

УДК 541.141.144;547.022;541.64

ПРОДУКТЫ И МЕХАНИЗМЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ *o*-ХИНОНОВ

© 2010 г. М. П. Шурыгина, Ю. А. Курский, Н. О. Дружков,
С. А. Чесноков, Г. А. Абакумов

Учреждение Российской академии наук Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

E-mail: sch@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 08.09.2009.

На примере серии *o*-бензохинонов и 9,10-фенантренхинона, изучены фотохимические превращения хинонов под действием света $\lambda \geq 500$ нм, а именно, реакции фотодекарбонилирования и фотовосстановления. Установлен двустадийный механизм реакции декарбонилирования *o*-бензохинонов. На первой стадии происходит перегруппировка фотовозбужденной молекулы хинона в бициклическое соединение, которое далее самопроизвольно распадается в темновой реакции до циклопентадиенона и СО. Обнаружено, что образование продуктов фотовосстановления и *o*-бензохинонов, и 9,10-фенантренхинона в присутствии различных Н-доноров (N,N-диметиланилинов и полиметилбензолов) протекает по единому механизму. На первой стадии образуется фенолэфир, который в дальнейшем количественно превращается в пирокатехин, либо в кетол по гетеролитическому механизму. Стабильность фенолэфиров определяется строением и *red/ox* характеристиками реагентов.

Под действием света хиноны подвергаются многочисленным превращениям, которые являются составной частью таких важных процессов как фотосинтез зеленых растений, фотодеструкция кубовых красителей [1]. Фотореакции *o*-хинонов лежат в основе большого числа систем, инициирующих радикальную фотополимеризацию [2, 3]. *o*-Хиноны имеют полосы поглощения в интервале от 400 до 650 нм и могут выступать в качестве фотосенсибилизаторов [4] либо претерпевать различные превращения: распадаться с выбросом СО [5] или, взаимодействуя с различными донорами водорода, вступать в реакцию фотовосстановления [3, 5, 6]. В Институте металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН существует уникальный набор пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов, что позволило нам провести систематические исследования продуктов и механизмов фотохимических превращений *o*-хинонов, а именно, реакций фотодекарбонилирования и фотовосстановления.

РЕАКЦИЯ ФОТОДЕКАРБОНИЛИРОВАНИЯ *o*-БЕНЗОХИНОНОВ

Работы, посвященные фотолизу хинонов, в основном, ограничиваются исследованием кинети-

тики или продуктов реакции только под действием УФ-излучения [7–12]. Известно, что 3,6- [7,8] и производные 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона [9] под действием УФ-излучения ($\lambda < 405$ нм) распадаются до циклопентадиенонов с выбросом СО. Эту реакцию можно рассматривать как метод синтеза циклопентадиенонов, которые используются в качестве лигандов для металлоорганических соединений.

В наших работах исследован фотолиз бензольных растворов серии пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов (1a–f) (схема 1) излучением $\lambda > 520$ нм [10]. Изучение фотореакции *o*-бензохинонов с помощью ЯМР спектроскопии позволило обнаружить существование промежуточного соединения (2), содержащего трех- и пятичленные циклы. Интермедиат уже при комнатной температуре количественно распадается до единственного (для 1d основного) конечного продукта – соответствующего 3,4-ди-замещенного 2,5-ди-*трет*-бутилциклопентадиенона (3) (схема 1). Все циклопентадиеноны 3a–g выделены и охарактеризованы физико-химическими методами.

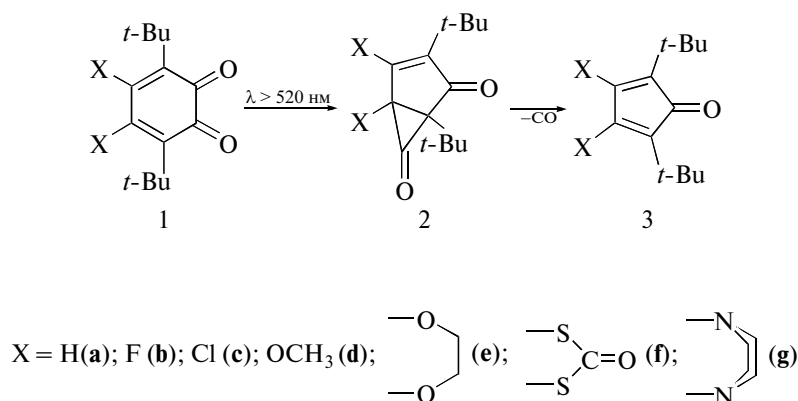


Схема 1.

Таким образом, реакция фотодекарбонилирования *o*-бензохинонов является двустадийной. На первой стадии происходит перегруппировка циклогексадиендионного кольца фото-возбужденной молекулы *o*-бензохинона в соответствующее бициклосоединение. На второй стадии идет выброс CO из циклопропанового фрагмента и образование конечного продукта — цикlopentadiенона с выходом близким к количественному.

РЕАКЦИЯ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ *o*-ХИНОНОВ

Реакция фотовосстановления карбонилсодержащих соединений заключается в отрыве фото-возбужденной молекулой акцептора атома водорода от молекулы Н-донора с образованием ради-

калов, дальнейшие превращения которых дают различные продукты [11]. Установлено, что для 9,10-фенантренхинона (4) [12–14] преимущественное образование того или иного продукта определяется природой донора водорода. Например, в присутствии спиртов [15], эфиров [12] и альдегидов [11] 9,10-фенантренхинон фотовосстанавливается до соответствующих фенолэфиров (схема 2, продукт 5). В результате фотореакции 4 в присутствии углеводов [15–18] образуются соответствующие кетолы (схема 2, продукт 6). Ранее нами было установлено [19], что под действием УФ и видимого света некоторые *o*-бензохиноны в присутствии третичных аминов эффективно фотовосстанавливаются с образованием смеси продуктов: фенолэфира 5 и пирокатехина (схема 2, продукт 7).

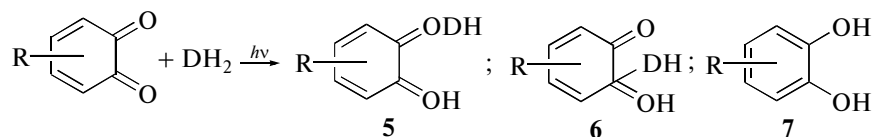


Схема 2.

Подробное исследование этой реакции [20, 21] было выполнено при использовании серии *o*-бензохинонов (1a, h–k) (схема 3) в присутствии *n*-замещенных N,N-диметиланилинов (8a–с). Благодаря детальному изучению эволюции процесса методом ЯМР-спектроскопии,

было установлено, что во всех реакциях на первой стадии образуется единственный продукт — соответствующий фенолэфир (5a–h), который в дальнейшем в темноте распадается до пирокатехина (7a–d) и набора азот-содержащих соединений (схема 3) [21].

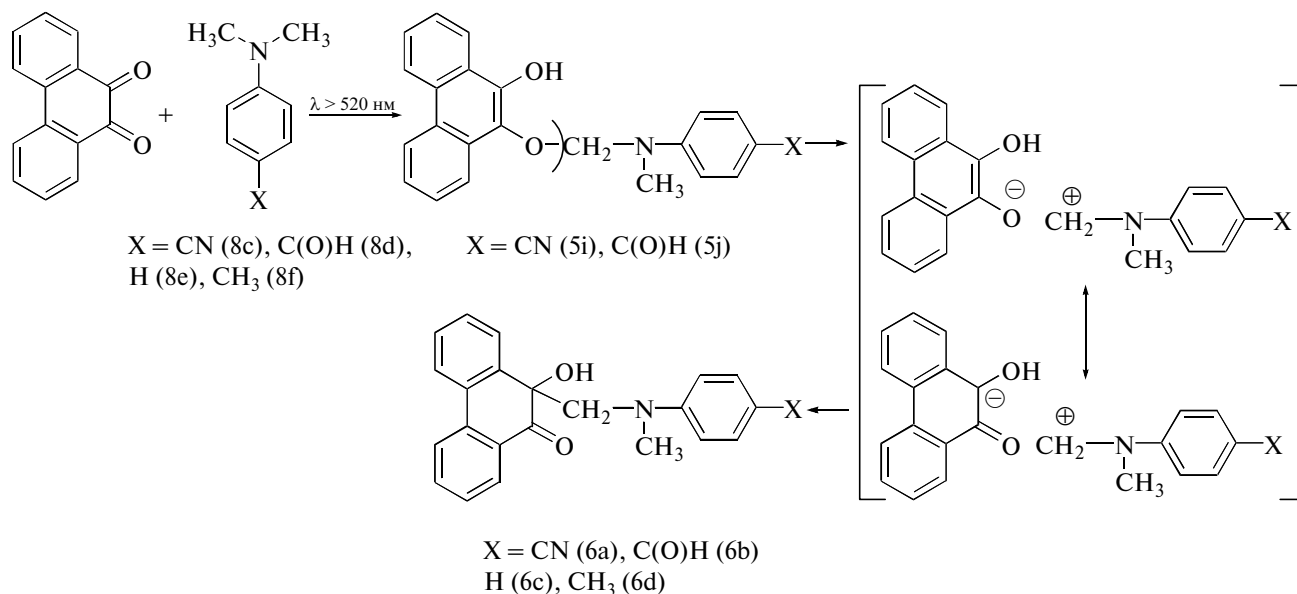


Схема 5.

Дальнейшее усиление электронодонорных свойств амина при переходе к 8e и 8f ($E_{1/2} = 0.71$ и 0.65 В соответственно), по-видимому, настолько снижает стабильность соответствующих фенолэфиров, что зафиксировать их не удастся. В ПМР-спектрах наблюдаются только сигналы соответствующих кетолов (6c, d). По аналогии с приведенным выше механизмом распада фенолэфиров, образованных из *o*-бензохинонов (схема 4), можно предположить, что перегруппировка фенолэфиров из 9,10-фенантренина и амина так же протекает по гетеролитическому механизму.

В присутствии полиметилбензолов процесс идет по другой схеме. Нами исследована фотореакция 9,10-фенантренина в присутствии ряда полиметилбензолов (9a–f). Установлено [23], что при фотовосстановлении 9,10-фенантренина полиметилбензолами 9a, b, d, e первичными продуктами реакции являются соответствующие фенолэфиры (5k–p) (схема 6). Образующиеся фенолэфиры стабильны в темноте, а при дальнейшем облучении вступают во вторичную фотореакцию с 4, давая соответствующие кетолы.

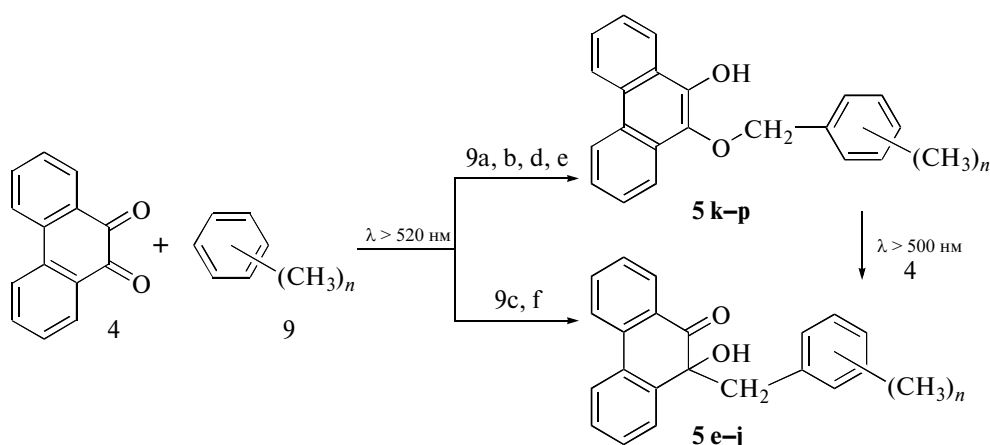


Схема 6.

В ходе фотореакции 4 в присутствии 9c, f в ПМР спектрах фиксируются образование только

соответствующих кетолов. Все кетолы (6a–j) выделены в индивидуальном виде и охарактеризова-

ны физико-химическими методами. Таким образом, мы предполагаем, что фотовосстановление 9,10-фенантренхинона в присутствии полиметилбензолов, как и в присутствии третичных аминов и в случае фотореакции *o*-бензохинонов является двустадийной реакцией.

Полученные нами результаты говорят о том, что образование продуктов фотовосстановления и *o*-бензохинонов и фенантренхинона на первой стадии идет по общей схеме. А именно, образуется единственный продукт — фенолэфир, который в дальнейшем в зависимости от природы обоих реагентов превращается в пирокатехин (в случае бензохинонов) или кетол (в реакциях фенантренхинона). Многообразие и противоречивость литературных данных о продуктах фотопревращений хинонов может быть объяснено несколькими факторами. Во-первых, различной стабильностью фенолэфира и соответственно в зависимости от времени выделения продуктов реакции будет наблюдаться разное соотношение продуктов. Во-вторых, природой акцептора, которая определяет строение конечного продукта распада фенолэфира. В случае фенантренхинона фенолэфир перегруппировывается в кетол, в случае *o*-бензохинонов — в пирокатехин. Более того, наряду с продуктами фотовосстановления образуются продукты конкурирующего процесса — декарбонилирования хинонов, хотя вклад данного процесса незначителен, так как скорости реакции различаются более чем на порядок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартлон Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. 446 с.
2. Pierpont C.G., Buhaman R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 4912.
3. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Мамышева О.Н., Чечет Ю.В., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. Т. 12. С. 2258.
4. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
5. Ельцов А.В., Студзинский О.П., Гребенкина В.М. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 185.
6. Patai Saul. The chemistry of the quinonoid compounds. London—New York—Sydney—Toronto: John Wiley and Sons., 1974.
7. Волева В.Б., Еришов В.В., Белостоцкая И.С., Комиссара Н.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 1974. С. 739.
8. Волева В.Б., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Старикова З.А., Курковская Л.Н. // Журн. Орг. химии. 2006. Т. 42. № 2. С. 243.
9. Клементьева С.В., Мищенко О.Г., Курский Ю.А., Фаерман В.И., Масленников С.В., Спирина И.В., Фукин Г.К., Дружков Н.О. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 6. С. 967.
10. Shurygina M.P., Kurskii Yu.A., Druzhkov N.O., Chesnokov S.A., Abakumova L.G., Fukin G.K., Abakumov G.A. // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 9784.
11. Шенберг А. / Препаративная фотохимия. М.: ИЛ, 1963.
12. Caraplucci P.A., Wolf H.P., Weiss K. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 4635.
13. Maruyama K., Otsuki T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. V. 44. P. 2885.
14. Maruyama K., Otsuki T., Shindo H., Maruyama T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. T. 44. P. 2000.
15. Saul Patai // The chemistry of the quinonoid compounds. Volume 2. Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore: John Wiley and Sons, 1988.
16. Maruyama K., Shindo H., Maruyama // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. T. 44. P. 585.
17. Shindo H., Maruyama K., Otsuki T., Maruyama T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1971. T. 44. P. 2789.
18. Maruyama K., Rwai T., Naruta // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. T. 51. P. 2052.
19. Абакумов Г.А., Чесноков С.А., Черкасов В.К., Разуваев Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 773.
20. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А., Курский Ю.А., Шурыгина М.П., Мамышева О.Н., Шавырин А.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. Т. 3. С. 688.
21. Шурыгина М.П., Курский Ю.А., Чесноков С.А., Дружков Н.О., Фукин Г.К., Абакумов Г.А., Черкасов В.К. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. Т. 9. С. 1528.
22. Шурыгина М.П., Чесноков С.А., Лопатин М.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. Т. 11. С. 2381.
23. Shurygina M.P., Kurskii Yu.A., Chesnokov S.A., Abakumov G.A. // Tetrahedron. 2008. V. 64. N. 7. P. 1459.