

УДК 535.373.2 : 541.124.7;541.143;546.3;547.220

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ И ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова и Т. А. Шахвердов

Кратко изложены современные представления о безызлучательном переносе энергии в растворах.

Приведены основные формулы, описывающие скорости реакций этого процесса по индуктивно-резонансному и обменно-резонансному механизмам. Обобщены работы по тушению флуоресцентного и триплетного состояний органических молекул ионами переходных металлов (ПМ) и показано, что в большинстве случаев осуществляется безызлучательный перенос энергии.

Перенос энергии от флуоресцентного состояния к ионам ПМ происходит по диполь-дипольному механизму, а от триплетного — по обменно-резонансному. Рассмотрены также работы по безызлучательному переносу энергии между ионами ПМ и молекулярным кислородом. Обсуждаются перспективы использования явления переноса энергии для выяснения путей и механизма фотохимических реакций координационных соединений ПМ в растворах.

Библиография — 110 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Современные представления о механизмах безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения	48
II. Механизм тушения флуоресценции органических соединений ионами переходных металлов	53
III. Механизм переноса энергии от триплетных состояний органических молекул к ионам переходных металлов	55
IV. Перенос энергии между комплексами переходных металлов и молекулярным кислородом	64
V. Применение безызлучательного переноса энергии для изучения фотохимических реакций координационных соединений переходных металлов	65

I. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

В последнее десятилетие перенос электронной энергии находит все более широкое применение для решения химических, физических и биологических проблем ¹⁻⁶. Наиболее ярким примером может служить метод триплет-триплетного переноса энергии между органическими молекулами, который в настоящее время используется в каждой второй работе, посвященной изучению механизма фотохимических реакций ¹⁻⁴.

За последние пять лет ⁷⁻⁹ стало очевидным, что существует еще одна обширная область химии, где применение переноса энергии сулит богатые перспективы. Это область координационной химии ионов переходных металлов (ПМ) и ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах. Методы безызлучательного переноса энергии позволяют получать богатую информацию о кинетике и механизме процессов комплексообразования и фотохимических реакций координационных соединений. В данном обзоре мы сосредоточим внимание на возможностях, которые дает применение переноса энергии для исследования взаимодействий между ионами ПМ и органическими молекулами в растворах.

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения в растворах лучше всего исследован в случае взаимодействия между двумя органическими молекулами^{10, 11}. Перенос энергии от органических молекул к ионам ПМ стали изучать лишь в самые последние годы. Поскольку до сих пор не опубликован обзор работ этого направления, мы предлагаем читателю настоящую статью.

Перенос энергии в растворах чаще всего осуществляется по одному из двух основных механизмов: индуктивно-резонансному или обменно-резонансному. В случае индуктивно-резонансного механизма взаимодействие возбужденной частицы донора энергии с невозбужденной частицей акцептора осуществляется через электромагнитные поля. К настоящему времени в растворах экспериментально наблюдались только взаимодействия электрических дипольных переходов в доноре и акцепторе (диполь-дипольный перенос энергии). Теория этого типа переноса энергии достаточно хорошо разработана в трудах Фёрстера — Галанина^{10, 11}. Выражение для константы скорости переноса энергии по указанному механизму между донором и акцептором, находящимся на расстоянии R , имеет следующий вид¹²

$$k_n(dd) = 8,8 \cdot 10^{-25} \cdot n^{-4} \cdot \tau_{od}^{-1} q_{od} R^{-6} \Phi^2 \int I_D^h(v) \varepsilon_A(v) v^{-4} dv \text{ (в сек}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

где n — показатель преломления раствора, τ_{od} и q_{od} — времена затухания и квантовый выход люминесценции донора в отсутствие акцептора, Φ^2 — коэффициент, зависящий от ориентации дипольных моментов переходов в доноре и акцепторе ($\Phi = \cos \varphi_{D \cdot A} - 3 \cos \varphi_D \cos \varphi_A$)^{13—14}, $I_D^h(v)$ — квантовое спектральное распределение интенсивности в спектре люминесценции донора, нормированное на единичную площадь, $\varepsilon_A(v)$ — молярный десятичный коэффициент поглощения акцептора, v — волновое число (в см^{-1}).

Выражение для критического радиуса переноса энергии (R_0), соответствующего расстоянию, на котором перенос энергии и внутримолекулярная дезактивация равновероятны (т. е. $k_n(R_0) = \tau_{od}^{-1}$), имеет вид:

$$R_0^6 = 8,8 \cdot 10^{-25} \cdot n^{-4} q_{od} \Phi^2 \int I_D^h(v) \cdot \varepsilon_A(v) v^{-4} dv \quad (2)$$

При наличии достаточно быстрого вращения молекул среднее значение $\bar{\Phi} = \sqrt{\frac{2}{3}}$ при расчете R_0 для твердых растворов по формуле (2) $\bar{\Phi} = 0,845 \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}$ ^{13, 14}. Хорошо исследованное явление синглет-синглетного переноса энергии между органическими молекулами является типичным примером диполь-дипольного взаимодействия¹⁵.

Обменно-резонансный механизм переноса энергии выступает на первый план в том случае, когда излучательные переходы в доноре и акцепторе энергии запрещены правилами отбора. Для его осуществления необходимо перекрывание электронных оболочек донора и акцептора энергии. Формула, описывающая константу скорости переноса по обменно-резонансному механизму, имеет вид¹⁶:

$$k_n(ex) = \frac{2\pi}{\hbar} Y \cdot e^{-\frac{2R}{L}} \int I_D^h(v) \varepsilon_A^h(v) dv \quad (3)$$

где Y — постоянная, которую нельзя определить из оптических экспериментов, L — средний эффективный боровский радиус, характеризующий скорость спадания электронной плотности в периферической части взаимодействующих молекул (ионов) доноров и акцепторов энергии, $I_D^h(v)$ и $\varepsilon_A^h(v)$ — нормированные на единичную площадь спектры излучения донора и поглощения акцептора. Константа $k_n(ex)$ в этом

случае также прямо пропорциональна интегралу перекрытия нормированных спектров и экспоненциально спадает с расстоянием между донором и акцептором. Обменно-резонансными взаимодействиями обусловлен триплет-триплетный перенос энергии между органическими молекулами¹⁷.

Выше мы привели формулы для законов взаимодействия при переносе энергии по диполь-дипольному (*dd*) и обменно-резонансному (*ex*) механизмам между индивидуальными молекулами. Реально в эксперименте мы наблюдаем не эти индивидуальные законы, а картину, получающуюся в результате усреднения взаимодействия статистически расположенных в растворе невозбужденных молекул акцептора относительно возбужденных молекул донора энергии. Равличным математическим моделям усреднения посвящено много работ, начиная с работ Фёрстера¹⁸ и Галанина¹⁹.

В качестве экспериментально наблюдаемых параметров переноса энергии в растворах чаще всего используются следующие: 1) уменьшение квантового выхода люминесценции донора энергии в зависимости от концентрации акцептора (*C_A*): $q_{\text{од}}/q_{\text{д}} = f(C_{\text{A}})$; 2) сокращение средней длительности люминесценции донора в зависимости от концентрации акцептора $\tau_{\text{од}}/\tau_{\text{д}} = f'(C_{\text{A}})$; 3) изменение закона затухания люминесценции донора в присутствии акцептора; 4) изменение этих зависимостей при вариации вязкости, температуры, растворителя и других параметров; 5) интенсивность (выход) сенсибилизированной люминесценции акцептора как функция концентрации акцептора $q_{\text{с.л.а.}} = f''(C_{\text{A}})$; 6) спектры возбуждения сенсибилизированной люминесценции акцептора и ряд других параметров.

Из зависимости величины тушения люминесценции донора от концентрации акцептора в твердых (высоковязких) растворах определяется концентрация (*C_A*)_е, при которой $q_{\text{од}}/q_{\text{д}} = e$. Отсюда по формуле

$$R_0^{\text{эксп.}} = \frac{7,35}{\sqrt[3]{(C_{\text{A}})_e}} \quad (R_0^{\text{эксп.}} \text{ в } \text{\AA}, C_{\text{A}} \text{ — моль/л}) \quad (4)$$

можно найти экспериментальное значение критического радиуса переноса энергии*. Сравнение $R_0^{\text{эксп.}}$ с $R_0^{\text{теор.}}$, рассчитанным по формуле (2), позволяет сделать заключение о механизме переноса энергии. Вторым удобным признаком механизма переноса в твердых (высоковязких) растворах является отношение тангенсов углов наклонов касательных кривых

$$\rho = \lim_{C_{\text{A}} \rightarrow 0} \left[\frac{d(q_{\text{д}}/q_{\text{од}})}{dC_{\text{A}}} \bigg/ \frac{d(\tau_{\text{д}}/\tau_{\text{од}})}{dC_{\text{A}}} \right] \quad (5)$$

которое для диполь-дипольного переноса, как это впервые было показано Галаниным¹⁴, равно двум. Позднее подобный вопрос для других видов переноса энергии был рассмотрен в работах Свешникова и Широкова¹⁸, Инокути и Хирама¹⁹.

При переходе к жидким растворам необходимо учитывать взаимную диффузию молекул донора и акцептора за время жизни возбужденного состояния первого. Наличие диффузии увеличивает тушение донора в присутствии определенной концентрации акцептора, если $\tau_{\text{од}}$ при переходе от твердого к жидкому раствору сохраняется. В об-

* При диполь-дипольном переносе энергии концентрация (*C_A*)_е, определенная по изменению $q_{\text{д}}$, соответствует (*C_A*)₂, то есть тушению в два раза, определенному по сокращению $\tau_{\text{д}}$.

щем случае произвольной диффузии учесть ее влияние на перенос энергии можно по теории, развитой Розманом с сотрудниками²⁰, однако только с помощью расчетов на ЭВМ. Важным новым параметром в таких расчетах является минимальное расстояние, на которое могут сблизиться возбужденный донор и акцептор энергии R_{\min} . Отсутствие точных данных о величине R_{\min} вносит, пожалуй, наибольшую ошибку в расчеты параметров диполь-дипольного переноса с учетом диффузии. Однако, с другой стороны, резкая зависимость переноса энергии от R_{\min} может дать ценную информацию о непосредственном окружении взаимодействующих частиц (донора и акцептора энергии). Для стационарного возбуждения влияние диффузии донора и акцептора на перенос энергии может быть учтено также с помощью метода, предложенного Багдасарьяном и Мулером²¹. Приведенные в этой работе таблицы позволяют сравнить полученные экспериментальные результаты с теоретическими данными.

В очень текучих (маловязких) растворителях может осуществляться предельный случай «полного перемешивания» по терминологии Галанина¹¹. При этом для всех концентраций тушителя затухание люминесценции донора остается экспоненциальным, а величины падения выхода и сокращения τ люминесценции донора в присутствии акцептора одинаковы ($q_{\text{од}}/q_{\text{д}} = \tau_{\text{од}}/\tau_{\text{д}}$) и являются линейной функцией от его концентрации. Как показали Туницкий и Багдасарьян²², константа скорости тушения в этом предельном случае «бесконечных коэффициентов диффузии» простым аналитическим способом связана с критическим радиусом переноса и минимальным расстоянием сближения:

$$k_{\text{п}}^{\text{теор.}} = \frac{4}{3} \pi N' \frac{R_0^6}{R_{\min}^8} \cdot \frac{1}{\tau_{\text{од}}} \quad (1 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}) \quad (6)$$

где $N' = N \cdot 10^{-3}$, N — число Авогадро. Формула (6) фактически совпадает с выведенной ранее из классической модели для переноса энергии от излучающего диполя на непрерывную поглощающую среду Галаниным и Франком²³. Условием применимости формулы (6) являются:

$$\sqrt{\gamma'/\sigma} \ll 1, \text{ где } \gamma' = \left(\frac{R_0}{R_{\min}} \right)^6; \sigma = \frac{D \tau_{\text{од}}}{R_{\min}^2}$$

$D = D_{\text{д}} + D_{\text{а}}$ — сумма коэффициентов диффузии донора и акцептора.

Экспоненциальность затухания люминесценции донора и линейность зависимости $q_{\text{од}}/q_{\text{д}} = \tau_{\text{од}}/\tau_{\text{д}} = \text{const} \cdot x_{\text{д}}$ сохраняются и при $(R_0^2/D \tau_0)^{3/2} \ll 1$, или приближенно $r = \sqrt{2D \tau_{\text{од}}} \gg R_0$, т. е. когда среднеквадратичное смещение (r) за время жизни возбужденного состояния донора в несколько раз превышает критический радиус переноса (R_0). В то же время при больших R_0 последнее условие может не соответствовать случаю «полного перемешивания» и формула (6) становится некорректной. Довольно сложное аналитическое выражение для $k_{\text{п}}$ при этих условиях дано Туницким²⁴. Частным случаем при

$1 \ll 5 \left(\frac{D \tau_{\text{од}}}{R_0^2} \right)^3 \ll \left(\frac{D \tau_{\text{од}}}{R_{\min}^2} \right)^2$ является выполнение закона $D^{3/4}$, полученное

в работе Иокота и Танимото²⁵. В этом случае $k_{\text{п}}^{\text{теор.}}$ также описывается простым аналитическим выражением

$$k_{\text{п}}^{\text{теор.}} = 2\pi^{3/2} N' D^{3/4} R_0^{3/2} \tau_{\text{од}}^{-1/4} \quad (7)$$

Все вышеприведенные рассуждения относились к случаю переноса энергии между электрически нейтральными частицами. Однако в ряде

случаев частицы донора и акцептора энергии существуют в растворе в виде электрически заряженных частиц: анионов или катионов. Тогда теория безызлучательного переноса энергии должна учитывать электростатические взаимодействия между донором и акцептором энергии и вызываемые ими отклонения от равновероятного распределения частиц акцептора вокруг возбужденного донора. Такая теория в *dd*-ближнем приближении была разработана Бодуновым²⁶⁻²⁸ для твердых и жидких растворов. Наличие электростатического взаимодействия между донором и акцептором приводит к тому, что концентрация акцептора становится функцией расстояния до донора:

$$C_A(r) = C_A' \cdot \exp(-U(r)/kT)$$

где C_A' — концентрация акцептора вдали от возбужденного донора, $U(r)$ — электростатическая энергия взаимодействия ионов. В работах²⁶ принималось, что $U(r)$ определяется экранированным кулоновским взаимодействием. В более поздних работах Бодунова^{27, 28} энергию взаимодействия находили как точное решение уравнения Пуассона для электростатического потенциала, создаваемого D^* при условии электронейтральности раствора.

Как показано в указанных работах, влияние электростатических взаимодействий на *dd*-перенос энергии в случае одинаково заряженных ионов оказывается существенным в основном только в жидких растворах. В твердых растворах вклад этих взаимодействий не превышает 10—20% и, по-видимому, не может быть обнаружен экспериментально. В случае различно заряженных ионов такое влияние может проявляться даже и при отсутствии диффузии в растворе. Зависимость переноса энергии от электростатического взаимодействия ионов определяется многими факторами, из которых главными являются диэлектрическая постоянная растворителя (ϵ) и расстояние наибольшего сближения между ионами $R_{\text{мин}}$. (для различно заряженных ионов). При $C_A > C_d$ наличие электростатических взаимодействий (вследствие экранирующего действия молекул акцептора) будет приводить к искривлению зависимостей $q_{\text{од}}/q_d$ от C_A . Форма такого искривления зависит от того, одинаковый или разный заряд имеют донор и акцептор энергии. Экранирование или подавление электростатических взаимодействий может быть достигнуто также добавлением в раствор постоянных электролитов.

Существенно меньшее число работ посвящено теоретическому рассмотрению аналогичных вопросов в применении к обменно-резонансному типу переноса энергии¹⁹. Показано, что в растворе высокой вязкости квантовый выход люминесценции донора энергии должен падать много быстрее, чем сокращаться среднее время затухания его люминесценции. Экспериментально наблюдаемое расхождение отношений $q_{\text{од}}/q_d$ и $\tau_{\text{од}}/\tau_d$ позволяет оценить величину среднего эффективного боровского радиуса L , входящего в формулу (3)¹⁹. В жидких растворах обменно-резонансный перенос энергии будет в большинстве случаев подчиняться тем же закономерностям, что и другие «быстрые» химические реакции с возбужденными частицами, например, реакции переноса электрона и прочие реакции, осуществляющиеся при столкновении^{29, 30}.

Таким образом, определение величин констант скорости реакций переноса энергии, соотношения падения выхода и τ люминесценции донора и закона затухания его люминесценции в присутствии акцептора, а также зависимости характеристик переноса от концентраций компонентов, растворителя и спектральных характеристик взаимодействую-

ших частиц позволяет установить механизм переноса энергии в каждом конкретном случае. В ряде случаев из данных о переносе энергии удается получить информацию о существовании короткоживущих нестабильных комплексов, которые другими методами не обнаруживаются.

Ниже мы попытаемся привести в систему экспериментальные факты, проливающие свет на механизм взаимодействия при тушении возбужденных синглетных и триплетных состояний органических молекул и синглетного кислорода ионами ПМ. Будут рассмотрены данные о влиянии строения этих молекул и комплексов, а также растворителя на константы скорости тушения. Кроме того, мы обсудим применение переноса энергии для изучения механизма фотопрекращений комплексов ПМ различного типа.

II. МЕХАНИЗМ ТУШЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Тушение флуоресценции органических соединений ионами ПМ в растворах известно давно^{31, 32}, однако его механизм все еще остается не совсем ясным. Вейсс³³ отклонил идею о связи такого тушения с катализированной парамагнетизмом тушителей интеркомбинационной конверсией на том основании, что ряд парамагнитных ионов (например, Mn^{2+}) не тушат флуоресценцию красителей. Линшитц и Пеккаринен³⁴ также обнаружили лишь очень слабый эффект тушения ионами Mn^{2+} и Zn^{2+} . Для объяснения тушения флуоресценции органических молекул ионами ПМ Теренин³⁵, а позднее Линшитц и Пеккаринен³⁴ предложили механизм обратимого переноса заряда. В работе³⁴ отмечен параллелизм в эффективности тушения флуоресценции и триплетного состояния^{34, 36-38}. Однако достаточно убедительных экспериментальных результатов, устанавливающих зависимость степени тушения от величины редокс-потенциалов катионов, приведено не было.

Другая концепция выдвинута в работе Галанина и Лёвшина³⁹. Сильное тушение флуоресценции сернокислого хинина и 3-аминофталимида ионами Cr^{3+} в глицерине они приписали индуктивно-резонансному переносу энергии от этих органических молекул на Cr^{3+} .

В настоящее время растет интерес к механизму процессов тушения флуоресценции органических соединений ионами ПМ. Это связано, в основном, с обнаруженным недавно фактом сенсибилизирующего действия органических молекул на фотохимические реакции комплексных соединений ПМ. Нафталин сенсибилизирует фотовосстановление $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ до Co^{2+} ⁴⁰. Штерн-фольмеровские константы тушения флуоресценции (200 M^{-1}) и сенсибилизации (170 M^{-1}) оказались при этом близки друг к другу. Ион хинолиния также сенсибилизирует эту реакцию⁴¹ через возбужденное синглетное состояние ($k_t=36,6\text{ M}^{-1}$). При сенсибилизированном фотовосстановлении $[Co(Phen)_3]^{3+}$ флуоресценция свободного *o*-фенантролина (Phen) тушится комплексом⁴² с $k_t=600\text{ M}^{-1}$. В работах^{43, 44} изучалась сенсибилизированная фотоаквация комплекса $[Cr(NH_3)_5X]^{3+}$, где $X=Cl^-$, NCS^- , $[Cr(NH_3)_5X]^{2+} \rightarrow [Cr(NH_3)_4(H_2O)X]^{2+} + NH_3$ в растворах, содержащих акридиний-ионы⁴³ и рибофлавин⁴⁴. Одновременно наблюдалось тушение флуоресценции последних. Флуоресценция нафталина тушится при сенсибилизации им фотопреакций $[Cr(CN)_6]^{3-}$ ⁴⁵.

Авторы работы⁴⁶ изучили влияние 13 ионов металлов на флуоресценцию рибофлавина. Падение выхода флуоресценции при тушении совпадает с сокращением ее τ и подчиняется линейной зависимости.

ТАБЛИЦА 1

Тушение флуоресценции органических соединений ионами ПМ

Донор	Ион ПМ	$k_t \times 10^{-9}$, л·моль ⁻¹ · сек ⁻¹	$\int \pi \times 10^{-17}$	$k_t \times 10^{26}$ $\int \pi$	R_0 , Å	$k_n^{\text{теор}} \times$ $\times 10^{-9}$, л·моль ⁻¹ · сек ⁻¹
Нафтилин * ($H_2O + EtOH$ (1:1); 293° K; $\tau_{\text{фл.}}^0 \sim 1$ нсек, $q_{\text{фл.}}^0 \sim 10^{-1}$) ⁴⁰	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	~20	5,4	—	10	~5 ~12 ($R_{\text{мин.}} = 6$ Å)
Акридиний-ион ($H_2O + 0,1 N H_2SO_4$; 298° K; $\tau_{\text{фл.}}^0 = 43$ нсек, $q_{\text{фл.}}^0 = 0,77$) ⁴³	$[Cr(NH_3)_5NCS]^{2+}$	6,0	32	—	18,9	5,3
Рибофлавин (H_2O pH 3,2; 298° K) ⁴⁴	$[Cr(NH_3)_5NCS]^{2+}$ $[Cr(NH_3)_5Cl]^{2+}$	4,2 5,2	47 18	0,25 0,29	14,1 14,3	6,2 6,7
Рибофлавин (H_2O , pH 2,6; 303° K; $\tau_{\text{фл.}}^0 = 4,7$ нсек, $q_{\text{фл.}}^0 = 0,25$) ⁴⁶	V^{3+} Cr^{3+} Co^{2+} Cu^{2+} Ni^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} Fe^{2+}	4,6 3,6 3,2 1,2 0,55 <0,04 <0,04 3,6	3,7 8,4 1,7 0,32 0,24 0,03 0,00 0,08	1,2 0,4 1,9 3,8 2,3 <1,3 — 45	11,0 12,6 9,6 7,3 6,9 4,9 — —	1,8 3,6 0,83 0,16 0,42 0,045 — —
Хининсульфат ** ($H_2O + 1 N H_2SO_4$; 293° K; $\tau_{\text{фл.}}^0 \sim 20,1$ нсек, $q_{\text{фл.}}^0 = 0,54$) ^{47,48}	Cr^{3+} Co^{2+} VO^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Mn^{2+} Fe^{2+}	7,5 2,3 0,50 0,26 0,17 0,023 1,3	3,8 1,8 0,68 0,54 0,13 0,04 0,02	2,0 1,3 0,7 0,5 1,3 2,3 650	12,5 11,1 9,4 9,0 7,1 4,8 —	0,94 0,45 0,17 0,13 0,032 0,003 —

* Оценки $\tau_{\text{фл.}}^0$ и $q_{\text{фл.}}^0$ сделаны нами.

** Значения k_t для этого соединения оценены нами из данных работ^{47, 48} при допущении, что выполняется штерн-фольмеровская зависимость q_0/q от C_A и $\tau_{\text{фл.}}^0 \sim 20,1$ нсек.

С повышением температуры значения k_t растут; увеличение вязкости приводит к их падению. Однако полученные данные не позволили сделать четких выводов относительно механизма тушения флуоресценции.

Мы попытались пересмотреть данные работ^{40, 43, 44, 46}, как и более ранних работ Вебера^{47, 48}, с позиций переноса энергии, осуществляющегося по диполь-дипольчному (dd) механизму. В табл. 1 приведены экспериментальные значения k_t из указанных работ и рассчитанные нами значения интегралов перекрытия спектров ($\int \pi$) критических радиусов переноса энергии ($R_0^{\text{теор.}}$), а также теоретических констант скоростей переноса энергии ($k_n^{\text{теор.}}$). Величины $k_n^{\text{теор.}}$ были рассчитаны в предположении бесконечных коэффициентов диффузии по формуле (6) при допущении, что $R_{\text{мин.}} = 8$ Å.

Мы установили, что при $\sigma/\gamma' > 1,5$ ошибка при применении этой формулы, по сравнению с общей, не превышает 10 %. Для систем рибофлавина с $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ (где $X = NCS^-$, Cl^-), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и $[V(H_2O)_6]^{3+}$, где $\sigma/\gamma' < 1,5$,

расчеты $k_{\text{п}}^{\text{теор.}}$ проводили на ЭВМ по методу Розмана с сотр.⁴⁹, приняв $D \sim 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$

Рассмотрение данных табл. 1 приводит к следующим заключениям: 1) в большинстве случаев имеется удовлетворительная корреляция между $k_{\text{т}}$ и $\int_{\text{п}}$ (исключая ион Fe^{2+}); 2) экспериментальные значения констант скорости тушения ($k_{\text{т}}$) заметно больше (в 2–8 раз) рассчитанных констант скорости переноса энергии по dd -механизму ($k_{\text{п}}^{\text{теор.}}$).

В ряде примеров различия в указанных величинах небольшие и вполне могут быть следствием неточности параметра $R_{\text{мин.}}$. Если донор энергии заряжен, следует учитывать также влияние электростатического взаимодействия ионов на процесс тушения флуоресценции.

Таким образом, параллелизм изменения $k_{\text{т}}$ и интегралов перекрытия спектров и совпадение в пределах порядка $k_{\text{эксп.}}^{\text{с}}/k_{\text{п}}^{\text{теор.}}$, оцененными по формулам для dd -переноса энергии, убедительно показывают, что безызлучательный перенос энергии от синглетных возбужденных состояний органических соединений к ионам ПМ является одним из наиболее вероятных процессов, ответственных за тушение, если имеется перекрытие спектров флуоресценции со спектрами поглощения ионов ПМ.

Сильное расхождение $k_{\text{т}}^{\text{эксп.}}$ с $k_{\text{п}}^{\text{теор.}}$ в случае Fe^{2+} , по-видимому, обусловлено тем, что здесь определяющей является обратимая реакция переноса электрона на возбужденную молекулу органического соединения с образованием Fe^{3+} по механизму Теренина⁵⁰.

III. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ОТ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ К ИОНАМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Твердые растворы

Механизм тушения фосфоресценции органических соединений ионами ПМ также выяснен недостаточно. В первых работах Панкеевой^{50, 51}, проведенных в твердых растворах этанола, уксусной и муравьиной кислот при 90°К, постулировалось парамагнитное действие ионов ПМ на фосфоресценцию, т. е. инициирование безызлучательного интеркомбинационного перехода из триплетного в основное состояние. В этих работах было исследовано тушение фосфоресценции флуоресцина и трипафлавина ионами Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и найдено, что зависимости $q_{\text{д}}/q_{\text{од}}$ и $\tau_{\text{д}}/\tau_{\text{од}}$ от концентрации ПМ сильно различаются и экспоненциально зависят от концентрации тушителей. Смоллер, Авери и Ремко⁵² изучили методом ЭПР тушение фосфоресценции пердейтеронафтилина (нафтилина- d_8) в растворе смеси метанола и воды (9:1) при 77°К ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} . В подтверждение механизма парамагнитного влияния тушителей они нашли нестрогую пропорциональность между скоростью такого тушения и величинами магнитного момента (в магнетонах Бора) ионов ПМ (критику этой работы см. ниже).

Хилл и Лин^{53, 54} использовали идею Хойтинга^{55, 56} об участии обменных взаимодействий в предполагаемом процессе катализированного парамагнитными ионами ПМ тушения триплетного состояния органических молекул. Они сравнили экспериментальные значения параметров тушения фосфоресценции нафтилина- d_8 в этаноле ионами Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} (при 77°К) с теоретическими, рассчитанными на основании указанной выше модели. Ими впервые была отмечена неэкспоненциальность затухания фосфоресценции в присутствии парамагнитных веществ, в дополнение к расхождению между зависимостями $q_{\text{д}}/q_{\text{од}}$ и

ТАБЛИЦА 2

Тушение фосфоресценции органических соединений аквацированными ионами ПМ в растворах при 77°К

Донор	Ион ПМ	$R_0^{\text{эксп.}*}$, Å	ρ	C_A^0 , моль/л	γ
Нафталин- d_8 в 95%-ном EtOH ^{53,54}	Co ²⁺	12,4	0,50	0,210	4,4
	Cr ³⁺	24,3	~0,55	0,028	10,0
	Cu ²⁺	17,8	~0,50	0,072	12,0
	Ni ²⁺	11,0	0,57	0,298	7,0
Нафталин- d_8 в смеси MeOH—H ₂ O (9:1) ⁵⁷	Co ²⁺	14,3**	0,52		
	Ni ²⁺	13,4	0,24		
	Mn ²⁺	14,6	0,13		
Трифенилен в смеси MeOH — H ₂ O (9:1) ⁵⁷	Co ²⁺	15,5**	0,50		
	Ni ²⁺	14,4	0,12		
	Mn ²⁺	14,9	0,10		

* Значения $R_0^{\text{эксп.}}$ получены в работах^{53, 54} при допущении обменного взаимодействия и из условия наилучшего совпадения экспериментальных и теоретических результатов по C_A^0 . В работе⁵⁷ значения $R_0^{\text{эксп.}}$ получены из экспоненциальных зависимостей q_D/q_{0D} от C_A в рамках модели ограниченной сферы действия тушения.

** В допущении диполь-дипольных взаимодействий.

τ_D/τ_{0D} от их концентрации. Лучшее согласие теории и эксперимента было достигнуто при значениях параметров γ и C_A^0 , приведенных в табл. 2. Диамагнитный ион Zn²⁺ не тушит фосфоресценции вплоть до $C = 0,25$ моль/л. Экспериментальные данные работ^{53, 54} не подтверждают обменного механизма взаимодействия нафталина с ионами ПМ. Так, отмечаются значительные вариации C_A^0 в ряду этих ионов; маловероятно, что перекрытие электронных оболочек различных ионов ПМ и нафталина- d_8 различается столь сильно. Значения $R_0^{\text{эксп.}}$ для указанных систем велики, т. е. значительно превышают сумму радиусов обоих компонентов. В табл. 2 приведены также рассчитанные нами по данным работ^{53, 54} величины (ρ) отношений предельных тангенсов углов наклона концентрационных зависимостей тушения, определенных по изменению q_{0D} и τ_{0D} (по формуле 5). Как видно из табл. 2, эти отношения лежат в пределах 0,50—0,57, т. е. характерны для диполь-дипольного переноса энергии.

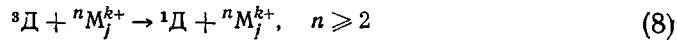
Наиболее четкие данные были получены в недавней работе Брейнингера и Веллера⁵⁷, которые исследовали тушение фосфоресценции трифенилена и нафталина- d_8 ионами Co²⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺. Наблюдаемое тушение фосфоресценции авторы трактуют как безызлучательный перенос энергии от триплетных состояний молекул с возбуждением ионов ПМ. В той же работе⁵⁷ рассчитаны величины рассмотренного выше (см. формулу 5) параметра ρ (табл. 2). Для случая Co²⁺ $\rho = 0,50—0,52$, что свидетельствует в пользу диполь-дипольного механизма взаимодействия. Для остальных ионов параметр ρ значительно меньше (~0,1—0,2) и ближе к случаю обменного взаимодействия¹⁹. В системе нафталин- d_8 —Ni²⁺ ($\rho = 0,24$) предполагается наличие обоих типов взаимодействия. В табл. 2 приведены также величины $R_0^{\text{эксп.}}$, которые несколько превышают R_0 для триплет-триплетного переноса энергии¹⁷. Последний факт непонятен. Неясна также причина малого различия в величинах $R_0^{\text{эксп.}}$ для диполь-дипольного (на Co²⁺) и обменного (Mn²⁺, Ni²⁺) меха-

низмов переноса, заключение о которых сделано согласно данным о параметре ρ .

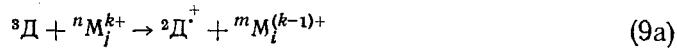
Брейнингер и Веллер⁵⁷ показали, что наблюдавшееся Смоллером и сотр.²⁶ уменьшение интенсивности сигнала ЭПР триплетного состояния нафталина-*d*₈ парамагнитными ионами ПМ обусловлено уширением линий ЭПР в присутствии парамагнитных ионов, тем большим, чем больше величина магнитного момента иона.

2. Жидкие растворы

Тушение органических молекул в триплетном состоянии ионами ПМ в жидких растворах было обнаружено одновременно в 1958 г. Портером и Райтом^{37, 38}, Линшитцем и Сарканиеном³⁶. В первых работах³⁶⁻³⁸ предполагалось, что указанное тушение обусловлено катализированным парамагнитными ионами ПМ безызлучательным переходом органических молекул в основное состояние по схеме:



или реакциями обратимого переноса электрона:

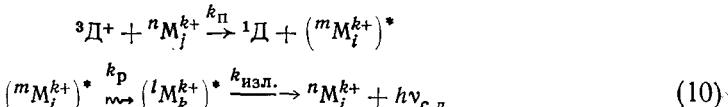


где ${}^3\Delta$ — органическая молекула в триплетном состоянии, ${}^2\Delta^+$ и ${}^2\Delta^-$ — катион- и анион-радикалы этой молекулы, ${}^nM_j^{k+}$ -ион ПМ.

Ниже мы попытаемся показать, что наиболее эффективным процессом тушения триплетных молекул органических соединений ионами ПМ в жидких и твердых растворах является безызлучательный перенос энергии. К этой точке зрения склоняются в большинстве работ, опубликованных по этому вопросу за последние годы⁵⁸⁻⁶². Следует отметить, что процесс тушения триплетного состояния ионами ПМ в растворах более тесно связан с химическими взаимодействиями, чем тушение флуоресценции. Обменно-резонансный механизм переноса, ответственный за «физическое» тушение в этом случае, требует перекрывания электронных оболочек взаимодействующих молекул, которое необходимо и для образования химических связей. Однако несомненно существующая связь между комплексообразованием и тушением триплетных молекул ионами ПМ пока прослеживается менее отчетливо, чем при тушении ионами РЗЭ (см.⁷⁻⁹). Возможно, что это связано с отсутствием систематических исследований в этом направлении.

a. Прямые доказательства в пользу переноса энергии

Прямыми доказательством наличия безызлучательного переноса энергии между триплетной молекулой и ионами ПМ является сенсибилизированная люминесценция (с. л.) ионов ПМ, появляющаяся в результате реакции:



где ${}^nM_j^{k+}$, $({}^mM_i^{k+})^*$, $({}^lM_k^{k+})^*$ — комплекс иона ПМ соответственно в неизбужденном, франк-кондоновском избужденном и резонансном избужденном состоянии, из которого и осуществляется излучение. Экспериментально сенсибилизированную люминесценцию ионов ПМ впервые

ТАБЛИЦА 3

Константы скорости переноса энергии от триплетных молекул бензила (${}^3\Gamma = 18\ 800\ cm^{-1}$, $\tau_0 = 1,5\ мсек$) к комплексам Cr^{3+} в $MeOH + H_2O$ (88:12) при 160° в отсутствие O_2 ⁵⁸

Акцептор	$k_{II} \cdot 10^{-6} \text{л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	${}^2E_g, cm^{-1}$	${}^4T_{2g}, cm^{-1}$
$[Cr(NCS)_6]^{3-}$	5 \div 18	12 900	17 800
$[Cr(acac)_3]$	10	12 800	18 400
$[Cr(urea)_6]^{3+}$	2,8	14 240	16 300
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	1,2 \div 4,0	12 500	26 700
$[Cr(en)_3]^{3+}$	1,3 \pm 0,3	15 000	21 900

обнаружили Бинет, Гольдберг и Фостер в 1968 г.⁵⁸. Они наблюдали одновременное тушение фосфоресценции бензила * и появление сенсибилизированной фосфоресценции комплексов $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ и $[Cr(CN)_6]^{3-}$ в обескислороженной смеси метанола и воды при 160° К (см. табл. 3). Антрацен (${}^3\Gamma = 14\ 950\ cm^{-1}$) также сенсибилизирует фосфоресценцию комплексов Cr^{3+} при 160° К в указанной смеси⁵⁸ и при комнатной температуре в диметилформамиде (ДМФ)⁵⁹ **. При замораживании раствора тушение и интенсивность сенсибилизированной фосфоресценции резко уменьшались. Константы скорости переноса энергии (k_{II}), оцениваемые по уменьшению выхода фосфоресценции бензила, сокращению времени затухания его фосфоресценции и нарастанию интенсивности сенсибилизированной фосфоресценции комплексов Cr^{3+} с увеличением

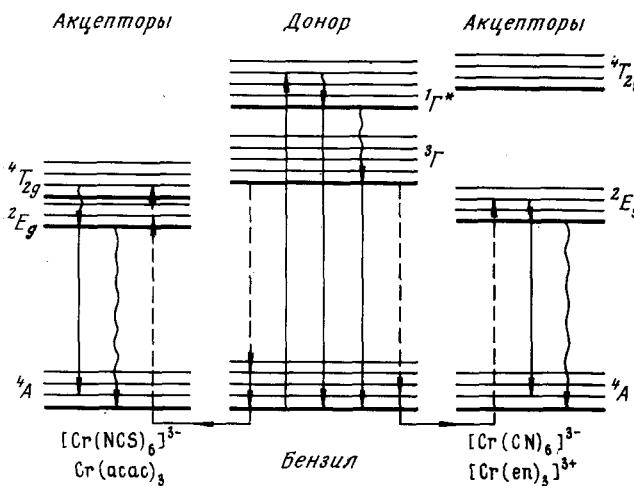


Рис. 1. Схема электронных уровней при переносе энергии от органических молекул (бензил) в триплетном состоянии (${}^3\Gamma$) к ионам переходного металла Cr^{III}

их концентрации, приведены в табл. 3. Разброс их значений невелик, исключая случай $[Cr(NCS)_6]^{3-}$, где различия заметны. Авторы работы⁵⁸ полагают, что максимальная величина k_{II} близка к константе скорости диффузии растворителя в условиях опыта, хотя измерения вязкости не проводились.

Если исключить комплекс с мочевиной, то для остальных комплексов Cr^{3+} , приведенных в табл. 3, можно заметить следующую закономер-

* Флуоресценция бензила в условиях опыта комплексными ионами Cr^{3+} заметно не тушится.

** Недавно Бальцани с сотр.⁶⁰ наблюдали сенсибилизированную днацетилом фосфоресценцию $[Cr(en)_3]^{3+}$ в воде при 288° К.

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости тушения триплетного состояния эритрозина (${}^3\Gamma \sim 14\ 800\ cm^{-1}$) в $EtOH + H_2O$ (9:1) при $201^\circ K$ в отсутствие O_2 ⁶¹

Акцептор	$k_{\text{п}} \cdot 10^{-6}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	${}^2E_g, cm^{-1}$	${}^4T_{2g}, cm^{-1}$	${}^3\Gamma_{\text{лиг}}, cm^{-1}$
$Cr(\text{oxin})_3$	48	$\sim 13\ 190$		$\sim 16\ 000$
$Cr(\text{acac})_3$	42	12 800	18 400	25 400
$[Cr(\text{NCS})_4 (\text{анилин})_2]^-$	12	$\sim 13\ 100$		$\sim 25\ 000$
$[Cr(\text{NCS})_4 (\text{NH}_3)_2]^-$	6,2	13 300		$\geq 25\ 000$
$[Cr(\text{NCS})_6]^{3-}$	1,6	12 900	17 800	$\geq 25\ 000$

ность. Величина $k_{\text{п}}$ уменьшается скачком в несколько раз при переходе от комплексов, для которых перенос энергетически возможен на уровне 2E_g и ${}^4T_{2g}$, к комплексам, для которых перенос энергии с триплетного уровня бензила возможен только на 2E_g уровень Cr^{3+} (см. рис. 1).

Позднее Оно и Като⁶¹ наблюдали фосфоресценцию комплексов Cr^{3+} , сенсибилизованную бензилом и эритрозином. Они отметили, что комплексы хрома сильно тушат фосфоресценцию эритрозина и не тушат его флуоресценцию. Впуск кислорода не влияет на фосфоресценцию Cr^{3+} при прямом возбуждении и полностью подавляет его сенсибилизованное свечение. Константы скорости переноса энергии от эритрозина к комплексам Cr^{3+} представлены в табл. 4. Авторы работы⁶¹ связывают различия в значениях $k_{\text{п}}$ с ароматическим или неароматическим характером лигандов в комплексах. Однако, по нашему мнению, из данных табл. 4 четко прослеживается зависимость $k_{\text{п}}$ от заряда комплексного иона: чем больше отрицательный заряд на комплексе, тем меньше величина $k_{\text{п}}^*$. Это и понятно, поскольку донор энергии эритрозин, по всей вероятности, находится в растворе в виде дианиона.

Не вполне корректно утверждение авторов работы⁶¹, что в случае переноса энергии от эритрозина на $[Cr(\text{oxin})_3]$ константа $k_{\text{п}}$ равна диффузионной. Действительно реакция переноса с возбуждением триплетного состояния лиганда в этом случае является процессом эндотермическим (см. табл. 4)**, а скорость триплет-триплетного переноса энергии при этом обычно ниже диффузионной⁶³.

Вторым, также довольно прямым, доказательством того, что именно процесс переноса энергии электронного возбуждения в большинстве случаев ответствен за тушение триплетного состояния органических молекул ионами ПМ, является резкое уменьшение константы скорости тушения ($k_{\text{п}}$) в том случае, когда нижний резонансный возбужденный уровень иона ПМ в комплексе расположен выше триплетного уровня; то есть перенос энергии становится эндотермическим процессом. Нам удалось подобрать в литературе довольно много примеров, иллюстрирующих это положение. Они приведены в табл. 5. Эти данные являются еще одним веским подтверждением того, что за тушение триплетных молекул органических соединений ответствен безызлучательный перенос энергии.

Предложенный в первых работах^{37, 38} механизм индуцированного катализа интеркомбинационной деградации по уравнению (8), хотя и возможен в рассмотренных выше случаях, но осуществляется с меньшей

* Комплексы Cr^{3+} и Co^{3+} остаются в растворе неизменными в течение длительного времени, поскольку их скорость обмена лигандами с растворителем очень низка: например, для комплексов Cr^{3+} скорость термического обмена с водой имеет порядок $10^{-6}\ \text{сек}^{-1}$ ⁶⁴.

** Данные о ${}^3\Gamma$ уровне эритрозина, приведенные в табл. 1 работы⁶¹, ошибочны. Они не согласуются с рис. 4 этой же работы и известными литературными данными.

ТАБЛИЦА 5

Влияние соотношения высот триплетных уровней органических молекул и резонансных возбужденных уровней ионов ПМ на константы скорости тушения триплетных состояний в растворах (при 293° К)

Донор	$\Delta\Gamma_D, \text{см}^{-1}$	Комплекс *	$E_{\text{рез.}}, \text{см}^{-1}$	$k_{\text{П}} \cdot 10^{-6}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Растворитель	Ссылки на литературу
Антрацен	14 950	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]$	—	200	ТГФ+ H_2O	34
То же	14 950	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 500	160		34
»	14 950	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 000	210		34
»	14 950	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	~9 400	320		34
»	14 950	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	~19 000	1,3		34
Тетрафенил-порфин	13 000**	$[\text{Ni}(\text{Py})_6]^{2+}$	~8 000—10 000	10	Пиридин	34
	13 000	$[\text{Mn}(\text{Py})_6]^{2+}$	18 000—20 000	<0,5		34
Акридин	15 840	$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	14 350	610	H_2O	62
То же	15 840	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 000	40		62
»	15 840	$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	~17 200	<1		62
»	15 840	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	~19 000	<1		62
Трифенилен	23 500	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	12 500	9,7	Смесь $\text{EtOH} +$ + ТГМФ*** + + H_2O	66
Хризен	20 000	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	12 500	27		66
Антрацен	14 950	$[\text{Cr}(\text{CN})_3]^{3+}$	12 500	59		66
То же	14 950	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	15 000	11		66
Нафтацен	10 300	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	12 500	<0,2		66

* Все обозначения лигандов комплексов здесь и далее совпадают с общепринятыми (см., например, монографию⁶⁴).

** По данным работы⁶⁵.

*** ТГМФ — тетрагидро-2-метилфуран.

ТАБЛИЦА 6

Влияние структуры комплекса ПМ на скорость экзотермического переноса энергии от триплетных молекул ароматических углеводородов в жидких растворах при 293° К

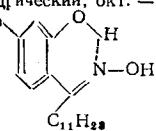
Донор	$\Delta\Gamma, \text{см}^{-1}$	Акцептор	Растворитель	$k_{\text{П}} \cdot 10^{-6}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу
Трифенилен	23 500	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{H}_2\text{O} : \text{ТГМФ} : \text{EtOH}$ (29:1:70)	9,7	65
То же	23 500	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$		310	65
»	23 500	$[\text{Cr}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$		36	65
Нафталин	21 250	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	H_2O	69	34, 38
То же	21 250	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		50	34, 38
»	21 250	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		28	34, 38
»	21 250	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$		29	34, 38
»	21 250	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		75	34, 38
»	21 250	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		23	34, 38
»	21 250	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		90	34, 38
»	21 250	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH} (1:1)$	33	73
»	21 250	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$		200	73
Хризен	20 000	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{ТГМФ} +$ + $\text{EtOH} (33:7:60)$	27	66
То же	20 000	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$		62	66
»	20 000	$[\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_2]^{+}$		200	66
»	20 000	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$		200	66
»	20 000	$[\text{Cr}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$		560	66
»	20 000	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{-}$		1300	66
Антрацен	14 950	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH} (3:7)$	59	66
То же	14 950	$[\text{Cr}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_6]^{3+}$		5,7	66
»	14 950	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$		11	66
»	14 950	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]^{2+}$		30	66
»	14 950	$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]^{-}$		560	66

ТАБЛИЦА 7

Константы скорости экзотермического переноса энергии от триплетных молекул к ионам ПМ с ароматическими лигандами в бензоле при комнатной температуре

Донор	$^3\Gamma, \text{см}^{-1}$	Акцептор	$k_p \times 10^{-6}, \text{л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	Ссылки на литературу
Фенантрен	21 700	Fe(acac) ₃	3,3	75
Нафталин	21 250	Fe(acac) ₃	1,8	75
Антрацен	14 950	Fe(acac) ₃	0,7	75
То же	14 950	Cr(acac) ₃	1,3	75
»	14 950	Cu(acac) ₂	0,6	75
»	14 950	Cu(dpm) ₂	0,3	75
»	14 950	Ni ²⁺ (ШО) ₂ пл.	2,6÷4,3	76
»	14 950	Ni ²⁺ (ШО) ₂ тетр.	<0,01	76
Хризен	20 000	Ni ²⁺ (Неп—сам—OH) окт.	<0,2	76
Бензофенон	24 200	Fe(dpm) ₃	0,9	77
1-Нафтальдегид	19 750	Fe(acac) ₃	2,7	77
	19 750	Fe(dpm) ₃	0,9	77
2-Аценафтон	20 800	Fe(acac) ₃	1,9	75
То же	20 800	Cu(acac) ₃	1,9	75
»	20 800	Cu(dpm) ₃	0,5	75
Бензил	18 800	Fe(acac) ₃	2,7	75
То же	18 800	Cr(acac) ₃	1,1	75
Флуоренон	18 650	Cr(acac) ₃	1,2	75
Диацетил	19 000	Fe(acac) ₃	3,1	78
Бензофенон	24 200	Pd(ШО) ₂ пл.	3,0	72
Хризен	20 000	То же	2,3	72
1,2,3,4-Дибензантрацен	17 800	»	1,4	72
Пирен	16 900	»	<0,05	72
Акридин	15 800	»	<0,05	72
Антрацен	14 950	»	<0,05	72

Обозначения: dpm — дипивалометанат, ШО — шиффовы основания с различными заместителями, пл. — плоский, тетр. — тетраэдрический, окт. — октаэдрический; Неп—сам—OH



вероятностью. Константы скорости такого процесса, как видно из табл. 5, имеют верхним пределом величину $\leq 0,1 \div 1 \cdot 10^6 \text{ л.моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$, что на один-три порядка ниже константы скорости переноса энергии.

Можно провести некоторую аналогию с комплексами ионов РЗЭ. Триплетное состояние *трист*- β -дибензоилметаната ($^3\Gamma_{\text{лиг.}} \simeq 20\ 500 \text{ см}^{-1}$) — La³⁺ (диамагнитный ион) имеет время затухания фосфоресценции в органическом стекле при 77°К $\tau_0 = 0,5$ сек. При замене La³⁺ на парамагнитный с высоким резонансным уровнем ($^6P_{7/2} = 32\ 000 \text{ см}^{-1}$) ион Gd³⁺ τ_0 лиганда сокращается до $2 \cdot 10^{-3}$ сек.⁶⁷. В то же время τ_0 триплетного уровня лиганда резко уменьшается при переходе к комплексам ионов РЗЭ с резонансным уровнем, расположенным ниже $^3\Gamma_{\text{лиг.}}$ уровня, например, Eu³⁺ ($^5D_0 \simeq 17\ 200 \text{ см}^{-1}$), Sm³⁺ ($^4G_{5/2} \simeq 17\ 800 \text{ см}^{-1}$). Время жизни триплетного состояния органического лиганда в такого типа комплексах, определяемое скоростью переноса энергии на ионы РЗЭ, составляет величину $\sim 10^{-9}$ сек. или меньше^{68, 69}.

Прямые эксперименты, позволившие сделать однозначный выбор между гипотезами о переносе энергии и катализе интеркомбинационных переходов как причине тушения триплетных молекул ионами ПМ, были описаны в работе Олсона и Уилкинсона⁷⁰. Они показали, что плоские диамагнитные комплексы Ni²⁺ и Pd²⁺ с основаниями Шиффа эф-

фективно тушат триплетные состояния молекул, триплетный уровень которых расположен выше возбужденных состояний ионов ПМ в поле лигандов ($\sim 2500 \text{ см}^{-1}$ для Ni^{2+} и $16\,500 \text{ см}^{-1}$ для Pd^{2+} см. табл. 7), но ниже триплетного уровня лиганда (${}^3\Gamma_{\text{лиг.}} \simeq 21\,000 \text{ см}^{-1}$). Поскольку основное состояние указанных комплексов синглетное, то это полностью исключает возможность механизма, связанного со спиновым катализом интеркомбинационных переходов по уравнению (8); сохраняется лишь возможность тушения этими комплексами по механизму влияния тяжелого атома.

б. Влияние на скорость переноса энергии структуры органической молекулы, комплекса ПМ и свойств растворителя

После появления метода импульсного фотовозбуждения Норриша и Портера^{71, 72} опубликовано много работ, в которых с помощью этого метода определены константы скорости тушения триплетных молекул ионами ПМ. Как показано выше, в большинстве случаев тушение обусловлено переносом энергии.

В табл. 6 приведены данные о $k_{\text{п}}$ для переноса триплетной энергии от ароматических углеводородов при комнатной температуре. Из нее видно, что в большинстве случаев $k_{\text{п}}$ по порядку величины равны $10^7 \div 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, что на один-три порядка превышает аналогичные константы для переноса триплетной энергии от ароматических углеводородов к ионам РЗЭ^{1, 7, 8, 34, 38}. Величина $k_{\text{п}}$ растет еще на порядок (до $10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) при тушении триплетных молекул комплексами ионов ПМ с ароматическими лигандами, как это видно из данных табл. 7. Причем, это тушение не связано с переносом энергии на триплетный уровень лиганда, поскольку последний тип переноса является в исследованных случаях сильно эндотермическим. Из табл. 7 видно, что перенос энергии на комплексы с ароматическими лигандами не зависит от строения молекул доноров энергии, в частности, от наличия в них активных карбонильных и других групп. Это указывает на то, что обменно-резонансные взаимодействия между π -оболочкой триплетной молекулы и d -оболочкой иона ПМ эффективно осуществляются через π -оболочку сопряженного лиганда. Стерические препятствия для сближения органической молекулы и π -системы хелата, возникающие при переходе от ацетилацетонатов к дипивалометанатам, приводят к понижению $k_{\text{п}}$ в 2÷4 раза (см. табл. 7).

Влияние лиганда на тушащую активность хлорида Cu^{2+} изучено также в⁷⁷. Авторы обнаружили, что этилендиамин в качестве лиганда уменьшает, а о-фенантролин увеличивает скорость тушения триплетного состояния антрацена.

Влияние комплексообразования на тушение триплетного антрацена ионами Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в этиленгликоле при 298°K исследовали Яцимирский и Дагаев⁷⁹⁻⁸¹. Показано, что комплексообразование перечисленных ионов с этилендиамином, этилендиаминтетраацетатом, диэтилентриаминпентаацетатом и циклогександиаминтетраацетатом увеличивает константу скорости тушения в 2÷4 раза.

В настоящее время нельзя сделать других определенных заключений о влиянии структуры комплексов и органических молекул на скорость переноса энергии, так как ни одна из научных школ не провела систематического изучения указанного вопроса.

Мало исследован также вопрос о влиянии растворителя на эффективность переноса энергии от триплетных молекул на ионы ПМ. Некоторые данные по этому вопросу нам все же представляется целесообразным отметить. Поскольку константа переноса энергии $k_{\text{п}}$ на комп-

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости тушения триплетных молекул нафталина ионами ПМ в растворителях различной вязкости при 293° К в отсутствие O_2^{38}

Тушитель-акцептор	Растворитель I и k_d	$k_{\pi}^I \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	Растворитель II и k_d	$k_{\pi}^{II} \cdot 10^{-7}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	вода	2,3	этиленгликоль	2,3
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($k_d = 6,5 \cdot 10^9$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹)		5,0	($k_d = 3 \cdot 10^8$ л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹)	4,4
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		2,8		1,6
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		7,5		7,3

лексы ПМ с неароматическими лигандами на один-три порядка ниже константы скорости диффузии (k_d), то повышение вязкости растворителя не должно заметно сказываться на k_{π} до тех пор, пока k_d не станет меньше, чем k_{π} в растворителях с малой вязкостью. Экспериментальным подтверждением этого вывода являются данные Портера и Райта³⁸, приведенные в табл. 8. Видно, что изменение вязкости в 20 раз при переходе от воды к этиленгликолю почти не влияет на величину k_{π} . Следует при этом учитывать, что

повышение вязкости растворителя обычно приводит к одновременному росту времени жизни триплетных молекул и сопровождается ростом квантового выхода реакции переноса энергии * (φ_{π}) при той же концентрации акцептора энергии. Отсюда появляется возможность повысить φ_{π} , увеличивая вязкость растворителя путем его замены на родственный или понижая температуру. Последнее, правда, возможно лишь при отсутствии заметной энергии активации процесса переноса.

Хотя скорость переноса энергии от триплетных молекул к ионам ПМ измерялась в различных растворителях (см. табл. 3—8), в настоящее время трудно сделать какие-либо определенные заключения о роли химической природы растворителя в этом процессе. Следует, однако, отметить раннюю работу Линшитца и Пеккаринена³⁴, в которой было показано, что k_{π} для переноса энергии от триплетов антрацена и тетрафенилпорфина к ионам ПМ в ТГФ и пиридине падает на 1—3 порядка при добавлении к растворителям воды (см. рис. 2). С другой стороны, Рогов, Наберухин и Молин⁷³ недавно исследовали влияние на константу скорости переноса энергии от триплетов нафталина к комплексам Co^{2+} добавле-

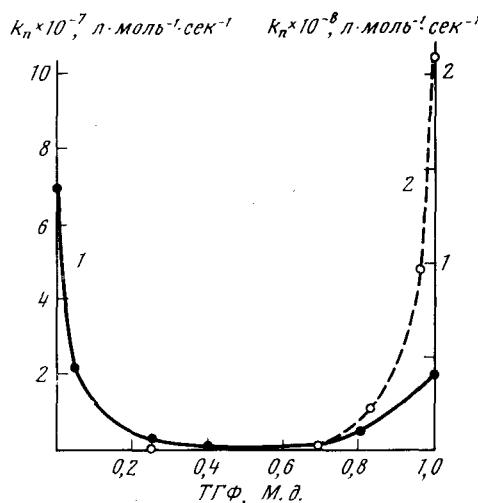


Рис. 2. Зависимость константы скорости тушения триплетного состояния (k_{π}) нафталина хлористым кобальтом $\text{Co}^{II}\text{Cl}_2$ (1) и антрацена перхлоратом кобальта $\text{Co}^{II}(\text{ClO}_4)_2$ (2) от состава растворителя (вода + ТГФ)^{34, 73}

* Под квантовым выходом реакции переноса энергии (φ_{π}) мы понимаем отношение числа актов переноса к числу образовавшихся триплетных молекул донора за то же время, в квазистационарных условиях.

ния в воду спиртов или эфиров (см. рис. 2). Из рис. 2 видно, что $k_{\text{п}}$ падает и в этом случае. Однозначного объяснения этому интересному явлению пока не существует. Возможно, что в этом явлении существенную роль могут играть эффекты упорядочивания молекул растворителя во второй координационной сфере иона ПМ.

IV. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Благодаря работам^{82, 83} в настоящее время можно считать твердо установленным, что комплексы ПМ являются эффективными тушителями синглетного молекулярного кислорода в растворе. Показано, что константы тушения не зависят от способа получения синглетного кислорода. Значение τ синглетного молекулярного кислорода было оценено из анализа кинетики исчезновения поглощения 1,3-дифенилазобензофурана или рубрена в его присутствии.

ТАБЛИЦА 9

Константы тушения синглетного кислорода ионами ПМ в различных растворителях при 298 °К по данным^{82, 83}

Тушитель	Растворитель	$k_{\text{п}} \cdot 10^{-8}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
$\text{Ni}^{\text{II}}(\text{ШО})_2$	Бензол	30
$\text{Pd}^{\text{II}}(\text{ШО})_2$	Бензол	0,6
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-бис}$ (2-окси-5-метоксифенил- <i>N</i> - <i>n</i> -бутилальдимин)	Изооктан	35
Ni^{II} -ди- <i>n</i> -бутилдитиокарбамат	Гексадекан	2,0
Ni^{II} (<i>n</i> -бутиламин-бис) [2,2'-тио-бис-(4- <i>тет</i> -октил) фенолят]	Изооктан	7,0
Ni^{II} -ацетилацетонат	Гексадекан	9,0
$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-бис}$ (бутил-3,5-ди- <i>тет</i> -бутил-4-оксибензил-фосфонат)	Изооктан	1,8-2,7
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Гексадекан	0,8
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Изооктан	1,3-2,0
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2-Бутилкисетанол	0,34
	То же	3,1
	»	0,48
	»	<0,01

В табл. 9 приведены константы тушения синглетного кислорода комплексами различных ПМ. Наиболее эффективными тушителями являются комплексы Ni^{2+} , резонансный уровень которых расположен ниже или, возможно, для некоторых из них на той же высоте, что и уровень $^1\Delta_g(\text{O}_2)$. В ряду комплексов Ni^{2+} эффективность тушения существенно зависит от лиганда комплекса. Наибольшие константы наблюдаются для комплексов Ni^{2+} с шиффовыми основаниями (ШО). Комплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, резонансный возбужденный уровень которого лежит выше, чем $^1\Delta_g$ уровень кислорода, не тушит синглетный кислород. Можно предположить, что основным процессом тушения синглетного кислорода ионами ПМ, как и триплетных органических молекул, является безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, который, учитывая запрещенный характер электронного перехода $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ в кислороде, осуществляется по обменно-резонансному механизму.

Тушение фосфоресценции возбужденных комплексов Cr^{3+} молекулярным кислородом было обнаружено и исследовано в работе Пфайля⁸⁴. В работе предполагается, что механизм тушения — обменно-резонансный перенос энергии. Сильную зависимость константы тушения фосфо-

ТАБЛИЦА 10

Константы скорости тушения люминесценции комплексов Cr^{3+} кислородом, экстраполированные к 298 °К (растворитель смесь 2:1:1 метанола, воды и этиленгликоля)⁸⁴

Донор энергии	$k_{\text{п}} \cdot 10^{-9}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹	Донор энергии	$k_{\text{п}} \cdot 10^{-9}$, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]$	100**	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	0,2
$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$	6	$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	$< 0,01$
$[\text{транс-}\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NSC})_4]^{1-}$	2	$[\text{Cr}(\text{tmen})_3]^{3+}$ *	$< 0,01$

* tmen-тристиметилэтилендиамин.

** Величина $k_{\text{п}}$ для $\text{Cr}(\text{acac})_3$ при 298 °К ненадежна, так как найдена экстраполяцией 298 °К значений $k_{\text{п}}$, измеренных в области ниже 180°К.

рессценции комплексов кислородом от природы лиганда комплекса (см. табл. 10) автор объясняет различной π -проводящей способностью лигандов комплекса и, следовательно, различным перекрыванием электронных оболочек донора и акцептора энергии. Однако, если сравнить данные табл. 10 с табл. 6, то становится ясно, что такие σ -связывающие лиганда как NH_3 или en не препятствуют переносу энергии от органических молекул на комплексы ПМ. Нам кажется, что при обсуждении участия лиганда в переносе энергии между комплексами и O_2 следует учитывать возможность образования нестабильных комплексов ПМ и O_2 и влияние этого процесса на перенос энергии. Известна склонность ПМ к образованию комплексов с O_2 ⁸⁵.

V. ПРИМЕНЕНИЕ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Фотохимия координационных соединений ионов ПМ в последние годы развивается весьма интенсивно. Начиная с пионерской работы Фоглера и Адамсона (1968 г.)⁸⁶, для исследования механизма фотохимических реакций применяют метод безызлучательного переноса энергии от органических молекул. Наибольшее количество работ посвящено комплексам Cr^{3+} и Co^{3+} , поскольку механизм прямых фотопреакций комплексов этих ионов изучен наиболее подробно. В последние годы начинают появляться также работы, посвященные некоторым другим ионам. Краткие обзоры механизма фотосенсибилизированных реакций имеются в прекрасной монографии по фотохимии координационных соединений Бальцани и Ка-рассити⁸⁷, а также в обзорах⁸⁸⁻⁹¹. Однако из-за бурного развития этой области науки они уже успели устареть.

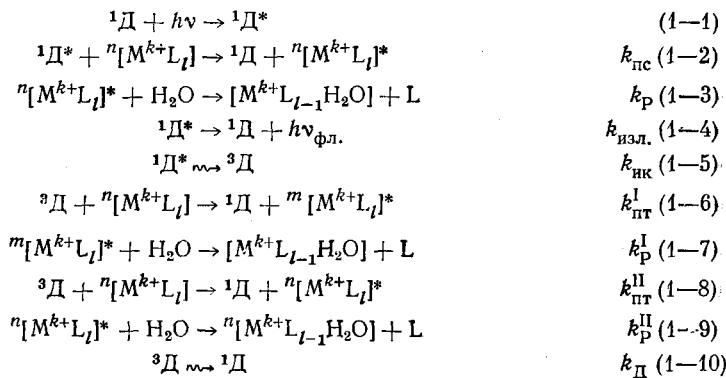
1. Роль переноса энергии в выявлении реакционной способности нижних возбужденных состояний комплексов ПМ

Из спектроскопии комплексов ПМ известно, что в зависимости от силы поля лигандов длинноволновая полоса поглощения комплексов может соответствовать как переходу, разрешенному спиновыми правилами отбора, так и запрещенному интеркомбинационному переходу. В последнем случае прямое избирательное заселение нижнего возбужденного уровня комплекса светом затруднено, так как невозможно отделить слабое интеркомбинационное поглощение от более сильного разрешенного поглощения соседней полосы. В ряде случаев преодолеть эти затруднения помогает применение безызлучательного переноса энергии.

В настоящее время можно считать твердо установленным, что органические молекулы способны сенсибилизовать фотохимические реакции комплексов ПМ переносом энергии как из синглетного возбужденного^{43, 44, 46}, так и из триплетного состояний⁹².

Схему процессов (например, фотоаквтации), осуществляющихся в бинарном (органический сенсибилизатор — донор энергии (D) и комплекс ПМ $[\text{M}^{k+} \text{L}_l]$) растворе можно представить следующим образом (предполагается, что в условиях опыта собственным поглощением комплекса по сравнению с сенсибилизатором можно пренебречь):

СХЕМА I



где ${}^1\text{D}$, ${}^3\text{D}$ — синглетные и триплетные состояния сенсибилизатора, M^{k+} — ион ПМ, L — лиганд, n и m — мультиплетность уровней комплекса, * — электронно-возбужденные состояния.

Вероятность протекания фотохимической реакции по каналу синглетной или триплетной сенсибилизации зависит от соотношения вероятностей всех процессов, осуществляющихся из данного возбужденного состояния донора.

Из теории переноса энергии известно, что для эффективного переноса энергии от донора к акцептору необходимо выполнение двух требований: энергетического — уровень донора энергии должен быть расположен выше уровня акцептора (перекрытие спектров излучения донора и спектра поглощения акцептора должно быть максимальным) и спинового. Для максимальной эффективности индуктивно-резонансного переноса энергии от синглетного возбужденного уровня донора необходимо, чтобы и в молекуле-доноре, и в комплексе-акцепторе выполнялось условие совпадения мультиплетности возбужденного и основного состояний; для обменно-резонансного переноса энергии необходимо соблюдение при переносе правила Вигнера (суммарный спин системы должен оставаться неизменным).

Сенсибилизация фотохимической реакции комплексов ПМ переносом энергии от синглетного возбужденного состояния органической молекулы⁴⁰ не представляет значительного интереса для выяснения механизма фотохимических реакций, так как равносильна (см. схему I) прямому возбуждению комплекса в области его разрешенной полосы поглощения.

Исследование зависимости протекания реакций комплексов от высоты триплетного уровня сенсибилизатора позволяет в ряде случаев сделать однозначный вывод об инертности или реакционной способности нижних возбужденных состояний комплексов ПМ, об энергиях фотохимических активных состояний нефосфоресцирующих комплексов*.

* В жидких растворах фосфоресцируют лишь немногие комплексы ПМ⁹³.

Рассмотрим отдельно два разных случая переноса энергии на комплексы ПМ.

1. Перенос на низкоспиновые комплексы, обладающие набором синглетных и триплетных термов. В частности, нулевую мультиплетность основного состояния имеют комплексы Co^{3+} , Rh^{3+} , Pt^{2+} (см. ⁹⁴). В этом случае по правилу Вигнера из двух процессов (6 и 8, схемы I) разрешен лишь процесс 6, т. е. триплет-триплетный перенос энергии на эти комплексы. Следовательно, сам факт протекания сенсибилизированной фотохимической реакции в этом случае однозначно свидетельствует о реакционной способности триплетного состояния комплекса. Таким методом было доказано участие триплетного состояния комплексов $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{2-}$, где $\text{X}=\text{Br}$, Cl , I , пиридин ^{95, 96}, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, где $\text{X}=\text{Br}$, Cl , I ⁹² $[\text{PtCl}]^{2-}$ ⁹⁷ в реакции их фотохимической акватации. Во всех этих работах в качестве сенсибилизатора был использован диацетил. Наблюдающееся в присутствии комплексов тушение его фосфоресценции и неизменность интенсивности его флуоресценции позволяет сделать однозначный вывод, что за сенсибилизацию ответственно триплетное состояние диацетила.

2. Перенос энергии триплетного возбуждения на все прочие низко- и высокоспиновые комплексы ПМ, обладающие любым набором мультиплетных состояний, кроме отмеченного в п. 1. В этом случае, по правилу Вигнера, для обменно-резонансного переноса энергии возможны оба процесса переноса энергии (6 и 8, схема I).

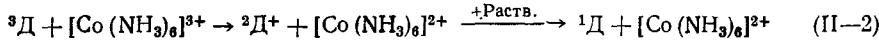
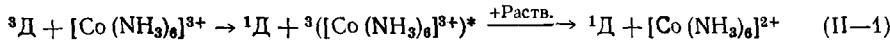
Если энергетический зазор между двумя нижними возбужденными уровнями иона ПМ достаточно велик ($>2400 \text{ см}^{-1}$, см. ⁹⁰), то выявить реакционную способность нижнего возбужденного уровня иона позволяет изучение зависимости сенсибилизации фотохимической реакции от высоты триплетного уровня сенсибилизатора. Этот метод был применен к изучению относительной реакционной способности дублетного и квартетного термов комплексов Cr^{3+} . В качестве сенсибилизаторов для комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ были использованы диацетил, акридин, кетон Михлера, метиленовый голубой ⁴³, для сенсибилизации $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ^{59, 98} — пиразин, ксантон, кетон Михлера, антрацен и $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Из названных сенсибилизаторов способностью вызывать фотоакватацию комплексов Cr^{3+} обладали диацетил, акридин, пиразин, ксантон, т. е. те соединения, триплетный уровень которых расположен выше $^4T_{2g}$ уровня Cr^{3+} *. Этот результат указывает на фотохимическую активность $^4T_{2g}$ уровня Cr^{3+} . Доказательство низкой вероятности протекания реакции акватации через 2E_g уровень вытекает из сопоставления данных о способности антрацена и комплекса $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ сенсибилизовать фосфоресценцию $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ в диметилформамиде при пониженной температуре с данными об отсутствии сенсибилизованной фотопререкции акватации в системах $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (сенсибилизатор) — $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ в воде и антрацен — $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ в диметилформамиде. Все рассуждения, приводившиеся здесь для реакции фотоакватации, в равной степени справедливы для реакций фотоизомеризации комплексов ПМ.

Сложнее обстоит дело в случае сенсибилизации реакции фотовосстановления, например, фотовосстановления аминокомплексов Co^{3+} , осуществляющегося при возбуждении триплетных состояний диацетила, ди-

* Отсутствие сенсибилизации кетоном Михлера, триплетный уровень которого также расположен выше уровня $^4T_{2g}$, по-видимому, вызвано коротким временем жизни его триплетного состояния в растворе, т. е. $k_{\text{пп}}[\text{M}] < \tau_{\text{пп}}^{-1}$.

фенила, хинолина^{41, 99}. Наряду с переносом энергии и последующим восстановлением Co^{3+} до Co^{2+} в самом комплексе (см. процесс 1 в схеме II), в такой системе возможно также протекание реакции переноса электрона по типу 2.

СХЕМА II.



Однозначный ответ о реакционной способности различных уровней комплекса Co^{3+} можно получить, лишь исключив процесс (II-2). Для каждой конкретной системы вопрос о соотношении скоростей процесса переноса энергии и переноса электрона требует особого рассмотрения. Та же трудность возникает при попытках исследовать методом переноса энергии фотовосстановление Fe^{3+} .

2. Квантовые выходы сенсибилизованных фотохимических реакций

Дополнительные сведения о путях протекания фотохимических реакций и вероятностях интеркомбинационных переходов в комплексах дает сравнение квантовых выходов фотоприведений при прямом фотолизе ($\varphi_{\text{ф.}}^{\text{пр.}}$) и при сенсибилизации нижнего возбужденного состояния комплекса ($\varphi_{\text{ф.}}^{\text{сенс.}}$).

Рассмотрим случай реакции фотоаквации. Опять следует выделить комплексы, основное состояние которых является синглетным. Для этих комплексов квантовый выход реакции фотоаквации при прямом возбуждении $\varphi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}} = q_{\text{ф.}}(\text{K}) \cdot \Phi_{\text{акв.}}({}^3\Gamma) + \Phi_{\text{акв.}}({}^1\Gamma^*)$, где $q_{\text{ф.}}(\text{K})$ — квантовый выход образования тройного состояния комплекса, $\Phi_{\text{акв.}}({}^3\Gamma)$ — квантовый выход аквации тройного состояния, $\Phi_{\text{акв.}}({}^1\Gamma^*)$ — квантовый выход аквации из синглетного возбужденного состояния комплекса. В условиях полного переноса по тройным уровням от органического сенсибилизатора на комплекс, квантовый выход сенсибилизованной фотоаквации $\varphi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}} = q_{\text{ф.}}(\text{D}) \cdot \Phi_{\text{акв.}}({}^3\Gamma)$, где $q_{\text{ф.}}(\text{D})$ — квантовый выход образования тройных сенсибилизатора.

В этом случае сравнение $\varphi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}}$ с $\varphi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}} \cdot q_{\text{ф.}}^{-1}(\text{D})$ позволяет сделать определенные выводы о механизме фотоприведения: 1) если $\varphi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}} = \varphi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}} \cdot q_{\text{ф.}}^{-1}(\text{D})$, то можно полагать, что тройное состояние комплекса является единственным реакционноспособным состоянием и $q_{\text{ф.}}(\text{K}) = 1$; альтернативное предположение о том, что $\Phi_{\text{акв.}}({}^1\Gamma^*) = \Phi_{\text{акв.}}({}^3\Gamma)$ является менее вероятным. Совпадение выходов прямой и сенсибилизированной диацетилом реакции наблюдалось для комплексов Rh^{3+} , Pt^{2+} и Co^{3+} типа $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- ⁹², $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Y}]^{2-}$, где $\text{Y} = \text{N}_3^-$, NCS^- , CN^- ⁹⁵ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ⁹⁷;

2) если $\varphi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}} < \varphi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}} \cdot q_{\text{ф.}}^{-1}(\text{D})$, отсюда следует, что $q_{\text{ф.}}(\text{K}) \leq \frac{\varphi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}}}{\varphi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}} \cdot q_{\text{ф.}}^{-1}(\text{D})}$.

Предполагая, что реакция осуществляется только через тройное состояние комплекса [$\Phi_{\text{акв.}}({}^1\Gamma^*) = 0$], можно получить из сравнения выходов прямой и сенсибилизированной реакции величину $q_{\text{ф.}}(\text{K})$. Такие оценки $q_{\text{ф.}}(\text{K})$ для $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ⁹⁶ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ⁹⁷ были сделаны. Однако данные работы⁹⁶ находятся в противоречии с результатами измерений Ройтона, Бредсена, Хэммонда и Грея⁹⁸ (см. табл. 11); 3) если $\varphi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}} > \varphi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}}$, то это означает, что в фотоаквации активно участвует синглетное возбужденное состояние комплекса и $\Phi_{\text{акв.}}({}^1\Gamma^*) > \Phi_{\text{акв.}}({}^3\Gamma)$.

Из комплексов ПМ, основное состояние которых не является синглетным, наиболее подробно изучены соединения Cr^{3+} . Выше уже было отмечено, что сенсибилизация путем переноса энергии от синглетных уровней с возбуждением квартетных уровней Cr^{3+} равносильна прямому

ТАБЛИЦА 11

Сравнение квантовых выходов прямой и сенсибилизированной (путем переноса энергии от триплетного состояния органических молекул) реакции фотоакватации комплексов ПМ

Комплекс [M ³⁺ X _n Y _m]	Среда	Область прямого возбуждения	пр. Факв. замещаемая группа		Сенсибилизатор	сенс. Факв. замещаемая группа		Ссылки в литературу
			X	Y		X	Y	
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	H ₂ O + EtOH (1:1), 298 °K, 0,03N HClO ₄	⁴ T _{2g} ← ⁴ A _{2g}	0,24	—	Нафталин	0,18	—	76
[Cr(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	То же	То же	0,35	—	То же	0,34	—	76
[Cr(NH ₃) ₅ NCS] ²⁺	H ₂ O + 0,1 N H ₂ SO ₄ , Ar, 298 °K	»	0,21	9,5 · 10 ⁻⁴	Диацетил	0,21	< 10 ⁻⁴	43
[Cr(en) ₃] ³⁺	H ₂ O + (0,003 N HClO ₄), 218 °K	»	0,4	—	То же	0,8	—	60
[Co(CN) ₆] ³⁻	H ₂ O, откач. р-р	¹ T _{1g} → ¹ A _{1g}	0,31	—	»	0,23	—	96
[Co(CN) ₆] ³⁻	То же	То же	0,31	—	»	0,80	—	95
[Co(CN) ₅ N ₃] ³⁻	»	»	—	0,23	»	—	0,22	96
[Co(CN) ₅ NCS] ³⁻	»	»	—	0,2	»	—	0,18	96
[Rh(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	H ₂ O (0,002M HClO ₄), Ar, 298 °K	¹ T ₁ ← ¹ A ₁	< 10 ⁻³	0,45	»	< 10 ⁻³	0,46	92
[Rh(NH ₃) ₅ Br] ²⁺	»	¹ E, ¹ A ₂ ← ¹ A ₁	0,18	0,019	»	0,20	0,02	92
[Rh(NH ₃) ₅ I] ²⁺	»	¹ E ← ¹ A ₁	0,86	0,01	»	0,90	—	92
транс-[Rh(NH ₃) ₄ I ₂] ¹⁺	»	¹ T ₁ ← ¹ A ₁	—	0,48	»	—	0,59	92

X = NH₃, en, CN⁻

возбуждению, и измерение квантовых выходов фотоакватации в данном случае не несет новых сведений об относительной реакционной способности 2E_g и $^4T_{2g}$ уровней комплекса. Наблюдавшееся различие в выходах прямой и сенсибилизованной рибофлавином фотоакватации $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ⁴⁴ противоречит данным работы¹⁰¹, в которой была показана независимость квантового выхода фотоакватации от длины волны возбуждающего света, и работы⁴³, в которой при сенсибилизации ионом акридиния значения $\Phi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}}$ и $\Phi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}}$ совпадали.

В серии исследований^{43, 60, 76, 102} были измерены квантовые выходы фотоакватации комплексов Cr^{3+} при сенсибилизации через триплетное состояние органических молекул. В этом случае

$$\Phi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}} = \frac{k_{\text{пп}}^{\text{II}}}{k_{\text{пп}}^{\text{I}} + k_{\text{пп}}^{\text{II}}} \Phi_{\text{акв.}}(^4T_{2g}) + \frac{k_{\text{пп}}^{\text{I}}}{k_{\text{пп}}^{\text{I}} + k_{\text{пп}}^{\text{II}}} \Phi_{\text{акв.}}(^2E_g), \text{ где } k_{\text{пп}}^{\text{I}} \text{ и } k_{\text{пп}}^{\text{II}} -$$

константы скорости переноса энергии от триплетов с возбуждением дублетов и квартетов, соответственно (см. схему I).

Наличие стольких неизвестных не позволяет на основе данных о $\Phi_{\text{акв.}}^{\text{сенс.}}$ и $\Phi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}}$ сделать вывод о реакционной способности состояний $^4T_{2g}$ и 2E_g .

Возможно, что некоторые сведения о реакционной способности смешанных комплексов ПМ может дать изучение зависимости состава продуктов реакции этих комплексов от $\lambda_{\text{возб.}}$. Мартин и Адамсон⁴³ обнаружили различия в продуктах фотолиза $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ при возбуждении в области $^4T_{2g}$ и 2E_g полос.

Сравнение продуктов фотопрореакции этой соли при сенсибилизации акридиний-ионом и диацетилом качественно подтвердило обнаруженные при прямом фотолизе в полосах $^4T_{2g}$ и 2E_g различия в реакционной способности этих состояний (см. табл. 11). Авторы делают вывод, что за фотоакватацию NH_3 -групп ответственно $^4T_{2g}$, а за фотоакватацию NCS^- — 2E_g -состояние*.

Недостатком этой и многих других цитированных здесь работ является отсутствие данных об интенсивности возбуждающего света. В то же время от интенсивности возбуждающего света зависит соотношение скоростей фотохимической реакции и темновой прямой и обратной реакций. Поскольку для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ продуктом темновой реакции является вытеснение NCS^- , а фотохимическая реакция состоит преимущественно в вытеснении NH_3 , то соотношение продуктов реакции должно зависеть от $I_{\text{возб.}}$.

3. Тушение фотохимических реакций комплексов ПМ переносом энергии от них

Метод подавления фотохимической реакции введением тушителя дополняет метод сенсибилизации. Его использование позволяет определить положение фотохимически активного уровня. Сочетание метода сенсибилизации и метода тушения позволяет судить об искажениях этого уровня при возбуждении. Например¹⁰⁴, отсутствие сенсибилизации реакции *цикло-транс*-изомеризации *бис*-глицинато- Pt^{2+} органическими молекулами, имеющими триплетный уровень в области ниже $22\ 900\text{ cm}^{-1}$, и от-

* Для комплексов $[\text{Cr}(\text{ep})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{urea})_6]^{3+}$ ⁸⁶ никаких различий в $\Phi_{\text{акв.}}^{\text{пр.}}$ при возбуждении в 2E_g - и $^4T_{2g}$ -состояния замечено не было.

существие тушения фотопрекции Pt^{2+} ионами $\text{Mn}_{\text{акв}}^{2+}$ ($18\ 900\ \text{см}^{-1}$) при наличии тушения ионами $\text{Ni}_{\text{акв}}^{2+}$ ($8900\ \text{см}^{-1}$) * позволяет судить о сдвиге при возбуждении триплетного состояния Pt^{2+} .

Метод тушения позволяет также оценить вклад данного уровня в суммарный выход фотохимической реакции комплекса. Так же как и в случае сенсибилизации, этот метод особенно прост лишь для комплексов ПМ, обладающих набором синглетных и триплетных уровней. В этом случае метод аналогичен методу тушения триплетного состояния органических молекул²⁻⁴.

Для других наборов термов метод тушения фотохимических реакций ионов ПМ триплетными состояниями молекул по-прежнему сопряжен с трудностью разделения процессов переноса энергии от двух нижних возбужденных уровней иона ПМ. Близость величин $\tau_{\text{фл.}}$ и $\tau_{\text{фосф.}}$ комплексов Cr^{3+} при комнатной температуре еще более усугубляет эту трудность. Для фосфоресцирующих в жидких растворах комплексов Cr^{3+} обойти эту трудность помогает сравнение данных о влиянии тушителей на фотоаквацию и фосфоресценцию этих комплексов. Использование этого метода позволило изучить пути протекания фотопрекций соли Рейнеке в различных растворителях при пониженных температурах (в качестве тушителя были использованы O_2 ¹⁰¹ и $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ⁸¹) и фотоаквации $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ в воде при 293°K (тушители — соли Co^{2+} и Fe^{2+} ¹⁰⁵).

Чтобы выявить реакционную способность 2E_g и $^4T_{2g}$ уровней Cr^{3+} , авторы^{101, 105} сопоставили данные о тушении фосфоресценции соли Рейнеке и $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, сокращении их фосфоресценции и разгорании сенсибилизированной фосфоресценции $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ с данными о подавлении их фотоаквации в присутствии тушителей.

Оказалось, что $\Phi_{\text{фл.}}$ меняется в присутствии $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ или Ni^{2+} слабее, чем $\Phi_{\text{фосф.}}$ и $\tau_{\text{фосф.}}$ соли Рейнеке и комплекса $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$. Неполное подавление реакции фотоаквации при депопуляции 2E_g уровня этих солей переносом энергии на $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ является веским аргументом в пользу фотохимической активности $^4T_{2g}$ уровня этих комплексов Cr^{3+} .

Высокая реакционная способность $^4T_{2g}$ уровня гексацианида Cr^{3+} показана в работе Васгестиана⁵⁹. Автор изучил влияние O_2 на $\Phi_{\text{фосф.}}$ и $\Phi_{\text{акв.}}$ комплекса $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ в ДМФ при комнатной температуре и обнаружил, что $\tau_{\text{фосф.}}$ раствора увеличивается в 10 раз при откачке, но откачка никак не влияет на $\Phi_{\text{акв.}}$ комплекса $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Этот результат позволил ему утверждать, что в $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ состояние 2E_g не является реакционно-способным. Справедливо ли это утверждение для всех комплексов Cr^{3+} и верно ли предположение Портера и сотр.¹⁰¹, Баллардини, Варани, Васгестиана и др.¹⁰⁵, что фотохимическая активность при прямом заселении 2E_g уровня обязана интеркомбинационному термическому переходу на $^4T_{2g}$ уровень, — вопрос, который пока еще не решен. Если этот вывод верен, то, по-видимому, обсуждавшееся ранее полное отсутствие фотоаквации $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$ при возбуждении сенсибилизаторами, триплетный уровень которых расположен ниже $^4T_{2g}$, но выше 2E_g уровня, объясняется низкой вероятностью переноса энергии от них на ионы Cr^{3+} , а не только высотой их уровней.

* * *

Изложенное выше позволяет с уверенностью утверждать, что основной причиной тушения флуоресценции органических молекул в растворах ионами ПМ является индуктивно-резонансный механизм переноса

* По своим окислительно-восстановительным свойствам эти ионы близки.

энергии. Убедительно показана также важная роль обменно-резонансного переноса энергии при сенсибилизации фосфоресценции ионов ПМ и их фотохимических реакций. Установлено, что константы обменно-резонансного переноса энергии от органических молекул на ионы ПМ ниже, чем константы переноса энергии между органическими молекулами^{2, 4}, но выше, чем константы переноса энергии на ионы РЗЭ¹. Этот результат находится в соответствии с уменьшением перекрывания π -электронных оболочек органических молекул в ряду: 1) π -электроны другой органической молекулы, 2) d -орбитали ионов ПМ и 3) сильноэкранированные f -орбитали ионов РЗЭ.

Применение обменно-резонансного переноса энергии к изучению путей фотохимических реакций позволило для ряда комплексов Rh^{3+} , Co^{3+} , Pt^{3+} , Cr^{3+} однозначно решить вопрос о реакционной способности отдельных уровней ионов*. В то же время многие вопросы еще ждут своего решения: 1) сделаны только первые попытки выяснить механизм влияния лиганда на обменно-резонансный перенос энергии; 2) неясно, какова роль растворителя в указанном переносе энергии; 3) остается открытым вопрос, возможно ли одновременное протекание нескольких фотохимических реакций через одно и то же электронное состояние иона; 4) происходит ли фотохимическая реакция в возбужденном состоянии комплекса из-за лабилизации связей в нем или она протекает через высокие колебательные уровни основного состояния, достигаемые внутренней конверсией из квартетного состояния. Последнее утверждение не согласуется с экспериментально наблюдаемым отсутствием влияния дейтерированных аминогрупп на ф_{фх}. комплексов⁹².

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Ермолаев, Б. М. Антиленко, Е. Б. Свешникова, В. С. Тачин, Т. А. Шахвердов, в сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970, стр. 44.
2. В. Л. Ермолаев, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1266 (1965).
3. В. А. Кронгауз, Усп. химии, 31, 222 (1962); 35, 1638 (1966).
4. A. A. Lamola, N. J. Turro, Technique of Organic Chemistry, vol. 14, «Energy Transfer and Organic Photochemistry», Interscience Publ., J. Wiley, N. Y., Lond., Sydn., Toronto, 1969.
5. В. Л. Ермолаев, Е. Б. Свешникова, Acta Phys. Polon., 34, 771 (1968).
6. L. Stryer, Science, 162, 526 (1968).
7. В. Л. Ермолаев, В. С. Тачин. Изв. АН СССР, сер. физ., 37, 513 (1973).
8. V. L. Ermolaev, V. S. Tachin, Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions, Proc. Intern. Confer., Leningrad, Aug. 1972, Ed. F. Williams, Plenum Press, N. Y., London, 1973, стр. 332.
9. Б. М. Антиленко, В. Л. Ермолаев, Т. А. Привалова, Ж. неорг. химии, 17, 1252 (1972).
10. T. Förster, Ann. Phys., 2, 55 (1948).
11. М. Д. Галанин. Тр. Физ. ин-та АН СССР, 12, 3 (1960).
12. T. Förster, Modern Quant. Chem., Istanbul Lectures, Ed. O. Sinanogly, part III, Acad. Press, N. Y.—London, 1965, стр. 93.
13. М. З. Максимов, И. М. Розман, Опыт и спектр., 12, 606 (1962).
14. М. Д. Галанин, ЖЭТФ, 28, 485 (1955).
15. J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley—Intersc. Publ., L.—N. Y., 1970, Ch. XI.
16. D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
17. В. Л. Ермолаев, Усп. физ. наук, 80, 3 (1963).
18. Б. Я. Свешников, В. И. Широков, Опт. и спектр., 12, 576 (1962).
19. M. Inokuti, F. Hirayama, J. Chem. Phys., 43, 1978 (1965).

* В обзор не включены работы по переносу энергии с участием тех комплексов ПМ, нижние возбужденные состояния которых являются синглетными и триплетными состояниями переноса заряда^{106—110}. Мы полагаем, что случай переноса энергии между этими комплексами и ионами ПМ аналогичен переносу энергии между органическими молекулами и ионами ПМ.

20. И. М. Розман, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 922 (1972) и литература в ней.
21. Х. С. Багдасарьян, А. Л. Мулер, Опт. и спектр., 18, 990 (1965).
22. Н. Н. Туницкий, Х. С. Багдасарьян, Там же, 15, 100 (1963).
23. М. Д. Галанин, И. М. Франк, ЖЭТФ, 21, 144 (1951).
24. Н. Н. Туницкий, Диффузия и случайные процессы, «Наука», 1970, стр. 52.
25. М. Yokota, O. Tanimoto, J. Phys. Soc. Japan, 22, 779 (1967).
26. Е. Н. Бодунов, Опт. и спектр., 31, 410, 949 (1971).
27. Е. Н. Бодунов, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 996 (1972).
28. Е. Н. Бодунов, Опт. и спектр., 34, 490 (1973).
29. Б. Я. Свешников, Усп. физ. наук, 75, 287 (1961).
30. A. H. Alwattar, M. D. Lumb, J. B. Birks, в книге Photophysics of Organic Molecules (Ed. J. B. Birks), Wiley — Intersc. Publ., L.—N. Y., 1973, стр. 403.
31. П. Причесхайм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, М., 1951, стр. 264.
32. Th. Förster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1951, стр. 184.
33. J. Weiss, Disc. Faraday Soc., 27, 99 (1958).
34. H. Linschitz, I. Pekkarinen, J. Am. Chem. Soc., 82, 2411 (1960).
35. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947, стр. 243.
36. H. Linschitz, K. Saranikin, J. Am. Chem. Soc., 80, 4826 (1958).
37. C. Porter, W. R. Wright, J. Chim. Phys., 55, 705 (1958).
38. G. Porter, W. R. Wright, Disc. Faraday Soc., 27, 18 (1959).
39. М. Д. Галанин, Л. В. Левшин, ЖЭТФ, 21, 123 (1951).
40. M. A. Scandola, F. Scandola, V. Carassiti, Mol. Photochem., 1, 403 (1969).
41. H. D. Gafney, A. W. Adamson, J. Phys. Chem., 76, 1105 (1972).
42. L. Moggi, N. Sabbatini, O. Traverso, Mol. Photochem., 5, 11 (1973).
43. J. E. Martin, A. W. Adamson, Theor. Chem. Acta, 20, 119 (1971).
44. E. L. Wehry, J. Am. Chem. Soc., 95, 2137 (1973).
45. N. Sabbatini, M. A. Scandola, V. Carassiti, J. Phys. Chem., 77, 1307 (1973).
46. A. W. Varner, R. B. Dodson, E. L. Wehry, J. Am. Chem. Soc., 94, 946 (1972).
47. K. Weber, Ztschr. Phys. Chem., B15, 18 (1931).
48. K. Weber, Там же, B30, 69 (1935).
49. М. М. Агрест, С. Ф. Килин, М. М. Рикенглаз, И. М. Розман. Опт. и спектр., 27, 446 (1969).
50. А. Е. Панкевея, Изв. Крымского педагогич. ин-та, 29, 344 (1957).
51. А. Е. Панкевея, Изв. АН СССР, сер. физ., 23, 112 (1959).
52. B. Smaller, E. C. Avery, J. R. Remko, J. Chem. Phys., 42, 2608 (1965).
53. C. O. Hill, S. H. Lin, J. Quant. Chem., 3(S), 307 (1969).
54. C. O. Hill, S. H. Lin, J. Chem. Phys., 53, 608 (1970).
55. C. J. Hoijtink, Mol. Phys., 3, 67 (1960).
56. C. J. Hoijtink, Acc. Chem. Res., 2, 114 (1969).
57. V. Breuninger, A. Weller, Chem. Phys. Letters, 23, 40 (1973).
58. D. J. Binet, R. L. Goldberg, L. S. Forster, J. Phys. Chem., 72, 3017 (1968).
59. H. F. Wasgestian, Там же, 76, 1947 (1972).
60. V. Balzani, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, L. Moggi, J. Am. Chem. Soc., 93, 339 (1971).
61. T. Ohno, S. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3385 (1969).
62. T. L. Banfield, D. Husain, Trans. Faraday Soc., 65, 1985 (1969).
63. K. Sandros, Acta Chem. Scand., 18, 2355 (1964).
64. Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971, гл. III.
65. А. Т. Градошко, Д. Т. Кожич, К. Н. Соловьев, М. П. Цвирко, Ж. прикл. спектр., 12, 1121 (1970).
66. H. F. Wasgestian, G. S. Hammond, Theor. Chim. Acta, 20, 186 (1971).
67. P. Yuster, S. I. Weissman, J. Chem. Phys., 17, 1182 (1949).
68. M. L. Bhaumik, M. A. El-Sayed, Там же, 42, 787 (1965).
69. Н. А. Казанская, А. Л. Ермолаев, А. В. Мошинская, А. А. Петров, Ю. И. Херузе, Опт. и спектр., 28, 1150 (1970).
70. S. R. Allsopp, F. Wilkinson, Chem. Phys. Letters, 19, 532 (1973).
71. R. G. Norrish, G. Porter, Nature, 164, 658 (1949).
72. Дж. Портер, Усп. химии, 39, 919 (1970).
73. В. А. Рогов, Ю. И. Наберухин, Ю. Н. Молин, Докл. АН СССР, 213, 148 (1973).
74. E. Zinato, P. Tulli, P. Riccieri, J. Phys. Chem., 75, 3504 (1971).
75. J. Fry, R. S. H. Lin, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 88, 4781 (1966).
76. A. Adamczyk, F. Wilkinson, J. Chem. Soc. Faraday Trans., II, 1972, 2031.
77. J. A. Bell, H. Linschitz, J. Am. Chem. Soc., 85, 528 (1963).
78. R. B. Cundall, G. B. Evans, E. J. Land, J. Phys. Chem., 73, 3982 (1969).
79. К. Б. Яцимирский, В. А. Дагаев, ТЭХ, 4, 339 (1968).
80. К. Б. Яцимирский, В. А. Дагаев, Л. И. Бударин, Там же, 2, 741 (1966).
81. В. А. Дагаев, К. Б. Яцимирский, в сб. Строение молекул и квантовая химия, Киев, 1970, стр. 48.

82. A. Farmilo, F. Wilkinson, *Photochem. Photobiol.*, **18**, 447 (1973).
83. D. J. Carlson, G. D. Mendenhall, T. Suprunchun, D. M. Wiles, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8960 (1972).
84. A. Pfeil, Там же, **93**, 5395 (1971).
85. С. Ф. Гинзбург, Л. Н. Бурцева, В. В. Хряпов, В. И. Станко, ТЭХ, **9**, 841 (1973).
86. A. Volger, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5939 (1968).
87. V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of Coordination Compounds* Acad. Press, London, 1970.
88. W. L. Waltz, R. G. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 241 (1972).
89. A. W. Adamson, *Pure Appl. Chem.*, **20**, 25 (1969).
90. L. Moggi, V. Balzani, *Mol. Photochem.*, **4**, 559 (1972).
91. A. D. Kirk, *Mol. Photochem.*, **5**, 127 (1973).
92. T. L. Kelly, J. F. Endicott, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1937 (1972).
93. «Photochemistry» A Specialist Periodical Report Review of Literature, for 1971—1972, vol. 4, London, 1973.
94. Ch. K. Jorgenson, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Acad. Press, London, N. Y., 1962.
95. M. A. Scandola, F. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1805 (1972).
96. M. Wrighton, D. Bredsen, G. S. Hammond, H. B. Gray, *Chem. Commun.*, 1972, 1018.
97. V. S. Sastry, C. H. Langford, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7533 (1969).
98. N. Sabbatini, V. Balzani, Там же, **94**, 7587 (1972).
99. M. A. Scandala, F. Scandala, Там же, **92**, 7278 (1970).
100. L. Lindquist, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2067 (1966).
101. J. B. Porter, S. N. Chem, H. L. Schlafer, H. Gunssman, *Theor. chim. acta*, **20**, 81 (1971).
102. E. E. Wegner, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 394 (1966).
103. R. Ballardini, G. Varani, H. F. Wasgestian, L. Moggi, V. Balzani, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2947 (1973).
104. F. Bolletta, M. Gleria, V. Balzani, Там же, **76**, 3934 (1972).
105. H. F. Wasgestian, F. Ballardini, G. Varani, L. Moggi, V. Balzani, Там же, **77**, 2614 (1973).
106. I. Fijita, H. Kobayashi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 115 (1972).
107. I. Fijita, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2902 (1973).
108. F. Bolletta, M. Maestri, L. Moggi, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7864 (1973).
109. F. Bolletta, M. Maestri, L. Moggi, *J. Phys. Chem.*, **77**, 861 (1973).
110. M. Wrighton, J. Markham, Там же, **77**, 3042 (1973).