономолекулярной реакции до нитрена, а, находясь достаточно долго в возбужденном состоянии, взаимодействует с другой, невозбужденной молекулой азидов, растворителем или промежуточными соединениями. Интересно отметить, что для этилазида в аналогичных условиях квантовый выход не зависел от концентрации азидов и был равен единице [78].

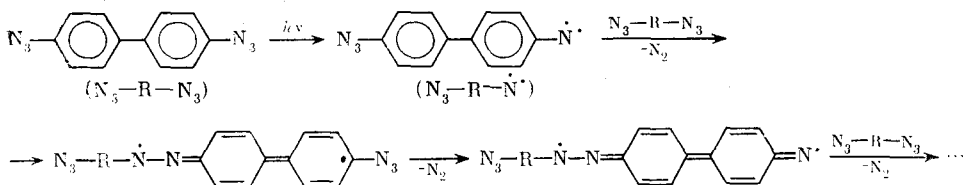
Автокаталитический характер имел индуцированный хлорметильными радикалами термоллиз ФА при 79,8° С [79]. Ряд стадий этой реакции аналогичен предполагаемым в реакции ФАЦР, если учесть радикальный характер триплетного ФН:



Среди множества известных в настоящее время цепных реакций нуклеофильного замещения, инициируемых переносом электрона [80], имеются и протекающие с участием азидов. Так, при получении 4-нитрокумил-азидов из соответствующего хлорида и азидов натрия показано, что реакция замещения значительно ускоряется при облучении реакционной смеси светом; зарегистрированный максимальный квантовый выход составил  $\Phi \sim 6000$  [81]. Зависимость  $\Phi$  от длины волны действующего света подтвердила вывод, что первичным актом реакции является фотоперенос электрона внутри комплекса с переносом заряда между кумилхлоридом и азид-ионом с последующей диссоциацией анион-радикала хлорида и взаимодействием со вторым азид-ионом:



При фотолизе ароматических диазидов в кристаллическом состоянии образуется полимер. Предполагается, что реакция может протекать по цепному линейному (неразветвленному) механизму, например, для диазидо-бифенила [82]:

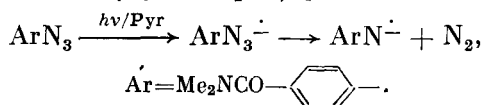


В качестве условий для осуществления такого механизма авторы [82] предполагают, во-первых, триплетное состояние нитрена, предотвращающее рекомбинацию аддукта на второй стадии реакции в азосоединение, во-вторых, наличие цепи сопряжения для внутримолекулярного переноса спина в  $\alpha$ -положение второй азидогруппы и, в-третьих, близость нитрена к азидогруппе соседней молекулы, что определяется упаковкой молекул диазида в кристалле.

Теоретический расчет наиболее плотной упаковки молекул диазидо-бифенила в кристалле показал возможность достижения благоприятного расположения молекул. Экспериментальным подтверждением осуществления цепного механизма распада считается тот факт, что именно для этого диазида (из серии исследованных), для которого соблюдаются все три условия, наблюдался максимальный выход полимера.

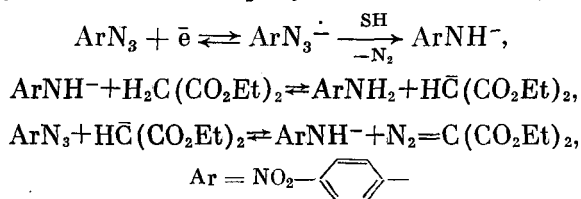
При исследовании сенсibilизированной пиреном фотодиссоциации 4-диметиламинокарбонилфенилазида в ацетонитриле показано, что реакция

инициируется переносом электрона с пирена на азид с дальнейшим распадом анион-радикала азиды (Pyr — пирен) [83]:

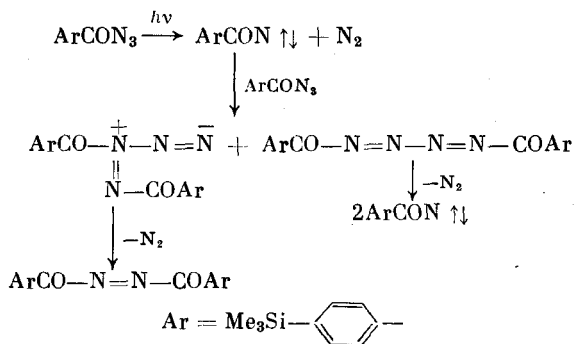


Для объяснения исключительного образования азосоединения при сенсibilизированном фотолизе авторы [83], наряду с димеризацией нитрена, предположили, что анион-радикал нитрена может вызвать цепную реакцию разложения азиды.

Наличие цепного процесса, инициированного анион-радикалами 4-нитро-ФА, обнаружено при электрохимическом разложении этого азиды в присутствии слабых метиленовых кислот типа диэтилмалонового эфира [84, 85]. В результате реакции происходил перенос диазогруппы от азиды к эфиру с образованием анилина и диазоалкана, причем для количественного выхода продуктов достаточно пропускания не более 0,1 Кул/моль азиды:



В 1989 г. появилось сообщение о реакции ФАЦР ацилазида — 4-триметилсилилбензоилазида. Авторы [86] нашли, что квантовый выход фотодиссоциации этого азиды в циклогексане достигал значений  $\Phi = 3-4$  при концентрациях азиды 0,01–0,1 М; в разбавленных растворах, как и для незамещенного бензоилазида, получено  $\Phi < 1$ . Со ссылкой на работу [5] предложена следующая схема реакции:



В отличие от [5] переносчиком цепи предполагается синглетный нитрен, хотя основным состоянием нитрена постулируется триплетное (для ряда ароилнитренов показано, что основным состоянием является синглетное [87, 88]). Выделенные продукты реакции — изоцианат и циклогексил-амид — получаются из синглетно-возбужденного азиды и из синглетного нитрена, продуктов триплетного нитрена зарегистрировать не удалось.

В подтверждение предложенной схемы реакции авторы [86] ссылаются на работу [89], в которой при фотолизе чистого жидкого этилазидоформата выделено азосоединение. Однако специальным исследованием в [89] показано, что реакция генерированного термически нитрена с азидом не приводит к образованию азосоединения. (Следует заметить, что в дан-



ном случае и нет необходимости привлекать эту реакцию для объяснения значений  $\Phi > 1$ .)

Если принять, что инициатором цепного процесса, в случае его существования, является триплетный нитрен, то, возможно, подходящим субстратом для реакции ФАЦР окажутся фторированные производные ФА, поскольку для них показано, что синглетный нитрен не изомеризуется в ДГА (или БА), а количественно превращается в триплетный [90]. При изучении химических свойств фторфенилазидов найдено, что одним из основных продуктов реакции, а в некоторых случаях преобладающим, является соответствующий фторазобензол [91, 92]. Но сведения о квантовых выходах фотодиссоциации этих соединений отсутствуют.

\* \* \*

Таким образом, имеющиеся в литературе данные по реакции фотоинципированного автокаталитического цепного разложения азидов противоречивы, и, видимо, преждевременно достоверно утверждать об осуществимости такой реакции.

Можно констатировать, что основными зарегистрированными первичными продуктами фотоллиза фенилазида являются дегидроазепин и триплетный нитрен в соотношении около 7 : 1 при 20° С и около 1 : 4 ниже 77 К. Ароматические азосоединения могут образовываться как при димеризации нитрена, так и в его реакции с азидом.

Что касается реакционных путей при фотоллизе фенилазида, то, казалось бы, получена полная картина возможных интермедиатов и путей их взаимопревращений и в дискуссии о фотохимических свойствах этого соединения можно поставить точку. Однако с развитием и применением для исследований новых физико-химических методов возникают новые вопросы.

Недавно с помощью импульсного лазерного фотоллиза с высокой разрешающей способностью исследована вращательная и спиновая структура электронного перехода в спектре, который приписывали триплетному фенилнитрену [93], и сделан вывод, что полученные данные трудно согласовать с ожидаемыми для фенилнитрена. Хотя результаты исследований в газовой фазе нельзя полностью переносить на реакции в конденсированных средах, авторы [93] считают, что при неподтверждении нитреновой структуры интермедиата придется тщательно проверить все полученные ранее данные.

Как мы видим, самый простой по структуре ароматический азид оказался едва ли не самым сложным по своим свойствам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Waddell W. H., Lee Go C. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 5804.
2. Feilchenfeld N. B., Waddell W. H. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98. P. 190.
3. Waddell W. H., Feilchenfeld N. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5499.
4. Lee Go C., Waddell W. H. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2897.
5. Lee Go C. H., Waddell W. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 715.
6. Feilchenfeld N. B., Waddell W. H. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 297.
7. Costantino J. P., Richter H. W., Lee Go C. H., Waddell W. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1744.
8. Jenkins R. F., Waddell W. H., Richter H. W. // Ibid. 1987. V. 109. P. 1584.
9. Smith P. A. S. // Azides and Nitrenes, Reactivity and Utility/Ed. E. F. V. Scriven. Orlando: Acad. Press, 1984. P. 95.
10. Eggert L., Kuzmin M. G., Ivanov V. L. // Z. Chem. 1990. B. 30. S. 9.
11. Scriven E. F. V., Turnbull K. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 298.
12. Smolinsky G., Wasserman E., Yager W. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 3220.
13. Wasserman E., Smolinsky G., Yager W. A. // Ibid. 1964. V. 84. P. 3166.
14. Moriarty R. M., Rahman M., King G. J. // Ibid. 1966. V. 88. P. 842.
15. Hall J. H., Fargher J. M., Gislser M. R. // Ibid. 1978. V. 100. P. 2029.

16. Reiser A., Fraser V. // *Nature*. 1965. V. 208. P. 682.
17. Reiser A., Bowes G., Horne R. J. // *Trans. Faraday Soc.* 1966. V. 62. P. 3162.
18. Kashiwagi H., Iwata S., Yamaoka T., Nagakura S. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1973. V. 46. P. 417.
19. Brichkin S. B., Smirnov V. A., Alfimov M. V. et al. // *J. Photochem.* 1980. V. 12. P. 25.
20. Chapman O. L., Le Roux J. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 282.
21. Chapman O. L., Sheridan R. S., Le Roux J. P. // *Ibid.* 1978. V. 100. P. 6245.
22. Chapman O. L., Sheridan R. S., Le Roux J. P. // *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*. 1979. V. 98. P. 334.
23. Smirnov V. A., Brichkin S. B. // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 87. P. 548.
24. Doering W. E., Odum R. A. // *Tetrahedron*. 1966. V. 22. P. 81.
25. Splitter J. S., Calvin M. // *Tetrahedron Lett.* 1968. P. 1445.
26. Swenton J. S., Ikeler T. J., Williams B. H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 3103.
27. Reiser A., Leyshon L. // *Ibid.* 1971. V. 93. P. 4051.
28. Hilton S. E., Scriven E. F. R., Suschitzky H. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974. P. 853.
29. Reiser A., Terry G. C., Willets F. W. // *Nature*. 1966. V. 211. P. 410.
30. Reiser A., Willets F. W., Terry G. C. et al. // *Trans. Faraday Soc.* 1968. V. 64. P. 3265.
31. DeGraff B. A., Gillespie D. W., Sundberg R. J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. P. 7491.
32. Sundberg R. J., Suter S. R., Brenner M. // *Ibid.* 1972. V. 94. P. 513.
33. Reiser A., Marley R. // *Trans. Faraday Soc.* 1968. V. 64. P. 1806.
34. Shillady D. D., Trindle C. // *Theor. Chim. acta*. 1976. V. 43. P. 137.
35. Abramovitch R. A., Davis B. A. // *Chem. Rev.* 1964. V. 64. P. 149.
36. Dunkin I. R., Thomson P. C. P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. P. 499.
37. Rigaudy J., Icier C., Barcelo J. // *Tetrahedron Lett.* 1975. P. 3845.
38. Smith P. A. S. // *Nitrenes*/Ed. Y. Lwowski. N. Y.: Wiley, 1970. P. 99.
39. Scriven E. F. V. // *Reactive Intermediates*/Ed. R. A. Abramovich. N. Y.: Plenum Press, 1982. P. 1.
40. Durr H., Kober H. // *Top. Curr. Chem.* 1976. V. 66. P. 89.
41. Horner L., Christmann A., Gross A. // *Chem. Ber.* 1963. B. 96. S. 399.
42. Smith P. A. S., Duonchis H. // *J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 2958.
43. Abramovitch R. A., Challand S. R., Scriven E. F. V. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 1374.
44. Abramovitch R. A., Challand S. R., Scriven E. F. V. // *J. Arg. Chem.* 1972. V. 37. P. 2705.
45. Iddon B., Meth-Cohn O., Scriven E. F. V. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1979. V. 18. P. 900.
46. Lehman P. A., Berry R. S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 8614.
47. Crow W. D., Wentrup C. // *Tetrahedron Lett.* 1967. P. 4379.
48. Reiser A., Wagner H. M. // *The Chemistry of Azido Group*/Ed. S. Patai. N. Y.: Intersci., 1971. P. 441.
49. Overbosch P., van Koten G., Overbeek O. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 2091.
50. McDonald R. N., Chowdhury A. K. // *Ibid.* 1980. V. 102. P. 5118.
51. Leyva E., Platz M. S., Persy G., Wirz J. // *Ibid.* 1986. V. 108. P. 3783.
52. Liang T. V., Schuster G. B. // *Ibid.* 1986. V. 108. P. 546.
53. Geiger M. W., Elliot M. M., Karacostas V. D. et al. // *Photochem. Photobiol.* 1984. V. 40. P. 545.
54. Reiser A., Leyshon L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 7487.
55. Shrock A. K., Schuster G. B. // *Ibid.* 1984. V. 106. P. 5228.
56. Lewis F. D., Saunders W. H., Jr. // *Ibid.* 1968. V. 90. P. 7033.
57. Leyshon L., Reiser A. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1972. V. 68. P. 1918.
58. Shrock A. K., Schuster G. B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 5234.
59. Liang T. V., Schuster G. B. // *Ibid.* 1987. V. 109. P. 7803.
60. Shields C. J., Chrisope D. R., Schuster G. B. et al. // *Ibid.* 1987. V. 109. P. 4723.
61. Li Y.-Z., Kirby J. P., George M. W. et al. // *Ibid.* 1988. V. 110. P. 8092.
62. Kobayshi T., Ohtani H., Suzuki K., Yamaoka T. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. P. 776.
63. Sumitani M., Nagakura S., Yoshihara K. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1976. V. 49. P. 2995.
64. Tsuda M., Oikawa S., Nagayama K. // *Photogr. Sci. Eng.* 1983. V. 27. P. 118.
65. Wentrup C. // *Reactive Intermediates*/Ed. R. A. Abramovitch. N. Y.: Plenum Press, 1980. Pt 1. P. 263.
66. Abramovitch R. A., Kyba E. P. // *The Chemistry of Azido Group*/Ed. S. Patai. N. Y.: Intersci., 1971. P. 221.
67. Odum R. A., Wolf G. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973. P. 360.
68. Meijer E. W., Nijhuis S., van Vroonhoven F. C. B. M. // *Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 7209.
69. Lee S. W., Miller G. A., Campana Ch. F. et al. // *Ibid.* 1987. V. 109. P. 5050.

70. Donnelly T., Dunkin I. R., Norwood D. S. D. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. P. 307.
71. Hayes J. S., Sheridan R. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5879.
72. Nielsen P. E., Buchardt O. // Photochem. Photobiol. 1982. V. 35. P. 317.
73. Drzaic P. S., Brauman J. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3443.
74. Будыка М. Ф., Кантор М. М., Алфимов М. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 3.
75. Abramovitch R. A., Challand S. R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972. P. 964.
76. Carroll S. E., Nay B., Scriven E. F. V., Suschitzky H. // Tetrahedron Lett. 1977. P. 943.
77. Currie C. L., Darwent B. de B. // Canad. J. Chem. 1963. V. 41. P. 1552.
78. Koch E. // Tetrahedron. 1967. V. 23. P. 1747.
79. Leffler J. E., Gibson H. H., Jr. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4117.
80. Bowman W. R. // Photoinduced Electron Transfer/Ed. M. A. Fox, M. Chanon. Amsterdam: Elsevier, 1988. Pt C. P. 487.
81. Wade P. A., Morrison H. A., Kornblum N. // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 3102.
82. Зеленцов С. В., Олейник А. В., Карякина Л. Н. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. С. 339.
83. Shields C. J., Falvey D. E., Schuster G. B. et al. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 3501.
84. Herbranson D. E., Hawley M. D. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 144. P. 423.
85. Herbranson D. E., Hawley M. D. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. P. 4297.
86. Abraham W., Siegert St., Kreysig D. // J. prakt. Chem. 1989. B. 331. S. 177.
87. Autrey T., Schuster G. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5814.
88. Woelfle I., Saverinein B., Autrey T., Schuster G. B. // Photochem. Photobiol. 1988. V. 47. P. 497.
89. Lwowski W., Mattingly T. W., Maricich T. J. // Tetrahedron Lett. 1964. P. 1591.
90. Dunkin I. R., Thomson P. C. P. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 1192.
91. Leyva E., Young M. J. T., Platz M. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 8307.
92. Leyva E., Munoz D., Platz M. S. // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 5938.
93. Cullin D. W., Yu L., Williamson J. M. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3387.

Институт химической физики  
РАН, Черноголовка

### Photochemistry phenylazide

Budyka M. Ph., Kantor M. M., Alchimov M. B.

The review of the literature data concerning photochemical reactions of phenylazide in the various conditions is given. The reaction of the photo-initiated autocatalytic chain degradation is described in detail. Questions concerning the structure and properties of the intermediates in the arylazide photolysis and the mechanism of azo-compounds formation are discussed. The disposed data on the photoinitiated chain reactions of alkyl and acylazides are shortly examined.

The bibliography includes 93 references.