

Фотохимия 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов

Р.П.Шишкина, В.Н.Бережная

Новосибирский институт органической химии

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 9, факс (383–2)35–4752

В работе обобщены результаты исследования фотолиза 1,4-нафтохинонов с 2-диалкильной и гетероциклической аминогруппами. Представлены новые данные о структуре первичных продуктов фотолиза и механизме их дальнейших темновых превращений в зависимости от условий реакции и структуры.

Библиография — 53 ссылки.

Оглавление

I. Введение	145
II. Фотохимические превращения 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохинонов	146
III. Ортозамещенные 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохиноны	149
IV. Заключение	152

I. Введение

Производные 1,4-нафтохинона обладают высокой реакционной способностью и разнообразными ценными практическими свойствами. Среди нафтохинонов известны красители, витамины, антибиотики, пестициды. Легкость возбуждения под действием света обуславливает использование производных нафтохинона в качестве сенситизаторов и фотовосстановителей в различного типа фотоматериалах. Наиболее предпочтительными являются хиноны с внутренним источником водорода. Особое место среди них занимают 2-диалкиламино-1,4-нафтохиноны, которые находят применение в качестве светочувствительных составляющих в бессеребряных фотоматериалах,^{1–5} в частности, в материалах с физическим проявлением,^{1,2} а также в фоторезистивных композициях.⁴ Кроме того, фотохимические реакции 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохинонов позволяют относительно легко получать производные гетероциклических соединений, которые другими способами получить либо сложно, либо невозможно.^{6–8} Поэтому в последние годы большое внимание уделяется разработке методов синтеза и исследованию свойств 2-диалкиламинонафтохинонов с различными физико-химическими характеристиками.^{9–21}

Наиболее полно многообразие фотохимических превращений хинонов представлено в обзорах Ельцова с соавт.²² и Маруяма с соавт.²³, охватывающих работы по 1984 г. Настоящий обзор посвящен фотолизу лишь 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохинонов, для которых характерна реакция внутримолекулярного фотовосстановления, заключаю-

щаяся в отрыве атома водорода в положении 2 боковой цепи через легко реализующееся шестичленное переходное состояние.²⁴ Это определяет структуру возникающих радикалов — первичных продуктов фотолиза, — а также природу продуктов, образующихся при их стабилизации во вторичных процессах. Стабилизация, в свою очередь, может быть как внутримолекулярной, так и межмолекулярной, т.е. с участием растворителя.²² В данном обзоре рассматриваются прежде всего вторичные реакции внутримолекулярного фотовосстановления 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов, и, говоря о первичном продукте фотолиза, мы имеем в виду первичный продукт, образующийся в результате стабилизации радикалов.

Знание структуры первичных продуктов и механизма фотолиза светочувствительных хинонов дает возможность установить влияние различных факторов как на сам процесс, так и на устойчивость первичных продуктов фотолиза, что позволяет управлять фотохимическим поведением светочувствительного компонента и последующими превращениями его фотоиндуцируемой формы в растворах и полимерных пленках.

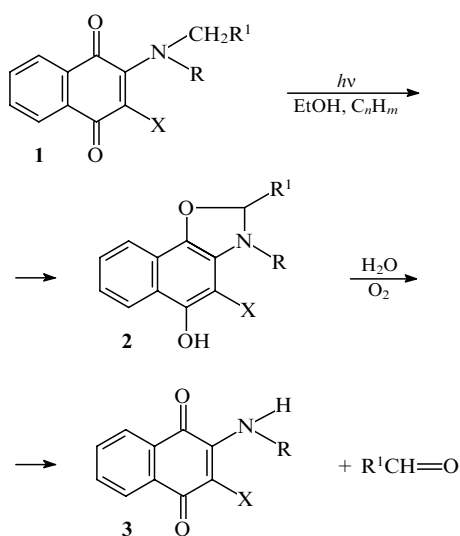
Появившиеся недавно работы по фотолизу 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохинонов, использующие как основной метод исследования спектроскопию ЯМР, позволили не только установить структуру первичных продуктов фотолиза, но и разграничить фото- и термопроцессы, что дает возможность объяснить образование многообразных продуктов фотолиза. Материал обзора разделен на две части: в первой обсуждаются работы, касающиеся, в основном, результатов фотолиза 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов, не имеющих заместителя в хиноидном кольце, либо имеющих заместителя, не участвующий в фотолизе и последующих превращениях; во второй — работы по фотолизу 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов с заместителем в положении 3, принимающим участие в формировании продукта фотолиза.

Р.П.Шишкина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органических светочувствительных материалов НИОХ СО РАН. Телефон: (383)352–6533.

В.Н.Бережная. Кандидат химических наук, младший научный сотрудник той же лаборатории.
Область научных интересов авторов: синтез, химические и фотохимические превращения хиноидных соединений.

II. Фотохимические превращения 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино- 1,4-нафтохинонов

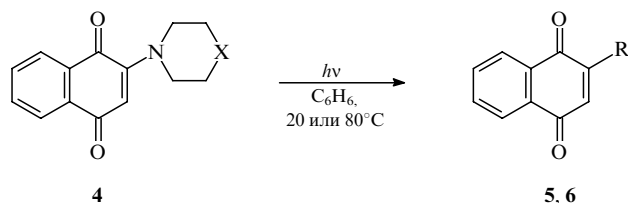
1,4-Нафтохиноны **1**, имеющие во втором положении диалкил- или алкилариламиногруппу, под действием света вступают в реакцию внутримолекулярного фотовосстановления с образованием малостабильных нафт[2,1-*d*]-2,3-дигидрооксазолов **2**,²⁵ которые при разложении дают продукты дезалкилирования **3** исходных хинонов.^{25–28}



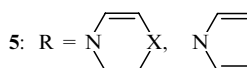
R = Me, Et, Ph; R¹ = H, Me; X = H, Cl

В отличие от 2-диалкиламинонафтохинонов **1**, 1,4-нафтохиноны **4**, имеющие в положении 2 гетероциклическую аминогруппу, при фотолизе образуют продукты дегидрирования **5** (см.^{29–31}) и деструкции гетероциклического кольца **6**.^{30, 31}

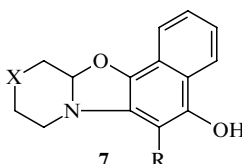
Исследование фотолиза 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов **1** (R = Me; R¹ = H, Me; X = H, Cl) и 2-морфолино-1,4-нафтохинона (**4**) путем регистрации оптических спектров показало,³² что их первичные фотохимические стадии фотолиза одинаковы, следовательно, и в случае гетероциклической аминогруппы первичный продукт фотолиза имеет структуру нафтидигидрооксазола **7**, которая позднее была установлена с помощью спектроскопии ЯМР¹ H и ¹³C (см.^{33, 34}).



X = связь, CH₂, O



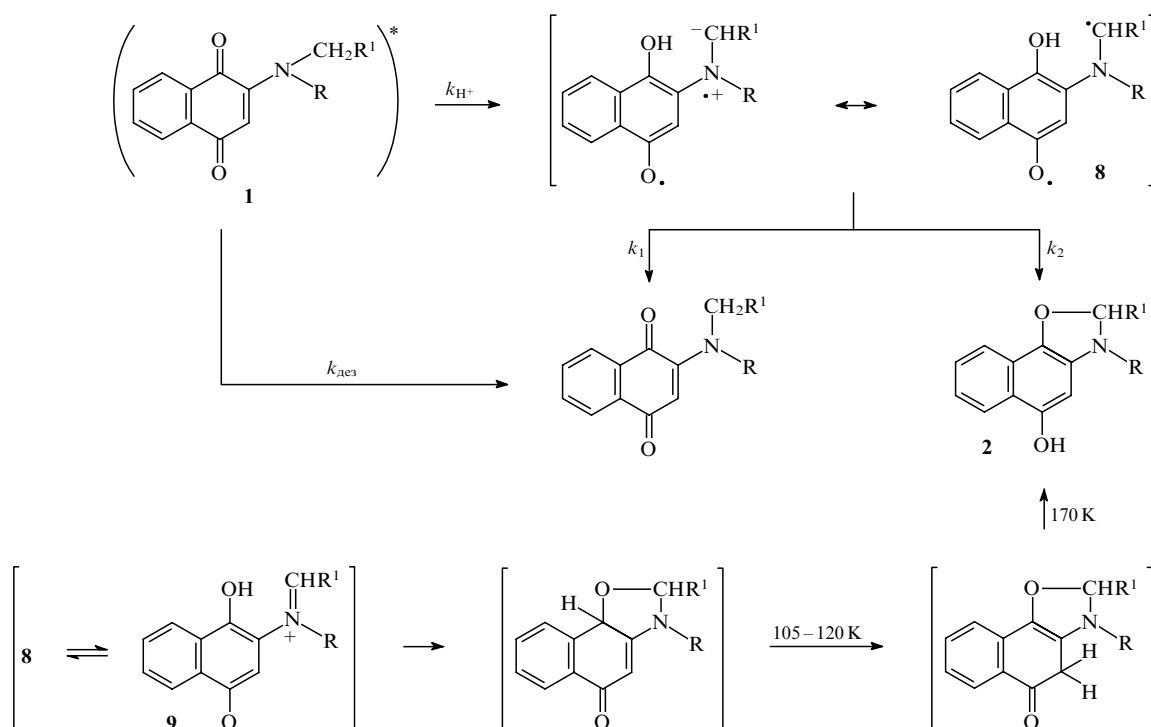
6: R = NH(CH₂)₃CHO, NH(CH₂)₄CHO, NH(CH₂)₂OCH₂CHO, NHCO(CH₂)₃CHO, NH(CH₂)₂OCHO, NH(CH₂)₂OH, NH₂



7: R = H, Me, OAlk; X = CH₂, O

Для 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов весьма характерно сопряжение аминогруппы с π-системой хинона, что позволяет переносить заряд от атома азота к атому кислорода непосредственно в процессе возбуждения.³⁵ Квантово-

Схема 1

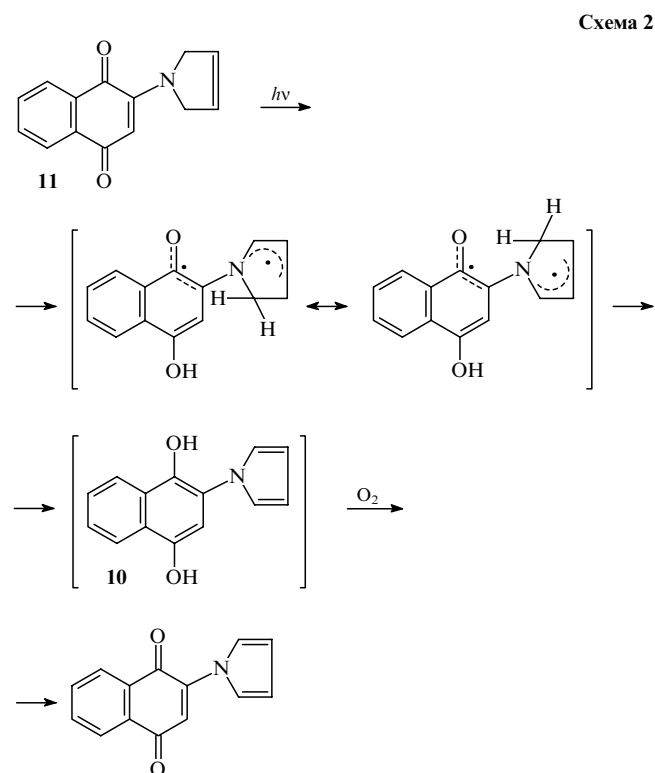


химические расчеты электронной структуры 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов в основном и возбужденном низшем триплетном и синглетном состояниях показали, что при возбуждении 2-аминозамещенных нафтохинонов электронная плотность заметно падает на атоме азота,^{36, 37} а возрастает практически на всех атомах хиноидного кольца, причем наиболее существенно не на атоме кислорода ближайшей карбонильной группы O(1), а на атоме O(4), что, возможно, и обуславливает последующую миграцию к нему атома водорода, приводящую к циклической структуре типов **2** и **7** (см.³⁶).

Исследование влияния различных факторов на квантовый выход реакции образования нафтидигидрооксазолов **2** представляет интерес как с точки зрения выяснения деталей механизма, так и для выбора оптимальных условий фотолиза. Существенное влияние на процесс фотолиза оказывает природа растворителя. Наиболее эффективно фотореакция идет в неполярных средах, таких как гексан, бензол, четыреххлористый углерод; в спиртах эффективность фотолиза значительно ниже из-за образования водородной связи, что свидетельствует о внутримолекулярном отрыве атома водорода.³⁷ Установлено, что это одноквантовый и мономолекулярный процесс. Реакционноспособным является состояние $r_a\pi^*$ -типа, мультиплетную же природу реакционного состояния экспериментально установить не удалось.^{32, 37} Показано, что характер продуктов фотолиза не зависит от длины волны облучения (250–500 нм), интенсивности света и от концентрации растворов $[(0-2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})]$. Это позволило считать, что первичной стадией процесса является фотоперенос протона, и предложить гипотетическую схему фотолиза 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов (схема 1).^{32, 35}

Многостадийный механизм превращения продукта фотолиза при 77 К в продукт **2**, наблюдаемый при комнатной температуре, был предложен на основании данных низкотемпературного фотолиза. Однако бирадикальную структуру типа **8** зарегистрировать не удалось и была предложена изомеризация ее в цвиттер-ион **9**.³⁵

Несколько иная схема фотолиза — через неустойчивый 1,4-дигидрокси-2-(1-пирролил)нафталин (**10**), зафиксирован-



ный в виде диацетата, — была предложена для нафтохинона **11** (схема 2).³⁰ Подтверждением этого может служить работа по фотолизу 2-(1-индолил)-1,4-нафтохинона в присутствии диенофилов.³⁸

Противоречивые данные имеются в отношении продуктов фотолиза 2-алкилфениламино-1,4-нафтохинонов **1** ($X = H$, $R = Ph$). По одним данным,²⁵ как уже говорилось выше, при облучении образуются нафтидигидрооксазолы **2**, по другим²⁸ — производные бензофеноксазона **12**. Следует отметить, что условия фотолиза в работах^{25, 28} различны (в работе²⁸ присутствует вода), что, возможно, и изменяет частично ход реакции. Полагают,²⁸ что в возбужденном состоянии происходит взаимодействие несвязанной орбитали кислорода карбонильной группы с π -электронами ароматического ядра. При этом внутри- и межмолекулярный отрыв водорода образовавшимся бирадикалом **13** произойти не успевает, и последний стабилизируется, присоединяя растворитель и циклизуясь (схема 3). Тем не менее наряду с производными бензо[с]феноксазона были получены про-

Схема 3

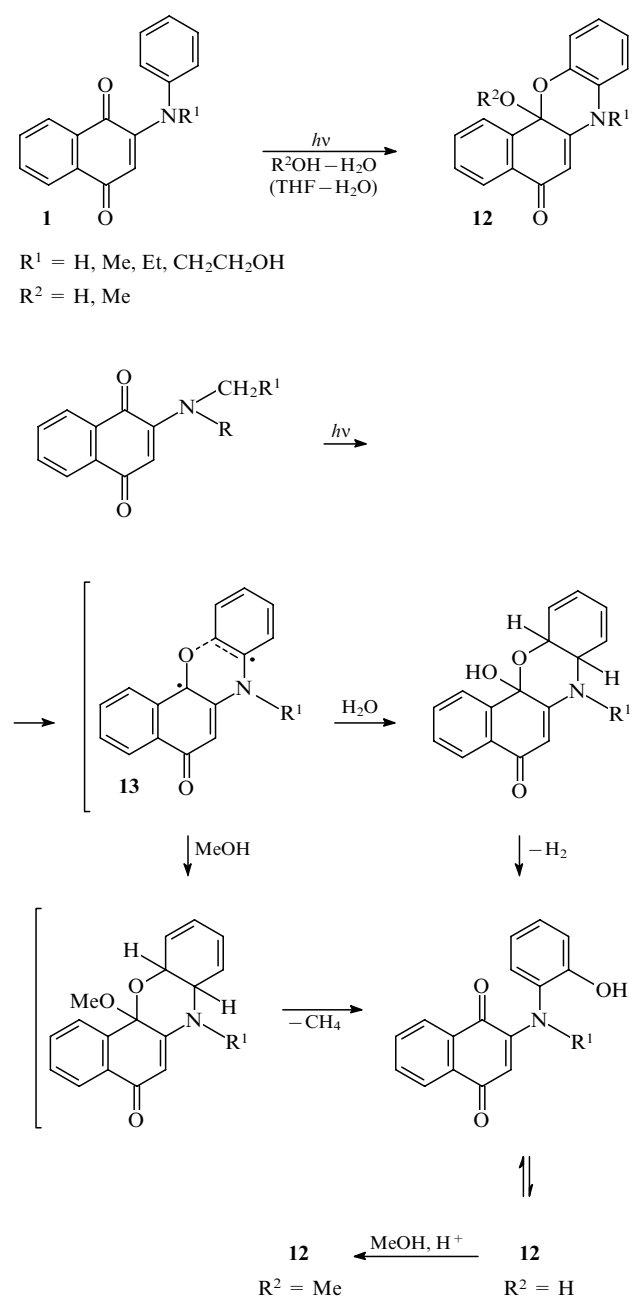
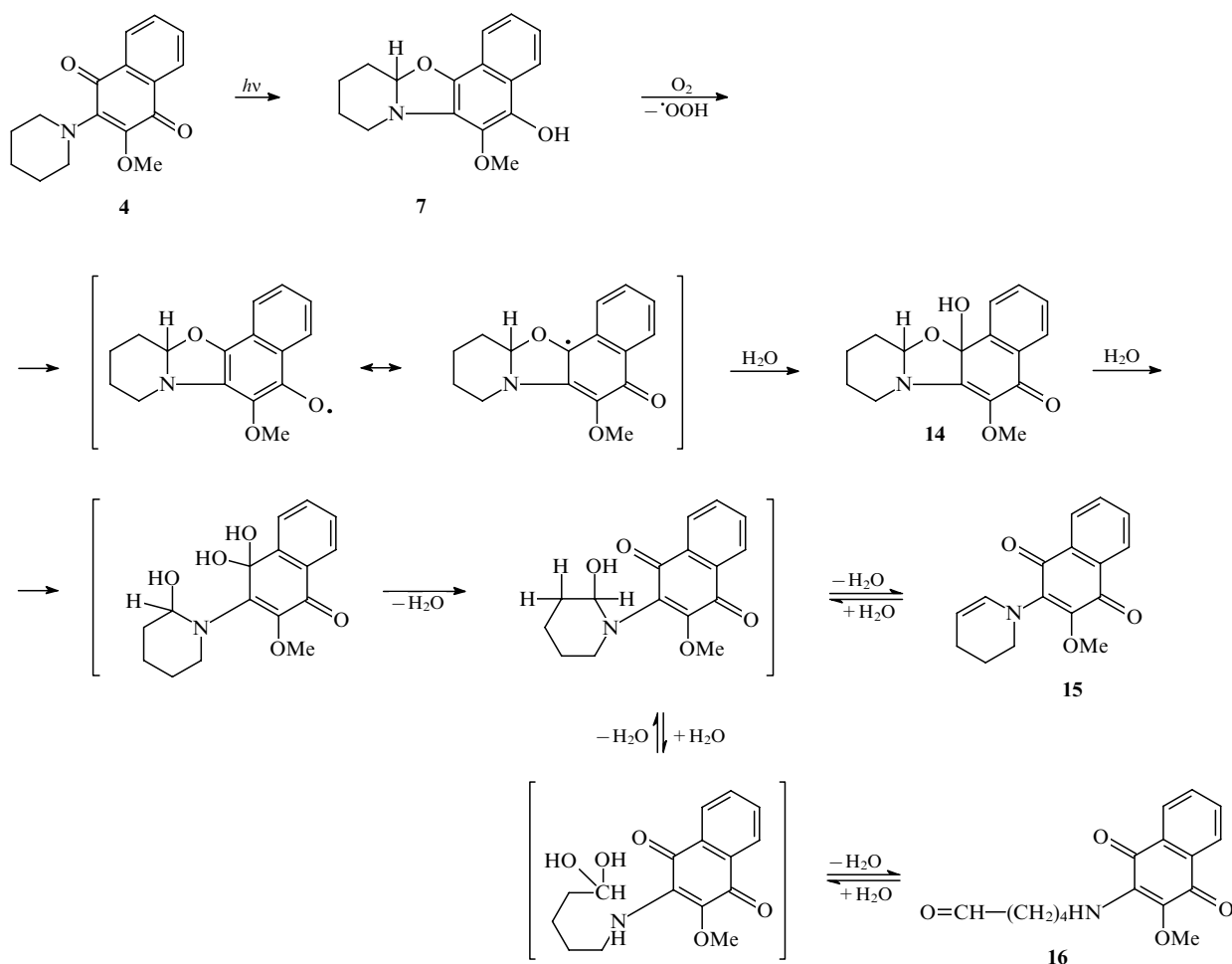


Схема 4



дукты дезалкилирования (в некоторых случаях таковой являлся основным) с преимущественным отщеплением алкильного остатка по сравнению с арильным. Подобное направление дезалкилирования является результатом гидролиза малостабильных нафтидгидрооксазолов типа **2** (см.²⁵).

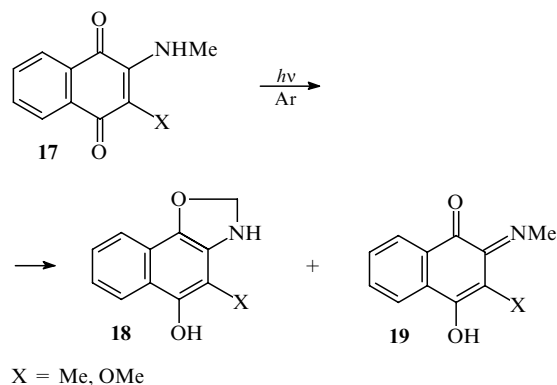
Согласно данным работы,³² первичной стадией темновых превращений нафтидгидрооксазолов **2** и **7** является гидролиз связи C—O, по данным³⁰ первичное действие оказывает кислород. Исследование свойств соединений **7** (R = Me, OMe, OPr-*i*; X = CH₂) показало, что они в отсутствие кислорода устойчивы в течение длительного времени в интервале температур от −70 до +23°C (см.^{33,39}). Малейшие следы кислорода приводят к разложению продукта фотолиза; 6-метокси-9,10,11,11а-тетрагидро-8Н-нафт[2', 1': 4,5]оксазоло-[3,2-*a*]пиридин-5-ол (**7**) образует смесь соединений — енаминохинон **15**, альдегид **16** и соединения, в котором сохраняется оксазольный цикл — 12а-гидрокси-6-метокситетрагидрооксазолопиридин-5-он (**14**). Образование соединения **14** и исследование его свойств позволили авторам работы³³ предложить схему темновых превращений первичных продуктов фотолиза нафтидгидрооксазолов **7**, включающую в качестве первой стадии окисление (схема 4).

Метоксигруппа, а также более объемная изопропокси-группа³⁹ в 3-положении 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов при облучении светом с $\lambda > 400$ нм не принимают участия в фотолизе,³³ хотя имеются сведения, что 2-алкокси-1,4-нафтохиноны, незамещенные в положении 3, в более жестких условиях подвергаются фотохимическим превращениям.⁴⁰

Метильная группа сохраняется при облучении 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-3-метил-1,4-нафтохинонов,³⁴ но ее наличие оказывает существенное влияние на эффективность фотолиза: квантовые выходы в 2–6 раз выше по сравнению с

2-диалкиламинонафтохинонами, не содержащими метильной группы в положении 3 (см.^{34,41,42}). Более высокая эффективность фотопревращения 3-метилпроизводных 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов позволила обнаружить фотохимическое дезалкилирование и в случае 2-моноалкиламино-1,4-нафтохинонов, которое не было известно.

Найдено,⁴⁵ что соединения **17** при облучении ($\lambda > 400$ нм) в органических растворителях в инертной атмосфере превращаются в нафтидгидрооксазолы **18** и 1,2-нафтохинон-2-имины **19**. В ряду 1,4-бензохинонов устойчивость моноалкиламинопроизводных к облучению объясняют наличием внутримолекулярной водородной связи между группами NH и CO хинона.^{43,44}



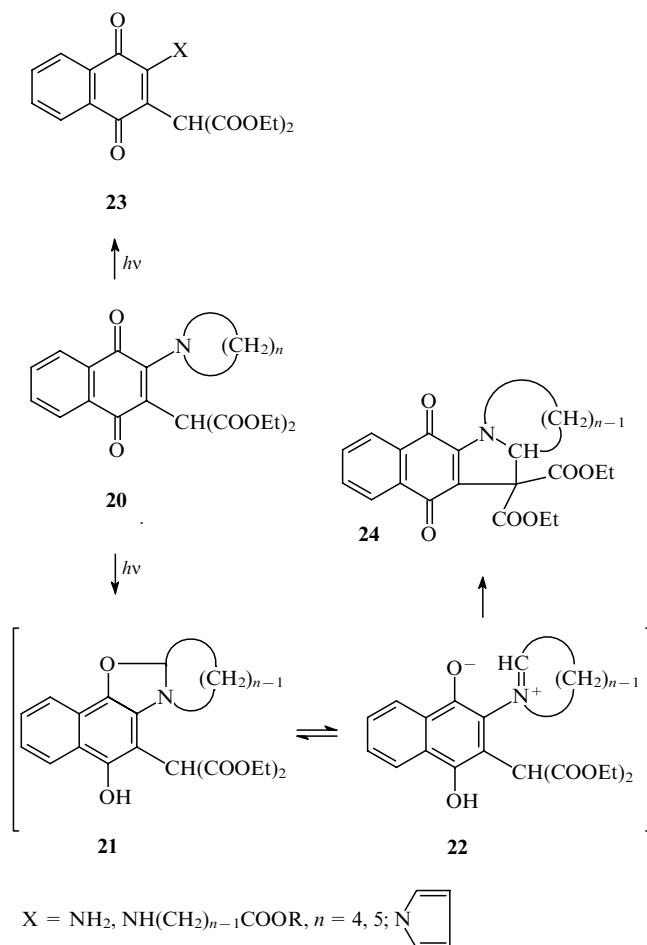
Поскольку метильная группа оказывает примерно одинаковый с атомом хлора и метоксигруппой батохромный эффект на электронный спектр поглощения соответствующей

ших 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов,³⁴ по-видимому, ее активирующее влияние определяется не только электронным эффектом заместителя. Возможно, повышенная эффективность фотолиза 2-диалкиламино-3-метил-1,4-нафтохинонов связана с их способностью к образованию хинонметидной структуры, аналогичной описанной в работе⁴⁶. Однако не исключено также участие метильной группы в стабилизации бирадикалов типа **8** за счет делокализации одного из неспаренных электронов.⁴²

III. Ортозамещенные 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохиноны

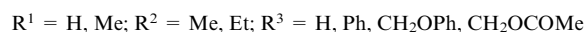
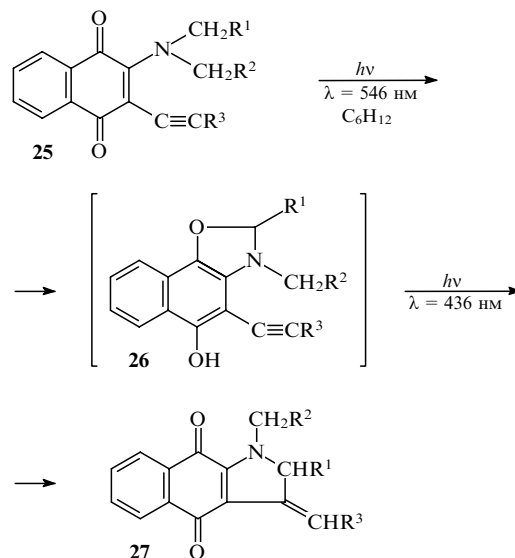
В предыдущей главе были обсуждены результаты фотохимических превращений 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохинонов без заместителей в соседнем положении или с такими заместителями как галоген, алкокси- или метильная группа, которые не оказывают влияния на характер продуктов фотолиза. Наряду с этим имеются работы, которые указывают на возможность участия орто-расположенного заместителя в брутто-процессе фотолиза.

Так, облучение 2-пиперидино- и 2-пирролидино-1,4-нафтохинонов **20**, имеющих в положении 3 активную метиленовую группу, приводит как к продуктам дегидрирования и деструкции гетероциклического кольца **23** (аналогично данным работ^{29,30}), так и к индолюхинонам **24**, причем выход последних возрастает в полярных растворителях.⁷ Полагают, что промежуточный оксазол **21** в полярной среде через цвиттер-ионный интермедиат **22** превращается в индолюхинон **24**.



Имеется пример фотохимической активности нафтидгидрооксазолов **26**, образующихся при фотолизе 2-диалкиламино-3-алкинил-1,4-нафтохинонов (**25**), однако механизм образования индолпроизводных **27** не обсуждается.⁴⁷ Данный факт заслуживает особого внимания, так как ранее было показано,³⁸ что нафтидгидрооксазолы без заместителя в положении 3 стабильны при облучении светом с $\lambda > 300$ нм (схема 5).

Схема 5



Наибольшим многообразием отличаются продукты фотолиза 3-аминозамещенных 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов. Так, при облучении 2-диметиламино-3-амино-1,4-нафтохинона (**28**, $\text{R} = \text{H}$) наряду с продуктом дезалкилирования **29** получен 1-метилнафт[2,3-*d*]имидазол-4,9-дион (**30**), тогда как при фотолизе 3-ацетиламинопроизводного (**28**, $\text{R} = \text{COMe}$) образуется только продукт дезалкилирования (схема 6).⁴⁸

Схема 6

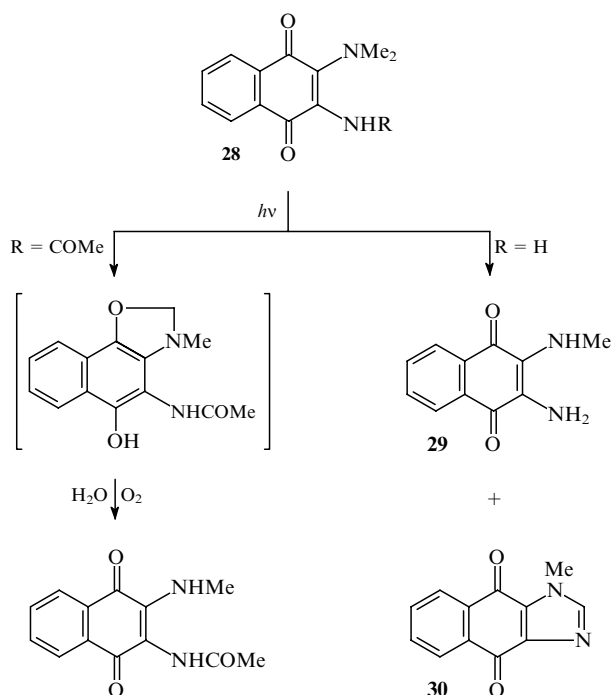
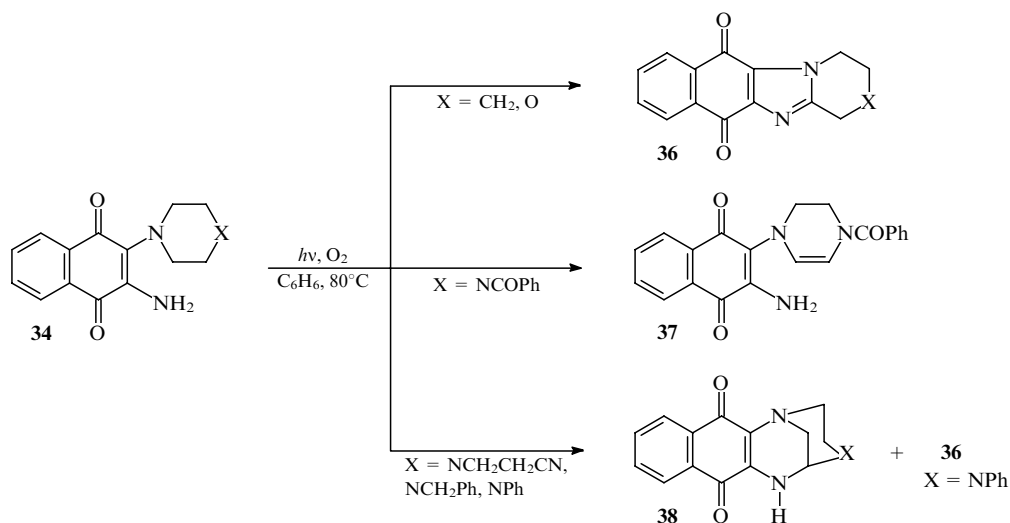
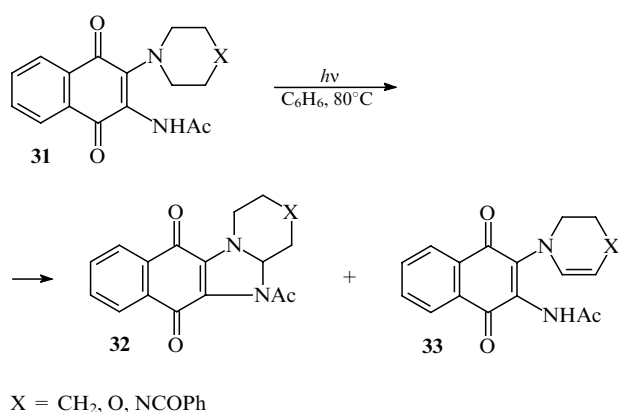


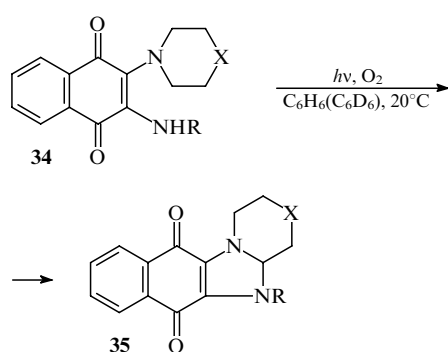
Схема 7



При замене 2-диалкиламиногруппы на гетероциклическую 3-ацетиламинонафтохиноны **31** при облучении образуют дигидроимидазолпроизводные **32**, а также продукты дегидрирования кольца **33** (см.⁴⁹).



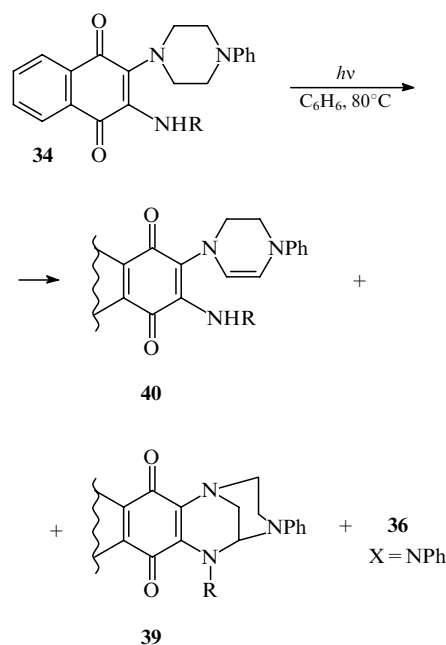
Для 3-аминозамещенных нафтохинонов с циклической аминогруппой в положении 2 характер продуктов фотолиза определяется не только структурой исходного хинона, но и температурой реакции. Так, продуктами фотолиза 2-цикло-алкиламино-1,4-нафтохинонов как с первичной,^{48, 49} так и со вторичной [алкил- (см.^{39, 50}) и арил- (см.^{50, 51})] аминогруппами в положении 3 хинона при 20°C являются исключительно неустойчивые нафтидигидроимидазолдионы **35**. Соединения (**35**, R = Et) удается зафиксировать лишь спектрально,^{39, 51} так как они подвергаются дезалкилированию с образованием



R = H, Et, C₆H₄Me-*p*, C₆H₄COMe-*p*;
X = CH₂, O, NCH₂CH₂CN, NPh, NCOPh;

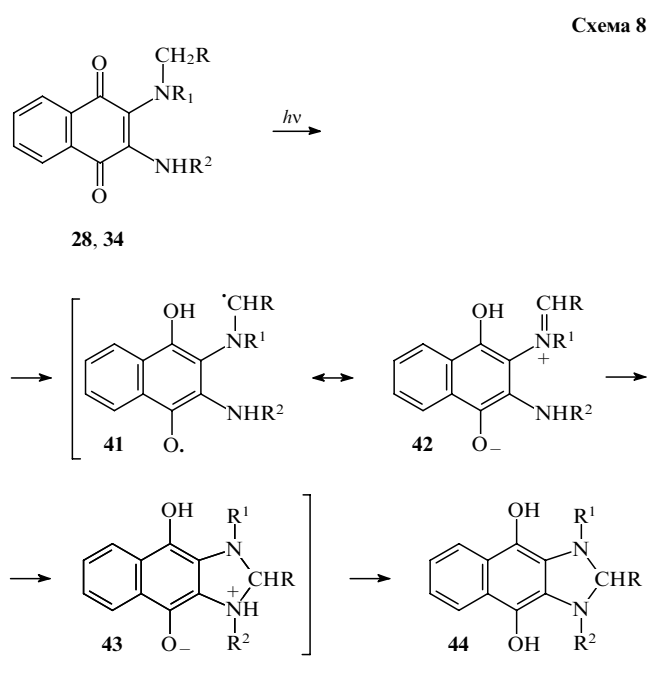
нафтимидазолдионов **36**, причем, согласно данным работы⁵⁰, процесс протекает только под действием света. При 80°C в зависимости от характера циклической аминогруппы образуются нафтимидазолпроизводные **36** (см.⁴⁹), енаминохиноны **33**, (см.^{49, 51}), а также 1,2,3,4-тетрагидро-13-алкил-(фенил)-3,1-(иминоэтан)бензо[*g*]хиноксалин-5,10-дионы **38** (схема 7).^{51–53}

Тетрагидробензо[*g*]хиноксалиндионы типа **38** являются основными продуктами фотолиза и 2-(4-алкилпиперазино)-1,4-нафтохинонов со вторичной аминогруппой в положении 3; соединение **34** (R¹ = C₆H₄Me-*p*), имеющее в положении 4 пиперазинового кольца фенильную группу, кроме бензохиноксалиндиона **39**, образует енаминохинон **40** и соответствующий нафтимидазолдион **36** (X = NPh).^{51–53}

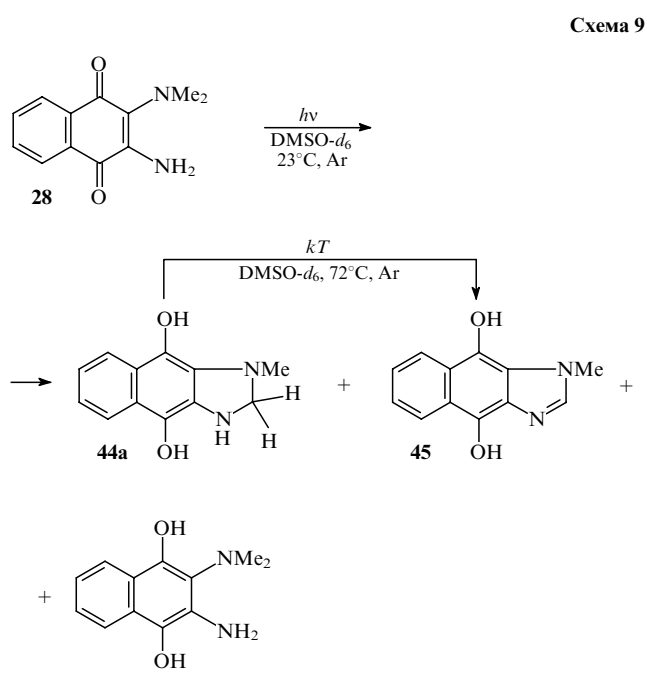


R = Et, C₆H₄Me-*p*

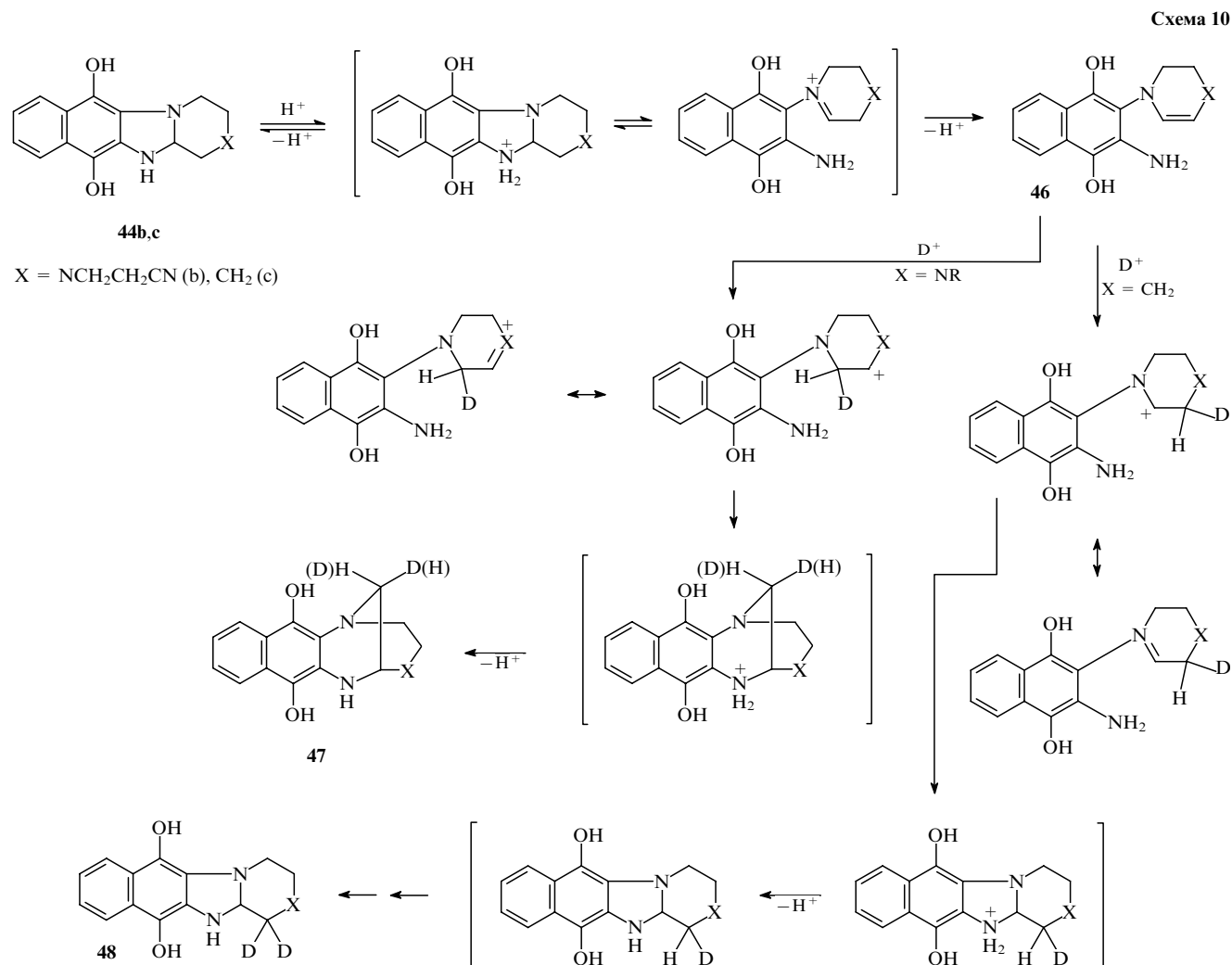
Разрозненность полученных данных обусловлена повышенной чувствительностью первичного продукта фотолиза к действию кислорода воздуха и нагреванию. Последний, как установлено с помощью спектроскопии ЯМР, имеет структуру нафтидигидроимидазолдиола **44**. В неполярной среде, в отличие от полярной, где спектр регистрируется непосредственно, спектр продукта фотолиза зарегистриро-



вать не удается; полагают, что фотолиз останавливается на образовании цвиттер-иона **43**. Это позволило авторам³⁹ сделать заключение об участии орто-расположенной аминогруппы в превращениях бирадикалов **41**, возникающих при внутримолекулярном фотовосстановлении (схема 8).



Нафтидгидроимидазолдиолы **44** малостабильны, и для выяснения путей образования из них разнообразных конечных продуктов фотолиза (типа **30**, **35–38**) было изучено влияние различных факторов (температуры, кислорода воз-



духа, структуры соединений) на их дальнейшие превращения.^{39, 51, 52} Показано, что незамещенные в положении 2 нафтидгидроимидазолдиолы **44a** в инертной атмосфере при температуре выше 20°C окисляются до соответствующих нафтидгидроимидазолдиолов **45** акцептором водорода может выступать исходный хинон или растворитель.³⁹ В отличие от дигидроимидазолдиола **44a**, не имеющего (схема 9) заместителя в положении 2 имидазолинового цикла, растворы продуктов фотолиза 3-аминозамещенных 2-пиперидино-1,4-нафтохинонов [**44**, R, R¹ = (CH₂)₄, R² = H, Et, *p*-MeC₆H₄] устойчивы при ~20°C в инертной атмосфере, а при действии кислорода воздуха образуют продукты окисления имидазолинового и нафталинового колец типа **35**, **36**.^{39, 51}

Для соединений **44b, c**, у которых имидазолиновый цикл имеет [2-*a*]-сочленение с пиперидиновым или 4-замещенным пиперазиновым кольцом, обнаружено существенное влияние структуры нафтидгидроимидазолдиолов на их последующие термические превращения. Найдено, что при нагревании соединения **44b** — продукта фотолиза 2-(4-(2-цианэтил)пиперазино)-1,4-нафтохинона — происходит рециклизация с образованием 1,2,3,4-тетрагидро-13-(2-цианэтил)-3,1-(иминоэтано)бензо[*g*]хиноксалин-5,10-диола **47**, окисляющегося в соответствующий дион **38**. В случае [1,2-*a*]-сочленения имидазолинового цикла нафтидгидроимидазолдиола с пиперидиновым (соединение **44c**) или пиперазиновым кольцом, имеющим в положении 4 акцепторный заместитель (соединение **44b**), продукт термоллиза имеет структуру нафтидгидроимидазолдиола **48**, т.е. перегруппировка носит вырожденный характер. На основании данных дейтерообмена предложен механизм рециклизации нафтидгидроимидазолдиолов, включающий промежуточное образование восстановленной формы енаминохинона **46** (схема 10).^{51, 52}

Таким образом, в работах^{39, 51, 52} показано, что при фотолизе 3-аминозамещенных 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов орто-расположенный заместитель участвует в формировании структуры первичного стабильного продукта фотолиза — нафтидгидроимидазолдиола, последующие превращения которого определяются его структурой и условиями проведения фотолиза.

IV. Заключение

Из немногочисленных данных по исследованию механизма фотолиза 2-диалкил(1,ω-алкилен)амино-1,4-нафтохинонов вытекает, что независимо от наличия других заместителей в нафтохиноне первичной стадии процесса является фотоперенос протона от атома углерода в α-положении диалкиламиногруппы к атому кислорода карбонильной группы. Вполне логичным кажется постулат об образовании бирадикальных структур типа **8** и изомеризации их в цвиттер-ионы **9** (см.³⁷), последующая циклизация которых в зависимости от структуры идет либо с участием атома кислорода (образование нафтидгидрооксазолов),^{25, 33, 34} либо с участием орто-расположенного заместителя.^{7, 39, 47–52} Структура конечных продуктов фотолиза зависит как от условий облучения (температура, присутствие кислорода воздуха и воды), так и от структуры исходного хинона.

Для установления механизма фотолиза различных 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов полезным оказался метод спектроскопии ЯМР, позволивший достоверно установить структуру первичных продуктов фотолиза и структуру соединений, образующихся в результате дальнейших темновых превращений.

Неясными остаются вопросы о структуре первичных продуктов фотолиза при наличии у 2-диалкил(циклоалкил)амино-1,4-нафтохинонов в положении 3 иных кроме атома водорода, галогена, алкильной, алкокси- и аминогрупп, заместителей, и о влиянии их на последующие превращения. Требуется разрешения вопрос об отношении первичных продуктов фотолиза к дальнейшему облучению.

Литература

1. Пат. 4171221 США; *РЖХим.*, 6Р 306П (1980)
2. А.с. 679925 СССР; *Бюл. изобрет.*, **30**, 171 (1979)
3. Пат. 1584606 РФ (1993)
4. Пат. 4684599 США; *Chem. Abstr.*, **108**, 85322c (1988)
5. Заявка 80153935 Япония; *Chem. Abstr.*, **94**, 217627k (1981)
6. А.с. 362834 СССР; *Бюл. изобрет.*, **3**, 50 (1973)
7. M.Akiba, Y.Kosugi, M.Okuyama, T.Takada. *Heterocycles*, **6**, 1113 (1977)
8. M.Akiba, S.Ikuta, T.Takada. *Heterocycles*, **9**, 813 (1978)
9. А.с. 480705 СССР. *Бюл. изобрет.*, **30**, 72 (1975)
10. Р.П.Шишкина, Л.В.Эктова, К.И.Матошина, Е.П.Фокин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **5**, 136 (1982)
11. А.с. 1181267 СССР. *Бюл. изобрет.*, **38**, 284 (1987)
12. Р.П.Шишкина, В.Н.Бережная, А.М.Децина, Е.П.Фокин. *Взаимодействие 2,3-эпокси-2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохинона со вторичными алифатическими аминами*. Новосибирск. 1989; Деп. в ВИНТИ. № 4277 (1989)
13. Р.П.Шишкина, В.И.Маматюк, Л.В.Эктова, Е.П.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2524 (1985)
14. Р.П.Шишкина, В.Н.Бережная, Е.П.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2332 (1985)
15. В.Н.Бережная, Р.П.Шишкина, Е.П.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2822 (1988)
16. В.Н.Бережная, Р.П.Шишкина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2103 (1990)
17. В.Н.Бережная, Р.П.Шишкина, Е.П.Фокин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2**, 101 (1987)
18. Р.П.Шишкина, И.К.Коробейничева, Л.В.Эктова. *Сиб. хим. журн.*, **4**, 102 (1991)
19. С.В.Рубашко, Т.В.Михалина, Е.П.Фокин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 46 (1990)
20. С.В.Рубашко, Т.В.Михалина, Е.П.Фокин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **6**, 121 (1990)
21. Т.В.Михалина, В.Н.Крашенинина, Е.П.Фокин, С.В.Рубашко. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **6**, 115 (1990)
22. А.В.Ельцов, О.П.Студзинский, В.М.Гребенкина. *Успехи химии*, **46**, 185 (1977)
23. K.Maruyama, A.Osuka. In *The Chemistry of the Quinonoid Compounds. V.2 Pt.1.* (Eds S.Patai, Z.Rappoport), Wiley, Chichester, 1988. Ch.13
24. J.M.Bruce. In *The Chemistry of the Quinonoid Compounds: Photochemistry of Quinones. Pt.1* (Ed. S.Patai), Wiley, London, 1974. Ch.9
25. Е.П.Фокин, Е.П.Прудченко. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 98 (1966)
26. И.Я.Постовский, И.Ф.Владимирцев. *Докл. АН СССР*, **84**, 73 (1952)
27. И.Я.Постовский, И.Ф.Владимирцев, Л.Ф.Трефилова. *Журн. общ. химии*, **24**, 181 (1954)
28. M.Agata, N.Kano. *Tetrahedron*, **24**, 3725 (1968)
29. Е.П.Фокин, А.М.Децина. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 95 (1969)
30. K.Maruyama, T.Kozuka, T.Otsuki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2170 (1977)
31. M.Akiba, M.Okuyama, Y.Kosugi, T.Takada. *Heterocycles*, **6**, 1773 (1977)
32. Н.П.Грицан, Н.М.Бажин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **4**, 118 (1981)
33. Р.П.Шишкина, В.Н.Бережная, В.И.Маматюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 709 (1991)
34. А.Д.Бухтоярова, В.Н.Бережная, Р.П.Шишкина, В.П.Ветчинов, В.И.Ерошкин, Т.А.Ставицкая. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2387 (1991)
35. Н.П.Грицан, Н.М.Бажин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 280 (1981)
36. Т.А.Ставицкая, А.Д.Бухтоярова, Р.П.Шишкина, В.Н.Бережная, Л.Н.Щеголева, В.И.Ерошкин. *Химия высоких энергий*, **25**, 265 (1991)
37. Н.П.Грицан, Н.М.Бажин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1275 (1980)
38. K.Maruyama, T.Kozuka, T.Otsuki, Y.Naruta. *Chem. Lett.*, 1125 (1977)
39. В.Н.Бережная, В.П.Ветчинов, Р.П.Шишкина, В.И.Маматюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 358 (1993)

40. J.V.Ellis, J.E.Jones. *J. Org. Chem.*, **40**, 485 (1975)
41. В.Н.Бережная, Р.П.Шишкина, Н.В.Павлова, А.С.Трофимов, В.И.Ерошкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 657 (1990)
42. В.В.Русских. *Изв. АН. Сер. хим.*, 707 (1992)
43. R.G.F.Giles. *Tetrahedron Lett.*, 2253 (1972)
44. А.М.Юодвиршес, Е.П.Фокин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **2**, 124 (1970)
45. В.Н.Бережная, В.П.Ветчинов, В.И.Маматюк, Р.П.Шишкина. В кн. *Тез. докл. Всесоюзной конференции по химии хинонов и хиноидных соединений*. Красноярск, 1991. С.220
46. М.В.Сердобов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2004 (1982)
47. Н.П.Грицан, В.М.Шварцберг, В.С.Романов, М.С.Шварцберг. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 469 (1984)
48. Е.П.Фокин, А.М.Децина. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **3**, 106 (1972)
49. В.Н.Бережная, Р.П.Шишкина, Е.П.Фокин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 694 (1989)
50. С.В.Рубашко, Т.В.Михайлина, Е.П.Фокин. *Сиб. хим. журн.*, **3**, 67 (1992)
51. В.Н.Бережная. Дис. ... канд. хим. наук, НИОХ РАН, Новосибирск, 1993
52. В.Н.Бережная, В.П.Ветчинов, В.И.Маматюк, Р.П.Шишкина. *Изв. АН. Сер. хим.*, 944 (1993)
53. В.Н.Бережная, Р.П.Шишкина. *Тез. докл. VI Всесоюзного совещания по фотохимии*. Новосибирск. 1989. С.146

PHOTOCHEMISTRY OF 2-DIALKYLAMINO-1,4-NAPHTHOQUINONES

R.P.Shishkina, V.N.Berezhnaja

*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
9, Prosp. Acad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax: +7(383-2)35-4752*

The results of investigation of photolysis of 1,4-naphthoquinones with 2-dialkylamino- and heterocyclic aminogroups have been summarised in the present review. New data about structure of the primary products of photolysis and mechanism's of their thermal transformation are presented in dependence of the conditions of the reaction and structure.

Bibliography — 53 references.

Received 29th December, 1993