

Фотохимические реакции комплексов ароматических аминов с полигалогенметанами

М.Ф.Будыка, М.В.Алфимов

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Московская область, Черноголовка, факс (096) 515–3588

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938–2156

Дан критический анализ имеющихся данных о химических процессах, протекающих при облучении светом комплексов ароматических аминов с полигалогенметанами. Показано, что основной фотохимической реакцией комплексов является перенос электрона от амина к галогенметану. Обсуждены свойства и реакции образующихся при этом первичных ион-радикальных частиц и вторичных интермедиатов. Подробно рассмотрены механизмы фотоиницированного образования трифенилметановых красителей и производных акридина. Библиография — 234 ссылки.

Оглавление

I. Введение	755
II. Первичные фотопроцессы при облучении систем амин – полигалогенметан	756
III. Реакции анион-радикалов галогенуглеводородов	757
IV. Реакции катион-радикалов аминов	757
V. Фотоиницированные цепные радикальные реакции	758
VI. Реакция образования трифенилметановых красителей	760
VII. Реакция образования акридиновых соединений	762
VIII. Заключение	765

I. Введение

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) представляют собой сравнительно лабильную самоорганизующуюся систему, состоящую, как минимум из двух компонентов — донора и акцептора электрона. Образование КПЗ наиболее ярко проявляется в возникновении в электронном спектре смеси компонентов новой полосы поглощения — полосы переноса заряда (ПЗ), а наиболее характерной реакцией таких комплексов является реакция переноса электрона (ПЭ). В зависимости от свойств донора и акцептора и внешних условий, ПЭ может осуществляться как термически, так и под действием света. Поэтому КПЗ представляют собой удобную модель для изучения процесса ПЭ.^{1–6} В последнее время внимание исследователей привлекают молекулярно-связанные донорно-акцепторные системы.^{7–13}

М.Ф.Будыка. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органической фотохимии ИХФЧ РАН. Телефон 524–5006.

Область научных интересов: фотохимия комплексов с переносом заряда и ароматических азидов, фотоперенос электрона, супрамолекулярная фотохимия.

М.В.Алфимов. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом фотохимии ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН.

Область научных интересов: фотохимия молекулярных комплексов.

Особый интерес представляет химический аспект процесса ПЭ, поскольку именно он является первичным актом многих химических превращений.^{14–19} Варьируя свойства компонентов КПЗ, можно в широких пределах изменять скорость инициирования химических реакций, направлять их в заданную сторону. Это позволяет изучать механизмы реакций, регистрировать и устанавливать структуры промежуточных соединений.

В настоящем обзоре рассматриваются фотохимические реакции комплексов ароматических аминов (Ам) с полигалогенметанами (ПГМ). Если комплексы аминов известны давно, то ПГМ, особенно хлорзамещенные, в реакциях комплексообразования стали применяться лишь в 60-х годах, когда было найдено, что они могут выступать в роли акцепторов в комплексах со сравнительно сильными донорами, такими как Ам.²⁰ Поскольку ПГМ относятся к классу «жертвенных» акцепторов (которые при захвате электрона необратимо распадаются), то облучение смеси Ам+ПГМ неизбежно приводит к инициированию химических превращений. Поэтому фактически одновременно с обнаружением комплексообразующих способностей у ПГМ началось активное исследование и их фотохимических свойств.^{21–26}

В фотохимических исследованиях систем Ам–ПГМ можно выделить два основных направления: 1) изучение первичных реакций и свойств первичных фотогенерированных частиц; 2) выделение и установление строения и механизма образования конечных красителей, образующихся при облучении растворов и содержащих одновременно Ам и ПГМ. Если по первому направлению наблюдается обособованное единство взглядов исследователей, то данные о структуре красителей и механизме их образования против-

речивы. Анализ этих данных и является предметом настоящего обзора. При этом мы почти не будем касаться одного довольно обширного и важного направления, связанного с изучением возможностей практического применения комплексов Ам·ПГМ, в частности, в системах записи информации. Эти вопросы подробно рассмотрены в работах Ваникова и Гришиной.^{27–30}

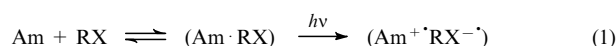
Прежде чем перейти к обсуждению фотохимических реакций КПЗ, следует упомянуть и о самой реакции комплексообразования, протекающей еще до облучения системы светом. Подробный анализ этой реакции является предметом отдельного рассмотрения, здесь отметим лишь особенности донорно-акцепторного взаимодействия аминов с ПГМ, которые существенно сказываются на фотохимических свойствах комплексов.

Важная фотохимическая характеристика — спектр действия, т.е. область спектра, облучение в которой приводит к поглощению света и инициированию химической реакции. Спектр действия комплексов Ам·ПГМ, как правило, лежит в ближней УФ-области, например, для КПЗ дифениламина (ДФА) с СВг₄ — в диапазоне 330–380 нм (см.^{21,31}). Традиционно считалось, что СВг₄ образует с аминами комплексы состава 1:1.^{31,33} Однако недавно было показано, что производные ДФА способны образовывать комплексы более высокого порядка, так называемые поликомплексы, спектры поглощения которых bathochromно сдвинуты относительно спектра КПЗ состава 1:1.^{34,35} Благодаря образованию таких поликомплексов, абсолютное содержание которых в равновесной смеси растет с ростом концентрации компонентов, спектр действия КПЗ дифениламина (и его производных) с СВг₄ существенно расширяется в видимую область до 500–550 нм (см.^{27,34}). В то же время относительное содержание поликомплексов в смеси, по сравнению с содержанием свободного амина, мало, и поэтому их присутствие не сказывается на кинетике вторичных химических реакций, инициируемых поглощением света.³⁶

II. Первичные фотопроцессы при облучении систем амин – полигалогенметан

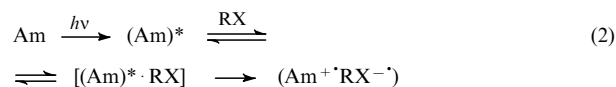
К настоящему времени однозначно установлено, что первичным фотохимическим актом при облучении смесей аминов с ПГМ, или, более широко, с галогенуглеводородами (ГУ), является перенос электрона от амина к ГУ. В зависимости от структуры донорной и акцепторной компонент существуют три способа фотоиницирования процесса ПЭ: возбуждение КПЗ, селективное возбуждение Ам, селективное возбуждение ГУ. Не для всякой пары Ам–ГУ возможно осуществление всех трех вариантов, поскольку для этого необходимо, чтобы полосы поглощения Ам, ГУ и КПЗ достаточно различались.

Сравнительно сильные доноры (алкилариламины, ди- и триариламины, диамины) и/или акцепторы (полибромуглеводороды, нитрогалогенпроизводные, галогенкарбонильные соединения) образуют комплексы, спектры поглощения которых bathochromно сдвинуты относительно спектров компонентов, поэтому возможно селективное возбуждение комплекса в полосе ПЗ.^{27,37–39} В таком случае ПЭ происходит внутри комплекса и фактически соответствует внутримолекулярному процессу⁴⁰ (статическое тушение люминесценции Ам,⁴¹ внутрисферный ПЭ, по терминологии, принятой в работах^{1,42}).



Хлоруглеводороды образуют с аминами слабые комплексы (константы устойчивости $< 0.1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), концентрация которых намного меньше концентрации исходных компонентов, а спектры поглощения практически совпадают со спектрами аминов. При облучении таких смесей

возбужденный Ам взаимодействует с ГУ с образованием катион-радикала (КР) амина^{43–48} (динамическое тушение люминесценции Ам, внешнесферный ПЭ).



Хотя предполагается, что реакция (2) протекает через квазистабильные интермедиаты — эксиплексы,^{44,45,49,50} однако их образование при взаимодействии аминов с алкилгалогенидами не доказано, в отличие, например, от фотохимических реакций аминов с карбонильными^{51,52} или ароматическими соединениями,^{53–57} в том числе и галогенарилами.^{58–62}

При селективном возбуждении ГУ происходит гомолитический разрыв связи C–X (см.⁶³)



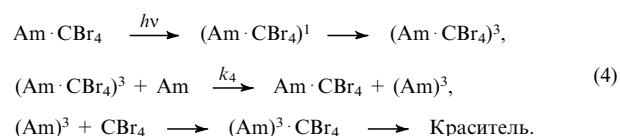
(для разветвленных R возможен и гетеролитический разрыв с образованием карбокатиона⁶⁴). Ряд авторов считает, что реакция (3) осуществляется при облучении смесей ароматических аминов с CX₄ (X = Cl, Br).^{21,65,66} По-видимому, фотоиницирование реакции Ам + RX возбуждением RX в собственной полосе поглощения в заметной степени возможно лишь для арилгалогенидов,^{67–69} спектры поглощения которых сдвинуты относительно спектров аминов. Поскольку полосы поглощения алкилированных ГУ существенно перекрываются спектрами аминов, селективное возбуждение первых в смеси Ам–ГУ затруднено.

В некоторых случаях удалось определить природу возбужденного состояния, в котором происходит процесс ПЭ. Для комплекса Et₃N·CCl₄ методом ХПЯ показано, что ПЭ осуществляется по реакции (1) в синглетно-возбужденном состоянии.^{70,71} Реакции ариламинов с хлорированными ГУ, по данным работ^{59,72–75}, также протекают по синглетному механизму.

Изучение фотохимических свойств системы N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин – четыреххлористый углерод показало, что в бензольном растворе реакция протекает в триплетном возбужденном состоянии,⁷⁶ а в чистом CCl₄ — по-видимому, в синглетном.⁷⁷ В обоих случаях квантовый выход контактной ионной пары Ам⁺/Cl[–] близок к единице и несколько уменьшается при использовании в качестве донора электрона тетраметилбензидина.⁷⁸

При изучении процесса фото-ПЭ от возбужденного N,N-диметиланилина (ДМА) к хлорбензолу найдено, что реакционноспособным является синглетное, и триплетное состояние ДМА.^{79,80} Предполагалось, что реакция фотодобромирования бромантрацена аминами также протекает по триплетному каналу,⁸¹ однако недавние исследования методом наносекундного лазерного фотолиза показали, что реакционноспособным является синглетно-возбужденное состояние, при этом промежуточно образуется анион-радикал (RX^{–•}).⁶⁸

В работах^{82–86} предлагается триплетный механизм для фотохимической реакции ариламинов с СВг₄ в полимерной матрице. Рассматривается схема реакций, включающая передачу триплетной энергии от возбужденного КПЗ к свободному амину и последующее образование триплетного эксиплекса, который и дает конечный краситель.⁸²



Авторы предполагают, что в присутствии нафтола (НФ) протекает дополнительная реакция



причем отмечается, что $k_5[\text{НФ}] \gg k_4[\text{Ам}]$.⁸³ Такое соотношение скоростей реакций понятно, поскольку энергии триплетных уровней равны соответственно ~ 3.5 (КПЗ) и 2.5 эВ (НФ), т.е. НФ является эффективной триплетной «ловушкой». В таком случае при большой концентрации НФ должно полностью подавляться образование красителя, что противоречит экспериментальным фактам: при $[\text{НФ}] \sim [\text{Ам}] \sim 1$ моль $\cdot$ л⁻¹ квантовый выход реакции (~ 0.1) практически равен таковому в отсутствие НФ.⁸³

В случае передачи триплетной энергии от возбужденного КПЗ к амину остается неясным вопрос о природе этого возбужденного состояния и о причинах его стабильности в сравнении с триплетным эксиплексом. Возбуждение (слабого) КПЗ приводит к переносу электрона от донора к акцептору с образованием анион-радикала последнего. Поскольку анион-радикал CBr_4^- нестабилен, результатом возбуждения КПЗ на основе Ам и CBr_4 является необратимый распад комплекса с образованием катион-радикала амина, трибромметильного радикала и бромид-иона (см. ниже).

Очевидно, исследование зависимости квантового выхода процесса фото-ПЭ от присутствия в растворе различных добавок — акцепторов энергии разного типа — смогло бы пролить свет на проблему стабильности возбужденного КПЗ. Однако несмотря на большое число работ по изучению первичных процессов в системах Ам — ПГМ количественные данные о квантовом выходе ϕ ; первичной фотохимической реакции для диариламинов, к сожалению, отсутствуют.

При отсутствии в системе цепных процессов значение ϕ не может быть меньше суммы квантовых выходов всех продуктов фотоиницированной реакции. Учитывая многообразие путей превращения первичных фотогенерированных частиц и тот факт, что квантовый выход реакции образования красителей превышает 0.1 (см.²⁷), а квантовый выход акридинов достигает 0.2 (см.⁸⁷), можно предположить, что квантовый выход первичного процесса фото-ПЭ при возбуждении комплексов Ам — ПГМ близок к единице, а это соответствует диссоциативному характеру этого процесса.

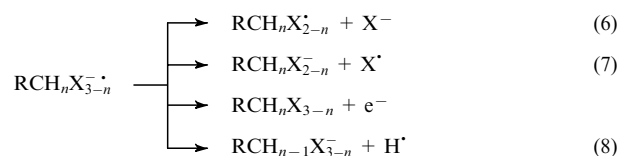
III. Реакции анион-радикалов галогенуглеводородов

Свойствам анион-радикалов ГУ ($\text{RX}^{\cdot -}$) и самому факту их существования как отдельных частиц посвящены работы^{88–92}. Считалось, что при ПЭ на ГУ с $\text{R} = \text{Alk}$ последние «мгновенно» распадаются с выбросом X^- (см.^{93,94}) (существуют лишь несколько колебательных периодов⁹⁵), поэтому процесс в целом был назван (фото)диссоциативным переносом (захватом) электрона. При генерации $\text{RX}^{\cdot -}$ в замороженных матрицах ($4–77$ К) обсуждался вопрос, насколько различимы σ^* -ион ($\text{RX}^{\cdot -}$)⁹⁵ и комплекс $\text{R}^{\cdot} \cdot \text{X}^-$ (см.⁹⁶), возникающий в «клетке» матрицы при разрыве связи $\text{C}–\text{X}$.

В настоящее время некоторые анион-радикалы удалось зафиксировать экспериментально. Анион-радикал $\text{CCl}_4^{\cdot -}$ имеет поглощение при 354 (4.2 К)⁹⁷ или 365 нм (77 К),⁹⁸ а согласно спектру ЭПР и расчетам *ab initio* неспаренный электрон в $\text{CCl}_4^{\cdot -}$ находится на разрыхляющей σ^* -орбитали связи $\text{C}–\text{Cl}$.⁹⁹ При комнатной температуре $\text{CCl}_4^{\cdot -}$ распадается за время $\tau < 18$ пс (см.¹⁰⁰). Близкий по свойствам анион-радикал $\text{C}(\text{NO}_2)_4^{\cdot -}$ распадается менее чем за 10 пс (см.¹⁰¹). Недавно с помощью масс-спектрологии отрицательных ионов удалось зафиксировать анион-радикал $\text{CBr}_4^{\cdot -}$ (см.¹⁰²), возможно с применением фемтосекундных лазерных методик удастся наблюдать эту частицу и при фотовозбуждении. В жесткой матрице (77 К) $\text{CBr}_4^{\cdot -}$ приписывается поглощение в области 365 нм (см.¹⁰³).

Место локализации отрицательного заряда в продуктах распада анион-радикала ГУ можно оценить из сравнения значений сродства к электрону (СЭ) фрагментов. Например, значения СЭ радикалов, образующихся при распаде $\text{CX}_4^{\cdot -}$, равны (эВ): $\text{Cl}^{\cdot}$ 3.61 , $\text{Br}^{\cdot}$ 3.36 (см.¹⁰⁴), $\text{CCl}_3^{\cdot}$ 1.88 , $\text{CBr}_3^{\cdot}$ 0.57 (см.¹⁰⁵), т.е. энергетически намного выгоднее образование аниона галогена, чем тригалогенметильного аниона. Заметим, что для исходных CCl_4 и CBr_4 в литературе имеются существенно различающиеся значения СЭ : от 0.15 и 1.2 (см.¹⁰⁶) до 2.12 и 2.06 эВ (см.¹⁰⁷). Очевидно, данные¹⁰⁶ более приемлемы при рассмотрении комплексобразующих свойств этих соединений, поскольку получены в равных условиях из значений энергий возбуждения комплексов CCl_4 и CBr_4 с тетраметилбензолом. Согласно данным работы¹⁰⁷, акцепторные свойства CCl_4 и CBr_4 должны практически совпадать, что не соответствует многочисленным экспериментальным данным по свойствам КПЗ этих ПГМ.

В квантовохимических расчетах разными авторами рассматривались в целом возможные пути распада анион-радикала ПГМ.



Согласно данным работы¹⁰⁸, минимальной энергией обладает наиболее часто реализуемый путь (6), приводящий к галоген-аниону. Образование галоген-радикала — путь (7) — возможно только при распаде производных иода, поскольку последний в ряду галогенов имеет самое низкое значение СЭ ;¹⁰⁹ при этом важно наличие в остающемся радикале сильных электроноакцепторных заместителей, стабилизирующих анион. Для хлор- и бромметанов методами MNDO и AM1 показано,¹¹⁰ что при $n = 1, 2$ ПЭ приводит непосредственно к разрыву связи $\text{C}–\text{X}$ по пути (6). Уменьшение n и понижение полярности среды благоприятствуют стабилизации первичного анион-радикала в качестве кинетически независимой частицы, которая далее распадается также по пути (6). Фрагментация по пути (8) энергетически невыгодна и может осуществляться, по мнению авторов работы¹¹⁰, по механизму диссоциативного захвата электрона лишь при наличии дополнительных факторов, облегчающих протекание этой реакции.

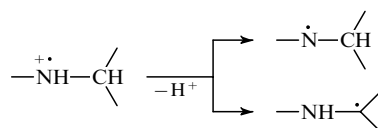
Ароматические анион-радикалы $\text{RX}^{\cdot -}$ намного стабильнее алифатических. Так, для $\text{R} = \text{Ph}$ удалось измерить¹¹¹ константу скорости диссоциативного захвата сольватированного электрона (в л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ с⁻¹), которая увеличивалась в ряду: Cl ($5 \cdot 10^8$) $<$ Br ($4 \cdot 10^9$) $<$ I ($1.2 \cdot 10^{10}$).

IV. Реакции катион-радикалов аминов

В отличие от анион-радикалов ГУ, образующиеся при ПЭ в результате химической реакции, катион-радикалы ароматических аминов надежно зафиксированы многими авторами по характерным спектрам поглощения.^{43, 91, 112–119} Катион-радикалы моноариламинов ($\text{ArNRR}^{\cdot +}$) имеют полосы поглощения в коротковолновой области спектра $400–500$ нм (см.^{119–122}); катион-радикалы диариламинов $\text{Ar}_2\text{NR}^{\cdot +}$ и триариламинов $\text{Ar}_3\text{N}^{\cdot +}$ поглощают в длинноволновой области $600–800$ нм (см.^{123–126}). По сравнению с КР ($\text{Ar}_2\text{NH}^{\cdot +}$) спектры соответствующих нейтральных радикалов $\text{Ar}_2\text{N}^{\cdot}$ сдвинуты bathochromно и имеют меньшую интенсивность:^{127, 128} например, λ_{max} (нм) и ϵ_{max} (л $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ см⁻¹) для $\text{Ph}_2\text{NH}^{\cdot +}$ равны соответственно 670 и $1.8 \cdot 10^4$ (см.¹²⁸), а для $\text{Ph}_2\text{N}^{\cdot}$ — 770 и $3.9 \cdot 10^3$ (см.¹²⁹).

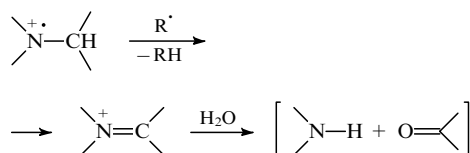
Как ясно из предыдущего раздела, обратный перенос электрона от продуктов распада анион-радикала ГУ к

катион-радикалу амина маловероятен, поскольку последний не способен окислить анион галогена или радикал $RCH_nX_{2-n}^{\bullet}$. Поэтому КР амина вступает в различные химические реакции, и простейшая из них — депротонирование,¹³⁰ которое в общем случае может проходить по двум каналам.

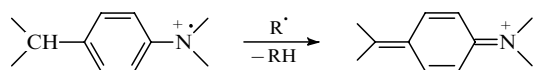


Кислотность группы NH действительно существенно повышается при окислении Ам до катион-радикала. Например, для PhNH_2 значение $pK_a = 30.6$, а для $\text{PhNH}_2^{\bullet+}$ — 6.5 (см.¹³¹); для Ph_2NH — 24.9, а для $\text{Ph}_2\text{NH}^{\bullet+}$ — 4.2 (см.¹²⁸) (в обоих случаях кислотность увеличивается более чем на 20 порядков). Такого же порядка величины получены и для группы $\alpha\text{-CH}$ в ДМА: $pK_a(\text{ДМА}) \sim 34$, а $pK_a(\text{ДМА}^{\bullet+}) \sim 9$ (см.¹³²). Однако, по мнению авторов работы¹³³, кислотность группы $\alpha\text{-CH}$ в катион-радикале обычно слишком переоценивается: так, для КР триалкиламинов они получили значения $pK_a \sim 15$.

Возможен не только гетеролитический, но и гомолитический разрыв связи $\alpha\text{-C—N}$ с образованием иминий-катиона.

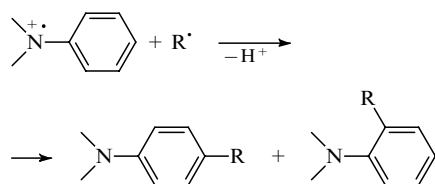


По-видимому, это один из путей реакции деалкилирования катион-радикалов при последующем гидролизе.^{140–142} Для катион-радикалов аминов, являющихся производными толуидина, известен гомолитический разрыв бензильной связи C—N с образованием хиноидных соединений.



К этому типу реакций относится фотоокисление лейко-красителей разнообразной структуры в присутствии ГУ до соответствующих красителей.^{46, 143–146} Предполагается, что реакция может идти не путем отрыва атома Н, а последовательно в две стадии с отщеплением сначала протона, а затем электрона.¹⁴⁷

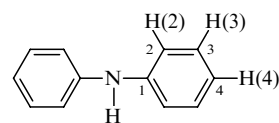
Одна из характерных и практически важных реакций катион-радикалов ароматических аминов — рекомбинация, которая протекает главным образом по орто- и/или пара-положениям бензольного кольца.



Соотношение продуктов реакции определяется природой заместителей у атома азота, в ароматическом кольце и свойствами радикала R.^{58, 61, 113, 140, 148–151}

Типичное направление реакции рекомбинации катион-радикалов ароматических аминов друг с другом — C—C -димеризация с образованием производных бензидина (для КР ариламинов со свободным пара-положением) и

Таблица. Спектры ЭПР (А) и данные квантовохимических расчетов (Б) радикалов, образованных из ДФА



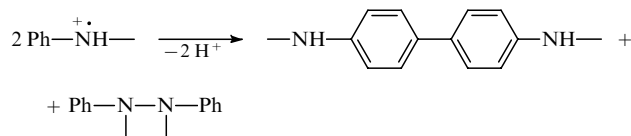
А. Константы СТС (a_i , Гс)

Радикал	N	H(N)	H(2)	H(3)	H(4)	Ссылки
$\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet}$	8.9	—	3.7	1.49	4.34	134
$\text{Ph}_2\text{NH}^{\bullet+}$	9.17	11.14	3.51	1.36	4.88	135

Б. Спиновые плотности (ρ_i)

Радикал	N	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	Ссылки
$\text{Ph}_2\text{N}^{\bullet}$	0.307	0.005	0.110	0.002	0.114	136
$\text{Ph}_2\text{NH}^{\bullet+}$	−0.29	0.25	0.22	−0.14	−0.48	158
	−0.801	0.096	−0.125	0.073	−0.115	137, 138
	0.501	0.006	0.080	0.002	0.079	139

N—N -димеризация в гидразины (для КР первичных и вторичных аминов).^{125, 152–157}



Катион-радикалы некоторых диариламинов димеризуются также в феназины.^{125, 154, 156}

Следует отметить, что C—C -димеризация предшествует депротонированию,¹⁵⁸ а N—N -димеризация протекает, по-видимому, после депротонирования, т.е. с участием нейтральных радикалов.¹⁵⁹ Например, показано, что протонирование радикала $\text{Ar}_2\text{N}^{\bullet}$ блокирует взаимодействие по реакционному центру — атому азота.¹⁶⁰ Для диарилазотных радикалов кроме C—C - и N—N -димеризации наблюдается еще и C—N -димеризация.^{161, 162} Согласно квантовохимическим расчетам и в соответствии с экспериментом, лабильный N—N -димер образуется быстро и обратимо в одну стадию, а стабильные C—N - и C—C -димеры — медленно и в две стадии, причем последняя стадия является необратимой.¹⁶³

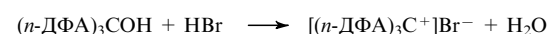
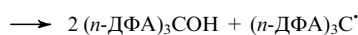
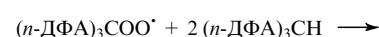
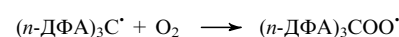
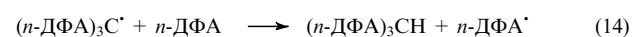
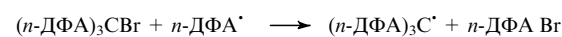
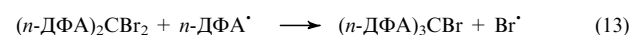
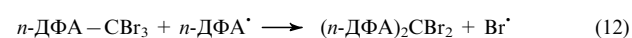
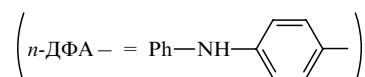
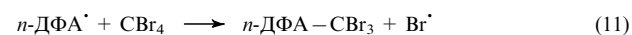
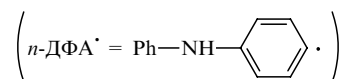
Что касается электронного строения катион-радикала $\text{Ar}_2\text{NH}^{\bullet+}$ и нейтрального радикала $\text{Ar}_2\text{N}^{\bullet}$, то, судя по константам СТС в спектрах ЭПР, распределение плотности неспаренного электрона в обоих радикалах практически совпадает (таблица). На атоме азота сосредоточено $\sim 1/3$ спиновой плотности, а $\sim 2/3$ — на фенильных кольцах в орто- и пара-положениях. Квантовохимические расчеты, в зависимости от метода, дают несколько различающиеся результаты, но преимущество орто- и пара-положений при делокализации по фенильным кольцам сохраняется. В целом можно констатировать, что расчетные данные согласуются с рассмотренными выше основными направлениями взаимодействия этих активных частиц — атакой по атомам N, C(2) и C(4).

V. Фотоиницированные цепные радикальные реакции

Предполагается, что в фотоиницированных реакциях аминов с ПГМ может осуществляться нескольких вариантов цепных радикальных процессов, однако существование не всех из них достоверно доказано. Например, для трифенил-

метанового красителя (ТФМК) — опалового голубого (ОГ) — продукта фотохимической реакции ДФА с CBr_4 , была предложена схема образования с участием следующих цепных радикальных реакций (схема 1).²¹

Схема 1



ОГ

Эта схема принята многими авторами (см., например, обзоры^{164–167}) однако осуществимость предлагаемых реакций вызывает сомнение. В реакциях (9), (10) и (14) предполагается отрыв атома водорода от ароматического кольца — процесс маловероятный, а в случае реакции (14) — практически невероятный, поскольку из стабильного трифенилметанового радикала с делокализованным электроном создается энергоемкий, нестабильный радикал с электроном, локализованным на sp^2 -орбитали. Например, при использовании в реакции с аминами в качестве акцептора вместо CBr_4 бензофенона было найдено, что атом Н отрывается только от α -углерода алкильного заместителя, давая стабильные радикалы типа $\text{PhN(R)C}^\cdot\text{HR}'$ (см.¹⁶⁸), или от атома азота Ам с образованием радикалов типа $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ (см.^{169, 170}). Показано, что такие же радикалы образуются в реакции ДФА с $\text{CCl}_3^\cdot$ (см.⁴³), с фуллереном,¹⁷¹ но ни разу в реакциях такого типа не наблюдался отрыв атома Н от ароматического кольца.

Также маловероятными представляются реакции (11)–(13), в которых предполагается процесс радикального замещения радикала галогена у насыщенного атома углерода (реакции такого типа не описаны в литературе).^{172, 173} Если бы они осуществлялись в рассматриваемой системе, то возник бы цепной процесс (10) $\rightarrow$ (11) $\rightarrow$ (10) и т.д. и квантовый выход (ϕ) красителя был бы больше 1. Ниже будет показано, что в реакциях аминов с ГУ иногда может протекать цепной процесс с $\phi > 1$, однако он связан с другим направлением реакции, а для ТФМК значения ϕ всегда меньше 1.

Радикальная схема образования опалового голубого принята в работах^{43, 44, 50, 114, 115}, посвященных исследованию реакций Ам с ГУ. Поскольку авторы работы¹¹⁴ экспериментально наблюдали образование радикала $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$, они попытались согласовать этот результат с участием в приведенной выше схеме радикала $n\text{-ДФА}^\cdot$, образующегося при инверсии $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot \rightarrow n\text{-ДФА}^\cdot$. Однако позднее было показано,

что при фотохимической генерации радикалов $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ последние с хорошим препаративным выходом давали карбазол.¹⁷⁴ Реакция не протекала, если вместо ДФА вводили метилдифениламин (МДФА), что также подтверждало в этом процессе образование карбазола, идущее через радикал $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$. Известно, что при прямом возбуждении и ДФА, и МДФА дают карбазол путем циклизации непосредственно в возбужденном состоянии без участия радикалов.¹⁷⁵

Однако в реакциях полностью N -замещенных аминов с ПГМ также выделены ТФМК, что подтверждает не определяющую роль в их образовании N -радикалов, генерация которых из таких аминов затруднена.^{43, 176} Из данных работы¹⁷⁷ следует, что краситель получается в результате реакции радикала $\text{CX}_3^\cdot$ с катион-радикалом $\text{Am}^{+\cdot}$ (при генерации $\text{CX}_3^\cdot$ в присутствии нейтрального Ам краситель не образуется).

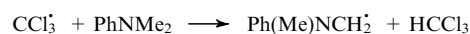
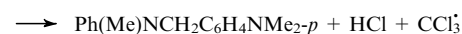
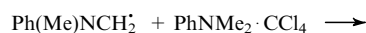
В следующем разделе приведена схема синтеза ТФМК, в том числе и ОГ, представляющая собой ряд реакций электрофильного ароматического замещения с участием Ам и промежуточно образующихся красителей, а также экспериментальные доказательства в пользу этой схемы.

В связи с обсуждением цепных радикальных реакций представляет интерес рассмотреть цикл работ Латовского с соавт.^{141, 176, 178–181} Целью этих работ было исследование особенностей фотохимического поведения системы связей $\text{Ph}-\text{N}-\text{Me}$ в реакциях с полихлорметанами. В качестве реагентов были выбраны ДМА и МДФА.

В реакции ДМА с CCl_4 наряду со множеством других соединений, был выделен ТФМК — кристаллический фиолетовый (КФ). Измерены квантовые выходы многих веществ. Основное внимание авторы уделяли реакциям, связанным с образованием и превращениями α -метиленового радикала $>\text{N}-\text{CH}_2^\cdot$. Они попытались объяснить образование всех выделенных фотопродуктов исходя из этого радикала. Несмотря на то что квантовый выход образования КФ не превышал единицы, авторами была предложена схема цепных радикальных реакций,¹⁴¹ которая хотя и отличается от схемы 1, но также достаточно маловероятна.¹⁸²

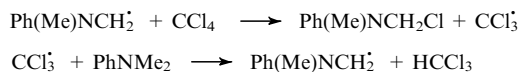
По мере исследования более простых систем ДМА с CH_2Cl_2 (см.¹⁷⁹) и CHCl_3 (см.¹⁸⁰) были получены результаты, свидетельствующие о важности реакции взаимодействия радикалов типа $\text{Cl}_n\text{H}_{3-n}\text{C}^\cdot$ с бензольным кольцом катион-радикала ДМА, а не с α -метиленовым радикалом (более подробно эти данные рассмотрены в следующем разделе).

О том, что в системе ДМА — CCl_4 все же осуществляются цепные реакции, свидетельствуют экспериментально наблюдаемые высокие квантовые выходы образования HCl и исчезновения ДМА, $\phi(\text{HCl}) \approx \phi(\text{ДМА}) > 10$. Этот факт авторы работы¹⁸³ объясняют протеканием реакций с участием α -радикала, КПЗ и амина.



Однако эта схема представляется нам сомнительной. Во-первых, более вероятна атака радикалом не КПЗ, а свободного амина, поскольку концентрация последнего значительно больше $[\text{ДМА}] \gg [\text{КПЗ}]$. Во-вторых, маловероятно, что молекула CCl_4 может быть акцептором атома Н и давать радикал $\text{CCl}_3^\cdot$, скорее последний будет захватывать Н с образованием хлороформа. В-третьих, если верно предположение, высказанное в работе¹⁸³, то переносчиком цепи является комплекс ДМА $\cdot \text{CCl}_4$. В таком случае повышение концентрации ДМА должно было бы приводить к удлинению цепи. Однако авторы наблюдали обратную зависимость: при увеличении концентрации ДМА в CCl_4 квантовый выход падал¹⁸³ и, наоборот, при проведении

реакции в диоксане квантовый выход увеличивался с ростом концентрации CCl_4 (см.¹⁷⁸). Из этих данных следует, что переносчиком цепи является молекула CCl_4 .



Аналогичная цепь превращений осуществляется в реакциях CX_4 с алкиламинами, в которых отсутствует ароматическое кольцо, но есть атом водорода в α -положении к атому азота; в этих реакциях квантовый выход может достигать 100.^{184–186}

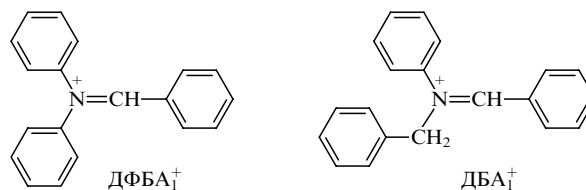
Следует еще раз подчеркнуть, что значение $\phi > 1$ в реакциях ДМА и изомерных толуидинов с CCl_4 наблюдалось лишь для образования HCl и связано с другой реакцией, побочной по отношению к реакции образования КФ. Для последнего, как и для реакций образования других красителей из аминов, значение ϕ всегда меньше единицы.

VI. Реакция образования трифенилметановых красителей

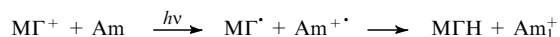
К настоящему времени достоверно доказано образование при фотолизе комплексов ароматических аминов с ПГМ двух типов красителей — трифенилметановых, поглощающих свет в области 600–700 нм, и акридиновых, поглощающих свет в области 450–550 нм и обладающих люминесцентными свойствами. При исследовании механизмов их образования найден ряд общих закономерностей. Среди первичных реакций, протекающих при облучении КПЗ, следует отметить образование катион-радикала, а в некоторых случаях (для вторичных аминов) нейтрального радикала амина, и рекомбинацию этих радикалов с галогенметильными радикалами. Их участие в реакциях электрофильного алкилирования свободного амина (в избытке присутствующего в реакционной смеси) имеет общий характер. Причем, как уже отмечалось во Введении, существуют различные точки зрения на структуру интермедиатов и механизм их превращения в конечные красители, а также на структуру самих красителей, поглощающих в области 600–700 нм. Ниже представлены эти точки зрения и дан аргументированный выбор в пользу одной из них.

Обширный экспериментальный материал по изучению фотохимических реакций Ам с CBr_4 и с $\text{CBr}_3\text{SO}_2\text{CBr}_3$ в растворах и в полимерных слоях представлен в работах Ваникова и Гришиной с соавт.^{27, 82, 83, 187–196} В качестве аминов были использованы в основном ДФА, дифенилбензиламин (ДФБА), дибензиланилин (ДБА). Найдено, что все три амина при облучении с CBr_4 образуют сначала красители с $\lambda_{\text{max}} \sim 665$ нм, получившие общее условное название Кр665, которые затем термически («в темноте») переходят в красители с $\lambda_{\text{max}} \sim 605$ (Кр605). Энергия активации реакции превращения Кр665 → Кр605 оказалась для ДФА в два раза меньше чем для ДФБА (43 и 86 кДж·моль⁻¹ соответственно), а для энергий активации реакции сенсibilизированного образования Кр665 получены равные значения для всех трех аминов (24 кДж·моль⁻¹).¹⁸⁹

Измерены квантовые выходы образования красителей Кр665 при прямом фотолизе комплексов: $\phi = 0.14$ (ДФБА) и $\phi = 0.07$ (ДБА).²⁷ Как показано выше, Кр605, образующийся в реакции ДФА, представляет собой краситель опаловой голубой. Структуры красителей Кр605, полученных в реакциях с участием ДФБА и ДБА, и Кр665 — в реакции с участием ДФА, в цитируемых работах не приводятся. Для Кр665 на основе ДФБА и ДБА авторы работы²⁷ предлагают диарилметилиминиевые структуры (Am_1^+). Диарилметилимины образуются в результате отрыва атомов Н от бензильных групп катион-радикалов аминов.



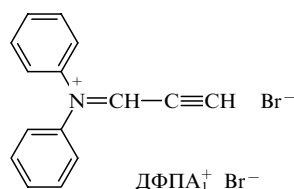
Для обоснования структур типа Am_1^+ авторы проводили аналогию в фотохимических реакциях аминов с CBr_4 и с красителем метиленовым голубым (MG^+). Показано, что MG^+ под действием света восстанавливается различными бензиламинами за счет переноса атома Н от CH_2 -группы.^{197, 198}



Активность аминов в этой реакции возрастает с ростом числа бензильных групп, т.е. ДФБА менее активен, чем ДБА. Однако в реакции с CBr_4 , исходя из квантовых выходов образования Кр665, наблюдается обратный порядок активности: ДФБА > ДБА, в соответствии с числом фенильных групп, с участием которых, очевидно, и происходит образование красителей.

Кроме того ясно, что для ДФА структура Am_1^+ неосуществима, хотя его фотохимические свойства совпадают со свойствами ДФБА и ДБА. По-видимому, структуры всех трех красителей (на основе ДФА, ДФБА и ДБА) должны быть близки между собой, поэтому структура Am_1^+ для них не подходит.

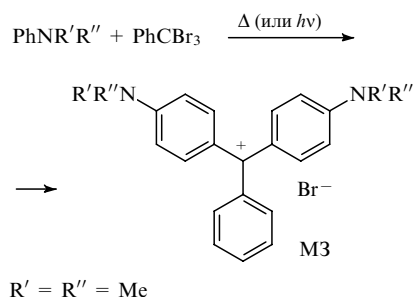
В качестве подтверждения структуры типа Am_1^+ для Кр665 авторы книги²⁷ ссылаются на опубликованные ранее данные¹⁹⁹, в которых красителю с $\lambda_{\text{max}} = 670$ нм, полученному из дифенилпропаргиламина и CBr_4 , приписана структура



Рассмотрим аргументы, которые приводятся в работе¹⁹⁹ в подтверждение этой структуры: 1) сохранение фенильных и ацетиленовой групп по данным ИК- и ПМР-спектроскопии; 2) появление вместо сигнала двух протонов метиленовой группы нового уширенного сигнала в области 5.2 м.д., который исчезал в дейтерированном растворителе; 3) наличие брома на основании данных масс-спектрометрии. Строго говоря, первый аргумент не подтверждает, а лишь не противоречит структуре ДФПА₁⁺, как и многим другим возможным структурам. Второй аргумент качественно не противоречит структуре ДФПА₁⁺, но из известных разнообразных данных^{200–202} по химическим сдвигам метиленового протона в иминиевой группировке следует, что величина 5.2 м.д. слишком мала для такой структуры, так как обычное значение сигнала этого протона лежит в пределах 9–9.5 м.д. Третий аргумент в приведенном виде противоречит структуре ДФПА₁⁺, поскольку наличие брома в молекулярном ионе означает, что атом брома ковалентно связан с ядром молекулы (ее остовом), однако в ДФПА₁⁺ анион брома не входит в этот ион, а является лишь противоионом катиона красителя. Экспериментально измеренное значение m/z , к сожалению, авторами не приводится.

Известно, что фенилиминиевые соли имеют полосы поглощения в средней УФ-области,^{203–205} это значительно отличается от предполагаемого спектра Am_1^+ . Дифенилметилениламин $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NPh}$ и трифенилэтилен $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHPh}$,

пара-положении, также протекает легко и приводит к красителям типа малахитового зеленого (МЗ), реакция может протекать как термически, так и под действием света.³⁶



Для термического синтеза красителей ди- и трифенилметановой природы непосредственно из Ам и ПГМ реакцию проводят под давлением при повышенной температуре в присутствии солей металлов.^{211, 212} При этом протекает алкилирование Ам по Фриделю–Крафтсу.²¹³ Аминогруппа, которая относится к заместителям I рода, направляет реакцию в основном в орто- и пара-положения. В термических реакциях ариламинов с ПГМ, как и в фотохимических, наблюдается полная идентичность в поведении ароматических аминов, независимо от наличия или отсутствия в их молекулах *N*-бензильной группы.

Что касается спектральных свойств арилметановых красителей, то существует четкая закономерность в положении максимума полосы поглощения в зависимости от числа донорных (аминных) групп в бензольных кольцах для родственных моно- (λ_I), ди- (λ_{II}) и трифенилметановых красителей (λ_{III}): введение в молекулу красителя второго заместителя приводит к резкому углублению цвета — максимум значительно сдвигается в сторону длинных волн, в то время как введение третьего заместителя слегка повышает цвет, и максимум немного сдвигается в сторону коротких волн, т.е. (λ_I) < (λ_{III}) < (λ_{II}).^{212, 214, 215} Например, для кристаллического фиолетового и его аналогов (схема 2, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$) значения λ_I , λ_{II} и λ_{III} равны ~415, ~610 и ~590 нм соответственно.¹⁸²

Согласно схеме 2, если постепенно уменьшать число атомов галогена в молекуле ГУ от 4 до 1, реакцию можно остановить на любой из стадий (18)–(20), поскольку ввиду отсутствия атома галогена в соответствующем интермедиате последний становится неспособным участвовать в новых реакциях замещения с Ам. Все шесть возможных соединений ПСИ — ПСИИ и КрI — КрIII были получены в случае ДМА в цитированных выше работах Латовского с соавт., причем наряду с пара-замещенными производными, показанными на схеме 2, выделены и аналогичные орто-изомеры, в соответствии с ориентирующим влиянием аминогруппы в реакциях ароматического электрофильного замещения. При недостатке свободного амина фотоиницированная реакция останавливается на стадии рекомбинации (18), поскольку при этом невозможно протекание последующих реакций электрофильного алкилирования.^{112, 182}

Управлять процессом, представленным на схеме 2, можно, варьируя температуру и используя эффекты матрицы. Так, если проводить реакцию при 77 К в замороженных растворах, то облучение приведет лишь к ПЭ и генерации КР амина,^{43, 115, 119} который стабилен в этих условиях. При –15°С в полистирольной матрице уже протекает реакция рекомбинации (18) с образованием КрI, однако дальнейшее взаимодействие невозможно из-за ограниченной диффузии реагентов.²⁰⁹ При облучении полистирольных слоев с КПЗ на основе Ам и СВг₄ при комнатной температуре реакция (19) проходит в течение нескольких минут и сразу регистрируется КрII, а для осуществления реакции (20) необходимо более длительное время или нагревание.^{189, 209}

Очевидно, что различия в скоростях протекания реакций (19) и (20), в которых участвует один и тот же амин, объясняются не одинаковой алкилирующей способностью КрI и КрII. Активность этих соединений определяется положительным зарядом на реакционном центре — экзоциклическом атоме углерода. В КрII цепь сопряжения, стабилизирующая заряд, в два раза превышает таковую в КрI, что приводит к уменьшению заряда в КрII по сравнению с КрI и проявляется в меньшей скорости реакции (20) по сравнению с (19).

Различие в алкилирующей активности КрI и КрII использовано при определении констант скоростей реакций (19) и (20) при образовании опалового голубого в толуольном растворе.²¹⁶ Поскольку процесс проводили в большом избытке ДФА, то измеряли псевдомолекулярные константы, величина которых была прямо пропорциональна концентрации амина. Для реакций (19) и (20) соответственно найдены относительно небольшие значения энергии активации (16,8 и 40 кДж·моль^{–1}) и большие отрицательные величины энтропий активации (–187 и –155 Дж·моль^{–1}·К^{–1}), характерные для бимолекулярных процессов.

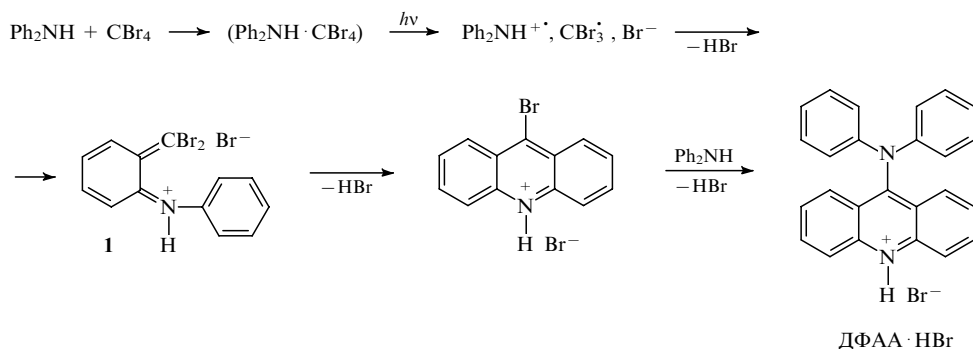
Интересные результаты получены при сравнении скоростей образования КрII и КрIII при фотоиницировании ДФА и ДФБА с СВг₄ в полистироле.³⁶ Оказалось, что для обоих аминов константы скорости реакции (19) имеют близкие значения порядка 10^{–2}, а константы скорости реакции (20) — порядка 10^{–4} л·моль^{–1}·с^{–1}. Для обеих реакций (19) и (20) отношение констант скоростей взаимодействия двух аминов $k_i(\text{ДФА})/k_i(\text{ДФБА}) \approx 3$, и для обоих аминов отношение констант скоростей двух реакций $k_{19}/k_{20} \approx 90$. Очевидно, такое совпадение кинетических параметров соответствует общему характеру реакций образования Кр665 и Кр605 из этих аминов.

Несмотря на аналогию в поведении ароматических аминов при образовании ТФМК, эта реакция, как показано в предыдущем разделе, не является единственно возможной при фотохимическом облучении комплексов аминов с СВг₄. Поэтому, например, экспериментально наблюдаемые различия в фотохимическом поведении и в фотографических свойствах комплексов ДФА·ГУ и ДФБА·ГУ²¹⁷ можно объяснить протеканием в этих системах различных побочных процессов, параллельных образованию красителей, но не связанных с ними. Так, для ДФБА это могут быть реакции с участием α -аминильного радикала, который легко получается из ДФБА, но не образуется ДФА, а для ДФА — реакции с участием аминного атома водорода, который отсутствует в ДФБА. Конечным результатом побочных процессов для разных аминов является свой набор продуктов реакции, обладающих различными свойствами. Однако следует еще раз подчеркнуть, что эти особенности относятся именно к побочным процессам, а что касается реакции образования ТФМК, то экспериментально показано, что все исследованные амины, в молекулах которых имеется незамещенное в пара-положении бензольное кольцо, связанное с аминным атомом азота («анилиновое» кольцо), реагируют по общей схеме с образованием Кр665 и Кр605, т.е. КрII и КрIII (схема 2) соответственно.^{208, 218}

VII. Реакция образования акридиновых соединений

Образование акридиновых соединений при облучении комплекса ДФА·СХ₄ было обнаружено в начале 80-х годов независимо двумя группами ученых.^{219, 220} В обеих работах авторы сообщали о выделении в качестве одного из продуктов реакции 9-дифениламиноакридина (ДФАА). Были рассмотрены возможные пути образования этого соединения. На схеме 3 показана последовательность реакций, предложенная в работе²¹⁹, предполагающая рекомбинацию первич-

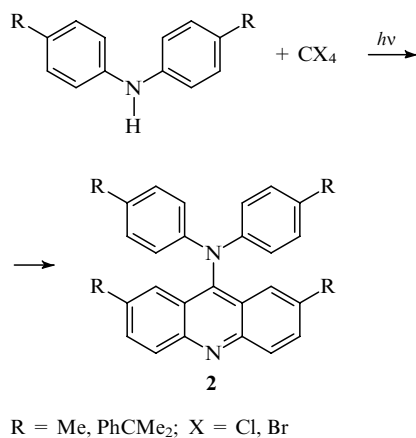
Схема 3



ных радикалов в промежуточное соединение **1** *o*-хиноидной структуры, которое непосредственно циклизуется в 9-бром-акридин. Последний в реакции со второй молекулой амина образует ДФАА, существующий в реакционной среде в виде гидробрида (как и бромакридин).

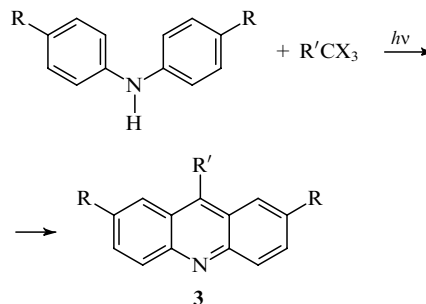
Как уже отмечалось, при прямом облучении ДФА в результате реакции мономолекулярной фотоциклизации непосредственно образуется карбазол.²²¹ В отличие от этого в построении акридинового ядра участвуют, как минимум, две молекулы — Ам и ПГМ, при этом в результате нескольких последовательных реакций осуществляется процесс фотоинициированной бимолекулярной циклизации.

Исследование препаративных возможностей этой реакции показало, что при использовании в качестве исходных реагентов вместо ДФА его производных, замещенных в пара-положении, с выходом до 40% и с квантовым выходом до 0.08 могут быть получены аналоги ДФАА — соответствующие 9-диариламиноакридины **2**.^{36, 222}



Применение пара-замещенных производных вместо самого ДФА существенно повышает выход продуктов циклизации, поскольку при этом блокируется рассмотренная выше реакция образования ТФМК, побочная по отношению к реакции циклизации.²²³

Аналогичный эффект — увеличение выхода акридина до 50 % и более при R ≠ H — наблюдался в реакциях диариламинов с тригалогенметанами.²²⁴ Конечными продуктами в этом случае являются акридины **3**, не содержащие аминозаместителя в положении 9. Таким образом, как и при образовании ТФМК, уменьшение числа атомов галогена в молекуле ПГМ приводит к уменьшению числа звеньев в цепи фотоинициированных последовательных реакций; весь процесс останавливается на стадии замыкания цикла ввиду отсутствия атома галогена в молекуле акридина после циклизации.



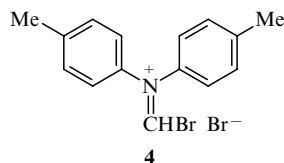
R = H, Me, Br; R' = H, Ph; X = Cl, Br

Реакция аминов с трибромтолуолом протекает не только фотохимически, но и термически с образованием соответствующих 9-фенилакридинов (R' = Ph).²²⁵

Хотя рассмотренные выше экспериментальные данные соответствовали схеме 3 и даже, казалось бы, подтверждали ее, по мере исследования реакции фотоинициированной бимолекулярной циклизации накапливались данные, которые не удавалось в полной мере объяснить в рамках изображенного процесса. Согласно схеме 3, последняя стадия реакции представляет собой нуклеофильное замещение атома галогена молекулой амина. Моделирование этой стадии на примере реакций 9-бром- или 9-хлоракридина с различными ароматическими аминами показало, что при комнатной температуре реагируют только первичные амины.²²⁵ Термическое взаимодействие с участием диариламинов протекало лишь при высоких температурах (> 100°C), что не соответствовало условиям фотоинициированной реакции (< 25°C). Кроме того, согласно схеме 3, *N*-метилированные амины должны были приводить к *N*-метилированным акридинам, однако последние не удавалось зафиксировать в реакционной смеси.²²⁶ Таким образом, под вопросом оказались как структура интермедиатов, так и механизм образования аминакридинов в целом.

Исследование с помощью импульсных методик фотохимических реакций комплексов ди-*n*-толиламина (ДТА) с тетра- и трибромметаном показало, что первичным продуктом в обоих случаях является катион-радикал амина, поглощающий в области 700 нм.^{227, 228} В качестве дальнейшего интермедиата в реакции с бромформом зафиксирован продукт с поглощением в области 540 нм, который образовывался по реакции псевдопервого порядка с константой скорости, пропорциональной концентрации амина, и превращался затем в результате мономолекулярной реакции в акридин.²²⁸ Сопоставление спектральных и кинетических свойств найденных промежуточных соединений, временных диапазонов перехода одного соединения в другое привело к выводу о существовании на координате фото-

инициированной реакции ДТА с CHBr_3 еще одного интермедиата, не поглощающего в видимой области спектра, которому была приписана бромметилениминиевая структура **4**.⁸⁷



Это соединение образуется при рекомбинации первичных радикалов с участием атома азота $\text{Am}^{+\cdot}$, а не орто-положений бензольного кольца, как предполагается в соответствии со схемой 3. Поскольку метилениминиевые соли обладают ярко выраженными электрофильными свойствами,²²⁹ соединение **4** легко взаимодействует с новой молекулой амина, давая следующий интермедиат, который был зафиксирован спектрально.

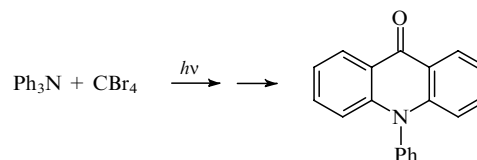
Предпринимались попытки зарегистрировать аналогичный интермедиат и в реакции ДТА с CBr_4 , однако в этом случае удалось получить данные лишь о кинетике образования аминоакридина **2** ($\text{R} = \text{Me}$).^{230, 231} Тем не менее анализ кинетических кривых спектральных изменений в разных диапазонах длин волн подтвердил предположение об отсутствии галогенакридина как промежуточного соединения на пути образования аминоакридина.

Результаты рассмотренных работ могут быть суммированы в виде схемы 4, на которой (на примере ДФА) в общем виде показана последовательность фотоиницированных реакций, протекающих при взаимодействии диариламинов с три- или тетрагалогенметанами и приводящих к образованию акридиновых соединений. На схеме показано, что, во-первых, действующий свет может поглощаться как комплексом, так и свободным амином (это определяется спектральным диапазоном действующего света), и во-вторых, метилениминиевый интермедиат может реально образовываться в результате реакции рекомбинации не с участием атома азота катион-радикала амина, а с участием нейтрального диарилазотного радикала, образующегося после депротонирования катион-радикала (см. гл. IV). Поскольку имеющихся данных недостаточно для однозначного выбора, показаны оба возможных пути рекомбинации.

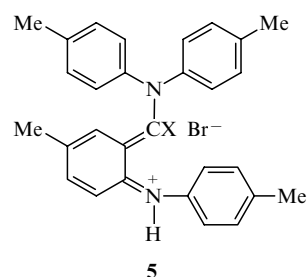
Необходимо отметить, что схема 4 отражает основной, но не единственный путь образования акридиновых соединений в фотохимических реакциях аминов с ПГМ. Как показано выше (см. таблицу), согласно квантовохимическим расчетам и в соответствии с данными ЭПР, максимум плотности неспаренного электрона в радикалах типа $\text{Ph}_2\text{NH}^{+\cdot}$ и $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ приходится на центральный атом азота, который и является основным реакционным центром при рекомбинации первичных радикалов. С меньшей вероятностью происходит рекомбинация и с участием атомов

углерода бензольных колец. Однако если атом азота блокирован третьим заместителем, то это направление реакции становится основным, как, например, в реакции образования ТФМК.

Очевидно, рекомбинация по орто-положению бензольного кольца является единственным каналом и фотохимической реакции трифениламина с CBr_4 , в которой с небольшим выходом образуется *N*-фенилакридон (из промежуточного *N*-фенилбромакридина при обработке реакционной смеси водой).³³



Интересные данные получены при сравнении скоростей образования промежуточных соединений **5a, b** в реакциях ДТА с CHBr_3 (**5a**, $\text{X} = \text{H}$) и CBr_4 (**5b**, $\text{X} = \text{Br}$). Эти соединения получаются при алкилировании ДТА метилениминиевыми солями типа **4**. Оказалось, что константа скорости образования **5a** более чем на порядок превосходит константу для **5b** — 10.8 и 0.32 л·моль⁻¹·с⁻¹ (толуол, 20°C) соответственно.²³² Измерены значения энтальпии (кДж·моль⁻¹) и энтропии (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) активации в реакции образования **5a** и **5b**: 36.3 и –101 (**5a**) и 24.6 и –169 (**5b**) соответственно. Из этих данных следует, что основной вклад в замедление реакции при переходе от **5a** к **5b** вносит энтропийный фактор, причем уменьшение энтропии столь велико, что не компенсируется одновременным уменьшением энтальпии активации.

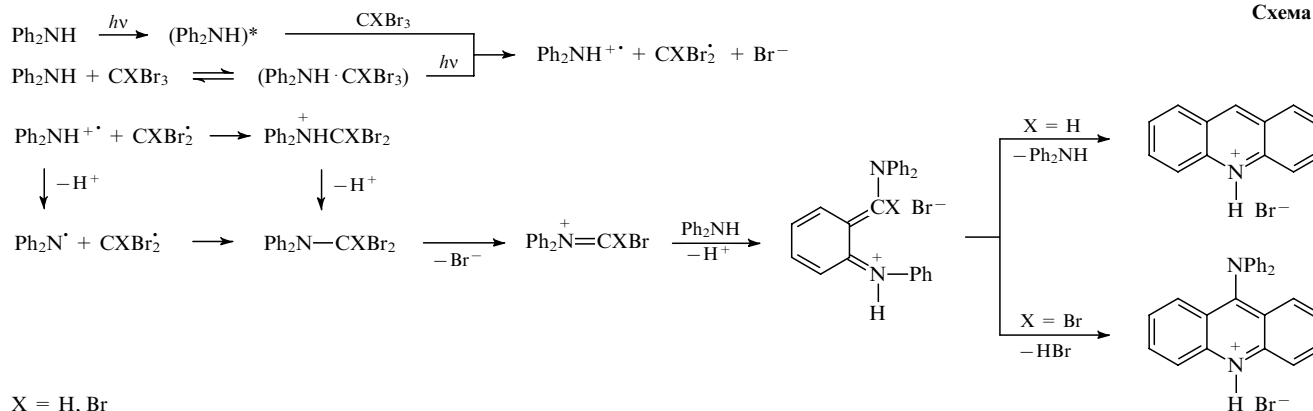


$\text{X} = \text{H}$ (**a**), Br (**b**)

По сравнению с реакцией алкилирования, реакция внутримолекулярной циклизации **5a** в 2,7-диметилакридин характеризуется большей энергией активации (68 кДж·моль⁻¹), но меньшим абсолютным значением энтропии активации (–58 Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

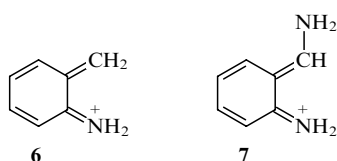
Как уже упоминалось, эффективность протекания процессов, отображенных на схеме 3 (образование *N*-замещен-

Схема 4



ных диариламинов), мала по сравнению с реакциями, приведенными на схеме 4 (диариламины типа Ar_2NH). Сравнение схем 3 и 4 показывает, что в обоих случаях ключевыми структурами в реакции циклизации являются орто-хиноидные соединения. Анализ структур этих соединений, а также сравнение этого процесса с близкими по природе процессами термической внутримолекулярной циклизации^{233, 234} приводит к заключению, что циклизация возможна только в *цис*-изомерах, а соединения **5a** и **5b** при комнатной температуре существуют, очевидно, в термодинамически более стабильных *транс*-формах. Таким образом, общая последовательность реакций должна включать стадию изомеризации двойной связи $C=N$, опущенную на схемах 3 и 4.

Для модельных соединений **6** и **7** методом МПДП был рассчитан потенциальный барьер вращения вокруг связи $C=N$ и найдено, что энергия активации реакции изомеризации для соединения **6** почти в два раза больше, чем для **7** — 77.5 и 44.4 кДж·моль⁻¹ соответственно.²³²



Этот эффект связан с понижением порядка связи $C=N$ в соединении **7** по сравнению с соединением **6** за счет делокализации положительного заряда на второй атом азота. Здесь следует отметить, что изомеризация соединений типа **1** и **5** возможна не только путем вращения вокруг двойной связи $C=N$, но и путем инверсии sp^2 -орбитали атома азота в нейтральном соединении после депротонирования. При этом энергетический барьер реакции изомеризации уменьшается. При изомеризации *N*-замещенных диариламинов могут образоваться только *о*-хиноидные соединения типа **1**, в которых вследствие невозможности депротонирования единственным путем процесса изомеризации остается вращение с преодолением высокого потенциального барьера. Это позволяет объяснить малую эффективность *N*-замещенных диариламинов в реакции фотоиницированной бимолекулярной циклизации.

VIII. Заключение

Обзор имеющихся данных по фотохимическим реакциям комплексов ароматических аминов с галогенуглеводородами показывает, что эти системы привлекают внимание исследователей с двух сторон. Во-первых, они являются удобным объектом для изучения процесса переноса электрона — основной первичной химической реакцией, протекающей при облучении комплексов. Во-вторых, они позволяют получать широкий набор разнообразных соединений: трифенилметановых красителей (реакции фотоиницированного последовательного ароматического замещения), акридиновых производных (реакции фотоиницированной бимолекулярной циклизации), карбазолов (реакции внутримолекулярной циклизации диариламинов при их прямом возбуждении), бензидинов (фотоокисление аминов) и т.д. Соотношение продуктов реакции определяется, в первую очередь, структурой амина и галогенуглеводорода, а также спектральным диапазоном действующего света (возбуждение комплекса, локальное возбуждение амина или акцептора) и соотношением концентраций реагентов.

Во многих случаях остается невыясненной природа возбужденного состояния (синглетного или триплетного), участвующего в реакции, структура реагирующих первичных частиц (катион-радикала или нейтрального радикала амина). Более детально изучен механизм вторичных термических реакций, протекающих после облучения комплексов.

Предложены реакционные схемы, которые подтверждаются прямым наблюдением соответствующих интермедиатов, их спектральными и кинетическими свойствами, а также моделированием отдельных стадий в общей последовательности фотоиницированных реакций.

Можно отметить общность как фотохимических, так и некоторых термических стадий фотоиницированных реакций образования трифенилметановых красителей и акридиновых соединений. В обоих случаях реакция начинается с фотопереноса электрона при возбуждении комплекса с переносом заряда или свободного амина, при этом одной из промежуточных стадий является электрофильное алкилирование амина катионами красителей или иминиевыми солями, причем реакции алкилирования характеризуются сравнительно низкими значениями энтальпий активации (не более 40 кДж·моль⁻¹) и высокими отрицательными энтропиями активации (до -190 Дж·моль⁻¹·К⁻¹), характерными для бимолекулярных реакций такого класса.

Литература

1. L.Eberson. *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*. Springer, Berlin, 1987
2. *Photoinduced Electron Transfer. Pt A—D*. (Eds M.A.Fox, M.Chanon). Elsevier, Amsterdam, 1988.
3. L.G.Arnaut, S.J.Formosinho. *J. Mol. Struct.*, **233**, 209 (1991)
4. M.A.Fox. *Adv. Photochem.*, **13**, 237 (1986)
5. D.Creed, R.A.Caldwell. *Photochem. Photobiol.*, **41**, 715 (1985)
6. R.A.Marcus, N.Sutin. *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265 (1985)
7. *Supramolecular Photochemistry*. (Ed. V.Balzani). Reidel, Dordrecht, 1987
8. М.В.Алфимов, Р.М.Хайрутдинов. *Успехи науч. фотографии*, **25**, 154 (1989)
9. V.Balzani, L.Cola, L.Prodi, F.Scandola. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 1457 (1990)
10. K.D.Jorden, M.N.Paddon-Row. *Chem. Rev.*, **92**, 395 (1992)
11. M.R.Wasielewski. *Chem. Rev.*, **92**, 435 (1992)
12. D.Gust, T.A.Moore, A.L.Moore. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 198 (1993)
13. M.N.Paddon-Row. *Acc. Chem. Res.*, **27**, 18 (1994)
14. Z.R.Grabowski. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 1249 (1992)
15. F.Muller, J.Mattay. *Chem. Rev.*, **93**, 99 (1993)
16. J.K.Kochi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1227 (1988)
17. E.C.Ashby. *Acc. Chem. Res.*, **21**, 414 (1988)
18. Ch.Pac, O.Ishitani. *Photochem. Photobiol.*, **48**, 767 (1988)
19. J.Mattay. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26**, 825 (1987)
20. D.P.Stevenson, G.M.Coppinger. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 149 (1962)
21. R.H.Sprague, H.L.Fichter, E.Wainer. *Photogr. Sci. Eng.*, **5**, 98 (1961)
22. R.F.Collins. *Chem. Ind.*, 704 (1957)
23. R.Foster. *Chem. Ind.*, 1354 (1960)
24. M.Kondo, M.R.Ronayne, J.P.Guarino, W.H.Hamill. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1297 (1964)
25. W.C.Meyer. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2118, 2122 (1970)
26. X.C.Багдасарян. *Двухквантовая фотохимия*. Наука, Москва, 1976
27. А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов*. Наука, Москва, 1984
28. А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Успехи химии*, **56**, 1105 (1987)
29. А.В.Ванников. В кн. *Несеребряные фотографические процессы*. Химия, Ленинград, 1984. С.152
30. А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Успехи химии*, **58**, 2056 (1989)
31. Ю.М.Удачин, Н.Н.Артамонова, А.Ф.Волков, А.С.Лебедева, Е.Н.Гурьянова. *Журн. прикл. спектроскопии*, **29**, 73 (1978)
32. В.В.Хорошилова, Г.П.Карпачева, Т.Д.Фещук, Б.Э.Давыдов. *Журн. общ. химии*, **56**, 2778 (1986)
33. Y.Wada, T.Gotoh, M.Yamamoto, Y.Nishijima. *Bull. Jpn. Soc. Print. Sci. Techn.*, **24**, 49 (1986)
34. М.Ф.Будыка, А.Г.Рачинский. *Хим. физика*, **11**, 747 (1992)
35. М.Ф.Будыка, Н.Д.Соколов. *Хим. физика*, **13** (11), 16 (1994)
36. М.Ф.Будыка. Дис. д-ра хим. наук. ИХФЧ РАН, Черноголовка, 1994
37. J.K.Kochi. *Pure Appl. Chem.*, **63**, 255 (1991)

38. W.C.Meyer. *J. Phys. Chem.*, **74**, 2127 (1970)
39. А.И.Крюков, В.А.Егорова. *Химия высоких энергий*, **6**, 98, (1972)
40. G.Jones. In *Photoinduced Electron Transfer. Part A*. (Eds M.A.Fox, M.Chanon). Elsevier, Amsterdam, 1988. P.245
41. Дж.Лакович. *Основы флуоресцентной спектроскопии*. Мир, Москва, 1986
42. J.K.Kochi. *Acta Chem. Scand.*, **44**, 409 (1990)
43. M.Julliard, M.Chanon, A.Galadi. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **83**, 107 (1994)
44. T.Iwasaki, T.Sawada, M.Okuyama, H.Kamada. *J. Phys. Chem.*, **82**, 371 (1978)
45. D.Gosnami, R.S.Sarpal, S.K.Dogra. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3137 (1991)
46. S.Matsuda, H.Kakado, E.Inoue. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2994 (1970)
47. E.A.Fitzgerald, P.Wuelting, H.H.Richtol. *J. Phys. Chem.*, **75**, 2737 (1971)
48. Р.Б.Жутковский, Р.Ф.Хайрутдинов, К.И.Замараев. *Химия высоких энергий*, **7**, 558 (1973)
49. О.М.Усов, М.И.Бардамова, И.Л.Котляревский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1163 (1986)
50. T.Miwa. *Nippon Shash. Gak.*, **42**, 105 (1979)
51. C.G.Schaefer, K.S.Peters. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7566 (1980)
52. C.Devadoss, R.W.Fessenden. *J. Phys. Chem.*, **95**, 7253 (1991)
53. Н.Л.Векшин. *Перенос энергии электронного возбуждения в растворах органических соединений*. Препринт. ИБФ АН СССР, Пушкино, 1987
54. F.Elisei, G.G.Aloisi, F.Masetti. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2155 (1992)
55. Y.Taniguchi, N.Mataga, Y. Nishina. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 764 (1972)
56. Н.Л.Векшин. *Дробный перенос энергии в эксимерах и эксиплексах*. Препринт. ИБФ АН СССР, Пушкино, 1983
57. F.D.Lewis, G.D.Reddy, D.M.Bassani, S.Schneider, M.Gahr. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 597 (1994)
58. J.Fulara, T.Latowski. *Pol. J. Chem.*, **64**, 369 (1990)
59. C.A.Chesta, J.J.Cosa, C.M.Previtali. *J. Photochem.*, **39**, 251 (1987)
60. T.Tosa, Ch.Pac, H.Sakurai. *Tetrahedron Lett.*, 3635 (1969)
61. Ch.Pac, T.Tosa, H.Sakurai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1169 (1972)
62. J.Grimshaw, A.P.deSilva. *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 181 (1981)
63. G.Lodder. In *The Chemistry of Functional Group, Suppl. D*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1983. P.1605
64. P.K.Das. *Chem. Rev.*, **93**, 119 (1993)
65. T.Miwa, T.Ishikawa. *Nippon Shash. Gak.*, **38**, 360 (1975)
66. В.В.Гуринович, В.В.Грузинский, М.Г.Цвирко. *Теорет. и эксперим. химия*, **23**, 480 (1987)
67. P.K.Freeman, N.Ram Nath. *J. Org. Chem.*, **56**, 3646 (1991)
68. K.Hamanoue, T.Nakayama, K.Ikenaga, K.Ibuki, A.Otani. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **69**, 305 (1993)
69. П.П.Левин, В.А.Кузьмин, Р.М.Фаткулбаянов, М.Ф.Будыка, М.В.Алфимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 269 (1989)
70. S.A.Markarian, H.Fischer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1055 (1979)
71. S.A.Markarian. In *Organic Free Radicals*. (Eds H.Fischer, H.Heimgartner). Springer, Berlin, 1988. P.113
72. H.Isaka, S.Suzuki, T.Ohzeki, Y.Sakaino, H.Takahashi. *J. Photochem.*, **37**, 167 (1987)
73. О.М.Усов, М.И.Бардамквa, И.Л.Котляревский. In *The 13th Int. Conf. on Photochemistry. Abstracts. V.2*. Budapest. 1987. P.617
74. K.Wyrzykowska, M.Grodowski, K.Weiss, T.Latowski. *Photochem. Photobiol.*, **28**, 311 (1978)
75. D.Gosnami, R.S.Sarpal, S.K.Dogra. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3137 (1991)
76. H.Shimamory, K.Hanamuro, Y.Tatsumi. *J. Phys. Chem.*, **97**, 3545 (1993)
77. H.Shimamory, H.Uegaito. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6218 (1991)
78. H.Shimamory, Y.Tatsumi. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9408 (1993)
79. C.A.Chesta, J.J.Cosa, C.M.Previtali. *J. Photochem.*, **32**, 203 (1986)
80. V.Avila, J.J.Cosa, C.A.Chesta, C.M.Previtali. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **62**, 83 (1991)
81. О.М.Соловейчик, В.Л.Ивано, М.Г. Кузьмин. *Химия высоких энергий*, **23**, 351 (1989)
82. А.Д.Гришина. *Химия высоких энергий*, **13**, 137 (1979)
83. Г.М.Чернов, А.Д.Гришина, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **15**, 458 (1981)
84. А.Д.Гришина. Автореф. дис. д-ра хим. наук. ИЭХ АН СССР, Москва, 1979
85. Г.М.Чернов. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИЭХ АН СССР, Москва, 1981
86. Б.Т.Ложкин, О.Б.Ляхов, А.В.Чуркин, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **19**, 64 (1985)
87. М.Ф.Будыка, Г.В.Закхарова, О.Д.Лаухина, М.В.Алфимов. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **66**, 205 (1992)
88. S.Leach, R.Lopes-Delgado. *C. R. Acad. Sci.*, **256**, 1299 (1963)
89. M.R.Ronayne, J.P.Guarino, W.H.Hamil. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4230 (1962)
90. J.P.Guarino, W.H.Hamil. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 777 (1964)
91. J.P.Simons, P.E.R.Tatham. *J. Chem. Soc. A.*, 854 (1966)
92. L.Eberson. *Acta Chem. Scand.*, *Ser. B*, **36**, 533 (1982)
93. C.P.Andrieux, A.Merz, J.M.Saveant. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6097 (1985)
94. C.P.Andrieux, I.Gallardo, J.M.Saveant, K.B.Su. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 638 (1986)
95. L.Kaplan. In *Reactive Intermediates. V.2*. (Eds M.Jones, R.A.Moss). Wiley, New York, 1981. P.253
96. M.C.R.Symons, I.G.Smith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 1362 (1979)
97. J.P.Suwalski, J.Kroh. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **34**, 267 (1986)
98. E.Kh.Brickenstein, R.F.Khairutdinov. *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 176 (1985)
99. L.Bonazzola, J.P.Michaut, J.Roncin. *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 52 (1988)
100. J.Chateaneuf, J.Luszyk, K.U.Ingold. *J. Org. Chem.*, **55**, 1061 (1990)
101. T.M.Rockman, J.K.Kochi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1901 (1994)
102. S.Ingemann, R.H.Fokkens, N.M.M.Nibbering. *J. Org. Chem.*, **56**, 607 (1991)
103. А.С.Холманский. *Химия высоких энергий*, **22**, 35 (1988)
104. R.S.Berry, C.W.Reimann. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1540 (1963)
105. J.Моч, Z.Latajka, H.Ratajczak. *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 541 (1986)
106. Y.Kuwaе, M.Kamachi, K.Hayashi, H.G.Veihe. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2325 (1986)
107. В.Н.Кондратьев. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1974
108. Б.В.Тимохин. *Успехи химии*, **59**, 332 (1990)
109. А.С.Мендкович, В.П.Гультия. *Теоретические основы химии органических анион-радикалов*. Наука, Москва, 1990
110. И.А.Мачкаровская, К.Я.Бурштейн, В.А.Петросян. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1886 (1993)
111. F.S.Dainton. *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 323 (1975)
112. О.Д.Дмитриевский. В кн. *Молекулярная фотоника*. Наука, Ленинград, 1970. С.144
113. M.Grodowski, T.Latowski. *Tetrahedron*, **30**, 767 (1974)
114. T.Miwa, M.Koizumi, H.Genda. *Nippon Shash. Gak.*, **42**, 174 (1979)
115. T.Miwa, M.Koizumi, H.Genda. *Nippon Shash. Gak.*, **42**, 246 (1979)
116. Е.И.Мальцев, А.Н.Комиссаров, С.Г.Титов, В.И.Золотаревский, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **21**, 533 (1987)
117. Е.И.Мальцев, В.А.Ткачев, А.В.Ванников. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **43**, 73 (1988)
118. В.А.Ткачев. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИЭХ АН СССР, Москва, 1989
119. Е.И.Мальцев, В.В.Савельев, В.И.Золотаревский, А.В.Круглов, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **16**, 411 (1982)
120. E.J.Land, G.Porter. *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2027 (1963)
121. S.Arimitsu, K.Kimura, H.Tsubomura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1858 (1969)
122. T.Shida, W.H.Hamill. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2369 (1966)
123. Х.С.Багдасарьян, З.А.Синицына. *Докл. АН СССР*, **175**, 627 (1967)
124. H.D.Burrows, D.Greatorex, T.J.Kemp. *J. Phys. Chem.*, **20**, 10 (1972)
125. G.Cauquis, H.Delhomme, D.Serve. *Tetrahedron Lett.*, 4113 (1971)
126. G.Cauquis, D.Serve. *Anal. Chem.*, **44**, 2222 (1972)
127. F.A.Neugebauer, H.H.Fischer. *Chem. Ber.*, **98**, 844 (1965)

128. K.H.Schmidt, A.Bromberg, D.Meisel. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4352 (1985)
129. В.А.Кузьмин, П.П.Левин, Е.В.Рудковский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 670 (1987)
130. F.D.Lewis. *Acc. Chem. Res.*, **19**, 401 (1986)
131. F.G.Bordwell, J.P.Cheng. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1792 (1989)
132. V.D.Parker, M.Tilset. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8778 (1991)
133. S.F.Nelsen, J.T.Ippoliti. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4879 (1986)
134. F.A.Neugebauer, S.Bamberger. *Angew. Chem.*, **83**, 47 (1971)
135. F.A.Neugebauer, S.Bamberger. *Angew. Chem.*, **83**, 48 (1971)
136. В.Б.Лужков, Т.Н.Якущенко. *Журн. структ. химии*, **31**, 30 (1990)
137. А.Н.Панкратов, С.П.Муштаков, Л.А.Грибов. *Теорет. и эксперим. химия*, **20**, 202 (1984)
138. А.Н.Панкратов, С.Л.Шмаков, С.П.Муштакова, Л.А.Грибов. *Журн. анал. химии*, **41**, 810 (1986)
139. К.Есида. *Электроокисление в органической химии*. Мир, Москва, 1987
140. L.L.Miller, R.S.Narrang, G.P. J. Nordblom. *Org. Chem.*, **38**, 340 (1973)
141. T.Latowski, B.Zelent. *Rocz. Chem.*, **48**, 831 (1974)
142. М.И.Бардамова, О.М.Усов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1091 (1990)
143. A.MacLachlan. *J. Phys. Chem.*, **71**, 718 (1967)
144. A.Bottcher, M.Fischer, O.Denk, W.K.Wong, W.Schnabel. *J. Photochem.*, **35**, 327 (1986)
145. R.A.Fotland. *J. Phot. Sci.*, **18**, 33 (1970)
146. A.Lablache-Combier. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4791 (1972)
147. В.А.Ткачев, Е.И.Мальцев, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **24**, 35 (1990)
148. T.Latowski, M.Przytarska, B.Zelent. *Rocz. Chem.*, **51**, 995 (1977)
149. K.Hirao, M.Ikegami, O.Yonemitsu. *Tetrahedron*, **30**, 2301 (1974)
150. Y.Ito, Y.Uozu, T.Matsuura. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 562 (1988)
151. T.Akiyama, K.Kato, M.Kajitani, Y.Sakagushi, J.Nakamura, H.Nayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3531 (1988)
152. M.Oyama, K.Nozaaki, H.Natano, S.Okazaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4283 (1988)
153. А.Н.Панкратов, С.П.Муштакова, Л.А.Грибов. *Журн. анал. химии*, **42**, 352; 1396 (1987)
154. G.Cauquis, H.Delhomme, D.Serve. *Electrochim. Acta*, **21**, 557 (1976)
155. В.Г.Кошечко, А.Н.Иноземцев. *Журн. общ. химии*, **53**, 2119 (1983)
156. В.Г.Кошечко, А.Н.Иноземцев, В.Д.Походенко. *Журн. орг. химии*, **19**, 751 (1983)
157. F.A.Bell, P.Beresford, L.J.Kricka, A.Ledwith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1788 (1974)
158. D.Larumbe, M.Moreno, I.Gallardo, J.Bertran, C.P.Andrieux. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1437 (1991)
159. *Organic Electrochemistry*. (Eds M.M.Baizer, H.Lund). Marcel Dekker, New York, 1983
160. В.И.Гольденберг, Е.Т.Денисов, Л.Г.Верба. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2223 (1988)
161. Л.И.Мазалецкая, Г.В.Карпухина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 279 (1983)
162. Е.А.Ефремкина, И.В.Худяков, Е.Т.Денисов. *Хим. физика*, **6**, 1289 (1987)
163. В.Б.Лужков, Т.Н.Якущенко. *Журн. общ. химии*, **61**, 1942 (1991)
164. E.Brinckman, G.Delzenn, A.Poot, J.Willems. *Unconventional Imaging Processes*. The Phocal Press, London, 1978
165. L.H.G.Leenders. *J. Phot. Sci.*, **26**, 234 (1978)
166. G.A.Delsenne. *Adv. Photochem.*, **11**, 1 (1979)
167. R.E.Jacobson. *J. Photogr. Sci.*, **31**, 1 (1983)
168. S.Arimitsu, H.Tsubomura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1357 (1972)
169. I.V.Khudyakov, L.L.Koroli. *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 383 (1984)
170. П.П.Левин, Т.А.Кокрашвили. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1234 (1984)
171. H.N.Ghosh, H.Pal, A.V.Sapre, J.P.Mittal. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11722 (1993)
172. Д.Нонхибел, Дж.Теддер, Дж.Уолтон. *Радикалы*. Мир, Москва, 1982
173. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Генерирование свободных радикалов и их реакции*. Наука, Москва, 1982
174. P.Bhattacharyya, S.S.Jash, A.K.Dey. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1668 (1984)
175. K.H.Grellmann, G.M.Sherman, H.Linschitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1881 (1963)
176. T.Latowski, K.Wyrzykowska. *Rocz. Chem.*, **49**, 833 (1975)
177. Б.Т.Ложкин, А.В.Чуркин, А.В.Ванников, Б.А.Шашлов, О.Б.Ляхова. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **28**, 288 (1983)
178. T. Latowski, E.Sikorska. *Rocz. Chem.*, **42**, 1063 (1968)
179. T.Latowski, B.Zelent. *Rocz. Chem.*, **51**, 1405 (1977)
180. T.Latowski, B.Zelent. *Rocz. Chem.*, **51**, 1709 (1977)
181. T.Latowski, B.Zelent. *J. Org. Chem.*, **44**, 3559 (1979)
182. М.Ф.Будыка, М.В.Алфимов. *Успехи научн. фотографии*, **25**, 97 (1989)
183. T.Latowski, B.Zelent. *Rocz. Chem.*, **51**, 1883 (1977)
184. W.J.Lautenberger, E.N.Jones, J.G.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1110 (1968)
185. K.G.Hancock, D.A.Dickinson. *J. Org. Chem.*, **39**, 331 (1974)
186. J.L.Kurz, R.Hutton, F.H.Westheimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 584 (1961)
187. А.Д.Гришина, Г.М.Чернов. *Химия высоких энергий*, **14**, 28 (1980)
188. А.Д.Гришина, А.В.Ванников, Г.М.Чернов. *Химия высоких энергий*, **15**, 537 (1981)
189. А.Д.Гришина, Г.М.Чернов. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **28**, 251 (1983)
190. А.Д.Гришина, Г.М.Чернов. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **28**, 326 (1983)
191. А.Д.Гришина, А.В.Ванников. *Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии*, **31**, 276 (1986)
192. А.Д.Гришина, В.А.Илюшин, А.В.Ванников. *Химия высоких энергий*, **18**, 323 (1984)
193. А.Д.Гришина, А.В.Ванников, З.П.Гольдман, М.Г.Тедорадзе, Ю.А.Дегутис. *Хим. физика*, **6**, 960 (1987)
194. А.Д.Гришина, А.В.Ванников, З.П.Гольдман, М.Г.Тедорадзе, А.И.Толмачев, М.А.Кудинова. *Химия высоких энергий*, **24**, 136 (1990)
195. A.V.Vannikov, A.D.Grishina, M.G.Tedoradze. *Mendeleev Commun.*, 34 (1991)
196. A.D.Grishina, M.G.Tedoradze, A.V.Vannikov. *Mendeleev Commun.*, 44 (1992)
197. А.В.Ванников, А.Д.Гришина. *Успехи научн. фотографии*, **21**, 153 (1982)
198. А.Д.Гришина. *Высокомолекулярные соединения*, **19Б**, 441 (1977)
199. Г.М.Карпачева, В.В.Хорошилова, Б.Э.Давыдов. *Химия высоких энергий*, **16**, 249 (1982)
200. G.A.Olah, P.Kreienbuhl. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4756 (1967)
201. N.J.Leonard, J.V.Paukstelis. *J. Org. Chem.*, **28**, 3021 (1963)
202. J.Singhwalia, P.Singhwalia. *Chem. Ind.*, 135 (1969)
203. P. Brocklehurst. *Tetrahedron*, **18**, 299 (1962)
204. D.R.Cyr, T.Mathew, K.Ashok, P.K.Das, M.V.George. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **60**, 161 (1991)
205. В.И.Минкин, Е.А.Медянцев, Ю.А.Остроумов. *Журн. общ. химии*, **34**, 1512 (1964)
206. In *Absorption Spectra in UV and Visible Region. V.2*. (Ed. L.Lang). Academic Kiado, Budapest, 1963. P.102; V.10. P.146.
207. А.Ю.Крюков, А.В.Ванников, Н.Н.Маркевич, М.Пост. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **34**, 361 (1989)
208. М.Ф.Будыка, М.Г.Стунжас. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **35**, 33 (1990)
209. M.F.Budyka, M.G.Stunjias, O.D.Laukhina, M.V.Alfimov. *J. Photogr. Sci.*, **38**, 44 (1990)
210. H.Staudinger. *Chem. Ber.*, **42**, 3966 (1909)
211. R.Meldola. *J. Chem. Soc.*, **41**, 187 (1882)
212. In *Color Index. V.3*. Yorkshire, 1956. P.3346
213. К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии*. Мир, Москва, 1973
214. К.Д.Неницеску. *Органическая химия. Т.2*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
215. Г.Гордон, П.Грегори. *Органическая химия красителей*. Мир, Москва, 1987
216. М.Ф.Будыка, О.Д.Лаухина. *Кинетика и катализ*, **30**, 1293 (1989)
217. А.Д.Гришина, М.Г.Тедорадзе, А.В.Ванников. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **39**, 9 (1994)

218. М.Ф.Будыка, О.Д.Лаухина, М.Г.Стунжас. *Кинетика темновых стадий фотоинициированной реакции ароматических аминов с CBr₄*. Препринт. ОИХФ, Черногловка, 1987
219. В.А.Сажников, А.Г.Струков, М.Г.Стунжас, С.П.Ефимов, О.М.Андреев, М.В.Алфимов. *Докл. АН СССР*, **288**, 172 (1986)
220. Y.Wada, S.Ito, M.Yamamoto, Y.Nishijima. *J. Ann. Meet. SPT*, 124 (1984)
221. T.Suzuki, Y.Kajii, K.Shibuya, K.Obi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1084 (1992)
222. M.F.Budyka. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **86**, (1995) (in the press)
223. М.Ф.Будыка. *Изв. АН. Сер. хим.*, 261 (1995)
224. М.Ф.Будыка, О.Д.Лаухина, В.А.Сажников, М.Г.Стунжас, М.В.Алфимов. *Докл. АН СССР*, **309**, 1126 (1989)
225. М.Ф.Будыка, М.Г.Стунжас, М.В.Алфимов. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **36**, 112 (1991)
226. М.Ф.Будыка, О.Д.Лаухина, А.А.Коркин, М.В.Алфимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 564 (1991)
227. В.А.Сажников, С.П.Ефимов, М.В.Алфимов. *V Всесоюз. совещ. по фотохимии. (Тез. докл.). Ч. I*. Москва, 1985. С.127
228. М.Ф.Будыка, Г.В.Захарова, О.Д.Лаухина, М.В.Алфимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2044 (1992)
229. *Iminium Salts in Organic Chemistry*. (Ed. H.Bohme, H.G.Viehe). Wiley, New York, 1976
230. М.Ф.Будыка. *Химия высоких энергий*, **28** 150 (1994)
231. М.Ф.Будыка. *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **39** (6), 43 (1994)
232. М.Ф.Будыка. *Изв. АН. Сер. хим.*, 663 (1995)
233. J.C.Charlton, M.M.Alauddin, G.H.Penner. *Can. J. Chem.*, **64**, 793 (1986)
234. Y.Mao, V.Boekelheide. *J. Org. Chem.*, **45**, 1547 (1980)

PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF COMPLEXES OF AROMATIC AMINES WITH POLYGALOMETHANES

M.F.Budyka, M.V.Alfimov

*Institute of Chemical Physics, Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
142432, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588
N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

The data for chemical processes occurring on light irradiation of complexes of aromatic amines with polygalomethanes are critically reviewed. It is shown that electron transfer from amine to halomethane is a main photochemical reaction of complexes. The properties and reactions of primary ion-radical particles formed and secondary intermediates are discussed. Mechanisms of photoinduced formation of triphenylmethane dyes and acridine derivatives are considered.

Bibliography — 234 references.

Received 6th March 1995