

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.14+547.567

ИНИЦИРОВАННЫЕ СВЕТОМ РЕАКЦИИ ХИНОНОВ

А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, В. М. Гребенкина

Рассмотрены первичные фотопреакции хинонов, а также вторичные темновые или фотоиндуцированные процессы, в которых участвуют либо исходные хиноны, либо продукты их первичных фотохимических реакций. Обсуждены механизмы протекающих при этом превращений.

Библиография — 262 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	185
II. Фотовосстановление	186
III. Фотоокисление	206
IV. Фотоприсоединение	208
V. Фотозамещение	215
VI. Мономолекулярные фотопреакции хинонов, не связанные с их фотовосстановлением	218
VII. Инициирование и ингибирование фотохимических реакций хинонами	220

I. ВВЕДЕНИЕ

Под действием света хиноны способны подвергаться многочисленным превращениям. Некоторые из фотохимических реакций (например, фотовосстановление) являются составной частью таких важных процессов, как фотосинтез зеленых растений и фотодеструкция окрашенных кубовыми красителями материалов. Другие инициированные светом реакции хинонов также могут представлять значительный теоретический и практический интерес, поскольку многие из них аналогий в темновой химии не имеют.

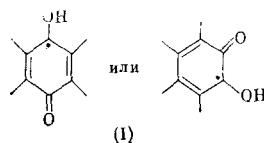
Попытки рассмотреть фотоиндуцированные реакции хинонов были предприняты за рубежом в 1947¹, 1967² и 1969³ годах, причем последний обзор относился только к *o*-хинонам. Однако со времени выхода в свет этих работ был открыт целый ряд фотопреакций хинонов и детальнее исследованы уже известные, что привело к уточнению старых и появлению новых взглядов в этой области. Учитывая перечисленные обстоятельства и то, что в отечественной литературе аналогичные обзоры не появлялись, мы предприняли попытку обобщить опубликованные (по 1974 г. включительно) работы, наиболее полно показав все много-

образие фотохимических превращений хинонов. При этом равное внимание уделено как первичным фотохимическим актам, так и вторичным процессам, приводящим к конечным продуктам фотолиза.

II. ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ

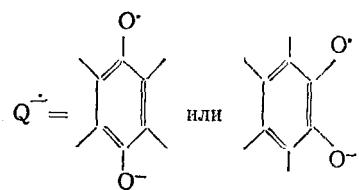
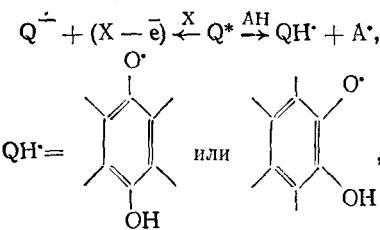
1. Первичные фотохимические процессы

Фотовосстановление — простейшая фотохимическая реакция хинонов (Q). Она представляет собой присоединение по кислородному атому карбонила или водородного атома в тех условиях, когда аналогичные темновые превращения невозможны. При этом допускается образование кетильных радикалов (I) (или соответственно их анионов), перераспределение электронной плотности в которых приводит к семихинонам или их диссоциированным формам⁴. Мезомерные семихинонам кетильные структуры могут вносить также определенный вклад в их резонансный гибрид⁵.



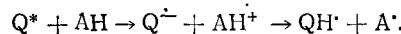
Одноэлектронно-восстановленные формы хинонов могут получаться двумя способами. Один из них, встречающийся реже и потому менее изученный, состоит в том, что молекула хиона в основном состоянии выступает как акцептор электрона (водорода) по отношению к фотовозбужденным молекулам некоторых пигментов (хлорофиллов, порфиринов и т. п.), обычно в триплетном состоянии⁶. Процесс протекает благодаря существенному уменьшению при электронном возбуждении потенциала ионизации пигментов или увеличению их способности отдавать водородный атом. В подобных фотоприводных, не связанных с возбуждением молекулы хиона, изучены главным образом 1,4-бензохиноны⁷⁻¹⁴ и в отдельных работах нафто- и антрахиноны^{6, 15-20}.

Значительно детальнее изучен другой, чаще встречающийся путь фотовосстановления хинонов — отрыв возбужденной молекулой хиона Q^* электрона от молекулы (аниона) X с образованием из нее катион-радикала (радикала) (X^-e) или отрыв водородного атома от молекулы AH с образованием из нее радикала $A^{\cdot 1-3, 15}$.



При наличии в боковой цепи хинонов заместителей, являющихся потенциальными донорами электрона (водорода), фотовосстановление хинонов происходит и внутримолекулярно. Если же имеются обе возможности фотовосстановления, нередко бывает трудно решить вопрос, осуществляется оно внутри- или межмолекулярно или одновременно и тем и другим способом.

Необходимо отметить, что возможность казавшегося столь привычным разделения реагентов (или заместителей в молекулах хинонов) на доноры электрона и водорода, как это рассмотрено выше, сейчас вызывает сомнения. Не исключено, что семихиноны QH^{\cdot} образуются не в одностадийном акте отрыва водородного атома от нейтральной молекулы реагента, а в результате отрыва от нее электрона с последующим быстрым переносом протона от возникшего катион-радикала AH^+ к анион-радикалу Q^{\cdot} ^{21, 22}.



В частности, именно этот механизм предполагают при фотоокислении хинонами углеводородов^{2, 23} и спиртов^{24, 25} в матрицах. Учитывая отсутствие в подавляющем большинстве случаев строгих доказательств одно- или двухступенчатости отрыва атома водорода возбужденными молекулами хинонов, правильнее, по-видимому, говорить о процессе как о переносе ($e^- + H^+$) или подразумевать его возможную двухступенчатость (см., например,^{2, 23-25}).

Движущей силой процесса фотовосстановления хинонов является увеличение сродства к электрону хиноидной системы при возбуждении последней. Естественно поэтому, что эффективность процесса должна в первую очередь зависеть от величины окислительно-восстановительного потенциала хинона в реакционноспособном электронно-возбужденном состоянии. Однако к настоящему времени эти величины определены лишь в нескольких случаях¹⁵; значительно чаще делались попытки связать эффективность фотовосстановления с полярографическими характеристиками хинонов в основном состоянии¹⁵. Вследствие этого сейчас не представляется возможным достаточно обоснованно обсуждать вопрос о сравнительной реакционной способности различных хинонов и связи ее с их структурой в процессах фотовосстановления; можно только оценить их поведение при фотолизе в восстановительных средах, рассматривая природу низших возбужденных состояний.

Реакционноспособными возбужденными состояниями хинонов при их фотовосстановлении, как считалось, могут быть и триплетное, и синглетное; в случае некоторых хинонов (например, дурохинона) допускали участие в процессе только синглетного состояния². Впрочем, многочисленные эксперименты позволили почти во всех известных примерах исключить участие S -состояния хинонов (не отвергая полностью такой возможности в отдельных случаях)^{15, 26-28} и предпочесть ему в этой роли обладающее большим временем жизни бирадикальное^{4, 29} триплетное^{15, 30, 31}.

Из $T_{n, \pi^{**}}$ и $T_{\pi, \pi^{**}}$ -состояний, несмотря на относительно меньшее время жизни^{4, 29}, состояние $T_{n, \pi^{*}}$ должно быть активнее, поскольку делокализация π -электронов в $T_{\pi, \pi^{**}}$ -состоянии приводит к небольшой плотности неспаренного электрона на реакционном центре, в то время как состоянию $T_{n, \pi^{*}}$ свойственны локализация возбуждения в карбонильной группе и радикалоподобный характер кислородного атома^{4, 15, 29}. Действительно, это предположение оправдывается, и фотовозбужденные хиноны с низшим уровнем $T_{n, \pi^{*}}$ являются хорошими окислителями.

Обычно конверсия в это реакционноспособное состояние с расположеными выше энергетических уровней происходит с одинаковой (часто близкой к единице) вероятностью, что проявляется в постоянстве квантового выхода фотовосстановления субстрата во всей области его поглощения^{2, 15, 25, 32}. Если фотовосстановление хинонов подобного типа протекает неэффективно, что само по себе встречается редко, то это, как правило, связывают¹⁵ с малой величиной квантового выхода интерконверсии (Φ_{st}) — например, Φ_{st} плохо восстанавливавшегося убихинона-30 составляет $\sim 0,04$ ³⁰.

Небольшое изменение отношения числа n - и π -орбиталей при переходе от хинонов с низшим уровнем T_{n, π^*} к полихинонам не приводит к существенным изменениям в относительном расположении энергетических уровней и фотохимических свойств^{33, 34}. Однако при изменении природы растворителя, введении специфического заместителя и т. д. может происходить инверсия уровней хинона, и низшими становятся мало-реакционноспособные T_{π, π^*} - или $T_{\pi\pi}$ -уровни^{2, 15, 22, 35}. Характерными примерами значительного уменьшения фотодегидрирующей способности под влиянием заместителя могут служить антрахинон (и другие хиноны³³). В ядро которых введены сильные электронодонорные группы (OH, NH₂, NR¹R²)^{2, 15, 36, 37}. То, что такие хиноны не полностью утрачивают способность к фотовосстановлению, объясняют либо участием в процессе их T_{n, π^*}^2 -состояния, уровень которого расположен выше уровня T_{π, π^*}^1 (или $T_{\pi\pi}$)³⁸, либо восстановлением их в слабо активном T_{π, π^*} - (или $T_{\pi\pi}$)-состоянии^{35, 37}. Тем не менее даже подобные соединения можно фотохимически восстановить с достаточно высокой эффективностью. Для этого используют в качестве поглощающего свет субстрата донор водорода (электрона) — пигмент⁸, который взаимодействует с хиноном в основном состоянии (см. выше), или проводят фотопреакцию с обычными реагентами-восстановителями, но в кислых средах, возбуждая протонированные молекулы упомянутых хинонов, обладающие низшим T_{n, π^*} -состоянием^{26, 39, 40}.

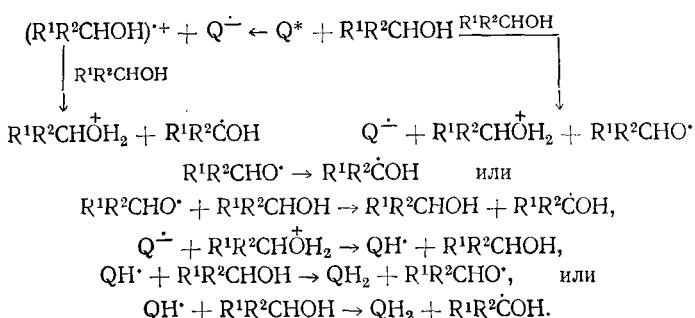
Хиноны могут образовывать с реагентом (растворителем) достаточно устойчивые комплексы с переносом заряда (КПЗ). Если при этом низшим остается уровень T_{n, π^*} , то возбуждение в их полосе сопровождается восстановлением хинона. Возникновение таких КПЗ допускается для 1,4-бензохинона и его производных с этанолом⁴¹, сульфоантрахинонов и галоген-анионов в водных растворах⁴², хинонов и алифатических аминов^{2, 25} и было зафиксировано в случае 1,4-бензохинона и некоторых жирноароматических углеводородов в низкотемпературных матрицах²³, но не в растворах⁴³. В случае, если уровень энергии КПЗ находится ниже, чем уровень T_{n, π^*} хинона (характерно для реагентов — сильных доноров электрона), то, как и при фотолизе хинонов с низшими T_{n, π^*} - (или $T_{\pi\pi}$)-уровнями (см. выше), фотовосстановление хиноидной структуры ингибируется²³.

Реагентами при межмолекулярном фотовосстановлении хинонов могут являться вода^{15, 16, 18, 19, 44} и практически все органические соединения — углеводороды^{8, 45}, спирты^{2, 5, 15, 45–51}, альдегиды¹, кетоны^{52, 53}, эфиры⁵², амины^{46, 54}, амиды⁵⁵, которые рассматриваются обычно как доноры водорода. Донорами электрона считаются органические (например, аллоксильный^{15, 32, 39, 42, 56}, CH_3COO^- , CCl_3COO^-) и неорганические OH^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , SCN^- , CO_2^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{NO}_3^{-15, 57, 58}$ и $\text{Na}^{15, 59}$) анионы, иногда спирты^{24–26, 60} и амины^{2, 46}. Внутримолекулярно фотовосстанавлививаются хиноны с заместителями в боковой цепи, подобными по способности отдавать электрон (водород) перечисленным реагентам.

* $S_{\pi\pi}$ - или $T_{\pi\pi}$ -уровни отвечают состоянию с переносом заряда.

Свойства реагентов, так же как и свойства хинонов, определяют эффективность фотовосстановления. В первую очередь это относится к способности реагента отдавать электрон или водород. Последнее хорошо иллюстрируется рядом активности спиртов при их фотодегидрировании хинонами: $t\text{-BuOH} \ll \text{MeOH} < \text{EtOH} < i\text{-PrOH}$ ⁴⁷; этот ряд объясняют^{2, 15} увеличением подвижности атома водорода при карбонильном атоме углерода в результате повышения положительного индуктивного эффекта алкильного радикала в молекуле спирта. Вывод об отрыве атома водорода в указанном положении был сделан на основании анализа продуктов фотоокисления спиртов^{2, 15, 47, 48}. Приходится учитывать также и стерические особенности реагирующих молекул: высказывается, в частности, мнение, что объем и масса заместителей в молекуле хиона могут существенно влиять на его фотодегидрирующую способность при межмолекулярном фотовосстановлении². В свою очередь, важными являются и стерические факторы молекул реагентов; например, в простых эфирах атом водорода отрывается от углеродного атома эфирной связи, и увеличение длины и разветвленности алкильных радикалов снижает активность эфира вследствие эффекта экранирования^{2, 15, 47}. Еще большую роль играют пространственные факторы в случае внутримолекулярного фотовосстановления хинонов, когда возможность протекания процесса определяется, кроме других обязательных условий, возможностью осуществления переходного циклического состояния².

Наиболее детально исследовано фотовосстановление хинонов в спиртовых матрицах^{24, 25}. Недавно методами электронной и ЭПР-спектроскопии показано, что в этом случае донором водорода (электрона и затем протона) является гидроксильная группа спирта ($\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH}$); радикалы $\text{R}^1\text{R}^2\dot{\text{C}}\text{OH}$ образуются из радикалов $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHO}^\cdot$ во вторичных реакциях (ср. взаимодействие фотоионизованных молекул хинонов со спиртами в газовой фазе⁶¹).

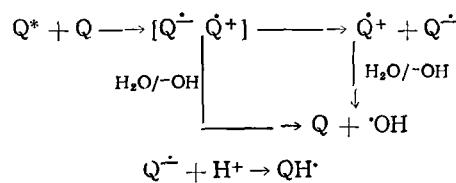


Приведенная схема согласуется с представлениями о том, что водородная связь спиртового гидроксила с карбонильной группой хиона в основном состоянии должна облегчать отрыв водородного атома ($e^- + \text{H}^+$) от группы OH ⁶²⁻⁶⁴. Возможно, рассмотренный выше механизм применим и к фотодегидрированию хинонами спиртов в растворах (см., например, работы по фотовосстановлению в спиртах тетрахлор-1,4-бензихиона^{26, 60}); в настоящее время этот вопрос дискутируется^{24, 25, 47}. В случае же фотовосстановления некоторых хинонов в растворах ацетоном, ароматическими⁶⁵ и ацетиленовыми ($\text{RC}\equiv\text{CH}$)²⁵ углеводородами первичный перенос электрона при отрыве от них водородного атома считается экспериментально доказанным.

К фотодегидрированию спиртов в матрицах, очевидно, близко примыкает по механизму (в том смысле, что происходит отрыв атома водорода

от гидроксильной группы) процесс фотовосстановления антрахинона и его производных на целлюлозе⁶⁶ и гидратированной поверхности силикагеля⁶⁷. В растворах же отрыв атома водорода возбужденными молекулами хинонов от гидроксильной группы реагента, кроме воды, наблюдали в случае некоторых оксимов ($R^1R^2C=N\text{OH}$) с образованием из них иминоксильных радикалов ($R^1R^2C=N\cdot\text{O}^+$)⁶⁸ и трет-бутилфенолов с образованием соответствующих феноксильных радикалов⁶⁹. В последнем случае возникшие из субстрата и реагента радикалы обладают одинаковой поляризацией спинов (показано методом химически индуцируемой динамической поляризации электронов), что отвечает предложенной авторами теоретической модели⁶⁹. О спиновых состояниях радикалов, образующихся при фотовосстановлении хинонов, см. также^{23, 70}.

Наконец, коснемся вопроса о возможности такого типа межмолекулярного фотовосстановления хинонов, когда восстановителем служит молекула хинона в основном состоянии. Полагают, например, что при достаточно высоких концентрациях 2-сульфоантрахинона его возбужденные молекулы, реагируя с невозбужденными, образуют соответствующие анион- ($Q^\cdot-$) и катион- ($Q^\cdot+$)-радикалы. Взаимодействие их с ионами H^+ и $-\text{OH}$ (из воды) приводит к антрасемихинонсульфонату (QH^\cdot) и радикалу $\cdot\text{OH}$ ⁷¹⁻⁷⁴.



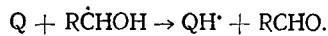
Этот механизм предлагается рассматривать как конкурентный с другими путем фотовосстановления 2-сульфоантрахинона (а также хинонов иной природы) в любых условиях⁷², хотя его возможность нередко вызывает сомнения⁷³⁻⁷⁶, или отвергается по энергетическим соображениям¹⁵, а фотовосстановление 2-сульфоантрахинона связывается только с взаимодействием возбужденного субстрата (Q^*) и реагента ($-\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$).

Допускается, что возбужденная молекула хинона может восстанавливаться другой его молекулой в основном состоянии и за счет окисления заместителя, а не хиноидного ядра — такой путь, например, возможен (но строго не доказан) при фотовосстановлении аллоксиметил-1,4-бензохинонов².

2. Вторичные реакции межмолекулярного фотовосстановления

При межмолекулярном фотовосстановлении протекают многочисленные вторичные превращения, в которых участвуют в различных комбинациях хиноны и их восстановленные формы, реагенты и получившиеся из реагентов продукты их окисления.

Кроме возникновения в фотохимическом процессе, одноэлектронно-восстановленная форма хинона может получаться и во вторичной темновой реакции хинона с образовавшимся из реагента радикалом (ион-радикалом), как это происходит, например, в спиртовых средах^{2, 77}:

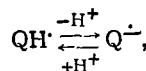


Взаимодействие одноэлектронно-восстановленного хинона и окисленного вещества может приводить к регенерации исходных соединений.

Так, при фотовосстановлении сульфоантрахинонов ионом CO_3^{2-} подобная реакция идет достаточно быстро^{6, 15, 78}:
фотохимическая (прямая) реакция темновая (обратная) реакция

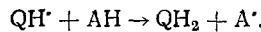


Чаще обратная реакция протекает сравнительно медленно, и тогда одноэлектронно-восстановленный хинон успевает вступить в другие реакции. В частности, независимо от того, какая из частиц (QH^\cdot или Q^\cdot) возникает в первичном фотохимическом акте, в фотолизате устанавливается равновесие

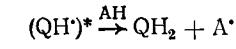


определенное кислотно-основными свойствами их и среды^{2, 15, 21, 79-81}.

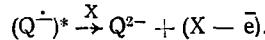
Семихинон в основном или в высоком колебательно-возбужденном состоянии может отрывать водородный атом от реагента, образуя гидрохинон (QH_2)^{2, 82}:



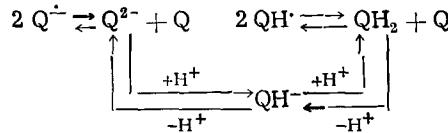
Исследование фотовосстановления антрахинона в спиртах с добавкой щелочи привело авторов к заключению о возможности и фотохимического превращения одноэлектронно- в двухэлектронно-восстановленную форму хинона^{83, 84}



или

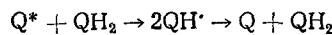


Однако гидрохиноны возникают не только в перечисленных процессах. Считается, что главный путь их образования — диспропорционирование семихинонов QH^\cdot и анион-радикалов Q^\cdot в обратимом процессе^{2, 15, 72, 77, 79, 82, 85-87}, при этом семихиноны диспропорционируют эффективнее анион-радикалов в ~ 10 и более раз^{2, 15, 79}. Одновременно все эти вещества участвуют в кислотно-основном равновесии:



здесь QH^\cdot и Q^{2-} — моно- и дианионы гидрохинона.

Получившиеся гидрохиноны могут в некоторых случаях (см.⁸⁸⁻⁹⁰) замедлять фотовосстановление хинона, дезактивируя возбужденное состояние последнего (химическое тушение) в реакции

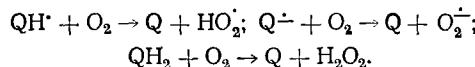


или претерпевать дальнейшее фотовосстановление. Так, установлено, что длительное облучение полученных фотохимически антрагидрохинона и его производных в углеводородах⁹¹ и спиртах, а также в водно-спиртовых средах^{31, 40, 92-94} приводит к соответствующим антранолам, анtronам и антрацену.

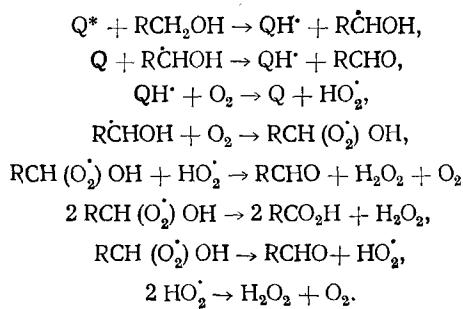
С учетом перечисленных процессов образования и превращений восстановленных форм хинонов была создана математическая модель меж-

молекулярного фотовосстановления хинонов, удовлетворительно описы-вающая весь процесс в целом^{95, 96}.

Семихиноны и анион-радикалы, гидрохиноны и их диссоциированные формы получают в дезаэрированных средах, так как все они легко окис-ляются кислородом (и способны окисляться другими реагентами^{2, 15, 97}), регенерируя исходный хинон^{15, 47, 72}:



В аэробных условиях суммарный процесс выглядит поэтому как фото-окисление реагента, недаром его часто называют «сенсибилизированным хинонами фотоокислением»¹⁵. В случае реагента-спирта общая схема представляется следующей⁷²:



В схему не включены гидрохиноны QH_2 , так как они не успевают образовываться из семихинонов QH^{\cdot} вследствие быстрого окисления последних^{15 *}. Естественно, такое фотоокисление реагента может осуществляться лишь в тех случаях, когда кислород не тушит или незначительно тушит реакционноспособное состояние хинона. В частности, это имеет место в случае антрахинона и его производных вследствие малости времени жизни их T -состояний^{6, 15, 75, 76, 100}.

В свете рассмотренного ранее фотовосстановление на воздухе антрахиноновых красителей в матрицах в результате переноса атома водорода (или электрона) кажется достаточно вероятным и считается основным первичным процессом в наиболее распространенной сейчас теории фотодеградации окрашенных такими красителями материалов^{15, 38, 39, 100–105}.

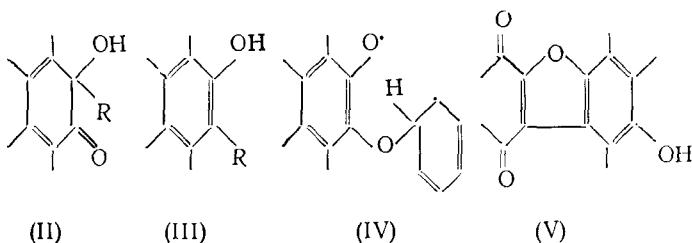
Описанные в самом общем виде вторичные процессы межмолекулярного фотовосстановления наиболее типичны; конкретные же продукты подобных и других вторичных реакций, а также пути их образования обсуждаются ниже.

Углеводороды. Углеводородные радикалы, возникшие при фотоокислении углеводородов *n*-хинонами в анаэробных условиях, алкилируют ядро хинона (семихинона), присоединяются по атому кислорода, образуя в конечном итоге эфир гидрохинона, или дегидрируются хиноном (семихиноном) до алkenов^{1, 2}. В случае фотовосстановления углеводородами *o*-хинонов получают продукты 1,2-(II)- и 1,4-(III)-присоединения^{1–3}. Так, возникшие при фотолизе 1,4-бензохинона в циклогексане циклогексильные радикалы в соответствующих реакциях образуют циклогексил-1,4-бензохинон и циклогексен². Облучением хинизарина в али-

* Все рассмотренные выше вторичные реакции семихинонов или отвечающих им анион-радикалов удается существенно подавить связыванием реакционноспособных частиц в комплексы и мицеллы^{98, 99}.

фатических углеводородах получены алкилпроизводные его лейкоформы; положение алкильных групп не установлено¹⁰⁶.

В фотопрекциях *o*-хинонов с олефинами главными являются продукты циклоприсоединения, но в случае фотолиза фенантренхинона в присутствии изобутилена, *цис*- и *транс*-2-бутенов, три- и тетраметилэтиленов образуются также соединения (II, R=CH₂CR¹=CR²R³, CR²R³CR¹=CH₂) путем захвата семихиноном аллильного радикала³:



Характер вторичных продуктов фотовосстановления хинонов алкилбензолами в зависимости от природы хинона и образовавшегося из реагента радикала изучен лучше, чем в случае алифатических углеводородов. При фотовосстановлении *n*-хинонов с относительно высоким окислительно-восстановительным потенциалом получаются продукты присоединения радикалов типа Ag⁺CH₂ по кислородному атому и дегидрогенизации радикалов типа Ag⁺CH—CH⁺. Так, облучение тетрахлор-1,4-бензохинона (но не 1,4-бензо- и нафтохинонов) в присутствии *n*-ксиола, кумола или тетралина приводит соответственно к моно-*n*-метилензиловому эфиру 1,4-диоксибензола, метилстиролу и 1,2-дигидрофталину².

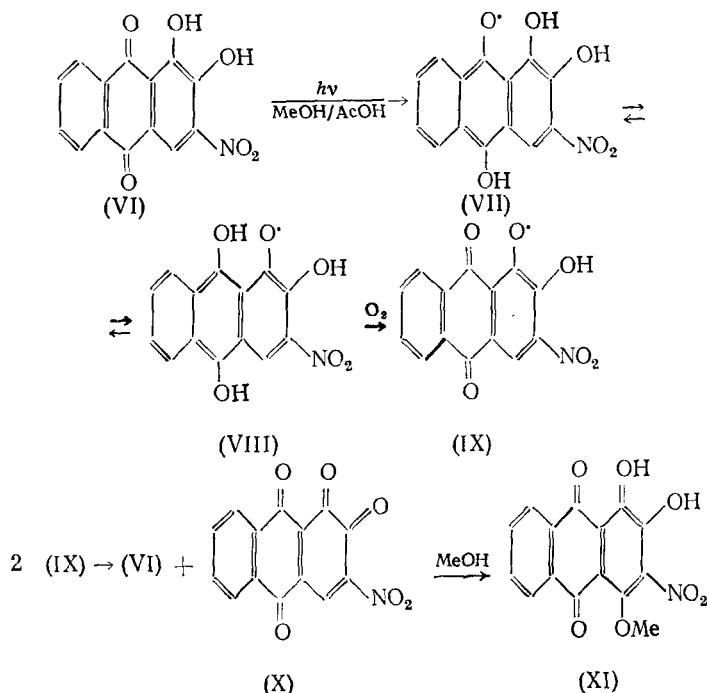
Радикалы, полученные отрывом бензильного водородного атома при фотолизе соответствующих соединений с *o*-хинонами, иногда дегидрируются¹⁰⁷, но чаще образуют продукты 1,2- и 1,4-присоединения^{1, 2, 5}. Соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения радикалов *n*-RC₆H₄CH₂⁺, как показано в², определяется характером заместителя R — доля продукта 1,2-присоединения возрастает с увеличением его электронодонорной способности вследствие дефицита электронов при углеродном и избытка при кислородном атомах семихинона.

Облучением фенантренхинона^{3, 108} и тетрахлор-1,2-бензохинона³ в бензоле, наряду с соответствующими гидрохинонами и дифенилом, получены монофениловые эфиры гидрохинонов (III), R=Ph. В случае фенантренхинона допускается образование 1,4-аддукта в результате внутримолекулярного отрыва водородного атома в возникшем фотохимически бирадикале (IV); впрочем, не исключается и обычный путь — рекомбинация семихинонового и фенильного радикалов, но без выхода из клетки растворителя.

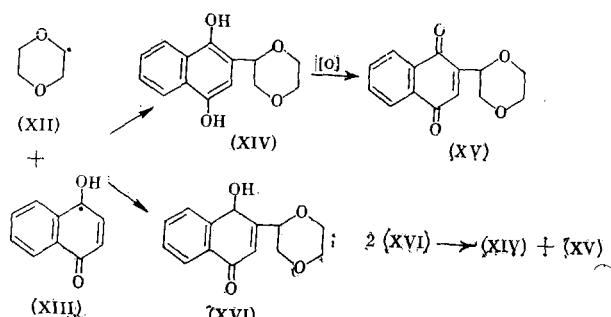
Следует иметь в виду, что кроме перечисленных путей стабилизации углеводородных радикалов, часто осуществляется еще один, не рассматриваемый здесь, — их рекомбинация^{2, 109}.

Спирты. В отличие от углеводородных, радикалы R¹R²COH, полученные при фотоокислении спиртов хинонами, не образуют аддуктов с последними или с их восстановленными формами. Они стабилизируются диспропорционированием или дегидрируются хиноном либо семихиноном. Семихиноны в спиртовых средах стабилизируются внутримолекулярно или взаимодействуют (иногда после превращения в другие про-

межуточные вещества) с растворителем. Примером первого пути является образование циклических продуктов (V) при облучении в спиртах 2,2'-бифенил- и 2,2'-бинафтил-1,4,1',4'-дихинонов². Второй иллюстрируется превращением 1,2-диокси-3-нитроантрахинона (VI) в 1,2-диокси-3-нитро-4-метоксигидроантрахинон (XI):



Эфиры и родственные соединения. Радикалы, возникшие при фотокислении хинонов эфирам (тиоэфирам), алкилируют *n*-семихиноны в ядро и образуют с *o*-семихинонами продукты 1,2- и 1,4-присоединения. Например, диоксанильный радикал (XII), как оказалось, реагирует с радикалом (XIII) (полученным из 1,4-нафтохинона); конечным продуктом является соединение (XV)¹¹⁰. Возможно, диоксанильное производное 1,4-бензохинона присутствует среди неидентифицированных продуктов фотолиза 1,4-бензохинона в диоксане². Аналогичным образом получается феноксиметил-1,4-бензохинон при облучении 1,4-бензохинона в водном анизоле²:

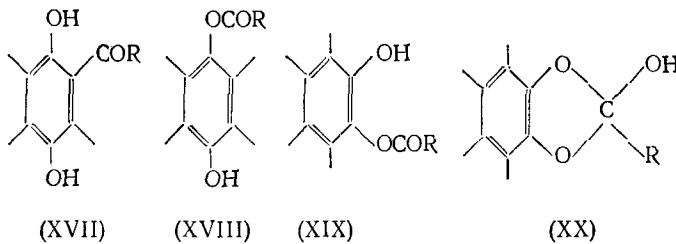


Рекомбинацией радикалов, образованных из *o*-хинонов и эфиров (тиоэфиров), — тетрахлор-1,2-бензохинона и диоксана², фенантренхино-

на и диизопропилового, дибутилового¹¹⁰, фенилбензилового, дibenзилового, а также дibenзиловых эфиров этиленгликоля и 1,4-диоксибензола¹¹¹, этиловых эфиров уксусной и пропионовой кислот, дитиана², этиловинилсульфида³ — образуются продукты 1,4-присоединения. В большинстве случаев полученные вещества нестабильны и на воздухе легко разрушаются, например в результате гидролиза, а при облучении могут перегруппировываться в продукты 1,2-присоединения, как это показано в случае аддуктов фенантренхинона с анизолом и диоксаном².

Более редким случаем является образование продукта 1,2-присоединения при фотолизе аценафтенхинона в тетрагидрофуране¹¹² и 1,4-дигидро-2-окси-4-ксантил-1-оксонафталина — при облучении 1,2-нафтохинона или его 3-хлор-, 3- и 6-бромпроизводных в присутствии ксантина^{113, 114}.

Альдегиды. Продуктами вторичных реакций при фотовосстановлении *n*-хинонов альдегидами являются соединения типа (XVII) и (или) (XVIII):



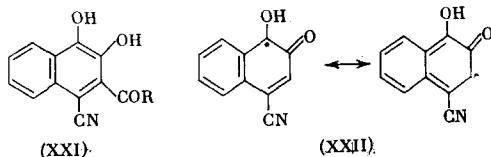
Ацетилирование в ядро радикалом $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ происходит при фотолизе 1,4-бензохинона, его моно-, ди-, триметил-, ацетил- и 2,3-дихлорпроизводных, 1,4-нафтохинона, 2-метилнафтохинона², 1,4,9,10-антрадихинона, 1,4,5,8-нафтодихинона, ангидрида 1,4-бензохинон-2,3-дикарбоновой кислоты, 2,3-дициано-1,4-бензохинона^{115, 116} в уксусном альдегиде; продукты фотолиза антрахинона в CH_3CHO не идентифицированы². Ацильные производные типа (XVII) получены также при фотолизе 1,4-бензохинона в присутствии альдегидов триметилуксусной кислоты и акрилового^{2, 115}. Иногда в этих процессах возникают и диацилгидрохиноны².

В случае тетразамещенных 1,4-бензохинонов (дихлордициано-, тетрахлор-) конечными продуктами являются моноэфиры гидрохинонов, которые образуются и при фотолизе хинизарина в присутствии альдегидов *n*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ ($\text{X}=\text{H, NO}_2, \text{MeO}$)². Облучением 1,4-бензохинона в присутствии коричного альдегида получен только моноэфир гидрохинона², кротонового — оба возможных вещества типа (XVII) и (XVIII)¹¹⁵, бензальдегидов *n*- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ — бензоилгидрохиноны ($\text{X}=\text{Me, }t\text{-Bu, MeO}$) и монобензоаты ($\text{X}=\text{NO}_2, \text{CHO, CN, CF}_3$)¹¹⁵.

Наряду с мнением о том, что в процессе образования соединений (XVII) и (XVIII) участвуют радикалы $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$ и семихинон, существует и другое — что радикал $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$ реагирует с хиноном^{2, 115}. Характер продукта реакции [(XVII) или (XVIII)], как считается, зависит от нуклеофильности радикала $\text{R}\dot{\text{C}}\text{O}$: чем больше его нуклеофильность, тем больше вероятность атаки в ядро (если не все положения замещены), и напротив, уменьшение нуклеофильности приводит к возрастанию выхода эфира. Существенную роль играет окислительно-восстановительный потенциал хинона. Так, допускается, что в случае хинонов с высоким окислительно-восстановительным потенциалом (1,4,9,10-антрадихинон, 1,4,5,8-нафтодихинон, ангидрид 1,4-бензохинон-2,3-дикарбоновой кислоты, 2,3-дициано-1,4-бензохинон) осуществляется конкурентный механизм с

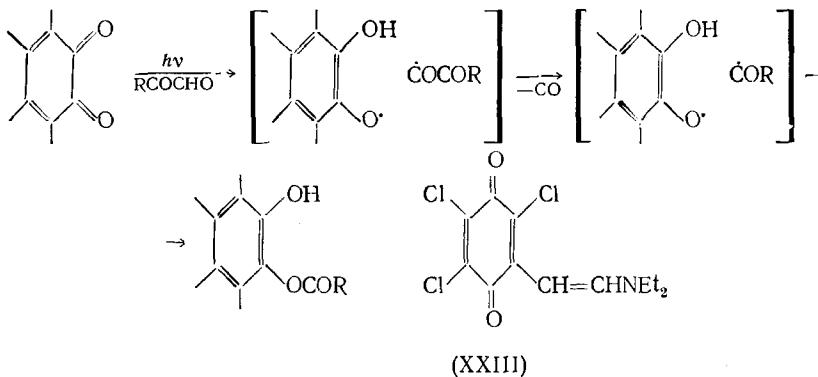
переносом электрона от радикала $\dot{\text{RCO}}$ к хинону Q и образованием ион-радикальной пары $[\text{Q}^- \text{RCO}^+]$, в которой ацилиевый ион должен быть локализован около одного из кислородных атомов. Этим и объясняют взаимодействие ацильных радикалов с указанными хинонами по атому кислорода.

При фотолизе *o*-хинонов в присутствии альдегидов получают главным образом продукты 1,4-присоединения — моноэфиры 1,2-ендиолов (XIX) и (или) циклические ацетали (XX)^{2, 3, 117}:



Облучая 1,2-нафтохинон и ряд его производных в среде алифатических (но не ароматических²) альдегидов, кроме эфиров ендиолов типа (XIX) удалось получить также продукты ацилирования в ядро (XXI) (очевидно, рекомбинацией радикалов (XXII) и $\text{RCO}^{2, 3, 109}$) и заместить (если таковой есть) атом галогена в третьем положении ацильной группой.

Соединения типа (XIX) образуются при рекомбинации полученных из глиоксалей радикалов $RCO\cdot$ и семихинонов вследствие декарбонилирования в клетке растворителя¹¹⁸:



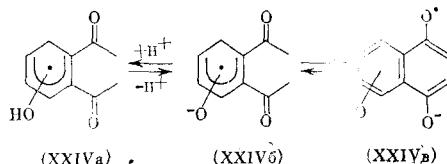
Амины. Возбуждение КПЗ [амин⁺ хинон⁻] или радикальной пары [(амин — Н)[·] (хинон + Н)[·]] систем хинон (2,5-дихлор-3,6-диметокси-, тетрахлор-1,4-бензохиноны) — третичный амин (триэтиламин, 1-метилпиперидин) приводит к моноаниону гидрохинона (QH^-) и иону типа $Et_2N^+ = CHCH_3$. При их взаимодействии происходит замещение атома хлора с образованием аминовинилхинонов, например (XXIII)².

Вода, ионы H^+ и $-OH$, NH_3 . Из тетраметил-1,4-бензохинона при фотолизе его в воде получают только соответствующий гидрохинон², ¹¹⁹, а из 1,4-бензохинона, кроме 1,4-диоксибензола, 1,2,4-триоксибензол и (или) 2-окси-1,4-бензохинон², ¹¹⁹⁻¹²². Образование этих веществ объясняют ¹²¹ взаимодействием фотохимически полученного радикала $\cdot OH$ с хиноном (или семихиноном). Возникший 1,2,4-триоксибензол в реакции с исходным хиноном дает 2-окси-1,4-бензохинон и 1,4-диоксибензол. Это окисление идет быстрее в кислых и щелочных растворах и медленно в близких к нейтральному; следовательно, pH среды определяет состав конеч-

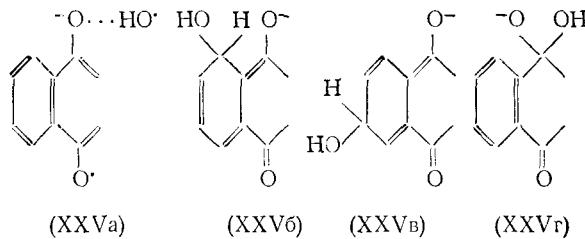
ных продуктов. Альтернативный механизм с отрывом возбужденным хиноном от воды радикала $\cdot\text{OH}$ с последующей атакой молекулы хинона в основном состоянии радикальным атомом водорода² кажется значительно менее вероятным.

Эффективность однофотонного процесса исчезновения 1,4-бензохинона не зависит от концентрации его в растворе и длины волны возбуждающего света и постоянна в интервале pH от 0,4 до 8; квантовый выход, по одним данным, меньше^{2, 119-121}, а по другим¹²² — больше единицы. Изменения квантового выхода при фотолизе 1,4-бензохинона в мицеллярных системах (увеличение в присутствии анионных и уменьшение в присутствии катионных поверхностно-активных веществ) могут свидетельствовать, по мнению авторов работы¹¹⁹, об участии в процессе промежуточных веществ катионного характера.

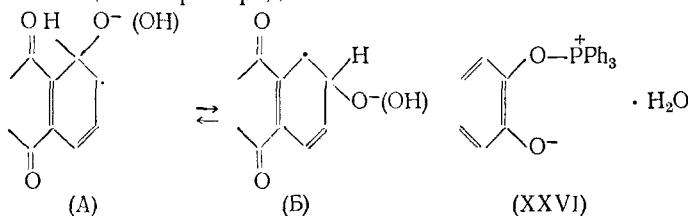
Возникшие при фотолизе 2-сульфоантрахинона в нейтральных, щелочных водных^{15, 75, 123-127} и водно-спиртовых^{2, 48, 124, 128} средах радикалы $\cdot\text{OH}$, имеющие слабый электрофильтральный характер, гидроксилируют сульфоантрахинон по кольцу, не содержащему сульфогруппы¹⁵. Образовавшийся аддукт (XXIV) окисляется исходным хиноном или кислородом до окиссульфоантрахинона^{15, 123, 129, 130}.



Предшествовать промежуточному соединению (XXIV) могут комплекс с водородной связью (XXVa) или аддукты типа (XXVb) — (XXVg), и только взаимодействие их с невозбужденной молекулой сульфоантрахинона приводит к аддукту (XXIV) и анион-радикалу $\text{Q}^{\cdot-75}$:



Состав продуктов гидроксилирования 2-сульфоантрахинона, как и 1,4-бензохинона, зависит от pH среды: в сильнощелочных ($\text{pH} \geq 12$) растворах основные продукты — 6- или 7-оксиантрахинон-2-сульфонаты, в нейтральных и слабощелочных ($\text{pH} \leq 12$) растворах — 6-, 7-, 5-, 8-оксизамещенные^{15, 130}. Это связывают либо с различной природой гидроксилирующего агента ($\cdot\text{OH}$ или O^- , образующегося вследствие равновесия $\cdot\text{OH} \rightleftharpoons \text{O}^- + \text{H}^+$)^{15, 126}, либо с обратимым взаимопревращением форм (А и Б), зависящим от pH среды⁷⁵.



Окси-1-сульфоантрахиноны из 1-сульфоантрахинона, труднее фотовосстановливающегося, а потому и менее изученного в процессах фотогидроксилирования, образуются, очевидно, по аналогичному механизму.

При фотогидроксилировании получаются, помимо моно-, и диоксипроизводные сульфоантрахинонов; их образование благоприятствуют уменьшение концентрации субстрата и проведение фотолиза в аэробных условиях¹³⁰. Избирательность гидроксилирования и возможность вводить группу OH в другие ароматические соединения, присущие в реакционной смеси, особенно при циклическом проведении процесса с применением окислителей, могут сделать его полезным для синтеза окси-производных ароматического ряда¹⁵.

Аминирование 2-сульфоантрахинона при фотолизе его в водных растворах аммиака, гидразина и метиламина, приводящее к преимущественному образованию 6(7)-амино(метиламино)-2-сульфоантрахинонов¹⁵, предположительно протекает по механизму, сходному с механизмом фотогидроксилирования.

В перечисленных случаях окисленная форма реагента взаимодействует с хиноном, но известны и такие процессы, когда с реагентами (рассорвителями) взаимодействуют восстановленные формы хинонов. Например, при облучении 1- и 2-метоксиантрахинонов в щелочных водно-спиртовых растворах вытеснение метокси-группы ионом $-\text{OH}$ (темновой процесс) осуществляется как раз указанным способом — в фотохимически полученных диссоциированных метоксиантрасемихинонах¹³¹. Аналогичным образом семихинон, полученный при фотовосстановлении фенантренхинона в воде, реагирует с трифенилfosфином, а затем либо с водой, либо с радикалом $-\text{OH}$, образуя неустойчивый на воздухе гидрат диполярной структуры (XXVI)¹³².

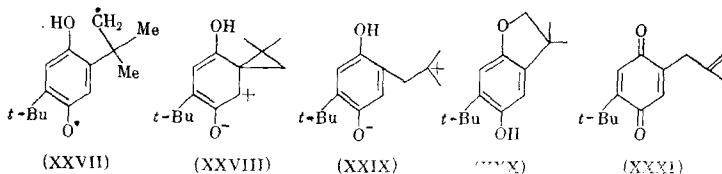
Двухэлектронно-восстановленные формы хинонов также способны претерпевать превращения функциональных групп под действием реагента. Установлено, в частности, что диссоциированные по спиртовому гидроксилу антрагидрохинонсульфокислоты — продукты превращения фотохимически полученных антрасемихинонсульфонатов — при фотовозбуждении элиминируют сульфогруппу^{15, 94, 133, 134}. Квантовый выход этого однофотонного процесса, как показано на примере 1-сульфоантрагидрохинона, для дианиона выше, чем для моноаниона, и в пределах существования обеих форм не зависит от концентрации ионов $-\text{OH}$. Допускается, что реакционноспособно высшее электронно-возбужденное состояние субстрата, так как десульфирование эффективно протекает только при возбуждении в его самой коротковолновой полосе поглощения. Сульфогруппа в β -положении элиминируется труднее, чем в α -; в случае галогеноантрагидрохинонсульфокислот, наряду с фотодесульфированием, происходит и фотодегалогенирование^{15, 94}. По иному, гидролитическому, механизму осуществляется фотодесульфирование недиссоциированных антрагидрохинонсульфокислот, полученных при фотолизе сульфоантрахинонов в водно-спиртовых растворах неорганических кислот; свет в этом случае фотохимически активен во всей области поглощения сульфоантрагидрохинонов^{135, 136}.

3. Вторичные реакции внутримолекулярного фотовосстановления

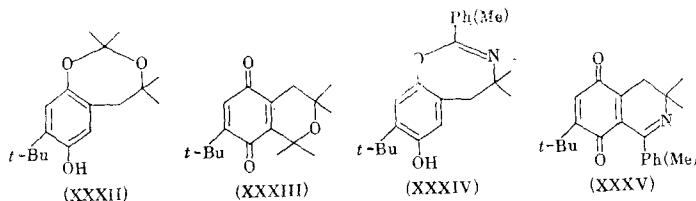
Внутримолекулярное фотовосстановление хинонов почти всегда представляет собой отрыв водородного атома в 2'-положении боковой цепи через легко осуществимое шестичленное циклическое переходное состояние. Это определяет как структуру возникающих бирадикалов, так и

природу продуктов, образующихся при их стабилизации, внутримолекулярной или межмолекулярной с участием растворителя.

Хиноны с углеводородной боковой цепью. Полученные из трет-бутил-1,4-бензохинонов при их фотолизе в бензоле, диоксане¹³⁷, ацетоне, ацето- и бензонитрилах¹³⁸ радикалы (XXVII) превращаются в цвиттер-ионную спироциклогептановую структуру (XXVIII), имеющую сильную тенденцию к ароматизации. Благодаря этому происходит расщепление трехчленного кольца и переход в структуру (XXIX).

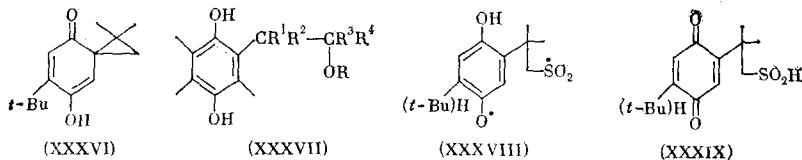


Из нее при нуклеофильной атаке могут быть получены дигидробензофuran (XXX), продукты перегруппировки боковой цепи (XXXI) и продукты 1,4-, 1,5-циклоприсоединения растворителей (ацетон, нитрилы) (XXXII) — (XXXV).^{138, 139}



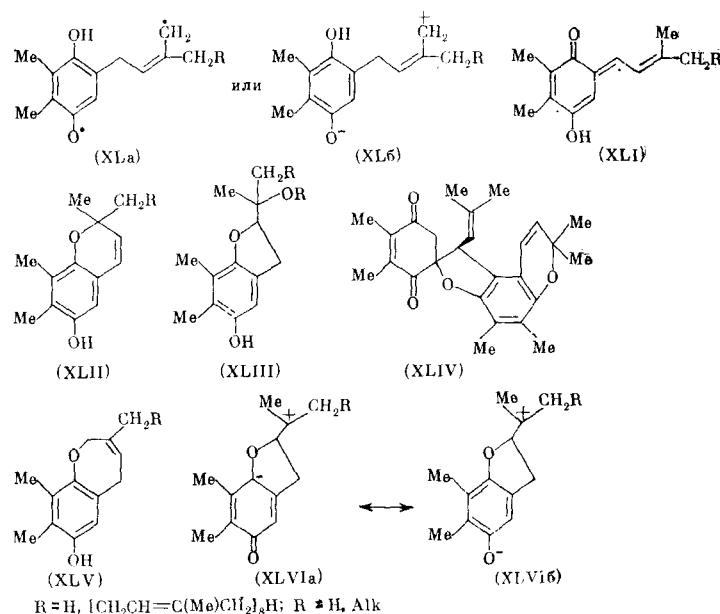
Не исключается, впрочем, что промежуточным соединением является спирокетон (XXXVI), из которого аномальной перегруппировкой Кляйзена получается соединение (XXXI), а остальные вещества ((XXX), (XXXII)–(XXV)) образуются при раскрытии циклопропанового кольца^{138, 139}. Следует отметить, что кроме указанных веществ образуются и другие, но выходы их незначительны¹⁴⁰.

Исключительное образование дигидробензофурановых производных типа (XXX) отмечено при фотолизе 2-(2-фенилэтил)- и 2-(2,2-дифенилэтил)-1,4-бензохинонов в бензоле¹⁴¹. В спиртах, наряду с подобными веществами, из 2-этил-, 2-изобутил-, 2,5-дипропил-,¹⁴² 2-*трет*-бутил-,^{2, 137} 2,5- и 2,6-ди-*трет*-бутил-,^{2, 137, 142} 1,4-бензохинонов преимущественно получаются продукты алcoxилирования в положение 2' (XXXVII), вероятно, взаимодействием молекулы спирта ROH со структурой типа (XXVII) или (XXIX). О-Алкилирование возникших гидрохинонов возможно², но данные о внедрении алcoxси-группы в ядро гидрохинонов¹⁴³ ошибочны².

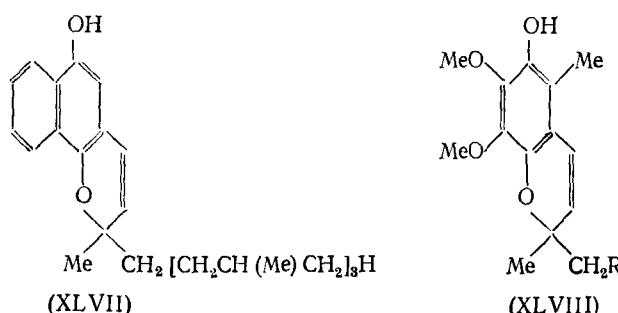


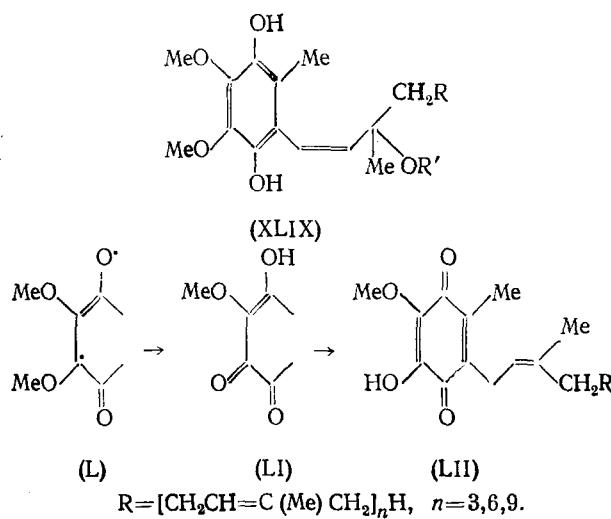
Взаимодействие бирадикалов типа (XXVII), возникших при фотолизе *трет*-бутил- и 2,5-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинонов, с SO_2 приводит к структурам (XXXVIII), а перемещение в них водорода — к нестабильным сульфиновым кислотам (XXXIX)¹⁴⁴.

Образованные при фотолизе в бензole, спиртах $R'OH$ и водно-органических смесях внутримолекулярным фотовосстановлением пластохинонов-1^{145, 146} и -9^{146, 147} структуры (XL) стабилизируются, как считают¹⁴⁶⁻¹⁴⁷, в промежуточные оксизамещенные *o*-метиленхиноны (XL1) или в соответствующие анионы. Их внутримолекулярная циклизация приводит к соединениям (XLII), а превращения с присоединением спирта или воды — к производным дигидробензофуранов (XLIII); при атаке молекулой пластохинона получается спиросоединение (XLIV). Вещество (XLV) может получаться из промежуточной структуры (XL). Допускавшиеся ранее¹⁴⁵ образование дигидробензофуранов (XLIII) при взаимодействии спиртов (воды) с цвиттер-ионами (XLVI) и участие в процессе радикалов, полученных межмолекулярным отрывом атома водорода, менее вероятны.

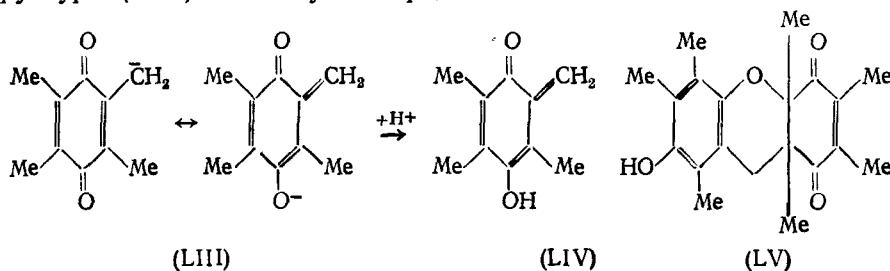


Облучение в бензole, этаноле и воде витамина K_1 ¹⁴⁸⁻¹⁵¹ и некоторых коэнзимхиноидных структур в спиртах ($R'OH$)^{2, 152} подобным образом — через промежуточные окси-*o*-метиленхиноны — приводит к нафтопиранолу (XLVII) и хроменолам (XLVIII). Наряду с последними получаются гидрохиноны (XLIX), при окислении переходящие в соответствующие им хиноны, а в превращениях $(\text{L}) \rightarrow (\text{LI}) \rightarrow (\text{LII})$ — в продукты деметилирования (LII).





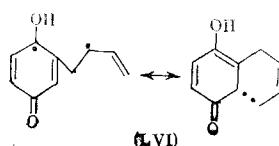
Также фотохимическим возникновением из тетраметил-1,4-бензохинона окси-*o*-метиленхинона (LIV) и взаимодействием его с невозбужденным субстратом объясняют получение аддукта (LV). В качестве возможного пути реакции рассматривают депротонирование тетраметил-1,4-бензохинона в *T*-состоянии и последующее протонирование структуры (LIII) по атому кислорода^{27, 64, 153}.



То, что промежуточными веществами в обсуждаемых процессах действительно могут быть окси-*o*-метиленхиноны, показано обнаружением при импульсном фотолизе в спиртах и углеводородах токохинона-1 и витамина K₁ долгоживущих соединений типа (XLII) и их анионов^{154, 155}.

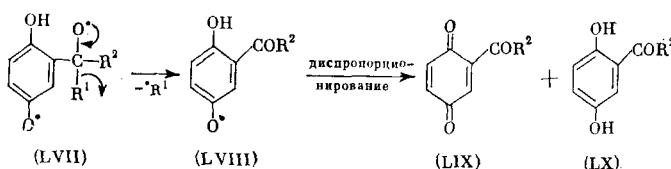
Если кратная связь находится в положении 1 боковой цепи, как в случае 2-(1-метилэтенил)- и 2-(2,2-дифенилэтенил)-1,4-бензохинонов, то при фотолизе получаются исключительно бензофuranовые структуры².

Образование 1,4-дигидро-5,8-диоксиантрацена при облучении в этих же условиях 2-(3-бутен-1-ил)-1,4-бензохинона объясняется стабилизацией бирадикала (LVII).

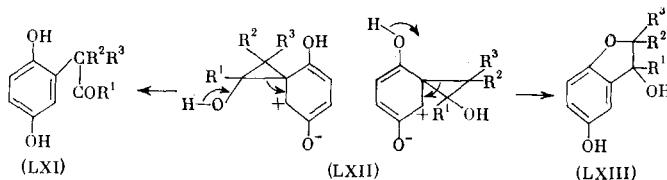


Хиноны с кислородсодержащими группами. Атом водорода при внутримолекулярном фотовосстановлении (оксиалкил)хинонов может отры-

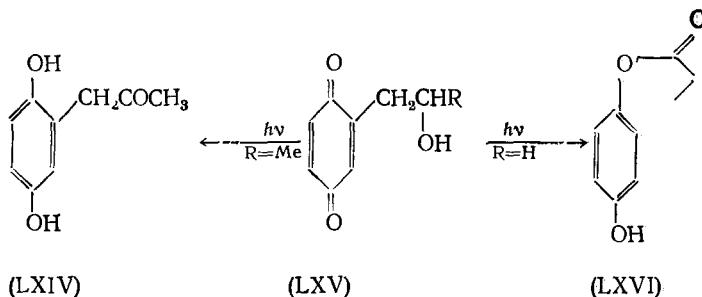
ваться как от гидроксильной группы, так и от атома углерода боковой цепи. Первый механизм осуществляется в случае (1-оксиалкил)хинонов в отсутствие атома водорода в 2'-положении ((оксиметил)-1,4-бензохинон² и др.). Образовавшиеся из таких хинонов бирадикалы (LVII) стабилизируются либо присоединением молекулы растворителя к радикальному атому кислорода в боковой цепи, либо отщеплением алкильного заместителя (атома водорода) с превращением в радикалы (LVIII); диспропорционирование последних приводит к хинонам (LIX) и гидрохинонам (LX) с окисленной боковой цепью^{2, 158}.



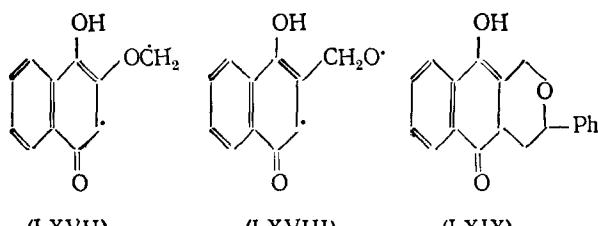
При наличии атома водорода в 2'-положении (1-оксиалкил)хинонов возможно фотовосстановление двумя способами, причем по второму из них образуются структуры (LXII), аналогичные получающимся из алкилхинонов (см. выше). Превращения этих спироциклогептановых биполярных ионов могут приводить к дигидробензофуранам (LXIII); одновременно благодаря присутствию гидроксильной группы становится возможной и перегруппировка в соединение (LXI)¹⁵⁶.



Превращения бирадикалов, образовавшихся отрывом исключительно атома водорода в положении 2' при фотолизе (2-оксиалкил)-1,4-бензохинонов (LXV) приводят к сходным продуктам (LXIV) и (LXVI)².

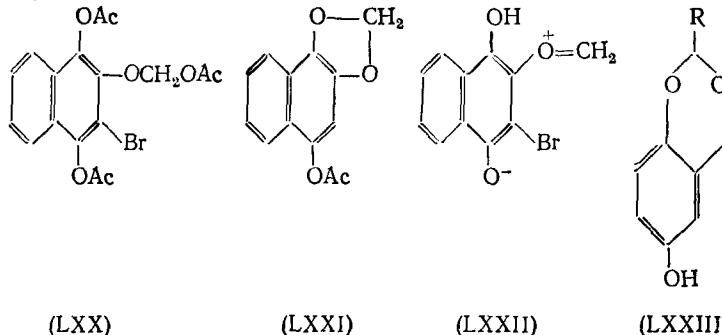


Возникающий при фотолизе 2-метокси-1,4-нафтохинона в бензольном растворе стирола бирадикал (LXVII), по-видимому, перегруппировывается в более стабильный бирадикал (LXVIII), к которому присоединяется стирол, образуя соединение (LXIX)¹⁵⁷; в то же время полученный в уксусном ангидриде бирадикал (LXVII) успевает вступить в реакцию с растворителем, давая 1,4-диацетокси-2-метоксинафталин¹⁵⁸.



(LXVII) (LXVIII) (LXIX)

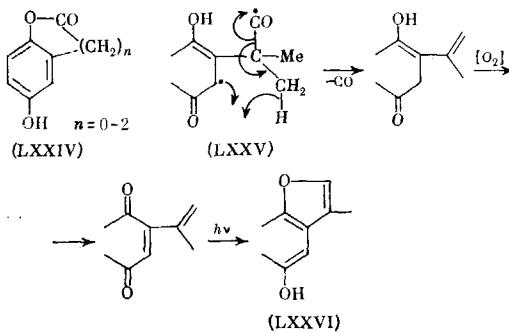
Фотолиз в уксусном ангидриде этого же хинона, но замещенного атомом брома в положении 3, приводит к соединениям (LXX) и (LXXI) предположительно через промежуточную биполярную структуру (LXXII)¹⁵⁸.



(LXX) (LXXI) (LXXII) (LXXIII)

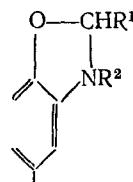
(Алcoxсиметил)-1,4-бензохиноны при фотолизе дают полимерные фенольные ацетали как результат межмолекулярного взаимодействия внутримолекулярно восстановленного субстрата. Иногда образуются и бензо-1,3-диоксаны (LXXIII), что может указывать на возможность участия радикалов, возникших при межмолекулярном фотовосстановлении².

Наличие сложноэфирной группы в 2'-положении 1,4-бензохинона не приводит при его фотолизе к неожиданным результатам: из 2-(2-этокси-карбонилэтил)-1,4-бензохинона в бензole получено соответствующее бензофурановое производное². Если же в боковой цепи присутствует концевая формильная группа, то продуктами фотопреакции являются лактоны (LXXIV) или отвечающие им гидрохинонкарбоновые кислоты¹⁵⁹. Стабилизация бирадикалов (LXXV), полученных фотохимически из 2-(1-формил-1-метилэтил)-1,4-бензо- и нафтохинонов, протекает иначе (с декарбонилированием) и приводит в результате последующих превращений к бензо- и нафтофуранам типа (LXXVI)¹⁵⁹.

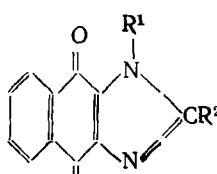


Аминохиноны. Амино-1,4-бензохиноны, имеющие фрагмент $\text{N}-\text{CH}-$, при фотолизе образуют продукты циклизации — производ-

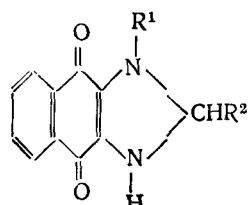
ные дигидрооксазолы (LXXVII)^{2, 160, 161}. Сходные продукты получены и из N,N-диалкил- или N-алкил-N-арил-2-амино-1,4-нафтохинонов, когда в положении 3 нет аминогруппы^{2, 162, 163}. Соединения (LXXVII) нестабильны и, в частности, легко подвергаются окислительному гидролизу, образуя продукты дезалкилирования исходных хинонов^{2, 161-163}.



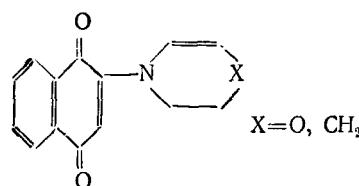
(LXXVII)



(LXXVIII)



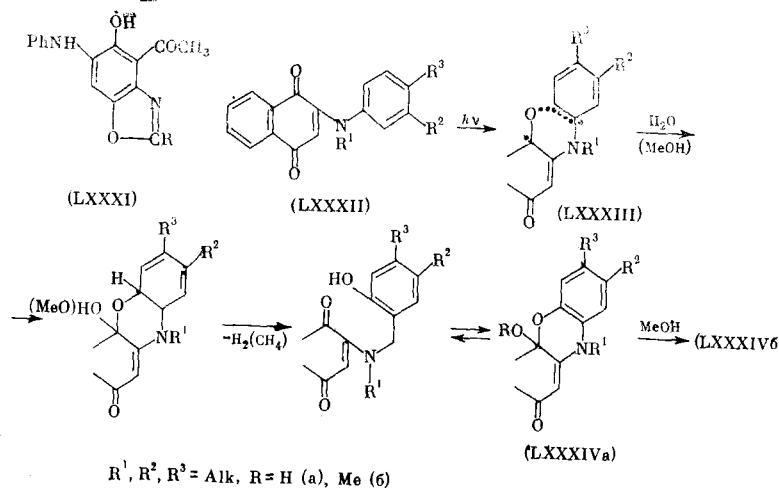
(LXXIX)



(LXXX)

В результате фотолиза 2-диметиламино(пиперидино, морфолино)-3-амино-1,4-нафтохинонов были получены нафтимиазолы (LXXVIII) и их дигидропроизводные (LXXIX)¹⁶⁴. 2-Пиперидино- и 2-морфолино-1,4-нафтохиноны не циклизуются, но дегидрогенизируются, образуя соединения (LXXX)^{165, 166}. Хотя механизм образования веществ (LXXVII)–(LXXX) не обсуждается, однако в этих случаях не исключено на первом этапе внутримолекулярное фотовосстановление.

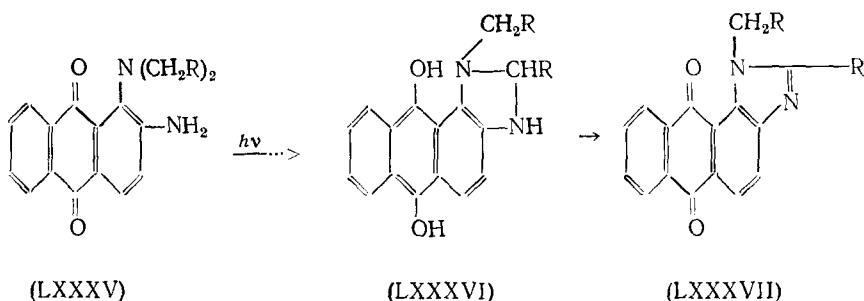
Бирадикалы, образованные фотовосстановлением 2-ацетил-3-алкиламино-6-фениламино-1,4-бензохинонов, превращаются в результате переноса водорода с последующим замыканием и ароматизацией кольца (возможно также возникновение промежуточных спироазиридинов или иминов) в бензооксазол (LXXXI)^{167, 168}.



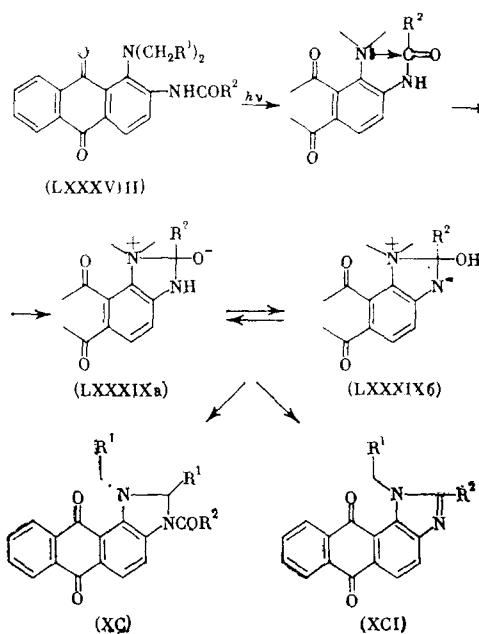
$R^1, R^2, R^3 = Alk, R = H$ (a), Me (6)

При фотолизе N-замещенных 2-фениламино-1,4-нафтохинонов (LXXXII) в водно-метанольном растворе внутри- и межмолекулярный отрыв атома водорода образовавшимся бирадикалом (LXXXIII) произойти не успевает, и последний стабилизируется присоединением молекулы растворителя; в конечном итоге получаются продукты циклизации (LXXXIV)¹⁶⁹.

В результате внутримолекулярного фотовосстановления аминоантрахинонов (LXXXV) промежуточные бирадикалы стабилизируются в антрагидрохиноны (LXXXVI), которые в свою очередь превращаются в имидазолы (LXXXVII).¹⁶⁴

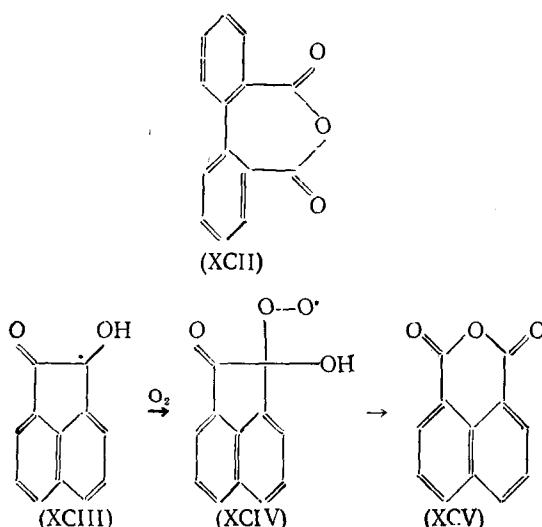


Если же вместо аминогруппы в положении 2 находится ациламиногруппа, то фотовосстанавливается последняя (но не хиноидная); образовавшиеся биполярные структуры (LXXXIX) превращаются в имидазолы и имидазолины (ХС) и (ХСI)^{170, 171}; таким образом, данные^{165, 166} о фотопревращении ациламиногруппы соединений (LXXXVIII) в оксазирдиновую не подтвердились.

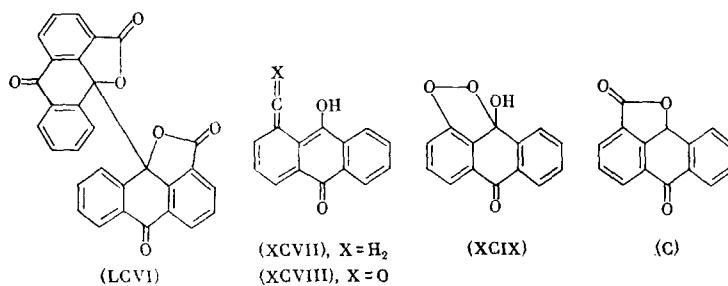


III. ФОТООКИСЛЕНИЕ

Фотоокисление хинонов сводится либо к характерному для *n*-хинонов окислению боковой цепи, либо к свойственному *o*-хинонам окисительному расщеплению хиноидного фрагмента. Первичным актом процесса все чаще считают фотовосстановление карбонила в той или иной форме. Так, образование ангидридов (ХСII), (ХСV) при облучении аэробных растворов фенантренхинона³ и аценафтенхинона^{3, 112} в ацетонитриле, бензоле, тетрагидрофуране и т. п. связывают с фотохимическим возникновением радикала типа (ХСIII). Последний, взаимодействуя с кислородом, образует перекисный радикал (ХСIV), превращающийся затем в ангидрид (ХСV).



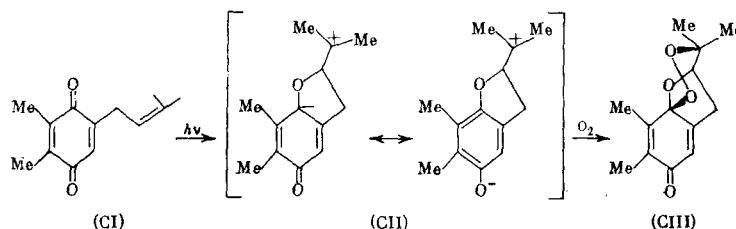
При фотолизе 1-метилантрахинона в бензоле, насыщенном кислородом, получается соединение (ХСVI), а в присутствии воздуха, кроме него,— антрахинон и антрахинон-1-карбоновая кислота^{172, 173}. В этом случае допускают образование в первичном акте фотоенолизированной формы хинона (ХСVII), которая взаимодействием с кислородом превращается в перекись (ХСIX) и затем в 1-формилантрахинон. Фотоенолизация последнего в кетен (ХСVIII) и внутримолекулярная атака гидроксила по кетеновой группе приводят к латону (С) или его кетонному таутомеру. Эти соединения могут легко окисляться до дилактона (ХСVI). Что же касается антрахинона, то он, вероятно, получается при фотодекарбонилировании 1-формилантрахинона.



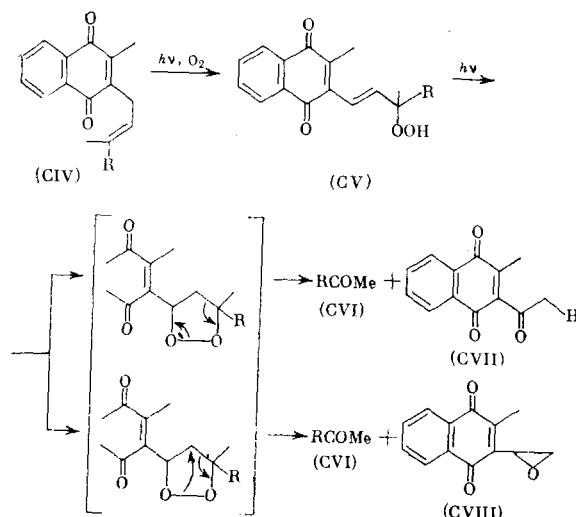
Продукты родственного строения были получены и в случае метил-1,4-нафтохинона¹⁷³.

Фотоокислением 1-этилантрахинона получен 1-ацетилантрахинон. Фотохимическое окисление менее реакционноспособных изомеров — 2-метил- и 2-этилантрахинонов — приводит соответственно к антрахинон-2-карбоновой кислоте и 2-ацетилантрахинону^{172, 173}, но к этим реакциям, по-видимому, механизм, включающий фотоенолизацию, не применим.

Присутствие в боковой цепи хинона кратной связи — π-электронного донора — может приводить к тому, что при возбуждении молекулы происходит внутримолекулярная циклизация. Именно таким образом, как предполагают^{145, 174, 175}, пластохинон-1 (CI) превращается в цвиттер-ион (CII), который в реакции с кислородом образует перекись (CIII). Кислород, по-видимому, участвует в процессе в основном состоянии, так как при действии генерированного с помощью сенсибилизаторов синглетного кислорода на соединение (CI) перекись (CIII) не образуется.

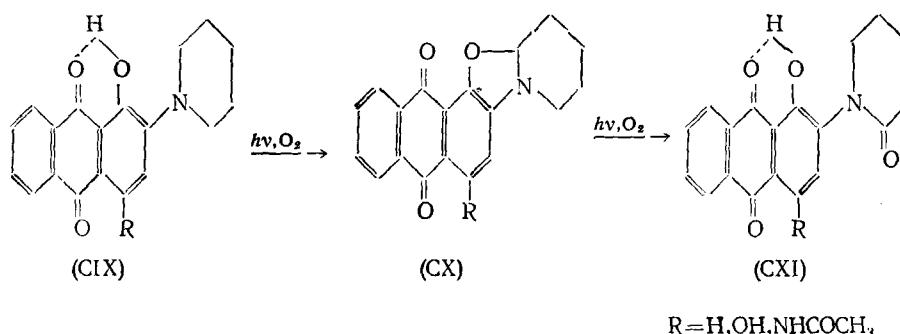


Другие исследованные изопреноидные *n*-хиноны (CIV) участвуют в фотоокислении иначе: в реакции с синглетным кислородом (который в контрольных опытах генерирован с помощью красителей) они образуют гидроперекиси (CV). Эти вещества затем при облучении превращаются в кетоны (CVI) и соединения (CVII), (CVIII); последние выделены не были из-за их неустойчивости¹⁷⁶.



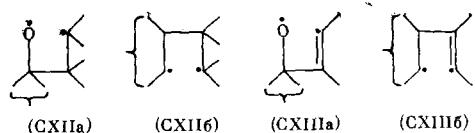
$R = Me, CH_2CH_2CH=CHMe, (CH_2)_4Me, (CH_2CH=CHMe)_3H,$
 $(CH_2CH_2CHMe)_3H$

В окислительной циклизации 1-окси- (но не 1-амино-) -2-диалкиламиноантрахинонов (CIX), приводящей к антраоксазолинам (CX), и в фотохимическом окислительном расщеплении гетероцикла последних¹⁷⁷, так же как и в предыдущей реакции, специфическое влияние хиноидного фрагмента представляется маловероятным.

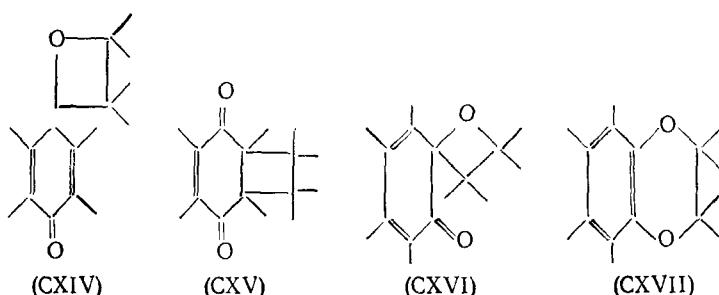


IV. ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЕ

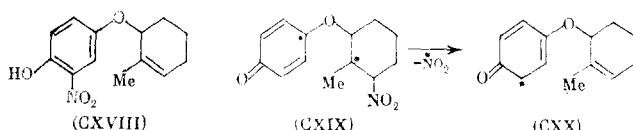
Почти во всех рассмотренных процессах реагент — нейтральная молекула либо анион — по отношению к возбужденному хинону выступает как донор атома водорода или электрона. По нашему мнению, не следует выделять в особую группу реагентов, отличающуюся от указанных характером взаимодействия с хинонами, вещества с кратными углерод-углеродными связями, так как они являются потенциальными донорами π -электронов. Можно считать, что перенос их π -электронов к кислородному или углеродному атому хиона приводит в фотохимическом акте к образованию соответственно связей C—O и C—C. Возникшие бирадикалы структуры (СХIIа) и (СХIIб) (в случае присоединения алкенов) или (СХIIIа), (СХIIIб) (в случае присоединения алкинов) стабилизируются затем замыканием в цикл.



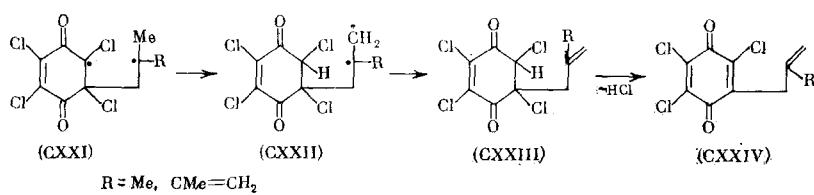
В результате фотоприсоединения по связи $C=C$ реагента *n*-хиноны образуют оксетаны (CXIV) и циклобутановые соединения (CXV), а *o*-хиноны — оксетаны (CXVI) и 1,4-диоксены (CXVII); фотоприсоединение хинонов по связи $C\equiv C$ реагента приводит к соответствующим производным оксетена, циклобутена и 1,4-диоксина.



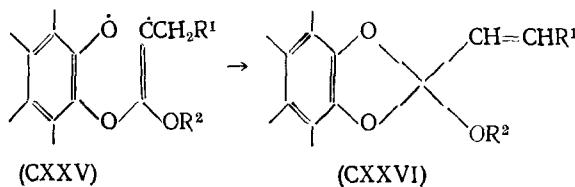
Вещества с другой структурой образуются значительно реже. Их возникновение обычно связано с тем, что получившиеся при присоединении ненасыщенных углеводородов бирадикалы не успевают замкнуться в цикл и стабилизируются иначе. Например, фотоприведением 1,4-бензодиоксина с 1-метил-6-нитро-1-циклогексеном получено соединение (CXVIII), вероятно, в результате отщепления группы NO_2 от бирадикала (CXIX) с последующим присоединением ее к радикалу (CX) ¹⁷⁸.



В другом случае, при фотолизе тетрахлор-1,4-бензохинона в присутствии 2-метилпропена или 2,3-диметил-1,3-бутадиена, образовавшиеся бирадикалы (CXXI) в результате миграции водорода превращаются в форму (CXXII), затем спаривание электронов приводит к (CXXIII); последнее соединение, являясь неустойчивым, отщепляет HCl и образует таким образом вещество (CXXIV)¹⁷⁹.



Получение диоксолов (CXXVI) при фотолизе фенантренхинона в присутствии алкил- (или алcoxи)-ацетиленов объясняют^{3, 180, 181} 1,2-воздородным сдвигом в образовавшихся бирадикалах (CXXV), что приводит к аллильным бирадикалам, стабилизирующимся замыканием в диоксольный цикл.

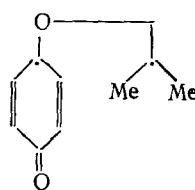


В возбужденном состоянии в процессах фотоприсоединения всегда участвует хинон. Реакционноспособно при этом (в большинстве случаев, но не всегда) триплетное состояние субстрата, поэтому природу реакционноспособного возбужденного состояния желательно выяснить в каждом конкретном случае. С этой точки зрения интересна фотопреакция тетраметил-1,4-бензохинона с циклооктеном: с избытком хинона получают оксетан, а при избытке циклооктена — 1:2 аддукт по связям $C=C$ хинона². Как установлено, оксетан образуется при участии T -состояния хинона, увеличение же концентрации олефина должно благоприятствовать (в отсутствие других осложняющих факторов) реакции хинона в синглетном состоянии. Если такая трактовка правильна, то естественно ожидать существенных различий фотопреакций хинонов в S - и T -состояниях.

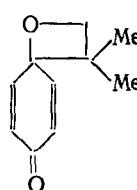
Фотоприсоединение будет идти успешно только в том случае, если E_T реагента (олефин, ацетилен) сравнима или превосходит по величине E_T хинона, чтобы не осуществлялся перенос энергии триплетного состояния. С этим обстоятельством, в частности, связано то, что простые кетоны (для них обычно $E_T > 60$ ккал/моль) редко реагируют с диенами и сопряженными полиенами ($E_T < 60$ ккал/моль), в то время как хиноны ($E_T \leq 60$ ккал/моль) часто вступают в эту реакцию.

Что касается n,π^* - или π,π^* -природы реакционноспособного состояния хинонов, то в настоящее время, по-видимому, преобладает следующая точка зрения: хиноны реагируют по их связям $C=C$ в n,π^* - и по связям $C=O$ в n,π^* -состояниях^{2, 179}. Расположение соответствующих уровней с этой точки зрения должно быть одной из главных характеристик, определяющих тип присоединения. Способность хинонов к одновременному образованию различных продуктов тогда можно объяснить или конкуренцией процессов, идущих с участием энергетически близких n,π^* - и π,π^* -состояний, или тем, что энергия возбуждения (n,π^*) не полностью локализуется в карбонильной группе, но частично передается и связям $C=C$ хинона.

Фотоприсоединение олефинов по карбонильной группе хинонов представляет собой частный случай подобной фотопреакции в ряду кетонов. Крипторадикальный механизм этого процесса, как было показано на примере простейших кетонов, позволяет правильно предсказать строение основного изомера среди образующихся оксетанов: всегда преобладает оксетан, отвечающий самому стабильному бирадикалу с наибольшим числом алкильных или арильных групп у радикальных центров. Это правило оказалось справедливым для фотопреакций некоторых n -хинонов с олефинами^{2, 179}: например, при фотолизе 1,4-бензохинона в присутствии 2-метилпропена среди оксетанов преобладает изомер (CXXVII), образующийся из бирадикала (CXXVIII).



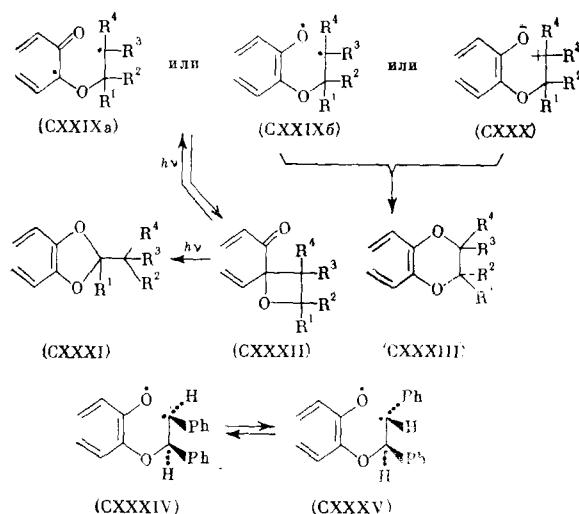
(CXXVII)



(CXXVIII)

Вероятно, такого рода предсказания можно делать для фотоприсоединений как *n*-, так и *o*-хинонов, когда присоединение идет по карбонилу; не исключается применимость этого правила и к фотоприсоединению по связям C=C хинона.

В фотопрессоединениях олефинов с *o*-хинонами получившийся присоединением олефина к хинону бирадикал (CXXIX) образует диоксен (CXXXIII) и (или) кетооксетан (CXXXII), который, будучи неустойчивым, превращается фотохимически в исходные вещества и (в небольшой степени) в диоксол (CXXXI).



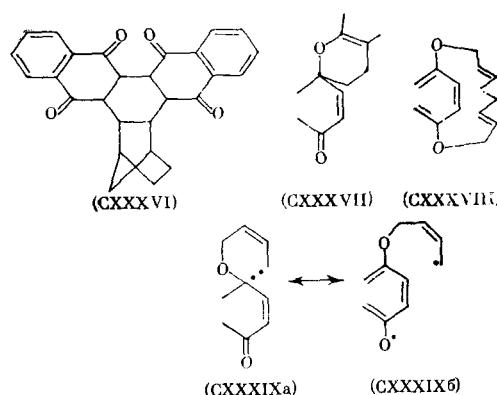
Если олефины имеют соответствующие заместители, то упомянутые продукты, например (CXXXIII), могут быть получены в виде смеси стереоизомеров. Так, фотоприсоединение фенантренхинона к простым *цис*- или *транс*-алканам (2-бутен, 4-октен и т. п.) приводит к смеси *цис*- или *транс*-диоксенов^{2, 3}. Очевидно, промежуточный триплетный бирадикал (CXXIX) обладает достаточным временем жизни для установления конформационного равновесия, которым и определяется распределение *цис*- и *транс*-аддуктов, образующихся при спаривании электронов. Наблюдаемую стереоспецифичность в фотопрессоединениях тетраметил-1,4-бензохинона с *транс*-стильбенами и некоторую селективность фотоприсоединения фенантренхинона к стильбенам³ объясняют большим вкладом в этих случаях ионной структуры (CXXX) в резонансный гибрид промежуточного бирадикала; взаимодействие между зарядами в значительной степени ограничивает свободное вращение вокруг связи C—C, что должно обеспечивать стерический контроль.

Указанные допущения находятся в хорошем соответствии с тем, что соотношение *цис*- и *транс*-аддуктов для простых олефинов не зависит от температуры, тогда как присоединение фенантренхинона к стильбенам обнаруживает уменьшение селективности с ростом температуры³. В последнем случае, по-видимому, взаимопревращение радикалов (CXXXIV) и (CXXXV) начинает конкурировать с замыканием цикла, так как вращение имеет небольшой энергетический барьер.

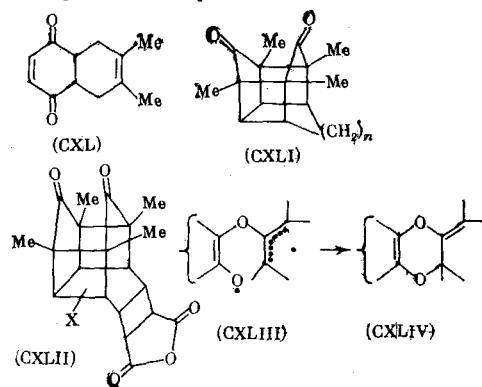
Простейший из *n*-хинонов — 1,4-бензохинон — в фотопрессоединениях с неконъюгированными ациклическими и циклическими алканами образует только оксетаны^{2, 179}. 2,3-Диметил- и тетраметил-1,4-бензохиноны при-

соединяют алкены только по связи $C=C$ ^{2, 179, 182}; в случае тетрахлор-1,4-бензохинона получаются и циклобутаны, и оксетаны^{2, 179}; с избытком олефина могут быть получены *бис*-циклобутановые структуры.

1,4-Нафтохинон присоединяет алкены с образованием оксетанов и циклобутанов^{2, 183, 184}; его особенностью является способность давать аддукты хинон — олефин состава 2:1 (например, в реакции с норборненом — аддукт (CXXXVI)¹⁸⁵). Фотолиз антрахинона в присутствии циклооктена и 1,5-циклооктадиена приводит исключительно к оксетанам¹⁸⁶. Все *o*-хиноны в фотопререкциях с алкенами образуют оксетаны или диксены; присоединения по связи $C=C$ хинона не отмечалось^{1-3, 187-193}.



Из *n*-хинонов (1,4-бензо-^{2, 182} и нафтохиноны¹⁷⁹) и некоторых сопряженных олефинов в фотопререкциях образуются спиродигидропираны (CXXXVII), а в случае 1,3-бутадиена и 1,4-бензохинона получается также макроциклический аддукт (CXXXVIII). Последний возникает, как полагают, в результате присоединения к бирадикалу (CXXXIXb) второй молекулы 1,3-бутадиена, а вещество (CXXXVII) — при внутримолекулярной стабилизации мезомерной формы (CXXXIXa) этого бирадикала. В зависимости от условий фотолиза из 1,4-бензохинона и 2,3-диметил-1,3-бутадиена могут быть получены (CXXXVII) или (CXL). С некоторыми сопряженными диенами (цикlopентадиен, 1,3-циклогексадиен) тетраметил-1,4-бензохинон образует клеточные структуры (CXL)¹⁹⁴, при фотолизе его в бензолах (C_6H_5X , $X=H, CH_3, Hal$) в присутствии малеинового ангидрида получены аддукты состава 1:1:1².

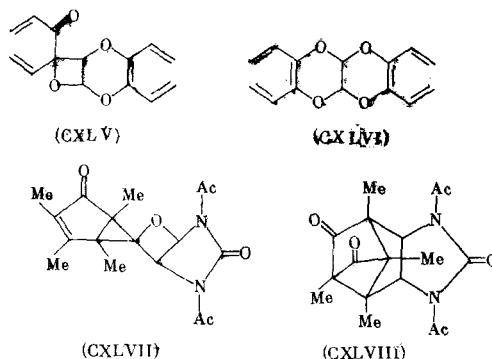


В фотопреакции алленов с *o*-хинонами (фенантренхинон, тетрахлор-1,2-бензохинон), как полагают¹⁹⁵⁻¹⁹⁷, атака идет по центральному атому углерода алленовой системы с образованием бирадикалов (CXLIII), стабилизация которых приводит к диоксенам (CXLIV).

При фотоприсоединении моно- и дизамещенных ацетиленов к 1,4-нафтохинону, его метильным и ацетоксипроизводным были получены циклобутеновые структуры^{198, 199}. Исключительное присоединение ацетиленов по связи $C=C$ метокси-1,4-нафтохинонов^{2, 200-203} объясняют²⁰² тем, что группа OCN , локализует возбуждение именно в этой связи и стабилизирует промежуточный бирадикал, способствуя образованию циклобутеновых соединений.

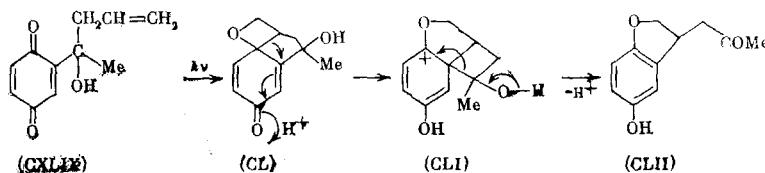
К алкинам с сопряженными кратными связями фенантренхинон и тетрахлор-1,2-бензохинон присоединяются только по связи $C=C$ реагента с образованием соответствующих оксетанов и диоксенов²⁰⁴.

Первичные продукты фотоприсоединения ненасыщенных углеводородов по связям $C=C$ и $C=O$ хинонов нередко оказываются неустойчивыми и не могут быть выделены, так как подвергаются дальнейшим темновым или фотохимическим превращениям. Например, фотоаддукты фенантренхинона с хлоролефинами отщепляют HCl , и получившееся таким образом соединение присоединяется к возбужденному фенантренхинону, образуя аддукты с соотношением хинон:олефин, равным 2:1 (CXLV), (CXLVI)^{2, 205}.

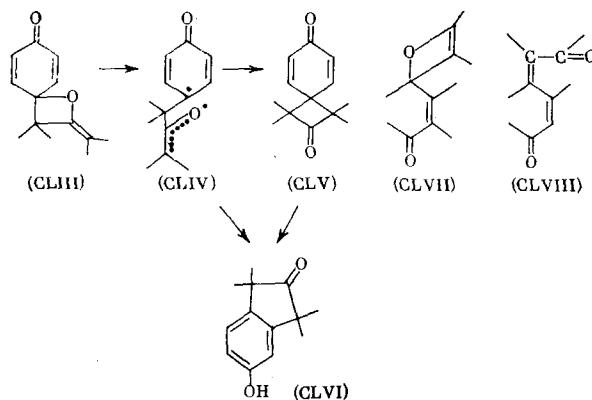


Полученный облучением тетраметил-1,4-бензохинона в присутствии 1,3-диацетил- Δ^4 -имидацолин-2-она оксетан фотохимически превращается в соединение (CXLVII), из которого в темновом процессе образуется вещество (CXLVIII)².

Полученный при фотолизе соединения (CXLIX) в бензоле спирооксетан (CL) в конечном итоге образует дигидробензофуран (CLII); следует отметить, что превращение (CXLIX) — (CL) представляет собой единственный известный пример внутримолекулярного возникновения оксетана из хинонов с ненасыщенной боковой цепью¹⁵⁶.



В фотоприведенных выше примерах, допускается образование оксетана (CLIII), который перегруппировывается в фенольное производное (CLVI) непосредственно или через промежуточный спироциклогексанон (CLV)²⁰⁶.



Фотоприсоединение моно- и дизамещенных ацетиленов к 1,4-бензохинону, тетраметил-1,4-бензохинону, антрахинону^{2, 179, 186}, 1,4-нафтохинону, его метильным и ацетоксипроизводным¹⁹⁸ осуществляется по карбонилу с образованием через промежуточные оксетены (CLVII) хинонметинов (CLVIII). Фенантренихинон и тетрахлор-1,2-бензохинон с отдельными ацетиленами образуют 1:2 аддукты типа (CXLVI), так как первоначально получившиеся диоксины затем опять вступают в реакцию фотоприсоединения^{3, 180, 181}.

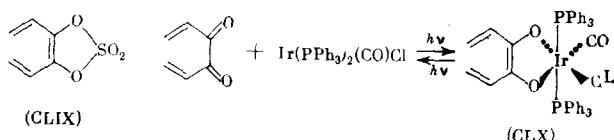
Кроме перечисленных, в процессах фотоприсоединения нередко в качестве реагента по отношению к возбужденному *n*-хинону выступает другая его молекула, находящаяся в основном состоянии; для *o*-хинонов такие примеры неизвестны. Подобная фотодимеризация простейших *n*-хинонов (1,4-бензо-, нафтохиноны и их производные)^{2, 207-211} и более сложных природных^{2, 212} осуществляется в растворах и в твердом состоянии и приводит к образованию сходных с рассмотренными выше спирооксетановых, циклобутановых и клетчатых структур.

Способность участвовать в фотодимеризации в значительной степени определяется величиной энергии стабилизации эксиплексов хинонов: те, которые превращаются в стабильные аддукты (например, образованные из 2,3-, 2,5-, 2,6-диметил-1,4-бензохинонов), имеют существенно большую энергию стабилизации, чем не образующие димеров (например, полученные из тетраметил-1,4-бензохинона)²¹³.

В отличие от растворов^{2, 214-216}, при фотодимеризации в твердой фазе важную роль играет кристаллическая структура, определяющая возможность осуществления и направление реакции (тип продукта и его стереохимические особенности). Так, процесс протекает в том случае, если реакционные центры удалены друг от друга не более чем на 4 Å; структура же димера определяется относительной ориентацией мономеров (геометрическим расположением параллельных связей C=C и

$\text{C}=\text{O}$) в кристалле. Образование полимерных материалов при фотолизе некоторых *n*-бензохинонов (1,4-бензохинон, тетраметил-1,4-бензохинон) в твердой фазе связывают с тем, что кристаллическая структура этих соединений характеризуется бесконечной цепью близких $\text{C}\cdots\text{C}$ -контактов между непараллельными связями $\text{C}=\text{C}$; их взаимодействие приводит к димерным бирадикалам, инициирующим полимеризацию².

Если особенностью *n*-хинонов является их способность к фотодимеризации, то специфическая способность *o*-хинонов — их способность при фотовозбуждении присоединять неорганические и элементоорганические вещества с образованием связей $\text{O}-\text{Эл}$ ($\text{Эл} \neq \text{C}$). Давно известной реакцией такого типа является так называемый «цикlosульфатный синтез»^{2, 3} — присоединение двуокиси серы по атомам кислорода *o*-хинонов (тетраметил-1,2-бензохинон, 1,2-нафтохинон, его 3-нитропроизводное, фенантренхинон, его 2-, 3- и 4-нитропроизводные, хризохинон) с образованием соединений (CLIX).



Окислительное фотоприсоединение $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ к *o*-хинонам (тетраметил-1,2-бензохинон, фенантренхинон, 1,2-нафтохинон)²¹⁷ может явиться удобным методом синтеза комплексов типа (CLX). Процесс обратим и осуществляется до установления определенного равновесия. Хотя возбуждаются могут оба компонента, авторы по аналогии с циклосульфатным синтезом считают реакционноспособным триплетное состояние хинонов.

V. ФОТОЗАМЕЩЕНИЕ

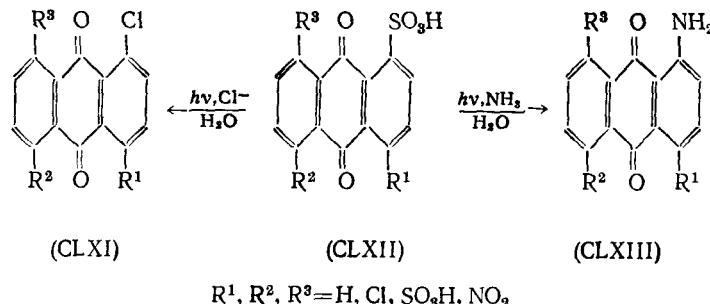
Из изложенного ранее очевидно, что структура конечных продуктов фотолиза не может во всех случаях являться достаточным критерием при отнесении фотопререкций хинонов к определенному типу. Связано это с формальным характером такого признака, поскольку конечные продукты, выделяемые из фотолизата, не всегда возникают в результате фотохимического взаимодействия возбужденной молекулы хинона с реагентом. Часто они образуются во вторичных темновых или фотохимических реакциях, а в первичных фотопроцессах генерируются лишь необходимые для их протекания реакционноспособные частицы. При этом не обязательно даже, чтобы во вторичных процессах участвовал хинон; реагировать может и его превращенная форма. Все сказанное в полной мере относится и к тем фотопререкциям, в которых получаются продукты замещения в ядре хинона или в его боковой цепи. Например, в индуцированных светом гидроксилировании сульфоантрахинонов, элиминировании их сульфогруппы в восстановительных средах, замещении в метоксиантрахинонах группы OCH_3 гидроксильной группой фотохимическим процессом является восстановление хинона (стр. 197, 198), а замещение хлора в тетрахлор-1,4-бензохиноне непредельными углеводородами осуществляется как следствие фотоприсоединения углеводородов.

к хинону (стр. 209). Следует поэтому детально изучать механизм подобных фотопревращений, прежде чем делать заключение о принадлежности их к реакциям фотозамещения.

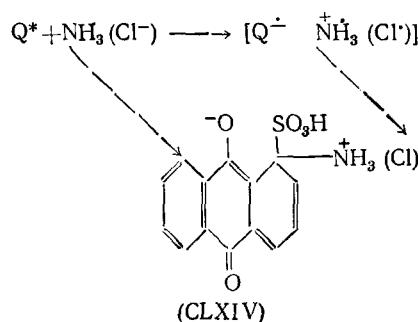
В настоящем разделе рассматриваются фотопрекции хинонов, которые на основании имеющихся данных отнесены к процессам фотозамещения, и такие реакции, механизм которых еще требует уточнения.

В концентрированных водных растворах неорганических кислот происходит фотоэлиминирование сульфогруппы 1- (но не 2-) сульфоантрахинона по гидролитическому механизму; одновременно образуется 1-оксиантрахинон. Квантовый выход фотогидролиза не зависит от длины волны возбуждающего света, а его предельная величина ($\sim 10^{-3}$) невысока, вероятно, из-за тушения возбужденных молекул субстрата ионами H^+ ^{15, 135, 136}.

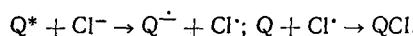
При облучении α -сульфоантрахинонов (CLXII) в водных растворах, содержащих хлорид-ионы или аммиак, сульфогруппа замещается соответственно атомом хлора или аминогруппой¹⁵ (см. также²¹⁸). Выходы продуктов хлорирования выше, чем аминирования, так как в последнем случае образующиеся побочные вещества (водорастворимые окси- и аминосульфоантрахиноны) фильтруют фотохимически активный свет. В отличие от электроноакцепторных (SO_3H , NO_2 , Hal), электронодонорные заместители (OH , NH_2) ингибируют фотопроцесс; замещение β -сульфогруппы, вопреки сообщению⁵⁴, в любом случае происходит с очень малой эффективностью. Фотозамещение α - и β -сульфогрупп алкил- или ариламиногруппами не осуществляется; лишь при облучении светом в длинноволновой области ($\lambda_{\text{возб}} > 300 \text{ нм}$) 1-сульфоантрахинона в водном растворе метиламина обнаружены следы 1-метиламиноантрахиона¹⁵.



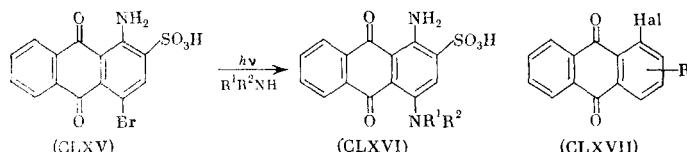
Имеющиеся данные позволяют думать, что механизм фотохлорирования и фотоаминирования одинаков и что реакционноспособно одно и то же возбужденное состояние субстрата (по-видимому, n, π^*)^{15, 136, 219}. О путях процессов высказывают два предположения. Первое — нуклеофильное (в классическом понимании, через промежуточный σ -комплекс) замещение сульфогруппы. При этом образование структуры (CLXIV) может происходить и в результате взаимодействия возникших при переносе электрона радикальных (ион-радикальных) пар в клетке растворителя^{15, 54}.



Второй, альтернативный путь — радикальное замещение сульфогруппы. Так, например, фотохимическая стадия хлорирования может представлять собой возникновение радикала Cl^{\cdot} при переносе электрона от иона Cl^- к возбужденной молекуле субстрата; в последующем темновом процессе сульфогруппа замещается хлором:



Кроме сульфогруппы, можно фотохимически заместить аминогруппой в антрахиноновом ядре и атом галогена. Так, при фотолизе 1-амино-2-сульфо-4-бромантрахинона (CLXV) в водных аэрируемых растворах соответствующих аминов бром легко замещается амино-, алкил- и ди-алкиламиногруппами. Увеличение скорости процесса при введении добавок ($\text{MeCN} > \text{PrOH} > \text{диоксан} > \text{H}_2\text{O}$) трактуется как доказательство возникновения полярного промежуточного продукта. Расщепление связи $\text{C}-\text{Hal}$ под действием света считается маловероятным; в качестве реакционноспособного рассматривается $S_{\text{пз}}^1$ -состояние соединения (CLXV)^{15, 220}.



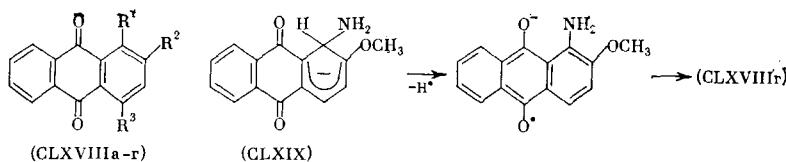
$R = 4 - \text{O}H, 2 - \text{NH}_2, 4 - \text{NH}_2$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $R^1, R^2 = H, \text{Alk}$

Способность к фотозамещению галогена аминогруппой в аэробных спиртовых растворах амиака является характерной для 1-галогенантрахинонов, если в положениях 2 или (и) 4 присутствуют сильные электронодонорные заместители, т. е. для соединений типа (CLXVII). Процесс не идет в отсутствие любых заместителей, при наличии только электронаакцепторных или слабых донорных (*Me*) групп, а также в случае если сильные электронодонорные заместители находятся в иных, чем указанные, положениях²²¹⁻²²⁴. В случае 4-хлор- и 4-бром-1-аминоантрахинонов удалось показать, что реакционноспособным является их T_{1g}^1 - (или π, π^* -) состояние²²⁵.

Роль кислорода не является тривиально окислительной, так как соответствующие антрасемихиноны и антрагидрохиноны в фотоаминировании не участвуют, а в дезаэрированных средах в присутствии других окислителей галоген не замещается (в случае полярных растворителей)^{15, 220, 224}. Считается возможным взаимодействие субстрата с синглетным кислородом (который получается при переносе энергии от

триплетной молекулы галогенантрахинона) или атака амином (аммиаком) эксиплекса возбужденного субстрата и кислорода²²⁰. На примере 1-амино-2,4-дibромантрахинона показано, что взаимодействует с кислородом субстрат в $S_{\text{из}}$ ¹-состоянии в полярном растворителе (MeCN), а в неполярном (C_6H_6) — соединение в $T_{\text{из}}$ ¹-состоянии атакуется амином, и в кислороде тогда нет необходимости. Это изменение природы реакционноспособного возбужденного состояния связывается с изменением расположения энергетических уровней субстрата при изменении характера растворителя²²⁵.

Аминогруппой можно фотохимически замещать в антрахиноновом ядре также атом водорода и группу OCH_3 ^{226, 227}. Так, из 1- и 2-метоксиантрахинонов при облучении в смеси ацетонитрил — вода, содержащей аммиак, получены соответственно соединения (CLXVIIIa—г). Добавки акцепторов радикалов не уменьшают скорость реакции, и потому делается вывод о ее гетеролитическом характере. Если образование аминоантрахинонов считается происходящим по обычному пути, то при возникновении (CLXVIIIг) допускают возможность стабилизации σ -комплекса (CLXIX) путем отрыва не гидрид-иона, а атомарного водорода; в соответствии с этим скорость образования соединения (CLXVIIIг) в отсутствие кислорода снижается. Реакционноспособным считается $\text{S}^{\text{I}}_{\text{n}, \text{p}^*} (\text{p}, \text{p}^*)$ -состояние субстрата.

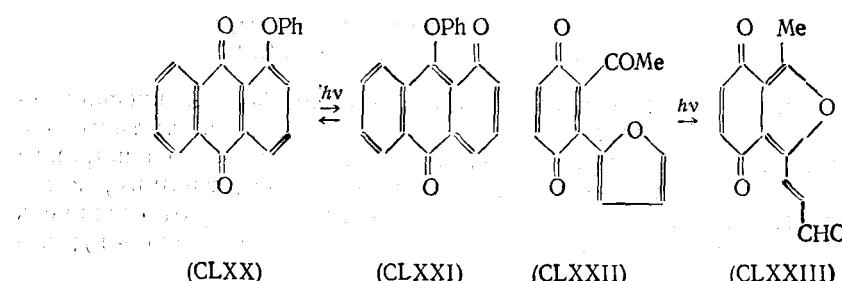


a) $R^1 = NH_2$, $R^2 = R^3 = H$; б) $R^1 = OCH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = NH_2$;
 в) $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = NH_2$; г) $R^1 = NH_2$, $R^2 = OCH_3$, $R^3 = H$

При облучении УФ-светом 1-феноксиантрахинона в бензольном растворе он превращается в окрашенную форму. Если облучение не прекращать, то образуется 1-оксиантрахинон, возникающий и при контакте фотоиндуцированной окрашенной формы 1-феноксиантрахинона с Al_2O_3 . Механизм процесса не обсуждается^{228, 229}.

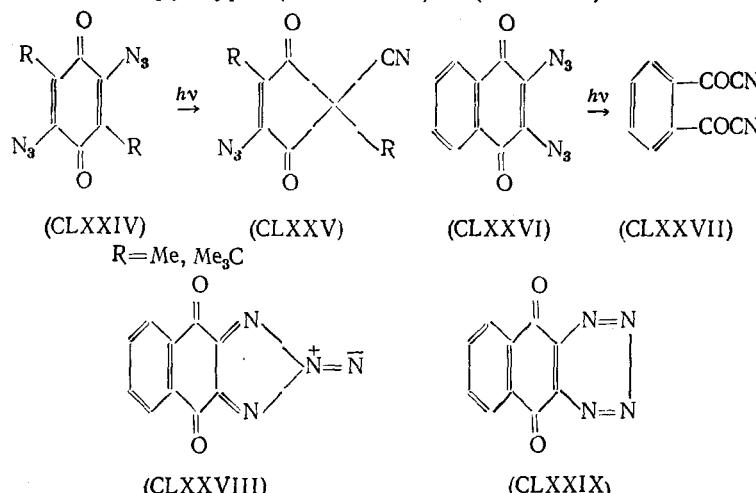
VI. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОТОРЕАКЦИИ ХИНОНОВ, НЕ СВЯЗАННЫЕ С ИХ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕМ

Реакции указанного типа немногочисленны и характеризуются тем, что электронное возбуждение локализуется в боковых цепях; первичные фотопревращения последних могут сопровождаться вторичными процессами с участием хиноидного фрагмента. Исключением, вероятно, является уже упомянутое образование фотоиндуцированной окрашенной формы 1-фенокси-, 1,5-, 1,8-дифеноксиантрахинонов и 10-фенокси-нафтаценхинона при облучении их в неполярных растворителях²²⁸⁻²³⁰. Спектр исходных веществ восстанавливается при выдерживании облученных растворов в темноте или облучении в новой полосе поглощения ($\lambda_{\text{макс}} > 440 \text{ нм}$). О механизме фотохромных превращений точных данных не имеется, но авторы допускают, что окраска фотоиндуцированной формы связана с поляризацией карбонильных групп²²⁹ или с фотоизомеризацией *n*-хинона в изомер с большим окислительно-восстановительным потенциалом — анахинон (например, (CLXX) \rightarrow (CLXXI))²³⁰.



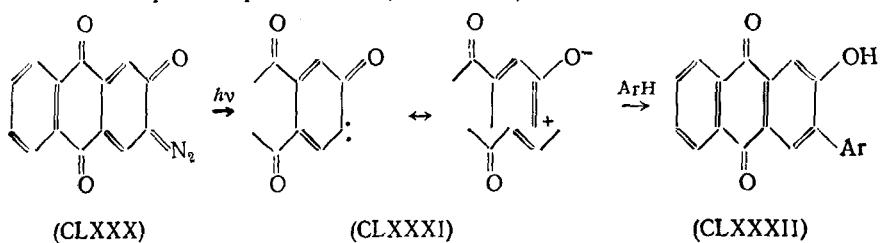
Фотоперегруппировку хинона (CLXXII) в соединение (CLXXXIII) объясняют локальным возбуждением ацетильной группы².

Фотолиз 2,5-диазидо-1,4-бензохинонов (CLXXIV)²³¹ и 2,3-диазидо-1,4-нафтохинона (CLXXVI)²³² приводит к элиминированию соответственно одной и двух молекул азота; образовавшиеся нитрены стабилизируются превращением в соединения (CLXXV) и (CLXXVII). В последнем случае в качестве промежуточных веществ, отщепляющих азот, предполагаются структуры (CLXXVIII) и (CLXXIX).



Эфиры 1,2-нафтохинондиазосульфоновых кислот и ди(три)оксиантрахинонов, содержащие одну-две свободные гидроксильные группы, при облучении также элиминируют молекулу азота, а образовавшиеся кетокарбены перегруппировываются в кетены²³³; подобный процесс характерен для *o*-хинондиазидов, используемых в качестве главного компонента различных светочувствительных слоев²³⁴. В указанном случае допускается сенсибилизация фоторазложения антрахиноновым остатком²³³.

Электрофильные кетокарбены (CLXXXI), образованные фотолизом соединения (CLXXX), взаимодействуя с растворителем типа AgH , образуют 2-окси-3-арилантрахиноны (CLXXXII)²³⁵.



VII. ИНИЦИРОВАНИЕ И ИНГИБИРОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ХИНОНАМИ

Один из возможных механизмов инициирования фотохимических реакций хинонами заключается в передаче ими энергии триплетного состояния реагентам. Этот путь сенсибилизации* облегчается широким диапазоном значений E_t для различных хинонов (см. таблицу) и достаточно высокими величинами Φ_{st} (о чем свидетельствуют близкие к единице квантовые выходы фотовосстановления многих хинонов); например, Φ_{st} антрахинона $\sim 0,9$ ²³⁶.

ТАБЛИЦА

Энергетические характеристики возбужденных состояний некоторых хинонов

Соединение	E , ккал/моль	Соединение	E , ккал/моль *
1,4-Бензохинон	$\{59 (S^1)^{237}$ $53,5 (T^1)^{239}; 53 (T^1)^{237};$ $50 (T^1)^{238}$	2,7-Дисульфоантрахинон (динатриевая соль)	$60 (T^1)$
1,4-Бензохинон (d_4)	$53,5 (T^1)^{239}$	1-хлорантрахинон	$60,5 (T^1)$
1-Метил-1,4-бензохинон	$54,7 (T^1)^{239}$	1,5-дихлорантрахинон	$59,4 (T^1)$
2,5-Дихлор-1,4-бензохинон	$55 (T^1)^{239}$	1,8-дихлорантрахинон	$59,7 (T^1)$
Тетраметил-1,4-бензохинон	$52 (T^1)^{238}$	2-хлорантрахинон	$60 (T^1)$
1,4-Нафтохинон	$62,8 (S^1)^{239}; 58 (T^1)^{237};$ $53,7 (T^1)^{239}$	1-аминоантрахинон	$52,2 (S^1)$
2-Метил-1,4-нафтохинон	$63,3 (S^1)^{239}; 53,8 (T^1)^{239}$	2-аминоантрахинон	$54,1 (S^1)$
9,10-Фенантренхинон	$49 (T^1)^{240}$	1-амино-2-метилантрахинон	$53 (S^1)$
Антрахинон	$67,8 (S^1)^{239}; 62 (T^1)^{238};$ $60,5 (T^1)^{241}$	1-амино-5-хлорантрахинон	$51,3 (S^1)$
2-Метилантрахинон	$68 (T^1)^{239}; 60,2 (T^1)^{241}$	1-амино-4-оксантрахинон	$48,9 (S^1)$
2-Сульфоантрахинон (натриевая соль)	$60 (T^1)^*$	1,4-диоксантрахинон	$53,8 (S^1)$
2,6-Дисульфоантрахинон (динатриевая соль)	$60 (T^1)^*$	1,4-ди(метиламино)антрахинон	$39,8 (S^1)$
		1-метиламино-4- <i>n</i> -толуидиноантрахинон	$38 (S^1)$

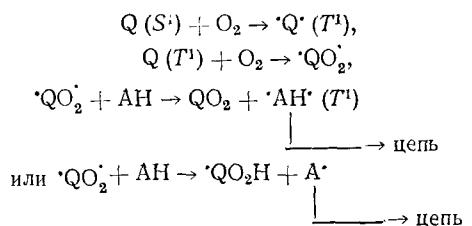
* Данные взяты из работы²⁴¹.

В качестве примеров подобной сенсибилизации можно привести разложение 1-иоднафталина²⁴², *цис-транс*-изомеризацию стильбенов, 2-, 3-, 4-стирилпиридинов, 1- и 2-стирилнафталинов^{243, 244} или реакцию антрацена с CCl_4 ²⁴⁵. Во всех случаях облучение осуществлялось в полосе поглощения донора триплетной энергии — антрахинона, и наличие сенсибилизации позволило подтвердить триплетную природу возбужденного состояния реагирующих веществ.

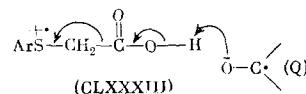
Наряду с решением теоретических проблем перенос энергии от молекул хинонов используется и в практических целях. Так, возможно провести в эмульсии графт-полимеризацию натурального каучука с мономерами (стирол, метилметакрилат) под действием УФ- и видимого света, если добавлять в смесь 1-хлорантрахинон²⁴⁶. Для инициирования фотополимеризации эфиров акриловых или α -алкилакриловых кислот под действием видимого света используют некоторые полиядерные хиноны²⁴⁷. С целью «очувствления» слоев на основе органических азидов к свету с длиной волны >300 нм добавляют к циклокаучуку на основе 4,4'-бис-азидодифенилметана антрахинон²⁴⁸, а к полимеру $[-CH_2CH \cdot (O_2CC_6H_4N_3 \cdot n) -]$ — 1,4-бензохинон и 1,2-бензантрахинон²⁴⁹.

* Термин «сенсибилизация» употребляется нами здесь в широком смысле и подразумевает инициирование фотопроцесса в присутствии добавленного вещества, независимо от способа, которым это инициирование осуществляется.

Фотоокисление изопропилбензола, тетралина и бензальдегида сенсибилизируется антрахиноном, 2-хлор- и 2-аминоантрахинонами²⁵⁰⁻²⁵². Считается, что в этом радикальном процессе инициатором цепи является бирадикал $\cdot\text{QO}_2$, который образуется при взаимодействии возбужденной молекулы хиона с кислородом; следует отметить, что выход триплетных молекул хиона (Q) под действием кислорода возрастает²⁵³. Промежуточная форма $\cdot\text{QO}_2$ либо обладает достаточным запасом энергии, чтобы перевести окисляемое вещество в бирадикальное (триплетное) состояние, либо, если это условие не выполняется, она дает начало цепи, дегидрируя окисляемое вещество АН.



Кроме рассмотренного ранее (см. раздел II) сенсибилизируемого хинонами фотоокисления спиртов, известны и другие фотопрекции, в основе инициирования которых хинонами находится фотовосстановление последних. В частности, это относится к декарбоксилированию кислот типа $\text{RXCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ($\text{R}=\text{Alk, Ar}; \text{X}=\text{O, S, NH}$) в присутствии хинонов (1,4-бензохинон, тетрахлор-1,4-бензохинон, антрахинон, фенантренхинон). Механизм процесса может быть представлен следующим образом²⁵⁴:



Не исключена возможность декарбоксилирования в клетке КПЗ (CLXXXIII) кислоты и хиона, когда к атому кислорода карбонильной группы хиона подходит наиболее подвижный атом водорода карбоксильной группы.

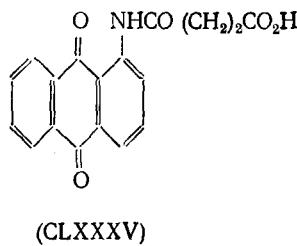
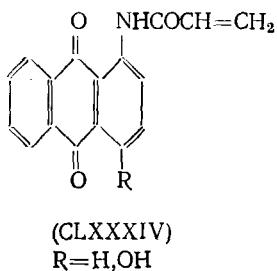
Фотовосстановленные в водных или водно-спиртовых растворах антрахинон- β -сульфонаты (до сульфоантрагидрохиона в нейтральных средах или анион-радикала при $\text{pH} > 11$) могут быть донорами электрона по отношению к целому ряду соединений. Процесс может состоять только в переносе электрона (к стабильным радикалам, хионам, ионам Fe^{3+}) или в инициировании при этом цепи химических превращений (восстановление нитросоединений, некоторые реакции распада и т. п.). Тем самым β -сульфоантрахиноны выступают как сенсибилизаторы восстановления электронных акцепторов, которые сами по себе фотохимически малоактивны²⁵⁵.

При облучении толуола введение антрахиона повышает выход 1,2-дифенилэтана²⁵⁶. Поскольку переноса энергии при этом не происходит (E_t толуола $> E_t$ антрахиона), повышение эффективности процесса, вероятно, вызвано увеличением количества бензильных радикалов благодаря фотодегидрированию толуола антрахиноном.

Происходящая под действием света фотодеградация *цис*-1,4-полиизопренов в растворах, как считают²⁵⁷, обусловлена радикалами, образовавшимися из добавок — хинонов (1,4-нафтохинон, антрахинон, 1,2-бензантрахинон, фенантренхинон).

В качестве сенсибилизирующих добавок к фотополимеризуемым материалам для фотографической пленки²⁵⁸ и фототропным термопластичным смолам²⁵⁹ используют антрахинон, а к термопластичным смолам — также 1,5-, 1,6-дифенокси- и 1,5-ди(*n*-метоксифенокси)антрахиноны. Прямо противоположна цель введения хинонов в некоторые полимеры; например, 1,2- и 1,4-нафтохиноны, антрахиноны, 1,2-бензантрахинон добавляют в полистирол, чтобы разрушить его с помощью фотоокисления²⁶⁰.

Предполагается, что хиноны могут быть использованы с этой целью и в составе других полимеров для решения проблемы уничтожения упаковочных материалов. В этом и в ряде перечисленных выше примеров точно не установлено, как происходит инициирование фотопреакций — при переносе энергии от молекул хинонов или образующимися при их фотовосстановлении реакционноспособными семихинонами. Возможно, одновременно могут осуществляться оба механизма инициирования.



Известны случаи, когда хиноны не сенсибилизируют, а напротив, тормозят фотохимические процессы: так, 1,4-нафтохинон и антрахинон уменьшают фотодеструкцию винильных полимеров²⁶¹, а красители антрахинонового ряда (CLXXXIV), (CLXXXV) стабилизируют полиметилметакрилат²⁶². Подобные явления связывают пока только с эффектом фильтрации света, но объяснение одним этим, вероятно, не исчерпывается.

* * *

В первичном фотохимическом акте, как оказалось, возбужденные хиноны почти всегда выступают как акцепторы электрона (водорода); вторичные же процессы сводятся к межмолекулярному взаимодействию с реагентом (растворителем) или к внутримолекулярной стабилизации образовавшихся промежуточных частиц радикального либо бирадикального характера. Мы стремились последовательно показать это при изложении всего материала. Возможно, такой подход не вполне строг, поскольку во многих случаях возникновение промежуточных продуктов, как и механизм реакции в целом, точно не доказаны и являются предположительными или принятыми по аналогии. Тем не менее, на наш взгляд, он может явиться основой систематизации фотохимических реакций хинонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Schönberg, A. Mustafa, Chem. Rev., 40, 181 (1947).
2. J. M. Bruce, Quart. Rev., 1967, 405.
3. M. B. Rubin, Fortschr. chem. Forsch., 13, 251 (1969).

4. Д. Н. Шигорин, Г. А. Озерова, В. М. Возняк, Ж. физ. химии, 41, 1238 (1967).
5. К. Магуата, К. Ото, Ј. Осуги, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3357 (1969).
6. В. А. Кузьмин, А. В. Каракин, А. К. Чубисов, Химия выс. энергий, 6, 502 (1972).
7. К. Р. Куинлан, J. Phys. Chem., 74, 3303 (1970).
8. В. Џ. Голес, Ј. Р. Болтон, J. Am. Chem. Soc., 94, 3314 (1972).
9. М. Томкиевич, М. Р. Клейн, Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 70, 143 (1973).
10. Ј. Р. Харбурс, Г. Толин, Там же, 69, 2066 (1972).
11. А. А. Красновский, Тезисы докл. Всес. совещ. по фотохимии растворов, Киев, 1969, стр. 33.
12. В. Б. Евстигнеев, Там же, стр. 34.
13. Н. Н. Дроздова, Там же, стр. 35.
14. П. А. Шахвердов, Там же, стр. 37.
15. О. П. Студзинский, А. В. Ельцов, Н. И. Ртищев, Г. В. Фомин, Успехи химии, 43, 401 (1974).
16. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. Н. Сухоруков, Тезисы докл. симпозиума «Свободно-радикальные процессы в биологических системах», М., 1966, стр. 54.
17. А. К. Чубисов, А. В. Каракин, Н. Н. Дроздова, А. А. Красновский, ДАН СССР, 175, 737 (1967).
18. А. К. Чубисов, В. А. Кузьмин, А. П. Виноградов, Там же, 187, 142 (1969).
19. В. А. Кузьмин, А. К. Чубисов, Тез. докл. Всес. совещ. по фотохимии растворов, Киев, 1969, стр. 43.
20. А. К. Чубисов, Photochem. Photobiol., 10, 33 (1969).
21. Л. Michaelis, M. P. Schubert, Chem. Rev., 22, 437 (1938).
22. Т. S. Godfrey, G. Porter, P. Suppan, Disc. Faraday Soc., 39, 194 (1965).
23. S. Arimitsu, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2433 (1972).
24. В. Е. Холмогоров, Теор. и эксперим. химия, 5, 826 (1969).
25. Г. А. Валькова, Д. Н. Шигорин, Ж. физ. химии, 46, 3065 (1972).
26. D. R. Kemp, G. Porter, Chem. Commun., 1969, 1029.
27. F. Wilkinson, G. M. Seddon, K. Tickle, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 72, 315 (1968).
28. D. R. Kemp, G. Porter, Proc. Roy. Soc., 326A, 117 (1971).
29. Д. Н. Шигорин, В. Г. Плотников, В. К. Потапов, Ж. физ. химии, 40, 192 (1966).
30. R. Bensasson, C. Chachaty, E. J. Land, C. Salet, Photochem. Photobiol., 16, 27 (1972).
31. С. М. Еременко, Б. Я. Даин, ДАН СССР, 167, 380 (1966).
32. О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Девекки, Г. В. Фомин, Л. М. Гурджиян, А. В. Ельцов, Ж. орган. химии, 8, 2130 (1972).
33. Г. А. Валькова, Д. Н. Шигорин, В. М. Гебель, Н. С. Докунихин, Н. Н. Артамонова, Л. Н. Гаева, Ж. физ. химии, 48, 1259 (1974).
34. Д. Н. Шигорин, Г. А. Валькова, Тез. докл. II Всес. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 81.
35. G. S. Egerton, A. G. Morgan, J. Soc. Dyers Col., 86, 79 (1970).
36. С. М. Еременко, М. С. Ашканизи, Б. Я. Даин, Укр. хим. журнал, 34, 694 (1968).
37. W. Luck, H. Sand, Angew. Chem., Int. Ed., 3, 570 (1964).
38. A. K. Davies, R. Ford, J. F. McKellar, G. O. Phillips, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, 923.
39. G. O. Phillips, A. K. Davies, J. F. McKellar, Chem. Commun., 1970, 519.
40. A. K. Davies, J. F. McKellar, G. O. Phillips, Proc. Roy. Soc., 323A, 69 (1971).
41. H. Yoshida, K. Hayashi, T. Warashina, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3515 (1972).
42. О. П. Студзинский, А. В. Ельцов, Н. И. Ртищев, Г. В. Фомин, А. В. Девекки, Л. М. Гурджиян, Ж. орган. химии, 9, 1932 (1973).
43. В. А. Краснов, А. Н. Крюков, Тез. докл. II Всес. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 258.
44. Я. М. Золотовицкий, Л. А. Блюменфельд, Л. Н. Коршунов, М. М. Эйгис, В. А. Бендерский, Биофизика, 15, 425 (1970).
45. H. Yoshida, Y. Kambara, B. Ranly, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2599 (1974).
46. K. P. Quinlan, J. Phys. Chem., 73, 2058 (1969).
47. C. F. Wells, Nature, 177, 483 (1956).
48. J. L. Bolland, H. R. Cooper, Proc. Roy. Soc., 225A, 405 (1954).
49. E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1954, 3548.
50. E. A. Braude, A. G. Brook, R. P. Linstead, Там же, 1954, 3565.
51. B. Elschner, R. Neubert, H. Berg, D. Tresselt, Z. Chem., 1, 361 (1961).
52. T. A. Claxon, J. Oakes, M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc., 63, 2125 (1967).
53. K. Kawai, J. Shirota, H. Tsubomura, H. Mikana, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 77 (1972).
54. G. G. Wubbels, M. D. Tollesen, R. S. Meredith, L. A. Herwaldt, J. Am. Chem. Soc., 95, 3820 (1973).
55. M. V. Lock, F. B. Sagar, Proc. Chem. Soc., 1960, 358.
56. A. C. Davies, R. Ford, G. A. Gee, J. F. McKellar, G. O. Phillips, Chem. Commun., 1972, 873.
57. K. Kano, T. Matsuo, Tetrahedron Letters, 1974, 4323.
58. V. A. Kuzmin, A. K. Чубисов, Chem. Commun., 1971, 1559.

59. *R. H. Davis, A. L. Mathis, D. R. Houton, H. Schneiderman, J. F. Mead*, *J. Biol. Chem.*, **179**, 383 (1949).
60. *А. И. Крюков, В. А. Краснова*, Теор. и эксперим. химия, **8**, 478 (1972).
61. *В. К. Поганов, В. В. Сорокин*, Химия выс. энергий, **5**, 487 (1971).
62. *M. Kasha*, in «Light and Life», J. Hopkins Press, Baltimore, 1961, p. 37.
63. *Д. Н. Шигорин, Г. А. Озерова, В. М. Возняк*, Ж. физ. химии, **41**, 1215 (1967).
64. *A. K. Davies, G. A. Gee, J. F. Mckellar, G. O. Phillips*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1973**, 1742.
65. *А. И. Крюков, В. А. Краснова*, Теор. и эксперим. химия, **10**, 820 (1974).
66. *С. М. Баранов, Н. П. Вдовина, Н. М. Бажин*, Тез. докл. II Всес. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 188.
67. *В. Я. Огинец, В. Л. Panoport*, Теор. и эксперим. химия, **7**, 481 (1971).
68. *T. S. Lin, S. H. Mastin, N. Ohakaki*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6845 (1973).
69. *P. S. K. Wong, D. A. Hutchinson, J. K. S. Wan*, Там же, **95**, 622 (1973).
70. *S. K. Wong, J. K. S. Wan*, Там же, **94**, 7197 (1972).
71. *G. O. Phillips, N. W. Worthington*, *Chem. Commun.*, **1967**, 837.
72. *G. O. Phillips, N. W. Worthington, J. F. Mckellar, R. R. Sharpe*, *J. Chem. Soc.*, **1969A**, 767.
73. *K. P. Klark, H. J. Stonehill*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1972**, 1676.
74. *K. P. Klark, H. J. Stonehill*, Там же, **1972**, 577.
75. *B. E. Hulme, E. J. Land, G. O. Phillips*, Там же, **1972**, 1992.
76. *B. E. Hulme, E. J. Land, G. O. Phillips*, Там же, **1972**, 2002.
77. *H. R. Lukens, R. G. Meisenheimer*, *J. N. Wilson, J. Phys. Chem.*, **66**, 2569 (1962).
78. *Л. А. Блюменфельд, А. В. Каракин, В. А. Кузьмин, Г. В. Фомин, А. К. Чубисов, С. И. Шолина*, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2615.
79. *S. K. Wong, W. Sytnyk, J. K. S. Wan*, *Canad. J. Chem.*, **50**, 3052 (1972).
80. *E. Burstein, A. W. Davidson*, *Trans. Elektrochem. Soc.*, **80**, 175 (1941).
81. *B. Venkataraman, G. K. Fraenkel*, *J. Chem. Phys.*, **28**, 588 (1955).
82. *P. A. Carapellucci, H. P. Wolf, K. Weiss*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4635 (1966).
83. *H. Mauser, V. Starrock, H. J. Niemann*, *Z. Naturforsch.*, **27B**, 1354 (1972).
84. *S. A. Carlson*, *Photochem. Photobiol.*, **17**, 123 (1973).
85. *А. Д. Милов, В. Е. Хмелинский, М. Д. Ширков*, Тез. докл. II Всес. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 99.
86. *O. Schwab, F. Dörr*, *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **66**, 870 (1962).
87. *J. H. Sharp, T. Kuwana, A. Osborne, J. N. Pitts*, *Chem. and Ind.*, **1962**, 508.
88. *H. Herman, G. O. Schenk*, *Photochem. Photobiol.*, **8**, 255 (1968).
89. *J. Nafisi-Mavaghar, F. Wilkinson*, *Trans. Faraday Soc.*, **1970**, 2257.
90. *J. Nafisi-Mavaghar, F. Wilkinson*, Там же, **1970**, 2268.
91. *Н. И. Лицов, Л. А. Нешевич, А. А. Кацан*, Оптика и спектроскопия, **34**, 817 (1973).
92. *G. S. Egerton, N. E. N. Assaad, N. D. Uffindell*, *J. Soc. Dyers Col.*, **83**, 409 (1967).
93. *D. M. Hercules, S. A. Carlson*, *Analyt. Chem.*, **46**, 674 (1974).
94. *А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Девекки, М. В. Сендюров*, Ж. орган. химии, **10**, 2567 (1974).
95. *J. Beutel, R. J. Ruszkay, J. F. Brennan*, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1354 (1972).
96. *J. F. Brennan, J. Beutel*, Там же, **73**, 3245 (1969).
97. *T. Kuwana*, *Analyt. Chem.*, **35**, 1398 (1963).
98. *K. Kano, T. Matsuo*, *Chem. Letters*, **1974**, 11.
99. *Н. А. Криницына, А. А. Кацан, В. А. Шрубович*, Тез. докл. II Всес. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 215.
100. *G. A. Gee, G. O. Phillips, J. T. Richards*, *J. Soc. Dyers Col.*, **89**, 285 (1973).
101. *C. H. Bamford, M. J. S. Dewar*, *J. Soc. Dyers Col.*, **65**, 674 (1949).
102. *А. Н. Теренин*, Фотоника молекул органических красителей, «Наука», Л., 1967.
103. *G. O. Phillips, J. C. Arthur*, *Text. Res. J.*, **34**, 497 (1964).
104. *G. O. Phillips, J. C. Arthur*, Там же, **34**, 572 (1964).
105. *J. F. Mckellar*, *Rad. Res. Rev.*, **3**, 141 (1971).
106. *B. G. Somers, R. G. Zürcher, H. Labhart*, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1780 (1966).
107. *K. Maruyama, H. Shindo, T. Maruyama*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 585 (1971).
108. *M. B. Rubyn, Z. Neuwirth-Weiss*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6048 (1972).
109. *K. Maruyama, A. Takuwa*, *Chem. Letters*, **1974**, 471.
110. *H. J. Piek*, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 1169.
111. *K. Maruyama, T. Otsuki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2885 (1971).
112. *K. Maruyama, K. Ono, J. Osugi*, Там же, **45**, 847 (1972).
113. *K. Maruyama, A. Takuwa*, *Chem. Letters*, **1972**, 135.
114. *K. Maruyama, A. Takuwa*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1529 (1973).
115. *J. M. Bruce, K. Dawes*, *J. Chem. Soc.*, **1970C**, 645.
116. *O. Dimroth, W. Hilcken*, *Chem. Ber.*, **54**, 3050 (1921).
117. *K. Maruyama, A. Takuwa, T. Otsuki, K. Kano*, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **50**, 348 (1972).
118. *K. Maruyama, G. Takahashi*, *Chem. Letters*, **1973**, 295.

119. *K. Kano, T. Matsuo*, Там же, 1973, 1127.
120. *F. Poupre*, Coll. Czech. Chem. Commun., 12, 225 (1947).
121. *K. C. Kurien, P. A. Robins*, J. Chem. Soc., 1970B, 855.
122. *S. Hashimoto, K. Kano, H. Okamoto*, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 966 (1972).
123. *B. Mooney, H. J. Stonehill*, Chem. and Ind., 1961, 1309.
124. *K. Pfeilsticker*, Biochem. Z., 169, 8 (1928).
125. *Л. М. Гурджиян*, Канд. дисс., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1974.
126. *С. И. Скуратова*, Канд. дисс., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1971.
127. *И. С. Шеголева*, Тез. докл. Всес. совещ. по фотохимии растворов, Киев, 1969, стр. 45.
128. *C. F. Wells*, Disc. Faraday Soc., 29, 219 (1960).
129. *Г. В. Фомин, Л. М. Гурджиян, Л. А. Бломенфельд*, ДАН СССР, 191, 151 (1970).
130. *A. D. Broadbent, R. P. Newton*, Canad. J. Chem., 50, 381 (1972).
131. *M. Ahmed, A. K. Davies, G. O. Phillips, J. T. Richards*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1386.
132. *A. N. Hughes, S. Vaboonkul*, Chem. and Ind., 1967, 1253.
133. *Г. В. Фомин, Л. М. Гурджиян, О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Ельцов, В. В. Булашева*, Ж. физ. химии, 47, 470 (1973).
134. *Л. М. Гурджиян, А. В. Девекки, О. П. Студзинский, Г. В. Фомин, А. В. Ельцов*, Там же, 47, 2730 (1973).
135. *Н. Н. Кравченко, А. В. Девекки, О. П. Студзинский, А. В. Ельцов*, Тез. докл. Всес. конф. молодых специалистов анилино-красочн. пром., М., 1974, стр. 12.
136. *О. П. Студзинский, А. В. Ельцов, А. В. Девекки*, Тез. докл. научно-техн. конф. ЛТИ, секция орг. химии, Л., 1973, стр. 47.
137. *J. M. Bruce, A. Chaudhry*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 372.
138. *S. Farid*, J. Chem. Soc., 1970D, 303.
139. *C. M. Orlando, H. Mark, A. K. Bose, M. S. Manhas*, J. Org. Chem., 33, 2512 (1968).
140. *T. J. King, A. R. Forrester, M. M. Ogilvy, R. H. Thomson*, Chem. Commun., 1973, 844.
141. *J. M. Bruce, D. Creed, K. Dawes*, J. Chem. Soc., 1971C, 3749.
142. *C. M. Orlando, J. H. Mark, K. B. Ajay, M. S. Manhas*, J. Am. Chem. Soc., 89, 6527 (1967).
143. *J. Petránek, O. Ryba*, Chem. and Ind., 1965, 225.
144. *S. Farid*, Chem. Commun., 1971, 73.
145. *D. Creed, H. Werbin, E. T. Strom*, J. Am. Chem. Soc., 93, 502 (1971).
146. *D. Creed, B. J. Halles, G. Porter*, Proc. Roy. Soc., 334A, 505 (1973).
147. *D. Creed, H. Werbin*, Tetrahedron, 30, 2037 (1974).
148. *S. Fujisawa, S. Kawabata, R. Yamamoto*, Yakugaki Zasshi, 87, 1451 (1967); C. A., 69, 35874 (1968).
149. *M. Omae, G. Katsui*, Vitamin, 35, No. 2, 116 (1967); C. A., 66, 83537 (1967).
150. *G. Katsui, M. Omae*, J. Vitaminol (Kyoto), 12, No. 2, 117 (1966); C. A., 65, 7526 (1966).
151. *G. Katsui, M. Omae*, Vitamin, 32, No. 3, 308 (1965); C. A., 63, 13618 (1966).
152. *H. Marimoto, I. Imada, G. Goto*, Lieb. Ann., 729, 184 (1969).
153. *E. J. Land*, Trans. Faraday Soc., 65, 2815 (1969).
154. *G. Leary, G. Porter*, J. Chem. Soc., 1970A, 2273.
155. *G. Leary*, Там же, 1971A, 2248.
156. *J. M. Bruce, D. Creed, K. Dawes*, J. Chem. Soc., 1971C, 2244.
157. *K. Maruyama, T. Otsuki*, Chem. Letters, 1974, 129.
158. *J. E. Baldwin, J. E. Broun*, Chem. Commun., 1969, 167.
159. *J. M. Bruce, D. Creed*, J. Chem. Soc., 1970C, 649.
160. *D. W. Cameron, R. G. Giles*, Там же, 1968C, 1461.
161. *А. М. Юодвалише, Е. П. Фокин*, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, вып. 2, 124 (1970).
162. *Е. П. Фокин, Е. П. Прудченко*, Там же, вып. 2, 98 (1966).
163. *И. Я. Постовский, И. Ф. Владимицов*, ДАН СССР, 84, 73 (1952).
164. *Е. П. Фокин, А. М. Децина*, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, вып. 3, 106 (1972).
165. *Е. П. Фокин, А. М. Децина*, Там же, вып. 3, 95 (1969).
166. *Е. П. Фокин, В. Я. Денисов*, Ж. орг. химии, 4, 1486 (1968).
167. *R. G. F. Giles*, Tetrahedron Letters, 1972, 2253.
168. *R. G. F. Giles, P. K. Mitchell, G. H. P. Roos, J. Baxter*, J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 1973, 493.
169. *M. Ogata, H. Kano*, Tetrahedron, 24, 3725 (1968).
170. *J. Lynch, O. Meth-Cohn*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, 920.
171. *J. Lynch, O. Meth-Cohn*, Tetrahedron Letters, 1970, 161.
172. *A. Eckert*, Chem. Ber., 58, 313 (1925).
173. *P. Yates, A. C. Mackey, F. X. Garneau*, Tetrahedron Letters, 1968, 5389.
174. *D. Creed, H. Werbin, E. T. Strom*, Chem. Commun., 1970, 47.
175. *W. H. Watson, J. E. Whinnery, D. Creed, H. Werbin, E. T. Strom*, Там же, 1972, 743.
176. *C. D. Snyder, H. Rapoport*, J. Am. Chem. Soc., 91, 731 (1969).
177. *В. В. Русских, В. А. Лоскутов, Е. П. Фокин*, Ж. общ. химии, 44, 648 (1974).

178. A. Hassner, D. J. Blythin, *J. Org. Chem.*, **37**, 4209 (1972).
179. J. A. Bartlop, B. Hesp, *J. Chem. Soc.*, **1967C**, 1625.
180. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Chem. Commun.*, **1968**, 1319.
181. J. T. Bos, H. Polman, P. T. E. van Montfort, *Там же*, **1973**, 188.
182. E. J. Gardner, R. H. Squire, R. C. Elder, R. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1693 (1973).
183. R. P. Gandhi, S. N. Dhawan, S. M. Mukherji, *Ind. J. Chem.*, **9**, 283 (1971).
184. K. Maruyama, T. Otsuki, A. Takuwa, S. Kano, *Bull. Inst. Chem. Res.*, **50**, 344 (1972).
185. K. Maruyama, T. Otsuki, J. Naruta, *Chem. Letters*, **1973**, 641.
186. D. Bryce-Smith, A. Gilbert, M. G. Johnson, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 2863.
187. G. Pfundt, G. O. Schenk, *1,4-Cycloaddition reactions*, N. Y.—London, ed. J. Hamer (1967).
188. H. Bahn, W. Schrotth, *Z. Chem.*, **1974**, 239.
189. G. Steffan, *Chem. Ber.*, **101**, 3688 (1968).
190. K. R. Eicken, *Lieb. Ann.*, **724**, 66 (1969).
191. S. Farid, D. Hess, C. H. Krauch, *Chem. Ber.*, **100**, 3266 (1967).
192. G. Wittig, E. Barendt, W. Stoch, *Lieb. Ann.*, **749**, 24 (1971).
193. A. Schönberg, N. Latif, R. Moubasher, W. I. Awad, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 374.
194. J. A. Bartlop, H. Hesp, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 195.
195. J. S. M. Boley, H. J. T. Bos, *Rec. trav. Chim.*, **91**, 1212 (1972).
196. H. J. T. Bos, C. Slaght, J. S. M. Boley, *Там же*, **89**, 1170 (1970).
197. J. S. M. Boley, H. J. T. Bos, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 3201.
198. S. Farid, W. Kothe, G. Pfundt, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 4147.
199. M. E. Kuehne, H. Linde, *J. Org. Chem.*, **37**, 4031 (1972).
200. S. P. Pappas, N. A. Portnoy, *Там же*, **33**, 2200 (1968).
201. S. P. Pappas, B. C. Pappas, N. A. Portnoy, *Там же*, **34**, 520 (1969).
202. S. P. Pappas, N. A. Portnoy, *Chem. Commun.*, **1970**, 1126.
203. S. P. Pappas, N. A. Portnoy, *Там же*, **1969**, 597.
204. R. J. C. Koster, D. G. Strefuk, V. J. Oudshorn, T. J. H. Bos, *Rec. trav. Chim.*, **93**, 157 (1974).
205. S. Farid, D. Hess, *Chem. Ber.*, **102**, 3747 (1969).
206. N. Ishibe, I. Tanigushi, *Tetrahedron*, **27**, 4883 (1971).
207. W. L. Dilling, *Chem. Rev.*, **66**, 373 (1966).
208. R. Steinmetz, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **7**, 445 (1967).
209. O. L. Chapman, *Organic Photochemistry*, v. 2, N. Y., 1969, p. 75.
210. R. C. Cookson, J. Hudec, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 11.
211. U. Gazycki, *Lieb. Ann.*, **753**, 1 (1971).
212. H. Eck, A. Trebst, *Z. Naturforsch.*, **18b**, 446 (1963).
213. J. Higuchi, T. Ito, *Theor. Chim. Acta*, **22**, 61 (1971).
214. H. J. Hageman, W. G. B. Huysmans, *Chem. Commun.*, **1969**, 837.
215. J. Dekker, P. Vuuren, D. P. Veuter, *J. Org. Chem.*, **33**, 464 (1968).
216. H. Werbin, E. T. Strom, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7296 (1968).
217. J. S. Valentine, D. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5795 (1970).
218. A. Eckert, *Вег.*, **60**, 1691 (1927).
219. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, А. Н. Фролов, Е. В. Смирнов, О. В. Кульбицкая, Тез. докл. Всес. конф. по гетеролитич. замещ., Л., 1974, стр. 57.
220. H. Inoue, M. Hida, T. D. Tuong, T. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1759 (1973).
221. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, *Ж. орг. химии*, **9**, 847 (1973).
222. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, Тез. научно-техн. конф. ЛТИ, секция орг. химии, Л., 1973, стр. 50.
223. О. П. Студзинский, Н. И. Ртищев, А. В. Ельцов, *Ж. орг. химии*, **11**, 1331 (1975).
224. А. В. Ельцов, О. П. Студзинский, *Там же*, **12**, 640 (1976).
225. H. Inoue, M. Hida, *Chem. Letters*, **1974**, 255.
226. J. Griffiths, C. Hawkins, *Chem. Commun.*, **1973**, 111.
227. J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1974**, 2283.
228. Ю. Е. Герасименко, Н. Т. Потелещенко, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, **16**, 105 (1971).
229. В. Н. Костылев, Б. Е. Зайцев, В. А. Барачевский, Н. Т. Потелещенко, Ю. Е. Герасименко, *Оптика и спектроскопия*, **30**, 86 (1971).
230. Н. Т. Потелещенко, Канд. дисс., НИОПиК, М., 1971.
231. H. W. Moore, W. Weyler, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2812 (1971).
232. J. A. V. Allan, W. I. Priest, A. S. Marshall, G. A. Reynolds, *J. Org. Chem.*, **33**, 1100 (1968).
233. Герм. пат. 1422473 (1972); С. А., **78**, 22569 (1973).
234. М. С. Динабург, *Светочувствительные диазосоединения и их применение*, «Химия», М.—Л., 1964.
235. W. Ried, E. A. Baumhuck, *Lieb. Ann.*, **713**, 139 (1968).
236. A. A. Lamola, G. S. Hammond, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2129 (1965).
237. A. Kyboyma, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 295 (1962).

238. *W. G. Herkstroeteru, A. A. Lamola, G. S. Hammond*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4537 (1964).
239. *K. S. Singh*, Ind. J. of Pure and Appl. Phys., **6**, 91 (1968).
240. *J. I. Bohning, K. Weiss*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2893 (1966).
241. *H. H. Dearman, A. Chan*, J. Chem. Phys., **44**, 416 (1966).
242. *F. Wilkinson*, J. Phys. Chem., **66**, 2569 (1962).
243. *G. Gauzzi, M. Casayraude, G. Galiazzo*, Mol. Photochem., **3**, 59 (1971).
244. *P. Bortollus*, J. Photochem., **2**, 361 (1974).
245. *S. Kusuhara, R. Hardwick*, J. Chem. Phys., **41**, 3943 (1964).
246. *W. Cooper, M. Fielden*, J. Polymer Sci., **28**, 442 (1958).
247. Пат. США, 2951758 (1960); С. А., **55**, 194 (1961).
248. А. Г. Вавилов, Ж. научн. и прикл. фотографии и кинематогр., **16**, 277 (1971).
249. *T. Trunoda, T. Yamaoka, G. Nagamatsu, M. Hirohashi*, Tech. Pap., Reg. Tech. Conf., Soc. plast. eng., Mid-Hudson Sect., **25** (1970); С. А., **74**, 4079 (1971).
250. *C. H. Bamford, M. J. S. Dewar*, Proc. Roy. Soc., **198A**, 252 (1949).
251. *C. H. Bamford, M. J. S. Dewar*, J. Soc. Dyers Col., **65**, 674 (1949).
252. *В. А. Никитин, А. В. Каракин*, Ж. физ. химии, **32**, 1431 (1958).
253. *А. В. Каракин, А. В. Шабля*, ДАН СССР, **112**, 688 (1957).
254. *R. S. Davidson, P. R. Steiner*, J. Chem. Soc., **1971C**, 1682.
255. *Г. В. Фомин, А. В. Косяк*, Тез. докл. II Всес. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 117.
256. *F. Barojsky, H. D. Beckey*, Org. mass. Spectr., **3**, 403 (1970).
257. *J. F. Rabek*, Chem. Stosow, **11A**, No. 1, 89 (1967); С. А., **68**, 79359 (1968).
258. Пат. ФРГ, 1.809.926 (1969); С. А., **71**, 96895 (1969).
259. Пат. США, 563097 (1969); С. А., **71**, 22551 (1969).
260. *K. Nakamura, T. Yamada, K. Honda*, Chem. Letters, **1973**, 35.
261. Пат. США, 3423484 (1969); С. А., **70**, 69056 (1969).
262. *Ю. С. Пайкачев, Л. Н. Мизеравский, А. Н. Быков, В. Ф. Бродский*, Пластмассы, 1968, № 2, 17.

Ленинградский технологический ин-т им. Ленсовета,
Ленинградский ин-т Советской торговли им. Ф. Энгельса