

УДК 541.14:541.124:535.34

**МЕХАНИЗМ ФОТОЛИЗА АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ****© 1992 г. Грицан Н.П., Примчина Е.А.**

Обобщены данные последних лет о природе, спектрах и реакционной способности промежуточных продуктов фотолиза ароматических азидов; сформулированы вопросы, требующие дальнейшего изучения.

Библиография — 147 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение .....	910
II. Строение, электронные спектры и свойства азидов .....	910
III. Природа и свойства ключевых интермедиатов .....	915
IV. Реакционная способность синглетных промежуточных частиц .....	922
V. Реакции триплетных ароматических нитреноов .....	928
VI. Квантовохимические расчеты свойств промежуточных продуктов .....	934
VII. Заключение .....	936

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Фотохимические реакции органических азидов изучаются уже более 60 лет, а интерес к ним все не ослабевает. Одной из причин такого внимания является широкое практическое использование органических азидов в качестве сшивывающих реагентов в химии полимеров, светочувствительных компонентов в бессеребряной фотографии и фотолитографии [1—3]. Арил- и гетероарилазиды применяются в качестве реакционноспособных остатков в фотоафинной модификации биополимеров [4, 5]. Интерес к фотохимии органических азидов обусловлен также сложностью и неясностью механизма их фотопревращений.

Начиная с конца 50-х годов, ведутся интенсивные исследования структуры и реакционной способности промежуточных продуктов фотолиза органических азидов с привлечением современных физико-химических методов. Результаты, полученные до начала 1983 г., освещены в обзорах [6, 7] и монографиях [8—10]. В отечественной литературе в 1975 г. также был опубликован обзор, посвященный фотохимии органических азидов [11], и краткие обзоры в монографиях [1, 2]. Несмотря на столь пристальный интерес к фотохимии органических азидов, многие детали механизма остались неясными, а данные различных авторов противоречивы [10]. Существенный прогресс достигнут в последние 5—6 лет благодаря использованию новых [12—14] и комплексному применению более традиционных методов (см., например, [15—17]).

**II. СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СВОЙСТВА АЗИДОВ****1. Стросение и электронные спектры азидов**

Азиды — класс соединений общей формулы  $RN_3$ . Атомы азота в азидной цепочке расположены линейно [18—21]. Атом азота, связанный с заместителем R, имеет  $sp^2$ -гибридизацию (угол R—N—N близок к  $120^\circ$ ) [18—22]. В арилазидах все три атома азота принимают участие в сопряжении с ароматической системой, хотя связывание с кольцом слабое [22]. Следствием этого является схожесть спектров поглощения азидов и соответствующих углеводородов.

Основные полосы в спектрах поглощения ароматических азидов обусловлены

Таблица 1

## Электронные спектры поглощения производных фенилазида

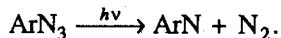
Заместитель	Раство-ритель	T, K	$\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ , л · моль <sup>-1</sup> · см)	Ссылки
H	EPA	77	247(3,9), 278 (3,3), 315(1,9)*	[22]
	EtOH	77	252(4,06)	[23]
	EtOH	298	249(4,06), 285(3,22)	[24]
<i>n</i> -Me	EtOH	77	254(4,18)	[23]
	EtOH	298	251(4,12), 291(3,23)	[24]
<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	Гексан	300	250(4,18), 283(3,45), 292(3,34)	[25]
	EtOH	77	280(4,17)	[23]
	Гексан	300	267(4,23), 303(3,51)	[25]
<i>n</i> -MeO	EtOH	77	253(1,13)	[23]
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	EtOH	77	322(4,18)	[23]
<i>n</i> -MeCO	Гексан	300	220(4,08), 299(4,30), 318(4,00)	[25]
	EtOH	77	288(4,35)	[23]
	EtOH	77	280(4,31)	[23]
<i>m</i> -Ph	EPA	77	246(4,2), 292(3,5), 320(2,3)*	[22]
<i>o</i> -Ph	EPA	77	267(4,1), 296(3,3), 315(2,2)*	[22]
<i>a</i> , <i>o</i> ', <i>n</i> -Me <sub>3</sub>	EPA	77	213(3,8), 247(3,4), 286(2,8), 300(2,1)*	[22]

\* $\pi\pi^*$ -полоса.

$\pi\pi^*$ -переходами в ароматической системе. Наблюдаются также полосы, отвечающие, по мнению авторов [22—24], переходам  $\pi\pi^*$ -типа, которых нет в спектрах поглощения соответствующих углеводородов. Значения максимумов этих полос являются приближенными, так как они проявляются обычно в виде плеча на склоне существенно более интенсивной  $\pi\pi^*$ -полосы. Это слабое поглощение не связано с образованием комплексов и ассоциатов [26] или с поглощением примесей [27]. Недавно высказано предположение, что протяженный асимметричный хвост в спектре поглощения ароматических азидов обусловлен переходом их в диссоциативное синглетное состояние [27]. Спектральные данные для замещенных фенилазидов приведены в табл. 1.

## 2. Квантовые выходы фоторазложения ароматических азидов

Азиды — неустойчивые соединения, распадающиеся при фотолизе и термолизе с выделением молекулы азота и образованием нитренов [6—11].



Имеющиеся в литературе данные по квантовым выходам фоторазложения ароматических азидов (табл. 2, 3) относятся к случаю возбуждения в  $\pi\pi^*$ -состояния. Величины квантовых выходов не зависят от температуры. Видно, что квантовые выходы фотолиза полиядерных ароматических азидов выше, чем для  $\text{PhN}_3$  и его производных (табл. 2, 3). Известны квантовые выходы фотолиза ди-, три- и тетраазидов [24, 28]. Обнаружено фоторазложение  $\text{PhN}_3$  и ряда его производных при облучении видимым светом ( $\lambda < 430$  нм) [23].

При существенном вкладе реакции [35, 36]



квантовый выход фоторазложения может превышать 1 (но не выше 2). Однако Вэдделлом и Ли Гоу [31] обнаружено, что квантовый выход фоторазложения  $\text{PhN}_3$  в ацетонитриле может достигать  $\approx 300$ . В последующих работах [29, 30, 37—39], посвященных детальному изучению фоторазложения  $\text{PhN}_3$  и некоторых его производных, обнаружены еще более высокие значения квантовых выходов (до 15300) и пред-

Таблица 2

Квантовые выходы фотолиза ( $\phi$ ) производных фенилазида ( $\lambda_{\text{обл}} = 254 \text{ нм}$ )

Заместитель	Концентрация $\text{ArN}_3$ , моль/л	Растворитель	$\phi$ при		Ссылки
			298 К	77 К	
H	$10^{-5} - 10^{-4}$	Гексан	0,53		[28]
		Ацетонитрил	0,72		[29]
	$10^{-4}$	Ацетонитрил	0,56		[30]
		Мцг-Ип*		0,52	[28]
		3-Метилпентан		0,49	[31]
<i>n</i> -Me		Этанол	0,59		[24]
		Гексан	1,00**		[28]
		Мцг-Ип*		1,00**	[28]
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	$10^{-4}$	Ацетонитрил	0,54		[30]
	$10^{-3} - 10^{-1}$	Ацетонитрил	0,7		[32]
<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$	Толуол	0,96***		[33, 34]
		Толуол—тетрагидрофуран		0,8***	[33, 34]
		Ацетонитрил	0,80		[30]
<i>n</i> -Br	$10^{-4}$	Гексан	0,96		[28]
		Мцг-Ип*		0,98	[28]
<i>o, o', n</i> -Me <sub>3</sub>		Ацетонитрил	0,16		[30]
		Гексан	0,37		[28]
		Мцг-Ип*		0,36	[28]
<i>o, o', n</i> -Br <sub>3</sub>	$10^{-4}$	Гексан	0,46		[28]
		Мцг-Ип*		0,43	[28]
<i>m</i> -Ph		Гексан			
		Мцг-Ип*			
<i>o</i> -Ph		Гексан			
		Мцг-Ип*			

\*Смесь метилциклогексана и изопентана (1:1); \*\* $\lambda_{\text{обл}} = 280 \text{ нм}$ ;\*\*\* $\lambda_{\text{обл}} = 313 \text{ нм}$ .

можен цепной механизм фоторазложения с разветвлением



Кроме работ Вэдделла и др. [29, 30, 37—39] в литературе отсутствуют данные о зависимости квантового выхода фоторазложения арилазидов от их концентрации и о величинах квантовых выходов больших единицы. Квантовый выход фоторазложения 1-азидонафтилина ( $1-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$ ) не зависит от концентрации азигда в интервале  $10^{-5} - 10^{-2} \text{ М}$  и равен 1 [28]. Шустер и Лианг [32] не воспроизвели результаты [30] для *n*-нитрофенилазида. Согласно [30], квантовый выход возрастает от 0,54 при  $10^{-4} \text{ М}$  азигда до 0,96 при  $10^{-1} \text{ М}$ , а согласно [32], он не зависит от концентрации в интервале  $10^{-3} - 10^{-1} \text{ М}$  и равен 0,7. Таким образом, данные о протекании цепного разложения  $\text{PhN}_3$  и его производных противоречивы.

Таблица 3

## Квантовые выходы фотолиза поликонденсированных ароматических азидов [28]

Соединение	$\lambda_{\text{обл}}$ , нм	$\phi$ при		
		298 К	77 К	
1-Азидонафтилин	303	1,00±0,02		0,95±0,05
3-Азидохинолин	303	0,84±0,05		0,87±0,05
1-Азидоантрацен	365	1,00±0,03		1,02±0,05

### 3. Первичные процессы при прямом и сенсибилизированном фотолизе

Общепринято, что первичной частицей, образующейся при диссоциации азидов в синглетном возбужденном состоянии является синглетный нитрен, а при диссоциации триплетно-возбужденных азидов — триплетный [10—14, 40—42]. Основное состояние всех исследованных арилнитренов — триплетное [40]. Это доказано на основании регистрации характерных для триплетных частиц спектров ЭПР при облучении азидов в стеклообразных матрицах [43—48] или монокристаллах [49—50] при 77 или 4 К.

При исследовании механизма фоторазложения ароматических азидов и выяснении роли триплетных азидов и нитренов часто используют метод сенсибилизированного фотолиза [15—17, 26—28, 41, 42, 51—54]. Лейшоном и Райзером [26] обнаружено, что  $\text{PhN}_3$  и  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$  тушат как синглетные, так и триплетные состояния сенсибилизаторов. В стационарных экспериментах оценены константы скорости тушения триплетных состояний сенсибилизаторов ( $k_q(T)$ ) и на основании обнаруженной зависимости  $k_q(T)$  от положения триплетного уровня сенсибилизатора выдвинут механизм тушения: перенос энергии на термически заселяемые нелинейные конфигурации азидов. Предполагали, что в возбужденном триплетном состоянии минимум энергии соответствует нелинейной конфигурации  $\text{N}_3$  [26]. Квантовохимические расчеты показывают, что отклонение концевого азота от плоскости азидогруппы, действительно, приводит к снижению энергии нижнего возбужденного триплетного состояния [51, 55].

В [15, 53] подтверждено, что ароматические кетоны (бензофенон, ацетофенон) являются триплетными сенсибилизаторами разложения  $\text{PhN}_3$  и  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$ . Однако в случае тушения триплетного возбуждения бензофенона фенилазидом  $k_q(T) = 2 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [15]. Эта величина существенно отличается от полученной в [26] ( $k_q(T) = 1,8 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Столь значительное различие указывает на необходимость осторожно относиться к выводам [26].

Квантовый выход ( $\phi$ ) сенсибилизированного ацетофеноном разложения  $\alpha$ -азидобифенила равен 0,3 [52] (для  $\text{PhN}_3 \phi < 0,1$  [15]). При триплетно-сенсибилизированном фотолизе  $n$ -диметиламинофенилазида квантовый выход очень мал (при прямом фотолизе  $\phi \approx 1$ ) [14]. При сенсибилизации разложения  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$  бензофеноном [53] и 1-пиренилазида ( $1\text{-PyN}_3$ ) биацетилом [42] тушение триплетных состояний сенсибилизатора сопровождалось появлением триплетного нитрена. При сенсибилизации фоторазложения  $\text{PhN}_3$  не зарегистрирован спектр  ${}^3\text{PhN}$  [16]. Не происходит сенсибилизированное разложение  $n$ -диметиламинофенилазида 2-ацетонафтоном [27].

Эффективность синглетной сенсибилизации исследовали по тушению флуоресценции сенсибилизаторов (табл. 4). Авторы [26] пришли к следующим выводам:

- 1) при одинаковой энергии сенсибилизаторов синглетная сенсибилизация более эффективна, чем триплетная;
- 2) тушение имеет место, даже если энергия сенсибилизатора меньше энергии акцептирующего уровня азида;

Таблица 4

Энергии возбужденных синглетных состояний  $E_s$  и константы скорости тушения  $k_q(S)$  флуоресценции сенсибилизаторов фенил- и 1-нафтилазидами [26]

Сенсибилизатор	$E_s$ , ккал/моль	$k_q(S), \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
		$\text{PhN}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$
Фенантрен	81,7	$1,3 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$
Антрацен	75,1	$6,6 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{10}$
9,10-Диметилантрацен	70,2	$2,5 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^9$
Перилен	64,9	$3,4 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^9$
Тетрацен	60,0	$2,3 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^8$
Рубрен	51,1	$1,0 \cdot 10^5$	$5,5 \cdot 10^6$

3) синглетная сенсибилизация арилазидов осуществляется двумя конкурирующими путями: а) S—S-перенос энергии; б) перенос электрона (от азida к возбужденной молекуле углеводорода). Предположение о переносе электрона основано на косвенных данных (зависимость константы скорости тушения  $k_q(S)$  от свободной энергии переноса электрона ( $\Delta G_{ET}$ ) описывается уравнением Рэма—Веллера [56]).

Изучена сенсибилизация фоторазложения *n*-диметиламинофенилазида рядом ароматических углеводородов (пирен, 1-ацетамидопирен, 9-ацетамидоакридин) [27]. Авторы [27], так же как и [26], делают вывод о существовании двух механизмов синглетной сенсибилизации (а и б), но в отличие от [26], в [27] предполагается перенос электрона с возбужденного углеводорода на азид, что подтверждено регистрацией спектра поглощения катиона пирена. Перенос энергии, согласно [27], может происходить на диссоциативное состояние азида. Известен [57] перенос энергии на синглетный и триплетный отталкивательные термы органических пероксидов.

#### 4. Механизм фотодиссоциации ароматических азидов

Ароматические азиды интересны как модельные соединения для изучения процессов фотодиссоциации. Для исследования первичных процессов необходимы методы с высоким временным разрешением. Наиболее однозначные выводы о механизме можно сделать, изучая фотодиссоциацию в молекулярных пучках, из данных по пространственному и энергетическому распределению разлетающихся фрагментов [58—61]. В единственной работе по импульсному фотолизу ароматических азидов с пикосекундным временным разрешением показано, что фотодиссоциация *n*-диметиламинофенилазида в толуоле при комнатной температуре происходит в синглетном возбужденном состоянии на временах короче 6 пс [14].

По-прежнему важной в прояснении деталей механизма остается техника измерения квантовых выходов и их зависимостей от длины волны возбуждения [58]. В [28] рассмотрены три возможных механизма:

- 1) распаривание спинов N—N-связи (отталкивательный  $T_{\infty^*}$ -терм);
- 2) переход в диссоциативное или преддиссоциативное состояние;
- 3) накопление кинетической энергии, превышающей энергию связи, на колебательной моде (распад из «горячего» основного электронного состояния).

Первый путь может быть отвергнут, так как в этом случае либо ароматический нитрен, либо молекула азота должны находиться в триплетном состоянии [28], а как известно из [9—14, 40—42], при диссоциации синглетно-возбужденных азидов образуются синглетные нитрены. Образование триплетно-возбужденной молекулы азота тоже маловероятно, так как энергия  $^3\Sigma_u^+$ -терма азота равна 6,224 эВ [19, 62]. Кроме того, отсутствие триплетно-возбужденного азота было доказано экспериментально [63].

Единственно возможным механизмом фотодиссоциации азидов авторы [28] считают распад из колебательно-возбужденного основного электронного состояния. По нашему мнению и по мнению авторов [24, 55, 64, 65], этот механизм маловероятен. Из анализа зависимости квантового выхода фотолиза *n*-азидомалахитового зеленого (АЗМ) от длины волны и температуры сделан вывод, что диссоциация происходит из электронно-возбужденного состояния [24, 64]. Возможны два механизма [24]: неадиабатическая диссоциация и преддиссоциация [66]. Наиболее вероятным авторы [24, 64] считают преддиссоциативный механизм.

Авторы [65] на основании анализа спектров поглощения и данных квантовохимических расчетов предположили, аналогично [27], что длинноволновое поглощение в спектрах ароматических азидов обусловлено переходом в диссоциативное состояние ( $\pi\pi^*$ -типа). Основным механизмом фотолиза, по их мнению, является диссоциация, правда, не исключается вклад преддиссоциации при возбуждении в верхние электронные состояния.

Авторы [55] на основании данных полуэмпирических квантовохимических расчетов

пришли к выводу, что движущей силой процесса диссоциации цианид- и фенилазидов является выход концевого атома азота из плоскости других атомов, приводящий к снижению активационного барьера. Отклонение концевого атома азота приводит также к смешиванию нижних возбужденных состояний  ${}^1\pi\pi^*$  и  ${}^1\pi\pi^*$ , в результате чего диссоциация происходит при возбуждении в оба эти состояния. По мнению авторов [55], в случае ароматических азидов вся энергия возбуждения концентрируется на азидогруппе, а ароматическое кольцо действует как антенна для фотопоглощения.

### III. ПРИРОДА И СВОЙСТВА КЛЮЧЕВЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

Образование нитренов при фотолизе и термолизе азидов постулировалось первоначально на основании анализа конечных продуктов [6–11]. Первым спектроскопическим доказательством существования триплетных нитренов явилась регистрация в 1962 г. Вассерманом и др. [46] спектра ЭПР. Отнесение регистрируемых спектров к триплетным нитренам проведено на основании наблюдения переходов с  $\Delta m = 2$  в среднем поле и с  $\Delta m = 1$  в сильном поле (в случае  ${}^3\text{PhN}$  на 1620 и 6701 Гс, соответственно).

#### 1. Спектроскопия ЭПР ароматических нитренов

Особенности спектров ЭПР триплетных молекул определяются спин-спиновым дипольным взаимодействием неспаренных электронов, которое приводит к расщеплению триплетных подуровней в отсутствие магнитного поля, и описывается спиновым гамильтонианом [67]

$$H_{SS} = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2). \quad (3)$$

Параметры расщепления в нулевом поле  $D$  и  $E$  равны

$$D = \left\langle \Phi_k \left| \frac{3g^2\beta^2}{4} \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \right| \Phi_k \right\rangle. \quad (4)$$

$$E = \left\langle \Phi_k \left| \frac{3g^2\beta^2}{4} \frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} \right| \Phi_k \right\rangle, \quad (5)$$

где  $\Phi_k$  — координатная часть волновой функции неспаренных электронов в триплетном состоянии,  $g$  —  $g$ -фактор, равный ~2,  $\beta$  — магнетон Бора,  $r_{12}$  — межэлектронное расстояние. Спин-гамильтониан имеет вид (3) при определенном выборе системы координат относительно осей молекулы, которые при высокой симметрии совпадают с ее осями симметрии [67].

Во внешнем магнитном поле спин-гамильтониан имеет вид

$$H = g\beta HS + H_{SS}. \quad (6)$$

При ориентации внешнего поля, совпадающей с одной из осей молекулы, для спин-гамильтониана (6) легко находятся собственные значения и собственные функции.

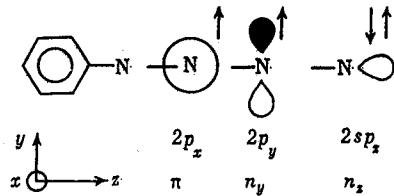
В общем случае величина напряженности внешнего магнитного поля, при которой наблюдается поглощение, зависит от ориентации внешнего магнитного поля относительно осей молекулы. Интенсивность сигналов в стеклообразных и поликристаллических образцах существенно ниже, чем в монокристаллах, содержащих такое же количество ориентированных триплетов [45]. Экспериментально наблюдаемые резонансы в стеклах и поликристаллах обусловлены относительно небольшим количеством молекул, у которых одна из трех магнитных осей приблизительно совпадает с направлением внешнего магнитного поля [45].

Для арилнитренов главная ось  $z$  совпадает со связью C—N, а оси  $x$  и  $y$  эквивалентны,

поэтому  $E \approx 0$  [45, 47]. Спектры ЭПР триплетных нитренов характеризуются величиной  $D$ , существенно превышающей величину микроволнового кванта энергии [43, 46]. Исходя из расчета величин резонансных полей для разрешенных переходов с  $\Delta m = 1$  при ориентации внешнего поля, совпадающей с одной из осей, и возможностей ЭПР-спектрометров ( $H < 10000$  Гц), сделан вывод, что регистрируемые сигналы отвечают ориентации внешнего магнитного поля параллельной плоскости  $xy$  [45, 46]. Величина резонансного поля при этом определяется выражением

$$H^2 = H_0(H_0 + D), \quad (7)$$

где  $H_0$  — резонансное поле изолированного дублетного состояния,  $H$  — резонансное поле для триплетного нитрена (предполагается, что  $E = 0$ ).



Обозначение орбиталей фенилнитрена [16]

Для простейшего нитрена  $\text{NH}$   $D = 1,863 \text{ см}^{-1}$  (вклад спин-спинового взаимодействия составляет  $1,595 \text{ см}^{-1}$ , а вклад спин-орбитального взаимодействия  $0,268 \text{ см}^{-1}$ ) [67]. Параметр  $D$  для различных алкилнитренов лежит в интервале  $1,57\text{--}1,66 \text{ см}^{-1}$  [46]. В ароматических нитренах один неспаренный электрон локализован на  $p_y$ -орбитали атома азота (рисунок), а второй занимает делокализованную  $\pi$ -орбитасть. Делокализация приводит к падению спиновой плотности на атоме азота и, следовательно, к уменьшению величины  $D$  в ароматических нитренах по сравнению с алкилнитренами (табл. 5). Для оценки величины спиновой плотности неспаренного электрона  $\pi$ -типа на атоме азота пользуются выражением

$$\rho_{\pi}^N = D/D_0, \quad (8)$$

где  $D$  — параметр для ароматического нитрена,  $D_0$  — тот же параметр для алкилнитренов ( $D_0 = 1,6 \text{ см}^{-1}$ ). Для арилнитренов значения  $\rho_{\pi}^N$  лежат в интервале  $0,42\text{--}0,64$  [46].

В идентичных условиях были зарегистрированы спектры ЭПР 14 пара-замещенных фенилазидов и в пяти случаях обнаружено сверхтонкое расщепление на ядрах азота ( $a_N = 17\pm 1$  Гц), а также на ядрах фтора ( $a_F = 17,5$  Гц) и иода ( $a_I = 85$  Гц) в пара-положении [48]. Величина  $D$  в пара-замещенных фенилнитренах варьируется в интервале  $0,874\text{--}1,008 \text{ см}^{-1}$ , величина спиновой плотности на ядре азота практически не зависит от заместителей [48]. Следовательно упрощенная формула (8) дает только грубую оценку величины  $\rho_{\pi}^N$ , и для получения количественного согласия с экспериментом необходимо учесть более тонких эффектов делокализации. Исследовано влияние на величину параметра  $D$  заместителей, находящихся в положении 8 в молекуле 1-нафтилнитрена [71] и в различных положениях в молекуле 9-нитроантрацена [72].

В отличие от алкил- и арилнитренов, для которых триплетное состояние является основным, для ароилнитренов не удалось зарегистрировать спектры ЭПР [47, 73, 74]. Более того, продукты как прямого, так и триплетно-сенсибилизированного фотолиза ароилазидов ( $\text{ArCON}_3$ ) являются типичными для реакций синглетных нитренов [73—76]. На основании этих данных сделан вывод, что основным для ароилнитренов

Таблица 5

Параметры расщепления в нулевом поле ( $D$ )  
для триплетных ароматических нитренов ( $^3RN$ )

$R$	$D, \text{см}^{-1}$
Фенил	0,998 [47]; 1,003 [68]; 0,999 [48, 49]
Замещенный фенил	0,871—1,065 [47, 48, 50, 69]
1-Нафтил	0,789 [47]; 0,798 [68]; 0,79 [71]
2-Нафтил	1,008 [47]
1-Антил	0,663 [47]; 0,65 [72]
2-Антил	0,778 [47]; 0,75 [72]
1-Пиренил	0,73 [70]

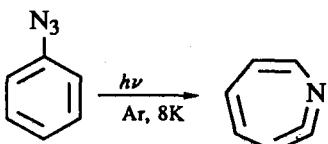
(ArCON) является синглетное состояние [73, 74]. Синглетные нитрены — потенциальные электрофилы, быстро и эффективно внедряются даже в неактивированную CH-связь, поэтому ароилазиды могут быть использованы в фотоафинной модификации липофильных участков биополимеров [77, 78].

## 2. Природа и оптические спектры промежуточных продуктов

Вскоре после снятия спектров ЭПР триплетных нитренов Райзером и др. [22, 79, 80] в аналогичных условиях (77К, органические стекла) были зарегистрированы электронные спектры поглощения продуктов фотолиза ряда ароматических азидов и сделан вывод, что они принадлежат нитренам в триплетном состоянии. Основными доводами в пользу такого отнесения послужили, во-первых, идентичность условий регистрации электронных спектров и спектров ЭПР, а, во-вторых, сходство электронных спектров триплетных нитренов со спектрами радикалов, имеющих неспаренный  $\pi$ -электрон. Например, спектр  $^3\text{PhN}$  ( $\lambda = 314$  и 402 нм) близок к спектру  $^2\text{PhCH}_2$  ( $\lambda = 318$  и 463 нм) и, в особенности, к спектрам  $^2\text{PhO}$  ( $\lambda = 300$  и 403 нм) и  $^2\text{PhNH}$  ( $\lambda = 309$  и 403 нм) [22]. Позднее были воспроизведены эти результаты, и были зарегистрированы спектры поглощения низкотемпературных продуктов фотолиза других ароматических азидов, которые также отнесены к триплетным ароматическим нитренам [23, 24, 40, 70, 72, 81, 82] (табл. 6).

### а) Фотолиз фенилазида и его производных

В 1978 г. Чэпмен и др. [83] обнаружили, что основным продуктом при облучении  $\text{PhN}_3$  в аргоновой матрице при 8К является 1-аза-1,2,4,6-циклогептатетраен (1,2-ди-дегидроазепин) [83]. Отнесение проведено на основании появления в ИК-спектре продукта полосы поглощения на  $1895 \text{ см}^{-1}$ , характерной для кумуленовых структур [83].



Аналогичные результаты получены при фотолизе 3- и 4-замещенных фенилазидов [84]. Предположения об участии в фотохимических превращениях арилазидов ди-дегидроазепинов и/или азиринов высказывались и ранее на основании анализа конечных продуктов фотолиза в присутствии аминов (первичных и вторичных) [10, 85—87] или других нуклеофилов [10, 88—91].

При облучении пентафторфенилазида [92] и 2,6-диметилфенилазида [93] в матрице Ar или  $\text{N}_2$  при 12К не зарегистрировано по ИК-спектрам образование ди-дегидроазепинов или бензазиринов. В этом случае основными продуктами являются триплет-

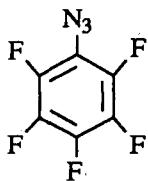
Таблица 6

Электронные спектры поглощения триплетных ароматических нитропов ( $^3\text{RN}$ ) в ЕРА [22]  
и этаноле [23] при 77 К

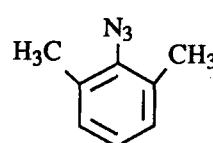
R	$\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$	Ссылки
Фенил	241(3,7), 303(2,8), 368(2,5) 243(3,93), 304(3,34), 383(2,93)	[22] [23]
<i>n</i> -Толил	250(4,06), 315(3,75), 385(3,04)	—
<i>n</i> -Аминофенил	309(4,03), 356(3,32), 437(3,48)	—
<i>n</i> -Метоксифенил	271(4,21), 330(3,88), 388(3,34)	—
<i>n</i> -Нитрофенил	312(4,14), 380(2,85), 500(2,57)	—
<i>n</i> -Ацетофенил	276(4,21), 410(2,94), 508(2,62)	—
<i>n</i> -Бифенил	320(4,24), 478(3,04)	—
Мезитил	255(3,7), 320(3,4), 391(2,4)	[22]
<i>m</i> -Бифенил	242(4,8), 330(3,5), 393(3,1)	—
<i>o</i> -Бифенил	343(3,7), 373(3,0)	—
1-Нафтил	223(4,5), 321(4,0), 536(3,2)	—
3-Хинолино	390(3,4), 550(2,3)	[22]
1-Антил	240(5,3), 448(4,1), 697(3,2)	—

ные нитрены. Однако длительное облучение 2,6-диметилфенилазида приводит к появлению дидегидроазепина ( $\nu = 1898 \text{ см}^{-1}$ ) с малым выходом, который образуется, по-видимому, в результате вторичного фотолиза [94]. При облучении  $\text{PhN}_3$  в аргоновой матрице (12К) наряду с образованием 1,2-дидегидроазепина зарегистрирован (спектр ЭПР)  ${}^3\text{PhN}$ , а при длительном облучении образуется 2-пиридилметилен [94].

После появления работ Чэпмена и др. [83, 94] и Дункина с соавт. [84] возникли сомнения в правильности отнесения электронных спектров поглощения азидов, регистрируемых при 77 К в стеклообразных матрицах [15, 16]. Для решения вопроса об отнесении этих спектров Платцем и др. [16, 95] были воспроизведены результаты по низкотемпературному фотолизу (77 К)  $\text{PhN}_3$  и некоторых его производных. Ими были зарегистрированы низкотемпературные УФ-спектры, а также проведен анализ конечных продуктов, полученных после нагревания до комнатной температуры. Температуру фотолиза варьировали от комнатной до 77 К. Платц [95] нашел, что выход 3Н-азепина при облучении  $\text{PhN}_3$  в диэтиланилине (DEA) падает с 80% при 273 К до 3% при 153 К и до 0% при 77 К [95]. После облучения  $\text{PhN}_3$  при 77 К им были выделены азобензол и анилин [95], продукты, типичные для реакций триплетных нитренов [10]. В [16] зарегистрированы спектры поглощения продуктов фотолиза при 77 К соединений (I)–(IV) и  $\text{PhN}_3$ , а также спектры флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции продуктов фотолиза соединений (I), (II) и  $\text{PhN}_3$ .



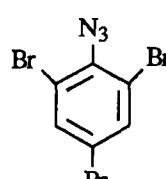
(I)



(II)



(III)



(IV)

Совпадение спектров поглощения со спектрами возбуждения свидетельствует о том, что они принадлежат единственному продукту [16]. Анализ результатов импульсного фотолиза  $\text{PhN}_3$  в присутствии DEA в широком температурном интервале [16] и данные [95] свидетельствуют, что эффективность образования дидегидроазепина с уменьшением температуры падает и основным первичным продуктом фотолиза азида при 77 К в стеклообразных матрицах является  ${}^3\text{PhN}$  [16]. Таким образом, отнесение

электронных спектров поглощения, проведенное Райзером и другими исследователями, верно [22—24, 40, 70—72] (табл. 6).

Следует отметить, что триплетные ароматические нитрены неустойчивы по отношению к длительному облучению при 77 К [16, 22, 23, 79, 96, 97]. Их облучение может сопровождаться появлением пары анилиновый радикал—радикал растворителя, а рекомбинация в паре приводит к замещенным аминам [23, 96, 97]. Длительный фотолиз  $^3\text{PhN}$  приводит к образованию дидегидроазепина [16]. Фотохимические реакции триплетных нитренов также вносят искажения в регистрируемый спектр поглощения и делают проблематичным определение коэффициентов экстинкции (табл. 6).

Для объяснения отличия продуктов фотолиза  $\text{ArN}_3$  при 10 К в матрицах инертных газов от продуктов фотолиза при 77 К в стеклообразных органических матрицах Платцем, Вирцем и др. [16] были выдвинуты две гипотезы, согласно которым при 10 К в матрицах инертных газов имеет место вторичный фотолиз соответствующих триплетных нитренов, приводящий к дидегидроазепинам, а в локально-разогретых областях — высокотемпературная химия. В недавней работе [98] показано, что основным продуктом фотолиза  $\text{PhN}_3$  в органической матрице (3-метилбутан, 45 К), и в матрицах инертных газов ( $\text{N}_2$ , Ar при 12 К) является  $^3\text{PhN}$ . Зарегистрированный в работах [83, 84] дидегидроазепин появляется в основном уже в ходе фотолиза  $^3\text{PhN}$ , кроме того, небольшое количество его (~20%) во всех исследованных матрицах образуется, по мнению авторов [98], в результате изомеризации колебательно-возбужденного или электронно-возбужденного состояния  $^1\text{PhN}$ .

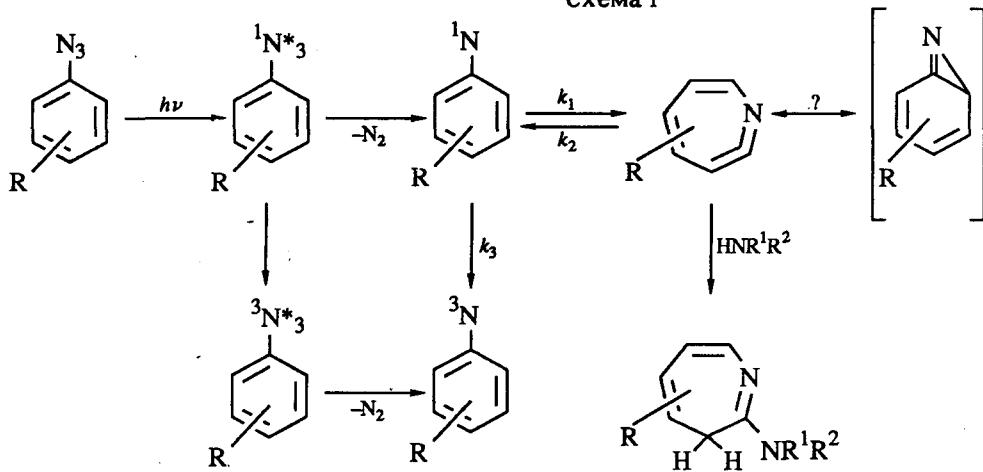
Систематические кинетические исследования фотопревращений арилазидов насчитывают в настоящее время около двух десятков работ [12—17, 27, 32, 34, 36, 42, 53, 70, 82, 99—107]. В большинстве из них регистрировали электронные спектры поглощения промежуточных частиц, а в [12, 13] зарегистрировано также ИК-поглощение интермедиатов. Первоначально отнесение электронных спектров промежуточных продуктов к поглощению триплетных ароматических нитренов проводили на основании близости этих спектров к спектрам низкотемпературных продуктов фотолиза [36, 42, 70, 99—101].

Наибольшее внимание в литературе уделено импульсным исследованиям фотолиза  $\text{PhN}_3$  [13, 15, 16, 82, 102, 106], а также некоторых его производных [12—14, 16, 32, 34, 102, 104—107]. В ранней работе [102] обнаружено только поглощение 1Н-азепина, образующегося в присутствии амина. В [82, 105] зарегистрировано поглощение промежуточного продукта в отсутствие аминов, которое отнесено к  $^3\text{PhN}$ . Позднее это отнесение было поставлено под сомнение [15]. Детальное сопоставление спектров поглощения  $^3\text{PhN}$  при 77 К и промежуточного продукта при комнатной температуре показывает, что сходство между ними приблизительное. Например, хорошо разрешенные линии в спектре  $^3\text{PhN}$  с максимумами на 490, 382 и 303 нм отсутствуют в спектре поглощения промежуточного продукта, а вместо них наблюдается широкая бесструктурная полоса с максимумом на ~350 нм [16]. Только для соединения (IV) регистрируемый при импульсном возбуждении спектр поглощения полностью совпадает с низкотемпературным спектром. В случае соединений (I) и (III) спектр состоит из поглощения триплетных нитренов и широкой бесструктурной полосы с максимумом в области ~340—350 нм [16]. Аналогичное малоинтенсивное поглощение в области 320—380 нм зафиксировано в [15] для  $\text{PhN}_3$  ( $\lambda_{\max} \sim 340$  нм) и в [12] для *n*-диметиламидофенилазида ( $\lambda_{\max} \sim 360$  нм). При импульсном возбуждении 4,4'-бифенилдиазида в циклогексане зарегистрировано промежуточное поглощение с  $\lambda_{\max} = 380$  нм ( $\Delta\lambda = 50$  нм) и временем жизни  $19 \pm 2$  нс, которое отнесено к синглетной промежуточной частице (синглетному мононитрену или дидегидроазепину) [107].

На основании наличия в ИК-спектре интермедиатов линии в области 1887 см<sup>-1</sup> (при изотопном замещении  $^{14}\text{N}$  на  $^{15}\text{N}$  зарегистрирована полоса в области 1877 см<sup>-1</sup>) и их реакции с аминами, приводящей к образованию 3Н-азепинов (через промежуточный 1Н-азепин), установлено, что промежуточными продуктами фотолиза  $\text{PhN}_3$  и ряда его производных являются дидегидроазепины (азациклогентетраены) [12, 13]. Отметим, что при импульсном возбуждении  $\text{PhN}_3$  и его производных в ИК-спектре интер-

медиатов не обнаружено полос, принадлежащих бензазиринам. Таким образом, для PhN<sub>3</sub> и его производных можно предложить следующую схему первичных процессов [10, 12—16, 40]:

Схема 1



### б) Спектральные характеристики промежуточных частиц

В табл. 6 приведены электронные спектры поглощения <sup>3</sup>PhN и его производных [22—23]. Приведены данные только по  $\pi\pi^*$ -переходам. Для <sup>3</sup>PhN зарегистрировано длинноволновое поглощение [23], но оно не отнесено к отдельному переходу. В [16] для <sup>3</sup>PhN и его производным отнесено четыре полосы с  $\lambda_{\max} \approx 500$  ( $\lg\epsilon \sim 2,5$ );  $\sim 400$  ( $\sim 3$ );  $\sim 320$  ( $\sim 3,5$ ) и  $\sim 240$  нм ( $\lg\epsilon \approx 4$ ). Полагается, что длинноволновая полоса поглощения <sup>3</sup>PhN ( $\lambda_{00} = 489$  нм) обусловлена переходами типа  $n_y \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow n_y$ , а основной вклад в другие полосы дают переходы  $\pi\pi^*$ -типа. В третью полосу возможен вклад перехода  $n_z \rightarrow n_y$  (рисунок).

Общим свойством триплетных ароматических нитренов с нейтральными и донорными заместителями является наличие люминесценции, которая классифицирована как  $T_1 \rightarrow T_0$ -флуоресценция [16, 23, 42, 108]. Квантовый выход флуоресценции *n*-толилинитрена равен 0,01 [24], а *n*-аминофенилнитрена —  $0,10 \pm 0,02$  [34].

Спектр поглощения <sup>1</sup>PhN до настоящего времени не известен. Не исключено, что зарегистрированная при импульсном фотолизе *n*-диметиламинофенилазида широкая полоса в области 400—480 нм принадлежит синглетному *n*-диметиламинофенильнитрену [14]. Нет ясности, какому из синглетных интермедиатов (дидегидроазепину или синглетному мононитрену) принадлежит полоса поглощения с  $\lambda_{\max} = 380$  нм, зафиксированная при импульсном возбуждении 4,4'-диазидобифенила [107].

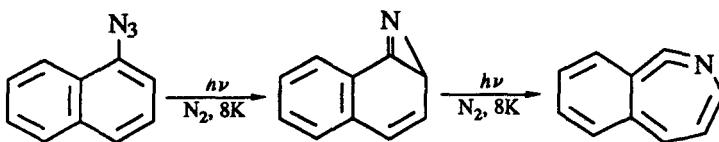
Дидегидроазепины (азациклогептатетраены) имеют характерную полосу в ИК-спектре ( $\nu_{\max} \sim 1990$  см  $^{-1}$ ) и малоинтенсивную бесструктурную полосу в ближней УФ-области с максимумом на 340—360 нм. 1Н-Азепины — продукты присоединения первичных и вторичных аминов к дидегидроазепинам, обладают существенно большими, чем последние, поглощением в той же области спектра ( $\lambda_{\max} \approx 360$  нм). Продукты их дальнейших фотопревращений — 3Н-азепины — поглощают в более коротковолновой области [15, 102].

### в) Фотолиз полиядерных ароматических азидов

Сопряжение бензольного кольца, содержащего реакционную группу, с другими ароматическими кольцами приводит к существенному изменению химического поведения нитренов и других промежуточных частиц [10]. Например, в отличие от фотолиза PhN<sub>3</sub> и его производных, при фотолизе полиядерных ароматических азидов в присутствии

первичных и вторичных аминов образуются не 3Н-азепины, а ароматические диалкиламины — продукты, типичные для реакций с участием азиринов [10, 53, 109—111].

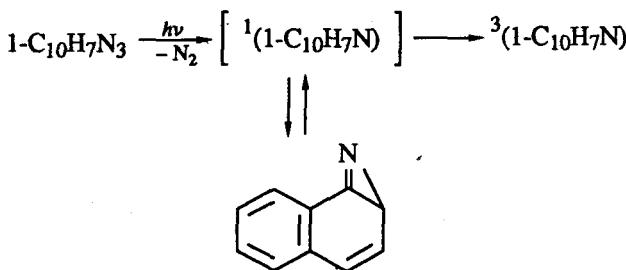
При облучении 1- и 2- $C_{10}H_7N_3$  в матрице Ar и  $N_2$  при 8 К в ИК-спектрах продуктов обнаружен набор полос, принадлежащих трициклическим азиринам (1708—1736  $\text{cm}^{-1}$ ) [112]. При длительном облучении они исчезают и появляется новый набор полос (1910—1930  $\text{cm}^{-1}$ ), которые могут принадлежать соответствующим дидегидроазепинам.



Однако при облучении 1- $C_{10}H_7N_3$  в стеклообразных матрицах при 77 К образуется триплетный  $^3(1-C_{10}H_7N)$  [113].

Количество работ, посвященных импульсным исследованиям фотолиза поликонденсированных азидов, невелико [36, 42, 53, 70]. Райзером и др. [36] впервые зарегистрировано промежуточное поглощение при импульсном фотолизе 1- $C_{10}H_7N_3$  и 1-азидаантрацена, которое было отнесено ими к триплетным нитренам [36]. В [42] показано, а в [53] подтверждено, что при возбуждении 1-PyN<sub>3</sub> на временах короче 15 нс (время лазерного импульса) образуется продукт с максимумом в спектре поглощения в области 455 нм. За 22 нс при комнатной температуре и за 34 нс при 77 К эта частица переходит в другую форму с максимумом на 420 нм [42, 53]. Последняя образуется также при триплетной сенсибилизации, имеет спектр поглощения, идентичный спектру  $^3(1\text{-PyN})$  при 77 К, и в условиях лазерного возбуждения гибнет по реакции второго порядка, давая 1,1'-азопирен. Авторы [42] отнесли поглощение с максимумом в области 420 нм к  $^3(1\text{-PyN})$ , а в области 455 нм — к  $^1(1\text{-PyN})$ . В [53] не исключают возможность, что последней частицей является соответствующий азирин.

Фотолиз 1- $C_{10}H_7N_3$  в бензоле приводит к образованию 1,1'-азонафталина, а в диэтиламине образуется значительное количество 1-аминонафталина [53, 109]. При импульсном возбуждении 1- $C_{10}H_7N_3$  в бензоле не зарегистрировано поглощение в области 350—650 нм сразу после лазерной вспышки (13 нс). Однако интенсивность поглощения в ближней УФ-области с максимумом на 370 нм экспоненциально растет со временем, время нарастания равно  $2.8 \pm 0.2$  мс. Частицей, имеющей поглощение на 370 нм, является  $^3(1-C_{10}H_7N)$ . Он гибнет по реакции второго порядка, давая 1,1'-азонафталин. Предшественником  $^3(1-C_{10}H_7N)$ , имеющим время жизни 2,8 мс, является азирин [53].



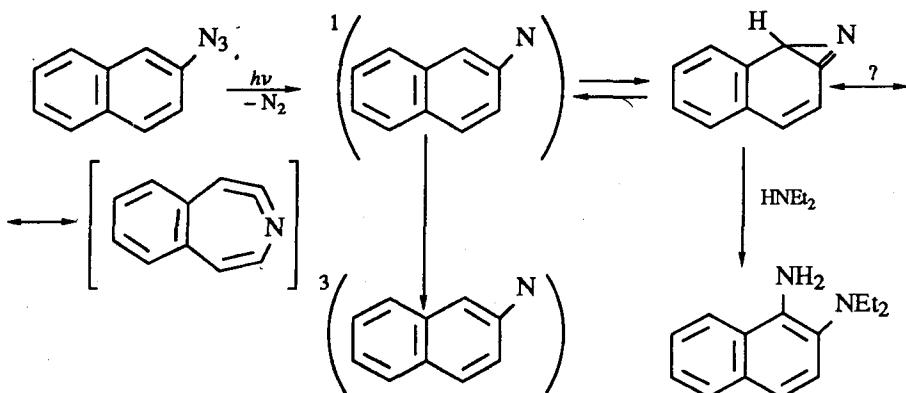
При облучении 2- $C_{10}H_7N_3$  и 2-PyN<sub>3</sub> в бензоле выделены азосоединения, а в присутствии DEA — 2-диэтиламино-1-нафтиламин и 2-диэтиламино-1-пирениламин [53, 113]. Триплетно-сенсибилизованный фотолиз 2- $C_{10}H_7N_3$  в присутствии DEA не приводит к образованию диаминов [53]. Сразу после лазерного возбуждения 2- $C_{10}H_7N_3$  не зарегистрировано поглощение в области 350—650 нм. Затем на временах ~1 мс по реакции второго порядка образуется азонафталин. При триплетной сенсибилизации бензофеноном зарегистрировано образование  $^3(2-C_{10}H_7N)$ , поглощающего в ближней УФ-области с максимумом на 365 нм, который по реакции второго порядка и существенно быстрее, чем при прямом фотолизе, превращается в азонафталин [53].

В присутствии DEA не обнаружено образование новых промежуточных частиц, но выход азонафталина существенно падает. Различие в фотохимии 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> и 2-C<sub>10</sub>N<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, по-видимому, обусловлено тем, что время жизни азирина в последнем случае существенно длиннее [53].

В случае 2-PyN<sub>3</sub> за время лазерного импульса появляется поглощение с максимумом на 420 нм, принадлежащее <sup>3</sup>(2-PyN<sub>3</sub>). В растворе DEA после лазерного импульса также зарегистрировано поглощение в области 420 нм, которое через 2,5 мс исчезает, а вместо него появляется поглощение в области 445 нм, отвечающее 2-диэтиламино-1-пирениламину. Шустер и др. [53] предположили, что превращение синглетного 2-PyN в триплетный обратимо.

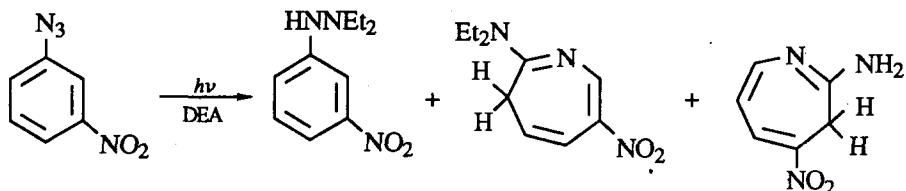
Для превращений поликонденсированных азидов под воздействием облучения можно предложить следующую общую схему первичных процессов, которую для 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> можно представить в виде:

Схема 2

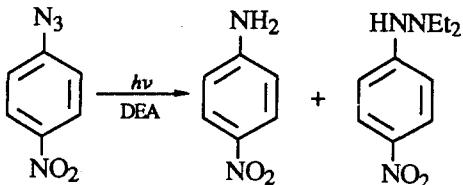


#### IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИНГЛЕТНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ЧАСТИЦ

Внедрение в C—H-связь и стереоспецифическое присоединение по двойным связям не характерны для синглетных ароматических нитренов [10]. Соединения, которые формально являются продуктами внедрения в C—H-связь, образуются часто в результате отрыва атома H триплетными нитренами [114, 115]. Имеется несколько сообщений [32, 116–118] о внедрении в N—H-связь синглетных арилнитренов с акцепторными заместителями. При облучении 4-цианфенилазида в диметиламине [116, 117] и 3-нитрофенилазида в DEA [118] наряду с соответствующими 3Н-азепинами образуется гидразин.



При облучении 4-нитрофенилазида в DEA образуются 4-нитроанилин и N-(4-нитрофенил)-N',N'-диэтилгидразин (9%) [32]



Значительное падение выхода гидразина при триплетной сенсибилизации [117] и различие зависимостей выходов гидразина и азепинов [116, 117] или анилина и гидразина [32] от концентрации аминов свидетельствует о том, что предшественником гидразина является синглетный нитрен.

## 1. Реакция изомеризации синглетных ароматических нитренов

Наиболее характерной реакцией синглетных ароматических нитренов является изомеризация в соответствующие дидегидроазепины (схема 1) или в трициклические азирины (схема 2). Известно, что изомеризация происходит на временах короче 10 нс (время лазерного импульса) [12—16]. Реакция изомеризации термически активирована, по грубой оценке константа скорости изомеризации  ${}^1\text{PhN}$  при комнатной температуре равна  $10^{11 \pm 1} \text{ с}^{-1}$  [16]. При облучении в присутствии аминов таких ароматических азидов как *n*-нитро-, *o*- и *n*-циано-, *o*-хлор-, *n*-амино- и *n*-диметиламинофенил-азидов [10, 13, 32, 119, 120] ЗН-азепины не образуются.

В отличие от перечисленных выше замещенных фенилазидов для  $\text{PhN}_3$  и большого числа его производных в присутствии аминов с высоким выходом образуются ЗН-азепины [10, 13]. За меру эффективности образования промежуточных дидегидроазепинов в [13] принято отношение их ИК-поглощения в области  $1887 \text{ см}^{-1}$  к величине поглощения для *n*-хлорфенилазида (табл. 7). Влияние тяжелых атомов (Cl, Br, I) на выход дидегидроазепинов авторы [13] связывают с усилением интеркомбинационной конверсии (ИКК) в исходных азидах. Причиной низкого выхода дидегидроазепинов в случае 3- и 4-нитрофенилазидов, по их мнению, является усиление ИКК в азидах при введении нитрогруппы. В случае 2-диметиламинофенилнитрена предполагается низкая эффективность реакции изомеризации, что подкреплено данными MNDO-расчета потенциального барьера реакции [13].

## 2. Реакции 1,2-дидегидроазепинов

Обнаружено [13], что скорость превращения 1,2-дидегидроазепина повышается с ростом концентрации  $\text{PhN}_3$  и константа скорости псевдопервого порядка линейно зависит от концентрации. Константа скорости бимолекулярной реакции дидегидроазепина с  $\text{PhN}_3$  в гептане при комнатной температуре равна  $7,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

Таблица 7

Сравнительные величины оптической плотности промежуточного ИК-поглощения в области  $1887 \text{ см}^{-1}$  ( $\Delta D_{\text{отн}}$ ) при импульсном возбуждении пара-замещенных фенилазидов (*n*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ) и значения константы скорости ( $k_4$ ) реакции 5-замещенных 1,2-дидегидроазепинов с диэтиламином в циклогексане [13]

X	$\Delta D_{\text{отн}}$	$k_4, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
H	0,83	$6,5 \cdot 10^6$
Ph		$3,6 \cdot 10^5 (1,4 \cdot 10^4)^*$
SMe		$1,6 \cdot 10^5$
OMe	0,48	$2,5 \cdot 10^4$
CO <sub>2</sub> H		$3,0 \cdot 10^7$
CONMe <sub>2</sub>		$4,4 \cdot 10^7$
COMe		$2,8 \cdot 10^8$
NO <sub>2</sub>	< 0,05 (0,12**)	
Cl	1,00	$1,3 \cdot 10^8$
Br	1,14	$1,7 \cdot 10^8$
I	0,22	$2,7 \cdot 10^8$

\*Приведено значение константы скорости реакции с N,N-дизопропиламином;

\*\*приведено  $\Delta D_{\text{отн}}$  для X = *m*-NO<sub>2</sub>

Таблица 8

Активационные параметры эффективной константы скорости ( $\tilde{k}$ )  
конверсии 5-метил-1,2-дидегидроазепина в триплетный толилизин [17, 25]

Растворитель	$\tilde{k}$ (298К), с <sup>-1</sup>	$\lg \tilde{k}_0$ , с <sup>-1</sup>	$E_{акт.}$ , ккал/моль
Гексан	92	9,5±0,2	10,3±0,4
Ацетонитрил	$8 \cdot 10^2$	9,6±0,2	9,1±0,3
Этанол	$5 \cdot 10^3$	8,0±0,1	5,9±0,2

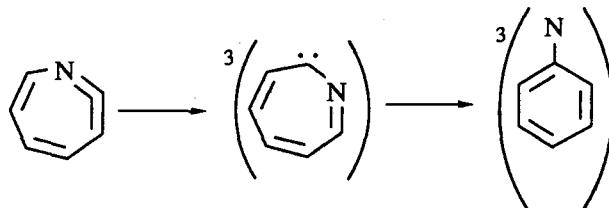
[13]. По-видимому, эта реакция приводит к образованию неидентифицированных полимерных продуктов при фотолизе и термолизе  $\text{PhN}_3$  и его производных [10]. Реакция дидегидроазепинов с азидами может приводить к увеличению квантового выхода фотолиза азидов с ростом их концентрации [29—31].

Экстраполяцией к нулевой концентрации азида найдено время жизни 1,2-дидегидроазепина в гейтане при комнатной температуре (4,8 мс) [13]. Измерены времена жизни ( $\tau$ ) замещенного дидегидроазепина, образующегося при импульсном фотолизе *n*-толилазида в различных растворителях в интервале температур 13—60°C [17, 25]. *n*-Толилазид брался в очень низких концентрациях ( $< 5 \cdot 10^{-5}$  М), поэтому реакция дидегидроазепина с ним не вносила вклад в измеряемое время жизни. Активационные параметры ( $\tilde{k}_0$  и  $E$ ) эффективной константы необратимой конверсии дидегидроазепина в триплетный нитрен ( $\tilde{k} = 1/\tau$ ) приведены в табл. 8. Эффективная константа  $\tilde{k}$  следующим образом выражается через константы элементарных стадий (см. схему 1)

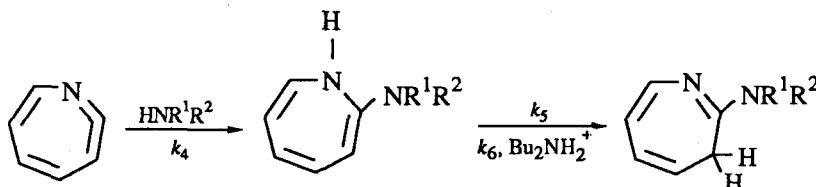
$$\tilde{k} = k_3 k_2 / (k_1 + k_3) \approx k_3 k_2 / k_1. \quad (9)$$

Так как константа скорости ИКК ( $k_3$ ) обычно не зависит от температуры, то величина  $E$ , по-видимому, равна энタルпии реакции изомеризации *n*-толилнитрена в соответствующий дидегидроазепин. При проведении реакции в этаноле было найдено существенное падение величины  $E$ , а так как не проверялось, имеет ли место взаимодействие дидегидроазепина с этанолом, то нельзя исключить, что такое уменьшение  $E$  связано именно с вкладом этой реакции.

В отличие от общепринятых представлений [9, 16] о протекании необратимой конверсии 1,2-дидегидроазепинов в триплетный нитрен через синглетный нитрен (схема 1), в [13] на основании данных MNDO-расчетов предложен альтернативный путь



Реакция дидегидроазепинов с аминами приводит к 1Н-азепинам, которые затем изомеризуются в стабильные 3Н-азепины [12, 13, 15, 88, 102]



Для ряда ортозамещенных фенилазидов 1Н-азепины достаточно устойчивы, их образование регистрировали по спектрам ЯМР [88].

Таблица 9

Активационные параметры и величины констант скоростей реакции дидегидроазепинов, образующихся при импульсном возбуждении производных  $\text{PhN}_3$ , с дибутиламином ( $k_4$ ), значения констант скоростей мономолекулярной ( $k_5$ ) и катализированной  $\text{Bu}_2\text{NH}_2^+$  ( $k_6$ ) перегруппировки 1Н-азепинов в 3Н-азепины в ацетонитриле при  $21,7 \pm 0,3^\circ\text{C}$  [102]

Заместитель в фенилазиде	$k_4$ , л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$	$k_4^\circ$ , л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$	$E_4$ , ккал/моль	$k_5$ , с $^{-1}$	$k_6$ , л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$
Н	$3,5 \cdot 10^7$			11	$3,1 \cdot 10^6$
H*	$9,7 \cdot 10^5$	$(4,2 \pm 1,4) \cdot 10^4$	$-1,8 \pm 0,2$	0,11	
<i>o</i> -Ме	$7,5 \cdot 10^4$	$(5,9 \pm 1,3) \cdot 10^5$	$1,1 \pm 0,2$	$\sim 10^{-4}^{**}$	72
<i>o</i> -Et	$2,9 \cdot 10^4$			$\sim 10^{-4}^{**}$	
<i>o</i> -CF <sub>3</sub>	$7,8 \cdot 10^8$			$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	250
<i>n</i> -Ме***	$1,6 \cdot 10^6$				

\*Приведены значения  $k$  и  $E$  в гексане; \*\* $k_5$  измерено в диоксане; \*\*\*приведено значение константы скорости реакции с *tert*- $\text{BuNH}_2$  в этаноле [17]

На скорость образования 1Н-азепина влияет природа растворителя и заместителей в фенильном ядре (табл. 9) [102]. При концентрации аминов выше 3 М скорость образования 1Н-азепина перестает зависеть от концентрации и природы амина [15]. Наличие отрицательной энергии активации (табл. 9) и нелинейной зависимости скорости реакции от концентрации амина свидетельствуют о возможном участии в реакции с аминами двух промежуточных продуктов [102].

Из кинетики спада ИК-поглощения ряда производных дидегидроазепина определены величины константы скорости  $k_4$  [13]. Найдено, что величина  $k_4$  меняется более, чем на два порядка при варьировании заместителей в 5-положении 1,2-дидегидроазепина (см. табл. 7) и растет с увеличением их электроноакцепторной способности. Наблюдается удовлетворительная линейная зависимость логарифма константы  $k_4$  от  $\sigma$ -константы Гамметта [13].

Скорость реакции изомеризации 1Н-азепина в стабильный 3Н-азепин не зависит от концентрации амина и значительно увеличивается в присутствии ионов дибутиламмония [102]. Активационные параметры констант скоростей мономолекулярной и катализированной ионами  $\text{Bu}_2\text{NH}_2^+$  изомеризации 1Н-азепина в 3Н-азепин приведены в табл. 10.

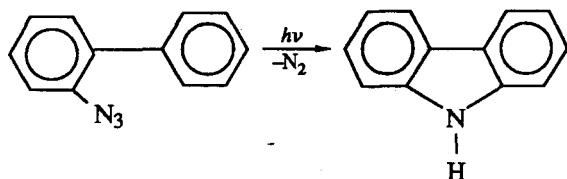
Таблица 10

Активационные параметры констант скоростей мономолекулярной ( $k_5$ ) и катализированной ионами  $\text{Bu}_2\text{NH}_2^+$  ( $k_6$ ) перегруппировки 1Н-азепина в 3Н-азепин [102]

Азид	Растворитель	$k_5^\circ$ , с $^{-1}$	$E_5$ , ккал/моль	$k_6^\circ$ , л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$	$E_6$ , ккал/моль
Фенилазид	Гексан	$0,7 \pm 0,3$			
	Ацетонитрил	$(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^2$	$1,1 \pm 0,4$	$(3,8 \pm 0,7) \cdot 10^8$	$2,6 \pm 0,2$
<i>o</i> -Толилазид	Гексан				
	Ацетонитрил		$2,0 \pm 0,2$	$(5,5 \pm 0,8) \cdot 10^9$	$9,9 \pm 0,5$

### 3. Циклизация орто-замещенных ароматических азидов

Известно большое количество фотохимических и термических реакций орто-замещенных арилазидов, приводящих к образованию продуктов циклизации [10]. В настоящем обзоре будет рассмотрена только фотохимическая циклизация *o*-азидобифенила (*o*-AB) в карбазол.



В результате фотолиза 10<sup>-2</sup> М раствора *o*-AB Свентоном и др. [52] были выделены карбазол (68—74%) и 2,2'-азобифенил (8—12%). Триплетные тушители (диены, пирен, кислород) уменьшали, а триплетные сенсибилизаторы (бензофенон, ацетофенон) увеличивали выход азосоединения (до 39—49%) [52]. При облучении *o*-AB в присутствии DEA наряду с карбазолом образуется 3Н-азепин [101, 103, 121]. Выход карбазола при фотолизе *o*-AB и его 2',3'-дизамещенных аналогов остается значительным даже в чистом DEA (49% для *o*-AB). Отношение выходов карбазола и 3Н-азепина с ростом концентрации DEA вначале быстро падает, а затем остается практически постоянным [103].

Изучена кинетика образования карбазола ( $\lambda_{\max} = 289$  нм) и гибели промежуточного продукта, поглощающего в области  $\lambda_{\max} = 342$  нм, которым, по мнению авторов [100], является триплетный нитрен. Константы скорости образования карбазола ( $k_7$ ) и расходования промежуточного продукта ( $k_8$ ) в циклогексане совпадали с точностью до множителя 2. На этом основании авторами [100] сделан вывод, что предшественником карбазола является триплетный нитрен. Позднее Сандбергом и др. [101] воспроизведены результаты [100] и показано, что константы  $k_7$  и  $k_8$  в гексане отличаются в два раза, а в других растворителях более чем на два порядка [101]. Образующееся в ходе реакции промежуточное соединение не превращается в заметном коли-

Таблица II

Величины эффективных констант скоростей образования карбазола ( $k_7$ )  
и гибели промежуточного продукта ( $k_8$ )  
для *o*-азидобифенила и его производных при 20±1°C [101]

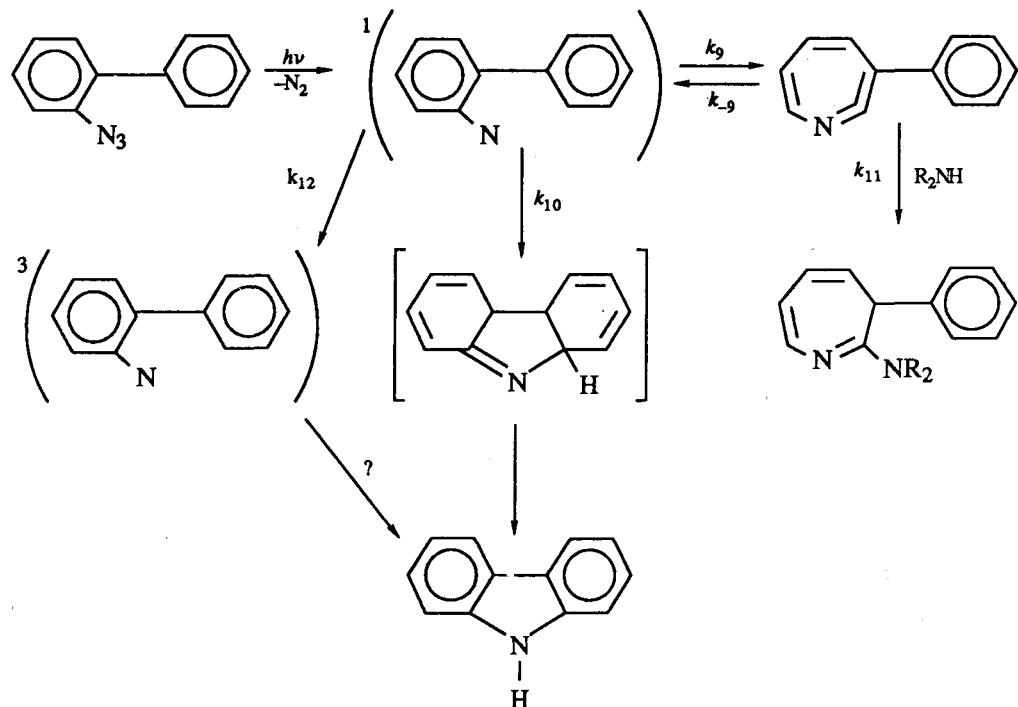
Заместитель	Растворитель	$k_7, \text{с}^{-1}$	$k_8, \text{с}^{-1}$
H	Гексан	980	490
	Циклогексан	960*	—
	Тетрагидрофуран	$5,0 \cdot 10^3$	27
	Ацетонитрил	$9,8 \cdot 10^3$	—
	Метанол	$19,6 \cdot 10^3$	9,9
2,4,6-D <sub>3</sub>	Циклогексан	$1,0 \cdot 10^3$ *	260*
	Тетрагидрофуран	$4,9 \cdot 10^3$	11,3
3,5-Me <sub>2</sub>	Гексан	$1,3 \cdot 10^3$	390
	Тетрагидрофуран	$6,7 \cdot 10^3$	12,4
	Ацетонитрил	$7,5 \cdot 10^3$	12,6
3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Гексан	140	~140
	Тетрагидрофуран	830	—
	Ацетонитрил	$1,6 \cdot 10^3$	—

\*Приведены значения  $k$  при 18°C.

честве в карбазол. Проведены также кинетические исследования 2',4',6'-тридайтеро-, 3',5'-диметил- и 3',5'-ди(трифторметил)производных *o*-АВ (табл. 11) и предложены три гипотетических механизма образования карбазола [101].

Основываясь на результатах, полученных для *o*-АВ [52, 101, 103, 121, 122], и по аналогии с превращениями других арилазидов (схема 1), можно предложить следующий механизм образования карбазола (схема 3):

Схема 3



Реакции триплетного нитрена могут приводить к образованию азосоединения [52]. Не исключено, что небольшая, часть карбазола также образуется через триплетный нитрен.

Эффективная константа скорости  $k_7$  в предположении малости  $k_{12}$  равна

$$k_7 = k_{10}k_g/(k_g + k_{10}). \quad (10)$$

В присутствии амина выход карбазола стремится к величине

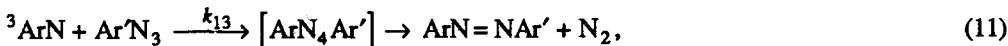
$$\Phi_{\min} = k_{10}/(k_{10} + k_g).$$

Для *o*-АВ  $\Phi_{\min} \approx 0,5$  и, следовательно,  $k_{10} \approx k_g$ . Энергия активации процесса образования карбазола, по-видимому, близка к величине энталпии изомеризации синглетного нитрена в дидегидроазепин. Измеренная в циклогексане величина энергии активации (11,5 ккал/моль [100]) близка к значению энергии активации константы скорости ( $\tilde{k}$ ) конверсии 5-метил-1,2-дидегидроазепина в триплетный толилинитрен (10,3 ккал/моль [17, 25]). Рост  $k_7$  при переходе от гексана к ацетонитрилу и метанолу (см. табл. 11) совпадает с аналогичными изменениями  $\tilde{k}$  (см. табл. 8). Предложенный механизм (схема 3) удовлетворительно объясняет имеющиеся экспериментальные данные, но природа промежуточного соединения, поглощающего в области  $\lambda_{\max} \approx 340$  нм, не ясна.

## V. РЕАКЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРЕНОВ

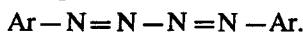
### 1. Образование азосоединений

Имеется два пути образования азосоединений [32, 36, 53, 70, 106]

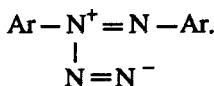


Существование путей (11) подтверждено регистрацией смешанных азосоединений при облучении 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> или 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> в присутствии PhN<sub>3</sub> [53]. При фотолизе *n*-нитрофенилазида в присутствии PhN<sub>3</sub> (4-нитрофенил)азобензол не обнаружен [32]. Реакция (11) была зарегистрирована при импульсном фотолизе 1-азидоантрацена ( $k_{13} = 0,5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) в этаноле [36].

Выход азонафталина при облучении 1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> нелазерными источниками света меняется за несколько часов в темновых условиях с 22 до 46% (в случае 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> с 22 до 45%) [53]. Этот результат подтверждает существование относительно стабильного промежуточного аддукта. Предполагается, что он имеет структуру 1,4-тетраазина [53].



Возможна также структура 1,2-тетраазина [9, 10]



Выход азобензола после окончания фотолиза PhN<sub>3</sub> не увеличивается [15].

Скорость реакции (12) контролируется диффузией [36], величина константы скорости  $k_{14}$  примерно на порядок ниже теоретического предела для диффузионно-контролируемых реакций (табл. 12).

В обзоре Смита [9] рассматривается третий путь образования азосоединений: димеризация аминильных радикалов, получающихся в результате отрыва триплетными нитренами атома водорода от растворителя, субстрата или продукта, и последующее дегидрирование гидразосоединений.

### 2. Реакция отрыва атома водорода

Типичными продуктами реакций триплетных ароматических нитренов наряду с азосоединениями являются амины [10, 36]



В импульсных экспериментах реакция (13) не конкурирует с (12), поэтому количественная информация о ней ограничена. Величина константы скорости отрыва атома водорода от гексана триплетным  ${}^3(1\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N})$  и от этанола 4,4'-динитренобифенилом<sup>1</sup> оценена, как равная  $2,6 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  [36]. Предполагается, что отрыв атома Н от ароматической системы азива или нитрена приводит к полимерным продуктам [36].

Вклад реакции (13) становится преобладающим в полимерных матрицах, в этом случае основными продуктами являются амины (преимущественно первичные).

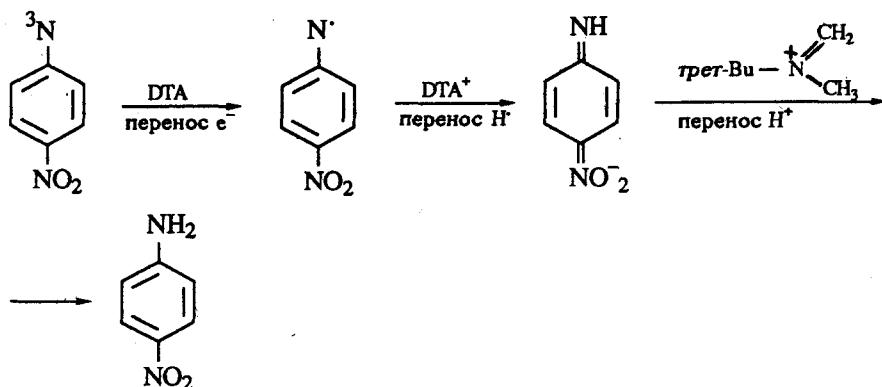
<sup>1</sup> Согласно [107], при импульсном возбуждении 4,4'-бифенилдиазида образуется триплетный мононитрен.

Величины констант скорости рекомбинации ( $k_{14}$ )  
триплетных ароматических нитренов ( ${}^3\text{ArN}$ )

Ar	Растворитель	$k_{14} \cdot 10^{-9}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылки
1-Нафтил	Гексан	0,55±0,05	[36]
	Бензол	0,45	—
	Этанол	0,40	—
	Жидкий парафин	0,09	—
1-Пиренил	Бензол	2,1±0,2	[70]
4-Нитрофенил	»	1,0	[32]

Кинетика гибели  ${}^3\text{ArN}$  в полимерных матрицах не описывается простыми кинетическими уравнениями [36]. Кинетические кривые охарактеризованы тремя различными временами: время  $t_0$ , оцененное из начального наклона кинетической кривой, время  $t_{1/2}$ , когда концентрация  ${}^3\text{ArN}$  падает в два раза, и время  $t_1$  — продолжительность всего процесса. Время  $t_{1/2}$  варьируется в пределах от  $10^{-3}$  с в мягком полимере (полистирол, пластифицированный толуолом) до 0,1—2 с в жестких полимерах. Лимитирующей стадией в последних является подстройка окружения (конфигурационная диффузия). Электроноакцепторные заместители увеличивают скорость отрыва атома H, логарифм времени жизни изменяется следующим образом:  $\lg t = -0,2$  (*n*-морфолинофенилнитрен),  $\lg t = -0,8$  (2,4,6-триметилфенилнитрен) и  $\lg t = -1,5$  (*n*-ацетилфенилнитрен) [99].

Альтернативный путь образования амина предложен для *n*-нитрофенилазида в присутствии N,N-диметил-*трет*-бутиламина (DTA) [32, 106].



### 3. Фотохимическое окисление ароматических азидов

Впервые о реакции триплетных ароматических нитренов с кислородом упоминается в [22]. Реакция шла при 77 К, лимитировалась подвижностью O<sub>2</sub> и сопровождалась образованием соединения, поглощающего в области 400—650 нм, которое исчезало при размораживании матрицы. Долгое время считали, что основными кислородсодержащими продуктами фотолиза ароматических азидов являются нитросоединения [69, 70, 104, 123, 124]. Зарегистрированы также азоксисоединения, которые образуются по реакции [32, 124, 125]

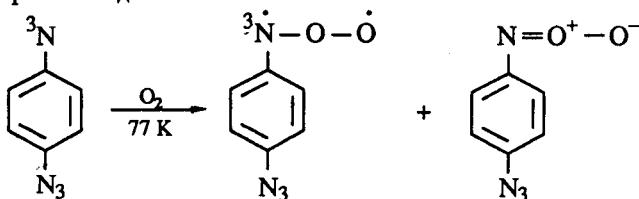


Показано, что нитробензол (PhNO<sub>2</sub>) является основным продуктом фотолиза PhN<sub>3</sub> в ацетонитриле при высокой концентрации PhN<sub>3</sub> ( $1,2 \cdot 10^{-2}$  М). При понижении концентрации PhN<sub>3</sub> до  $10^{-4}$  М единственным продуктом фотолиза становится нитрозобензол (PhNO) [29]. Авторы [29] считают, что PhNO является первичным продуктом,

а  $\text{PhNO}_2$  получается из него в ходе вторичного фотолиза (механизм образования  $\text{PhNO}$  не предложен).

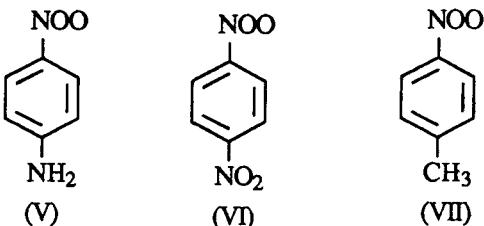
Вскоре было обнаружено, что при облучении *n*-азидоанилина в насыщенных кислородом аprotонных растворителях образуются *n*-нитрозо- и *n*-нитроанилин, последний не является продуктом вторичного фотолиза [126]. Образование при фотолизе  $\text{PhN}_3$  и ряда его производных одновременно нитро- и нитрозосоединений зарегистрировано в недавних работах [25, 32—34, 125]. Авторы [127] отрицают, что  $\text{PhNO}_2$  является продуктом вторичного фотолиза  $\text{PhNO}$ .

Установлено, что триплетный *n*-азидофенилнитрен реагирует в стеклообразных матрицах при 77 К с растворенным кислородом с образованием двух типов аддуктов: парамагнитного, имеющего характерный для триплетных частиц спектр ЭПР ( $D = 0,11 \text{ см}^{-1}$ ), и диамагнитного, обладающего интенсивной полосой поглощения в видимой области (400—500 нм) [69]. Предполагается, по аналогии с химией карбенов, что они имеют структуру *n*-азидофенилиминодиокси-бирадикала и биполярного нитрозооксида.



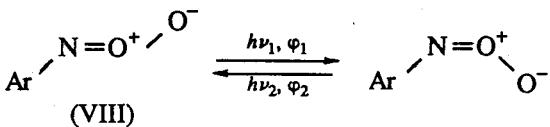
Образование парамагнитного аддукта зарегистрировано в реакции  $\text{O}_2$  с 4,4'-динитрено-азобензолом [69]. Реакция с кислородом  $^3\text{PhN}$  и его *n*-нитро-, *n*-метокси-, *n*-амино- и *n*-диметиламинопроизводных приводит к окрашенному диамагнитному аддукту, парамагнитный аддукт не зарегистрирован [25, 34, 69]. По-видимому, образование одновременно диамагнитного и парамагнитного аддуктов скорее исключение, чем правило.

Квантовохимические расчеты методом AM1 показали, что возможны два структурных изомера (*цик*- и *транс*-) аддуктов (V)—(VII) [25]

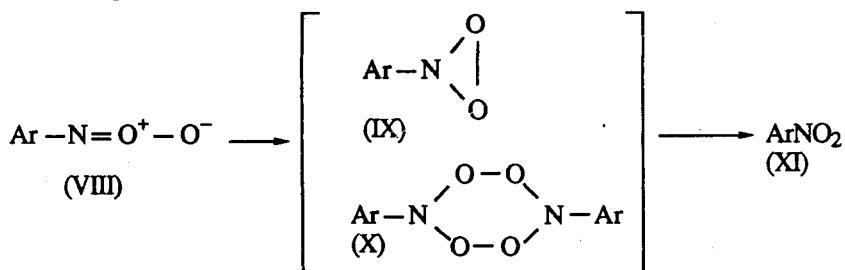


Причем для *цик*-изомеров основным состоянием является синглетное (триплетное лежит выше на 8—10 ккал/моль). Для *транс*-изомеров расчеты приводят к практически вырожденному синглетному и триплетному состояниям. Следовательно, диамагнитный и парамагнитный аддукты имеют не только различные электронные состояния, но и являются структурными изомерами, поэтому и не наблюдается релаксации в более стабильный аддукт [69].

В реакции триплетного *n*-аминофенилнитрена с  $\text{O}_2$  при 95 К образуются два диамагнитных аддукта ( $\lambda_{\max} = 495$  и 588 нм), по-видимому, *цик*- и *транс*-формы (V). Более стабильной является форма, поглощающаяся в области  $\lambda_{\max} = 495$  нм, которая остается единственным продуктом при 100 К. Под действием света возможны их взаимные превращения ( $\phi_1 + \phi_2 \approx 1$ ) [17, 25]



По аналогии с карбенами [127, 128], авторы [69] предположили участие в термических превращениях нитрозооксидов соединений (IX) или (X)



Действительно, при нагревании до 115 К соединение (V) превращается в промежуточное соединение, имеющее максимум поглощения в области 336 нм (в метилциклогексане) и 318 нм (в смеси толуол—тетрагидрофуран). При размораживании матриц образуются *n*-нитро- (XII) и *n*-нитрозоанилин (XIII) в сравнимых количествах [17, 25]. Образование одновременно нитро- и нитрозосоединений легко представить, если предположить в качестве промежуточного соединение (X).

При комнатной температуре в условиях импульсного возбуждения зарегистрировано образование (V) по реакции



**Кинетика спада поглощения соединения (V) описывается реакцией второго порядка (как и следует ожидать в случае образования (X))**



Для константы  $k_{17}$  получены значения  $(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^9$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> в толуоле и  $(0,72 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> в гексане [34, 130].

Димерный пероксид (X) распадается по двум каналам (табл. 13)



Таким образом, механизм фотопревращений *n*-азидоанилина (XIV) в присутствии O<sub>2</sub> следующий [17, 33, 34]:

#### Схема 4

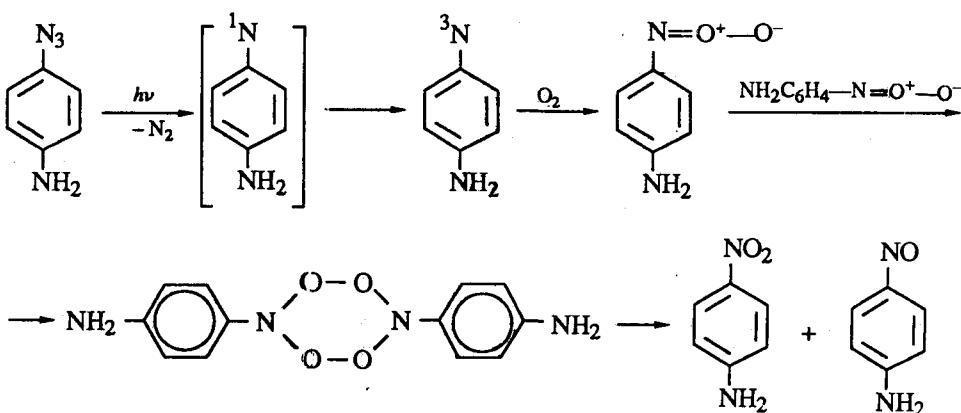


Таблица 13

Активационные параметры констант скоростей образования *n*-нитро-( $k_{18}$ ) и *n*-нитрозоанилина ( $k_{19}$ ) [33, 34]

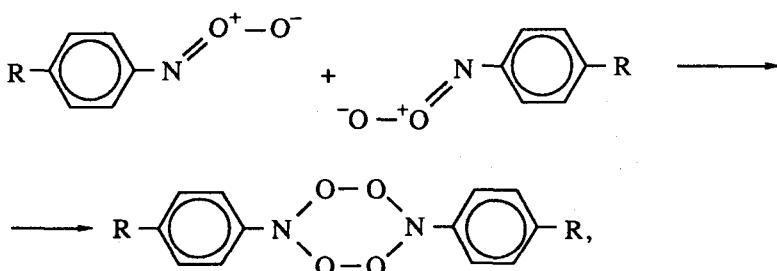
Растворитель	$k_{18}$ (298 К), с <sup>-1</sup>	$\lg k_{18}^{\circ}$	$k_{19}$ (298 К), с <sup>-1</sup>	$\lg k_{19}^{\circ}$	$E_{18} = E_{19}$ , кДж/моль
Гексан	1,9	15,8±0,8	0,8	15,4±0,8	88,5±4,6
Толуол	0,8	12,9±0,6	1,0	13,1±0,6	74,5±3,8

Таблица 14

Экспериментальные и теоретические величины максимумов длинноволновых полос в спектрах производных фенилнитрозооксида [17, 25]

Заместитель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{эксп}} (77 \text{ K}), \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{эксп}} (300 \text{ K}), \text{нм}$	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{теор}}, \text{нм}$	
			<i>цис</i>	<i>транс</i>
<i>n</i> -NH <sub>2</sub>	495 и 588	440±5	406	430
<i>n</i> -NO <sub>2</sub>	388	380±5	381	393
<i>n</i> -Me	400	395±5	393	415

Образование нитрозооксидов зарегистрировано при низкотемпературном и импульсном фотолизе *n*-нитро- и *n*-метилфенилазидов (табл. 14). Промежуточные продукты со структурой (IX) или (X) не зафиксированы. Кинетическая кривая спада поглощения (VII) удовлетворительно описывается реакцией первого порядка с константой, равной 0,2 с<sup>-1</sup> в гексане при 20°C. Кинетическая кривая гибели (VI) не экспоненциальна, но не соответствует и реакции второго порядка ( $\tau_{1/2} \approx 0,2$  с) [25]. Можно предположить, что фотопревращения *n*-нитро- и *n*-метилфенилазидов не описываются схемой 4, но можно дать объяснение экспериментальным фактам и в рамках этой схемы. Образование димерного пероксида возможно при реакции двух *транс*-арилнитрозооксидов



R = NO<sub>2</sub>, Me.

При столкновении двух арилнитрозооксидов в *цис*-форме их димеризация стерически затруднена. Поэтому надо предположить, что аддукт (V) либо образуется в *транс*-форме, либо легко в нее переходит и затем димеризуется в (X) с константой, близкой к диффузионной. Если в реакции *n*-нитро- и *n*-метилфенилнитренов с кислородом образуются в основном *цис*-(VI) и *цис*-(VII) и лимитирующей стадией является *цис*-*транс*-изомеризация, то гибель (VI) и (VII) не будет описываться реакцией второго порядка [25].

Чтобы преобладающей стала реакция (17), необходимы низкие концентрации азига и промежуточных частиц или использование полимерных матриц [25, 36, 131—133]. В условиях лазерного возбуждения реакцию (17) в растворе зарегистрировать не удалось, дана только верхняя оценка константы ее скорости:  $k_{16} \leq 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для 932

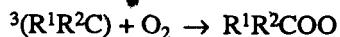
Таблица 15

Величины констант скорости ( $k_{16}$ ) реакции триплетных ароматических нитренов ( $^3\text{ArN}$ ) с кислородом [17, 25]

Ar	Растворитель	T, K	$k_{16} \cdot 10^{-6}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
<i>n</i> -Аминофенил	Гексан	285	$4,5 \pm 1,2$
	Толуол	—	$8,0 \pm 2,0$
<i>n</i> -Нитрофенил	Гексан	293	$0,8 \pm 0,1$
	Этанол	290	$1,1 \pm 0,1$
<i>n</i> -Толил*	Ацетонитрил	290	$1,9 \pm 0,2$
1-Пиренил**	Бензол	—	$0,9 \pm 0,1^{**}$

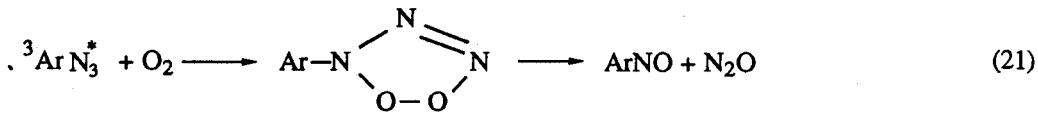
\*Фотолиз *n*-толилазида, сенсибилизирован бензофеноном; \*\*Значение  $k_{16}$  оценено по данным [70].

2,4,6-трибромфенилнитрена [16] и  $k_{16} \leq 2 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для *n*-нитрофенилнитрена [32]. В табл. 15 приведены величины констант скорости  $k_{16}$ , полученные методом лампового импульсного фотолиза [17, 25, 70]. Как видно из таблицы, значения  $k_{16}$  существенно ниже величин для диффузионно-контролируемых процессов и слабо зависят от природы ароматического нитрена. Отметим, что константы скорости реакции с кислородом триплетных карбенов

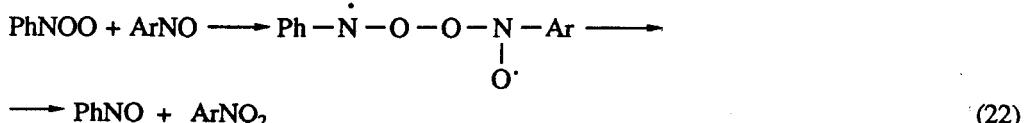


существенно выше —  $(1—5) \cdot 10^9$  [134—136]  $(1,9 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для димезитилкарбена [137]).

Небольшая часть (~20%) *n*-нитронитрозобензола образуется без участия триплетных нитренов, возможно, по реакции [32, 124]



Недавно предпринята попытка изучения реакционной способности PhNOO, который, по мнению авторов [127], является бирадикалом. При облучении PhN<sub>3</sub> в присутствии дифенилсульфида, дифенилсульфоксида или *n*-хлорнитрозобензола происходит окисление последних. Предполагали, что окисление осуществляется в результате взаимодействия последних с PhNOO.



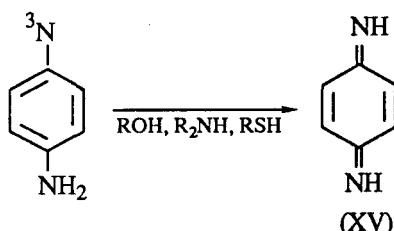
Установлен ряд реакционной способности:



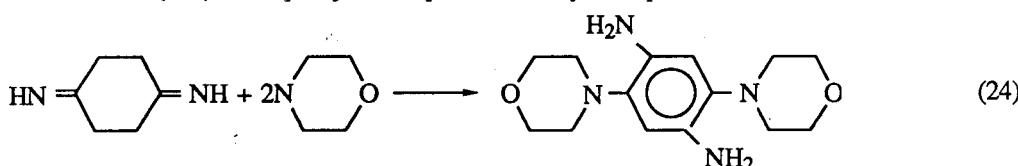
Возможно, протеканием реакции (22) объясняется обнаруженное в [29] увеличение выхода PhNO<sub>2</sub> с ростом концентрации азода.

Фотохимические превращения, описываемые схемой 4, происходят только при облучении *n*-азидоанилина (XIV) в аprotонных растворителях. При фотолизе (XIV) в воде или в гексане с добавками спиртов, аминов и меркаптанов, взятых в концентрации  $10^{-2}$ — $10^{-1}$ , образуется *n*-бензохинондиимин (XV), по-видимому, по реакции

[25, 120]



Соединение (XV) легко вступает в реакцию с нуклеофилами [120]



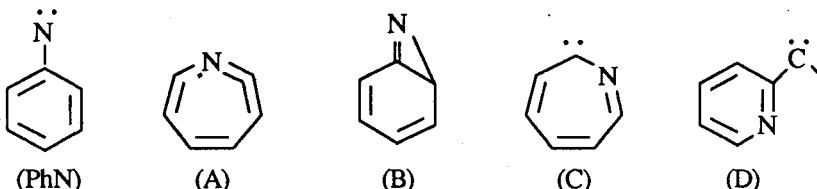
В фотоафинной модификации протеинов нашли применение производные (XIV), например  $\gamma$ -*n*-азидоанилид нуклеозида-5'-трифосфата [138, 139]. Не исключено, что в модификации принимает участие производное (XV), которое вступает в реакцию нуклеофильного присоединения [140].

## VI. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Первые квантовохимические расчеты свойств триплетных ароматических нитренов были проведены в  $\pi$ -электронном приближении [44, 81, 141]. Позднее для интерпретации спектров ЭПР ароматических нитренов использовались расчеты методом INDO [48, 50].

Информация о свойствах синглетных ароматических нитренов ограничена. Из фотоэлектронных спектров аниона NH<sup>-</sup> в газовой фазе измерена величина расщепления между основным ( $^3\Sigma^-$ ) и первым возбужденным ( $^1\Delta$ ) состояниями нитрена NH, которая оказалась равной  $34,6 \pm 0,4$  ккал/моль [142]. Долгое время данные квантовохимических расчетов были единственной информацией о величине синглет-триплетного расщепления в PhN [143]. Только в 1984 г. экспериментально оценено положение двух нижних синглетных состояний PhN в газе ( $4,3 \pm 0,4$  и  $8,8 \pm 0,5$  ккал/моль) [144, 145].

В [143] методом MINDO/2 проведен расчет геометрии всех возможных промежуточных продуктов фотолиза и термолиза PhN<sub>3</sub>



Относительные энергии этих частиц рассчитаны методами MINDO/2 и INDO/P (параметризация Попла), для оценки многоконфигурационного характера электронных состояний интермедиатов использован метод INDO/P/INDO. Длинноволновые максимумы в рассчитанном методом INDO/S спектре  $^3$ PhN относятся к переходам  $n_z \rightarrow \pi$  (380 нм) и  $n_z \rightarrow n_y$  (330 нм) [143], хотя ранее отмечалось, что спектр  $^3$ PhN обусловлен в основном переходами  $\pi\pi^*$ -типа. Расчетом не воспроизведен также длинноволновый переход с  $\lambda_{00} = 489$  нм.

В [143] предположили, что в ходе реакции образуется  $^1$ PhN в электронной конфигурации с семью  $\pi$ -электронами ( $n_z^2, n_y^1, \pi^1$ ). Однако не ясно, соответствует ли синглет-триплетное расщепление (15—18 ккал/моль) именно этому состоянию или

Таблица 16

Расчетные значения относительных энергий ( $E_{\text{отн}}$ )  
и спектры поглощения гипотетических промежуточных продуктов фотолиза фенилазида по данным [143]

Частица	$E_{\text{отн}}$ , ккал/моль			$\lambda$ , нм (сила осциллятора)
	MINDO/2	INDO/P	INDO/P/INO	
$^1\text{PhN}$	0	0	0	354(0,17), 307(0,03), 250(0,13)
$^3\text{PhN}$	—	-18,4	-15	380, 330, 297, 274, 222
$^1\text{A}$	6,9	—	—	—
$^1\text{B}$	-19	-68,2	-64,6	398(0,03), 313(0,02), 252(0,10)
$^3\text{B}$	—	11,3	—	382, 358, 315, 301, 284, 275
$^3\text{C}$	1,2	58,3	60,6	422(0,08), 354(0,10), 262(1,03)
$^1\text{D}$	6,3	—	—	—

Таблица 17

Результаты расчётов энталпии образования интермедиатов (метод MNDO)

Частица	$\Delta H$ , ккал/моль		
	[13]	[17, 25]	MNDO + KB (2 × 2)
$^1\text{PhN}$	120	121 ( $n_z^2 n_y^2$ )	118
	—	105 ( $n_z^2 n_y^1 \pi^1$ )	
$^3\text{PhN}$	99	98 ( $n_z^2 n_y^1 \pi^1$ )	
$^1\text{A}$	100	—	
$^1\text{B}$	110	—	
$^3\text{C}$	103	—	

состоянию с шестью  $\pi$ -электронами ( $n_z^2 n_y^2$ ) (согласно INDO расчетам Попла и др. [146], последнее является нижним синглетным состоянием). Самой стабильной промежуточной частицей, согласно расчетам (табл. 16) [143], является бициклический азирин (В), что не согласуется с последними экспериментальными данными [12, 13].

Шустером и др. [13] проведен расчет теплот образования всех рассмотренных интермедиатов методом MNDO [147]. В [13] не оговаривается, в какой электронной конфигурации находится  $^1\text{PhN}$ ; из сопоставления с данными [17, 25] следует, что рассматривается конфигурация с шестью  $\pi$ -электронами ( $n_z^2 n_y^2$ ) (табл. 17). По данным [17, 25] и результатам ab initio 3-21G расчета [145] нижнее синглетное состояние  $^1\text{PhN}$  имеет конфигурацию  $n_z^2 n_y^1 \pi^1$ . Необходимы тщательные ab initio расчеты в расширенном базисе, чтобы сделать окончательные выводы об электронной структуре синглетных ароматических нитренов.

Результаты расчетов методом MNDO (табл. 17) неплохо согласуются с экспериментальными данными: синглет-триплетное расщепление (7 ккал/моль) близко к измеренному в [144, 145], разность энергий между  $^1(\text{PhN})$  и  $^1(\text{A})$  (5 ккал/моль) согласуется с величиной, оцененной из эксперимента (5—10 ккал/моль в различных растворителях [17, 25], см. табл. 8). Из расчетных данных в согласии с экспериментом следует, что наиболее вероятной промежуточной частицей, регистрируемой при им-

пульсном фотолизе  $\text{PhN}_3$ , является дидегидроазепин ( $^1\text{A}$ ). Результаты расчетов методами AM1, MNDO и MNDOC практически совпадают, акцепторные ( $n\text{-NO}_2$ ) и донорные ( $n\text{-NH}_2$ ) заместители приводят к небольшому (1—2 ккал/моль) уменьшению синглет-триплетного расщепления в  $\text{ArN}$  [17, 25].

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из рассмотренного материала видно, что механизм фотолиза ароматических азидов в общих чертах понятен. Однако возможность нескольких параллельных реакций ключевых промежуточных частиц (нитренов, дидегидроазепинов и/или азиринов и т.д.) делает процесс сложным и специфичным для каждого конкретного соединения. Соотношение между различными параллельными реакциями зависит также от концентрации реагентов, температуры и вводимых примесей, поэтому результаты, полученные в различных экспериментальных условиях, могут существенно отличаться.

Связь между эффективностью различных каналов превращений промежуточных частиц и их химической структурой не во всех случаях установлена и для решения этой проблемы необходимо расширить кинетический экспериментальный материал. В особенности это касается первичных процессов с участием синглетных промежуточных частиц. Отсутствие данных о константах скорости изомеризации синглетных ароматических нитренов в дидегидроазепины (и/или азирины) не позволяет установить причины влияния заместителей на эффективность образования изомеров.

Существенно лучше изучены реакции триплетных ароматических нитренов, но количественных данных недостаточно. Например, предположение о константе скорости реакции (11) основано на единственной экспериментальной величине. Нет полной ясности в понимании механизма процесса в присутствии кислорода. Противоречивы результаты о цепном фоторазложении азидов. При практическом использовании ароматических азидов необходимо учитывать существование большого числа конкурирующих реакций и влияние на них экспериментальных условий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фотохимические процессы в слоях / Под ред. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1978. С. 104—130.
2. Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1985. С. 133—160.
3. *Breslow D.S. // Azides and Nitrenes. Reactivity and Utility / Ed. E.F.V. Scriven. N.Y.: Acad. Press, 1984. P. 491—522.*
4. *Bayley Y., Staros J.V. // Ibid. P. 433—490.*
5. Аффинная модификация биополимеров / Под ред. Д.Г. Кнопре. Новосибирск: Наука, 1983.
6. *Abramovitch R.A., Davis B.A. // Chem. Rev. 1964. V. 64. P. 149.*
7. *Iddon B., Meth-Cohn O., Scriven E.F.V. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1979. V. 18. P. 900.*
8. *The Chemistry of the Azido Group / Ed. S. Patai. N.Y.: Wiley, 1971. P. 256.*
9. *Smith P.A.S. // Nitrenes / Ed. W. Lwowski. N.Y.: Wiley, 1970.*
10. *Smith P.A.S. // Azides and Nitrenes. Reactivity and Utility / Ed. E.F.V. Scriven. N.Y.: Acad. Press, 1984. P. 95—204.*
11. *Горяннова Т.Ф., Ершов Ю.А., Лившиц Р.М. // Химия высоких энергий. 1975. С. 99.*
12. *Shields C.J., Chrisope D.R., Schuster G.B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 4723.*
13. *Li Y.-Z., Kirby J.P., George M.W. et al. // Ibid. 1988. V. 110. P. 8092.*
14. *Kobayashi T., Ohtani H., Suzuki K. et al. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 776.*
15. *Schrock A.K., Schuster G.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5228.*
16. *Leyva E., Platz M.S., Persy G. et al. // Ibid. 1986. V. 108. P. 3783.*
17. *Gritsan N.P., Pritchina E.A. // J. Inf. Rec. Mater. 1989. V. 178. P. 391.*
18. *Реми Г. // Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 584.*
19. *Окабе Х. // Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. С. 337.*
20. *Livingston R.L., Rao C.N.R. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 765.*
21. *Mugnoli A., Mariani C., Simonetta M. // Acta Crystallogr. 1965. V. 19. P. 367.*

22. Reiser A., Bowes G., Horne R.J. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 3162.  
 23. Smirnov V.A., Brichkin S.B. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 87. P. 548.  
 24. Смирнов В.А., Бричкин С.Б., Алфимов М.В. и др. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. С. 526.  
 25. Притчина Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1989. 174 с.  
 26. Leyshon L.J., Reiser A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1972. P. 1918.  
 27. Shields C.J., Falvey D.E., Schuster G.B. et al. // J. Org. Chem. 1988. V. 53. P. 3501.  
 28. Reiser A., Marley R. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 1806.  
 29. Lee Go C., Waddell W.H. // J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2897.  
 30. Jenkins R.F., Waddell W.H., Richter H.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1583.  
 31. Waddell W.H., Lee Go C. // Ibid. 1982. V. 104. P. 5804.  
 32. Liang T.-Y., Schuster G.B. // Ibid. 1987. V. 109. P. 7803.  
 33. Притчина Е.А., Грицан Н.П., Бажин Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1749.  
 34. Pritchina E.A., Gritsan N.P. // J. Photochem. and Photobiol. A.: Chemistry. 1988. V. 43. P. 165.  
 35. Horner I., Christmann A., Gross A. // Chem. Ber. 1963. B. 96. S. 399.  
 36. Reiser A., Willets F.W., Terry G.C. et al. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 3265.  
 37. Feilchenfeld N.B., Waddell W.H. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 297.  
 38. Lee Go C., Waddell W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 715.  
 39. Constantino J.P., Richter H.W., Lee Go C. et al. // Ibid. 1985. V. 107. P. 1744.  
 40. Platz M.S. // Azides and Nitrenes. Reactivity and Utility / Ed. E.F.V. Scriven. N.Y.: Acad. Press, 1984. P. 359—393.  
 41. Reiser A., Leyshon L.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 4051.  
 42. Sumitani N., Nagakura S., Yoshihara K. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1976. V. 49. P. 2995.  
 43. Smolinsky G., Wasserman E., Yager W.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 3220.  
 44. Smolinsky G., Snyder L.C., Wasserman E. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. P. 576.  
 45. Wasserman E., Snyder L.C., Yager W.A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 1763.  
 46. Wasserman E., Smolinsky G., Yager W.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3166.  
 47. Wasserman E. // Prog. Phys. Org. Chem. 1971. V. 8. P. 319.  
 48. Hall J.H., Fargher J.M., Gisler M.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2029.  
 49. Moriarty R.M., Rahman M., King G.J. // Ibid. 1966. V. 88. P. 842.  
 50. Hebdon J.A., Mc Dowell C.A. // J. Magn. Reson. 1971. V. 5. P. 115.  
 51. Lewis F.D., Saunders W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 7033.  
 52. Swenton J.S., Ikeler T.J., Williams B.H. // Ibid. 1970. V. 92. P. 3103.  
 53. Schrock A.K., Schuster G.B. // Ibid. 1984. V. 106. P. 5234.  
 54. Lewis F.D., Dalton J.C. // Ibid. 1969. V. 91. P. 5260.  
 55. Tsuda M., Oikawa S., Nagayama K. // Photogr. Sci. and Eng. 1983. V. 27. P. 118.  
 56. Rehm D., Weller A. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1969. B. 73. S. 834.  
 57. Scaiano J.C., Wubbels G.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 640.  
 58. Leone S.R. // Adv. Chem. Phys. 1982. V. 50. P. 255.  
 59. Brumer P., Shapiro M. // Ibid. 1985. V. 60. P. 371.  
 60. Freedman A., Yang S.C., Kawasaki M. et al. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 1028.  
 61. Park J., Yu C.-F., Bersohn R. // Chem. Phys. 1989. V. 134. P. 421.  
 62. Shemansky D.E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 689.  
 63. Cornell D.W., Berry R.S., Lwowski W. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3626.  
 64. Почкин В.Я., Смирнов В.А., Бричкин С.Б. и др. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. С. 296.  
 65. Кондратенко П.А., Шрубович Е.В. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. 1988. Вып. 19. С. 30.  
 66. Плотников В.Г., Овчинников А.А. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 444.  
 67. Мак-Глинн С., Адзуми Т.А., Киносита М. // Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1981. С. 349.  
 68. Kuck V.J., Wasserman E., Yager W.A. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3570.  
 69. Brinen J.C., Singh B. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6623.  
 70. Jamaoka T., Kashiwagi H., Nagakura S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 361.  
 71. Platz M.S., Carroll G., Pierrat F. et al. // Tetrahedron. 1982. V. 38. P. 777.  
 72. Alvarado R., Crivet J.-Ph., Igier C. et al. // Trans. Faraday Soc. 1977. V. 73. P. 844.  
 73. Autrey T., Schuster G.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 5814.

74. Sigman M.E., Autrey T., Schuster G.B. // *Ibid.* 1988. V. 110. P. 4297.  
 75. Inagaki M., Shingaki T., Nagai T. // *Chem. Lett.* 1981. P. 1419.  
 76. Inagaki M., Shingaki T., Nagai T. // *Ibid.* 1982. P. 9.  
 77. Woelfle I., Sauerwein B., Autrey T. et al. // *Photochem. and Photobiol.* 1988. V. 47. P. 1988.  
 78. Melvin T., Schuster G.B. // *Ibid.* 1990. V. 51. P. 155.  
 79. Reiser A., Fraser V. // *Nature*. 1965. V. 208. P. 682.  
 80. Reiser A., Terry G.C., Willets F.W. // *Ibid.* 1966. V. 211. P. 410.  
 81. Kashiwagi H., Iwata S., Yamaoka T. et al. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1973. V. 46. P. 417.  
 82. Waddell W.H., Feilchenfeld N.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 5499.  
 83. Chapman O.L., Le Roux J.-P. // *Ibid.* 1978. V. 100. P. 285.  
 84. Donnelly T., Dunkin I.R., Norwood D.S.D. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II*. 1985. P. 307.  
 85. Doering W. von E., Odum R.A. // *Tetrahedron*. 1966. V. 22. P. 81.  
 86. Splitter J.S., Calvin M. // *Tetrahedron Lett.* 1968. V. 1445.  
 87. Sundberg R.J., Suter S.R., Brenner M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V. 94. P. 513.  
 88. Berwick M.A. // *Ibid.* 1971. V. 93. P. 5780.  
 89. Carroll S.E., Nay B., Scriven E.F.V. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1977. P. 3175.  
 90. Purvis R., Smalley R.K., Strachan W.A. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*. 1978. P. 19.  
 91. Takeuchi T., Koyama K. // *Ibid.* 1982. P. 1269.  
 92. Dunkin I.R., Thomson P.C.P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. P. 1192.  
 93. Dunkin I.R., Donnelly T., Lockhart T.S. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 359.  
 94. Chapman O.L., Sheridan R.S., Le Roux J.-P. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 6245.  
 95. Leyva E., Platz M.S. // *Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 2147.  
 96. Leyva E., Young M.J., Platz M.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 8307.  
 97. Brichkin S.B., Smirnov V.A., Alfimov M.V. // *J. Photochem.* 1980. V. 12. P. 25.  
 98. Hayes J.S., Sheridan R.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 5879.  
 99. Reiser A., Leyshon L. // *Ibid.* 1970. V. 92. P. 7487.  
 100. Lehman P.A., Berry R.S. // *Ibid.* 1973. V. 95. P. 8614.  
 101. Sundberg R.J., Gillespie D.W., DeGraff B.A. // *Ibid.* 1975. V. 97. P. 6193.  
 102. DeGraff B.A., Gillespie D.W., Sundberg R.J. // *Ibid.* 1973. V. 95. P. 7491.  
 103. Sundberg R.J., Heintzelman R.W. // *J. Org. Chem.* 1974. V. 39. P. 1974.  
 104. Nielsen P.E., Buchardi O. // *Photochem. and Photobiol.* 1982. V. 35. P. 317.  
 105. Feilchenfeld N.B., Waddell W.H. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 98. P. 190.  
 106. Liang T.-Y., Schuster G.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1986. V. 108. P. 546.  
 107. Miura A., Kobayashi T. // *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. 1990. V. 53. P. 223.  
 108. Бричкін С.Б., Смирнов В.А., Алфимов М.В. и др. // Хімія високих енергій. 1980. Т. 14. С. 23.  
 109. Hilton S.E., Scriven E.F.V., Suschitzky H. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974. P. 853.  
 110. Rigaudy J., Igier C., Barcelo J. // *Tetrahedron Lett.* 1975. V. 3845.  
 111. Rigaudy J., Igier C., Barcelo J. // *Ibid.* 1979. P. 1837.  
 112. Dunkin I.R., Thomson P.C.P. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980. P. 499.  
 113. Leyva E., Platz M.S. // *Tetrahedron Lett.* 1987. V. 28. P. 11.  
 114. Hall J.H., Hill J.W., Fargher J.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 90. P. 5313.  
 115. Banks R.E., Sparks G.R. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt I*. 1972. P. 2964.  
 116. Odum R.A., Wolf G. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973. P. 360.  
 117. Odum R.A., Aaronson A.M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. P. 5680.  
 118. Liang T.-Y., Schuster G.B. // *Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 3325.  
 119. de Boer T., Gadogan J.I.G., William H.M. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 2*. 1975. P. 554.  
 120. Галь Т.С., Грицан Н.П., Мышина С.Д. и др. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. С. 883.  
 121. Sundberg R.J., Brenner M., Suter S.R. et al. // *Tetrahedron Lett.* 1970. P. 2715.  
 122. Lindley J.M., McRoblie I.M., Meth-Cohn O. et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt. I*. 1977. P. 219.  
 123. Abramovitch R.A., Azogu C.J. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971. P. 134.  
 124. Abramovitch R.A., Challand S.R. // *Ibid.* 1972. P. 964.  
 125. Bulacinski A.B., Nay B., Scriven E.F.V. et al. // *Chem. Ind. (London)*. 1975. P. 746.  
 126. Куклина (Притчина) Е.А. // Материалы XII Всесоюз. науч. студенческой конференции. Новосибирск: НГУ, 1984. С. 25.

127. Sawaki Y., Ishikawa S., Iwamura H. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 584.
128. Bartlett P.D., Traylor T.G. // Ibid. 1962. V. 84. P. 3408.
129. Cadogan J.I.G., Hey D.H., Sanderson W.A. // J. Chem. Soc. 1960. P. 4897.
130. Притчина Е.А., Грицан Н.П. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 82. С. 1044.
131. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Журн. науч. и прикл. фотол. и кинематографии. 1984. Т. 29. С. 226.
132. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Там же. 1987. Т. 32. С. 308.
133. Треушников В.М., Зеленцова Н.В., Олейник А.В. // Там же. 1988. Т. 33. 146.
134. Werstiuk N.H., Casal H.L., Scaiano J.C. // Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 2391.
135. Casal H.L., Tanner M., Werstiuk N.H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4616.
136. Barcus R.L., Hadel L.M., Johnston L.J. et al. // Ibid. 1986. V. 108. P. 3928.
137. Nazran A.S., Griller D. // Ibid. 1984. V. 106. P. 543.
138. Grachev M.A., Knorre D.G., Lavrik O.I. // Soviet Scientific Reviews. Sec. D. / Ed. V.P. Skulachev. N.Y.: Harwood Acad., 1981. V. 2. P. 107.
139. Бунева В.Н., Кнорре Д.Г., Кудряшева Н.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. С. 122.
140. Badashkeyeva A.G., Gall T.S., Efimova E.V. et al. // FEBS Lett. 1983. V. 155. P. 263.
141. Cooper J.A.R., Farmer J.B., Gardner C.L. // J. Chem. Soc. 1965. V. 62. P. 54.
142. Engelking P.C., Lineberger W.C. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 4323.
143. Shillady D.D., Trindle C. // Theoret. chim. acta. 1976. V. 43. P. 137.
144. Drzaic P.S., Brauman J.J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5285.
145. Drzaic P.S., Brauman J.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3443.
146. Pople J.A., Beverige D.L. Approximate Molecular Orbital Theory. N.Y.: McGraw-Hill, 1970.
147. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.

Институт химической кинетики и горения  
СО РАН, Новосибирск,  
Новосибирский государственный университет

#### THE MECHANISM OF PHOTOLYSIS OF AROMATIC AZIDES

*Gritsan N.P., Pritchina E.A.*

The present data on the nature, spectra and reactivity of intermediate photolysis products of the aromatic azides have been generalized. The questions acquiring further research have been formulated.

The bibliography contains 147 references.