

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124.7

РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

*И. Ю. Мартынов, А. Б. Демяшкевич,
Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин*

Рассмотрены реакции переноса протона с участием электронно-возбужденных ароматических молекул. Обсуждаются и сравниваются методы определения кислотности ароматических молекул в различных электронно-возбужденных состояниях. Отдельно рассмотрены реакции фотопереноса протона в протонных и аprotонных растворителях, в твердой фазе, внутримолекулярный фотоперенос протона. Особое внимание уделено деградации энергии электронного возбуждения в реакциях фотопереноса протона.

Библиография — 186 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| I. Введение | 3 |
| II. Кислотно-основные свойства возбужденных электронных состояний | 4 |
| III. Реакции фотопереноса протона в протонных растворителях | 10 |
| IV. Реакции фотопереноса протона в аprotонных растворителях | 15 |
| V. Реакции внутримолекулярного фотопереноса протона | 18 |
| VI. Фотоперенос протона в твердой фазе | 21 |
| VII. Деградация энергии электронного возбуждения в реакциях фотопереноса протона | 21 |

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия достигнуты значительные успехи в исследовании химических реакций электронно-возбужденных молекул. Выяснен ряд важных особенностей реакций, протекающих в возбужденных электронных состояниях^{1, 2}. Фотовозбуждение молекул приводит к существенному изменению их электронной структуры и реакционной способности. Среди реакций возбужденных молекул особый интерес представляют кислотно-основные реакции, связанные с присоединением или отщеплением протона. Фотоперенос протона является простейшим примером гетеролитической реакции и чрезвычайно удобен для исследования общих закономерностей реакций электронно-возбужденных молекул. Реакции фотопереноса используются в квантовых генераторах^{3, 4}, фотохромных материалах^{5, 6}.

Известно два типа реакций переноса протона. Перенос протона по системе водородных связей (между двумя гетероатомами) протекает и в основном, и в возбужденных электронных состояниях почти без энер-

гии активации с очень высокими константами скорости — до 10^{10} — 10^{11} л/моль·сек. При отсутствии водородной связи (если хотя бы один из реагентов является СН-кислотой или С-основанием) для реакций переноса протона характерна значительная энергия активации, и величина констант скорости менее 10^7 л/моль·сек. Механизмы этих двух типов реакций переноса протона существенно различны⁷. В возбужденных электронных состояниях перенос протона по системе водородных связей обычно протекает с сохранением электронного возбуждения (адиабатически). Для СН-кислот и С-оснований при реакциях фотопереноса протона происходит потеря электронного возбуждения. Данный обзор посвящен реакциям фотопереноса протона по системе водородных связей. Рассмотрены кислотно-основные свойства электронно-возбужденных органических молекул, реакции переноса протона в жидких и твердых растворах, а также процессы деградации энергии электронного возбуждения при фотопереносе протона.

II. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

При поглощении света молекулой органического соединения и переходе ее в возбужденное состояние происходит перераспределение электронной плотности. В частности, в молекулах, содержащих гетероатом N, O, S происходит повышение или понижение плотности неподеленной пары электронов у гетероатома, следствием чего является изменение кислотно-основных свойств органической молекулы.

Изменение кислотно-основных свойств, происходящее при фотовозбуждении, обнаружено сравнительно давно. Еще в 1931 г. Вебер⁸ на примере 1-нафтиламин-4-сульфоната обнаружил изменение спектра флуоресценции при изменении кислотности раствора, хотя спектр поглощения не изменился. Ферстер⁹⁻¹¹ связал это явление с изменением кислотно-основных свойств молекул в возбужденном состоянии. Позже вопрос о кислотно-основных свойствах электронно-возбужденных молекул и фотопереносе протона был детально исследован Веллером¹²⁻¹⁴. Фотоперенос протона в твердых слоях наблюдали в 1947 г. Теренин и Калякин¹⁵. К настоящему времени определены р K возбужденных состояний большого числа соединений; эти значения приведены в табл. 1.

Для определения р K возбужденных состояний используются различные спектральные методы. Рассмотрим кратко каждый из них.

1. Метод, основанный на так называемом цикле Ферстера¹⁰, можно назвать термодинамическим методом. В этом методе установление протолитического равновесия в возбужденном состоянии не является необходимым; достаточно знать спектральные характеристики начальных и конечных продуктов фотопротолитической диссоциации.

Рассматривая диаграмму (рис. 1), где ΔH и ΔH^* — изменения энталпии при диссоциации в основном и возбужденном состояниях соответственно, ΔE_{AH} и ΔE_{A^-} — разница в энергиях между двумя состояниями для недиссоциированной и диссоциированной форм соответственно, можно записать

$$\Delta H - \Delta H^* = \Delta E_{AH} - \Delta E_{A^-}. \quad (1)$$

Предполагая далее, что изменения энтропии в ходе протолитической диссоциации в основном и возбужденном состояниях равны, получим

$$\ln \frac{K^*}{K} = \frac{\Delta E_{AH} - \Delta E_{A^-}}{RT}, \quad (2)$$

ТАБЛИЦА 1

Константы кислотности органических соединений в различных электронных состояниях в водных растворах

| Соединение | $pK(S_0)$ | $pK(S_1)$ | $\Delta pK(S_1)$ | Метод | Ссылка на литературу | $pK(T)$ | Метод | Ссылка на литературу |
|--------------------------------------|-----------|-----------|------------------|--------|----------------------|---------|-------|----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| ОН-Кислоты | | | | | | | | |
| Фенол | 10,0 | 4,1 | — | 1в | 30* | 8,5 | 1г | 29* |
| | — | 5,7 | — | 1в | 28* | — | — | — |
| Фенол (в этаноле) | 11,97 | 6,3 | — | 1а | 70* | 10,5 | — | 70 |
| <i>n</i> -Бромфенол | 9,36 | 3,1 | — | 1в | 29 | 7,7 | 1г | 29 |
| | — | 2,9 | — | 1в | 30 | — | — | — |
| | — | 3,1 | — | 1в | 20** | — | — | — |
| <i>n</i> -Крезол | 10,3 | 4,3 | — | 1в | 20** | 8,6 | 1г | 29 |
| <i>n</i> -Метоксифенол | 10,24 | 5,7 | — | 1в | 30 | 8,4 | 1г | 29 |
| <i>n</i> -Феносульфонат | 8,97 | 2,3 | — | 1в | 30 | 7,5 | 1г | 29 |
| | — | 2,4 | — | 1в | 20** | — | — | — |
| 1-Нафтол | 9,23 | 2,0 | — | 1а | 98 | — | — | — |
| | 10 | 2,68 | — | 2а | 86 | — | — | — |
| | — | — | 7,65 | 1в | 86 | — | — | — |
| | 9,6 | 0,7 | — | 1а | 91 | — | — | — |
| | — | 2,37 | — | 2а | 91 | — | — | — |
| 2-Нафтол | 9,49 | 2,81 | — | 2а | 98 | 8,1 | 2в | 83 |
| | — | 2,5 | — | 1а | 98 | — | — | — |
| | — | 3,0 | — | 2а | 103 | — | — | — |
| | — | 3,2 | — | 2а | 104 | — | — | — |
| | — | 3,4 | — | 1а | 104 | — | — | — |
| | — | 3,0 | — | 1а | 30 | — | — | — |
| | — | 3,07 | — | 1в | 91 | — | — | — |
| 2-Нафтол-5-сульфонат | 9,18 | 0,73 | — | 2а | 12** | — | — | — |
| 2-Нафтол-6-сульфонат | 9,10 | 1,66 | — | 2а | 98** | — | — | — |
| 1-Нафтол-2-сульфонат | 9,53 | 0,4 | 9,2 | 2б | 77* | 7,9 | 1г | 77 |
| 1-Нафталинсульфокислота | -10,6 | -3,7 | — | 2б | 52* | — | — | — |
| Нафталин-диол-2,7 | 9,37 | 8,20 | — | 1а | 91* | — | — | — |
| | — | -1,0 | — | 16 | 91 | — | — | — |
| | — | 3,37 | — | 1в | 91 | — | — | — |
| | — | 2,65 | — | 2а | 91 | — | — | — |
| | — | 2,46 | — | 2а | 86 | — | — | — |
| 1-Оксипирен | 8,7 | 3,2 | — | 1а, 1б | 84 | — | — | — |
| 3-Оксипирен-5,8,10-три-сульфонат | 7,10 | 4,0 | — | 1а | 98** | — | — | — |
| Бензойная кислота | 4,16 | 9,5 | — | 1в | 30* | — | — | — |
| (Бензойная кислота) H^+ | -7,3 | 0 | — | 2а | 99 | — | — | — |
| | -7,26 | 1,62 | — | 1а | 35* | — | — | — |
| | — | -2,0 | — | 1а | 53** | -4,9 | 1г | 53 |
| Салициловая кислота | —COOH | — | -1,5 | 1а | 87* | — | — | — |
| —OH | — | — | -0,2 | 1а | 87* | — | — | — |
| Метилсалицилат ($-OH$) | — | — | 6,1 | 1а | 87 | — | — | — |
| 2-Нафтоиновая кислота | 4,21 | 11,5 | — | 1в | 30* | — | — | — |
| | 4,2 | 6,6 | — | 1а | 82*, 83* | — | — | — |
| (2-Нафтоиновая кислота) H^+ | -6,9 | 1,5 | — | 2а | 99* | — | — | — |
| | -8,0 | 1,4 | — | 2б | 48* | — | — | — |
| 1-Антраценкарбоновая кислота | 3,7 | 6,9 | — | 1а | 82* | 5,6 | 2в | 82* |
| (1-Антраценкарбоновая кислота) H^+ | -8,5 | 1,7 | — | 2б | 75* | — | — | — |
| (9-Антраценкарбоновая кислота) H^+ | -7,4 | -3,4 | — | 1в | 73** | — | — | — |
| 1-Пиренкарбоновая кислота | 4 | 8,1 | — | 1а, 1б | z4 | 5,2 | 2в | 84 |
| 1-Оксантрахинон | 9,3 | — | — | — | — | 8,8 | 2в | 56* |
| 1-Оксифлуорен (Анизол) H^+ | 9,3 | — | — | — | — | 8,4 | 2в | 56* |
| | -6,8 | -5 | — | 1а | 38 | — | — | — |

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

| Соединение | $pK(S_0)$ | $pK(S_1)$ | $\Delta pK(S_1)$ | Метод | Ссылка на литературу | $pK(T)$ | Метод | Ссылка на литературу |
|--|---------------|-------------|------------------|----------|----------------------|-------------|-----------|----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| (Ацетофенон) H^+ | -6,15 -6,0 | 7,02 1,0 | — — | 1а 2а | 35 99 | — — | — — | — — |
| (Бензофенон) H^+ | -5,7 | -3,6 | — | 1в | 45* | -0,4 1,5 | 1г *** | 45* 78** |
| <i>n</i> -Оксибензофенон | 6,5 | -4 | — | — *** | — 72 | 3,5 | **** | 72 |
| Флавон (основность) | -1,33 | -5,4 | — | 1в | 44* | — | — | — |
| (Ксантон) H^* | -4,1 | 0,96 | — | 2б | 55** | 3,0 | 2г | 55 |
| (Кумарин) H^+ | — | -5,3 | — | 1б | 57* | — | — | — |
| Тирозин (-COOH) | 2,3 | — | 5 | 1а | 57 42 | — — | — — | — — |
| NH-Кислоты | | | | | | | | |
| 2-Аминопиридин | — | 12,0 | — | 1б | 66* | — | — | — |
| (2-Аминопиридин) H^+ | 6,86 | 8,95 | — | 1в | 64* | — | — | — |
| (2-Аминопиридин) H^{2+} | -7,6 | -19,8 | — | 1а | 66* | — | — | — |
| (2-транс-Стирилпиридин) H^+ | 4,98 | 11,4 | — | 1в | 51* | — | — | — |
| (Хинолин) H^+ | 4,9 | — | -5,0 | 1а | 23 | 6,0 | 2в | 83 |
| (Хинолин) H^+ (в этаноле) | 4,12 | 9,5 | — | — *** | 70 | 4,8 | — | 70 |
| (Изохинолин) H^+ | 5,14 | 7,5 | — | 1в | 91* | — | — | — |
| 2-Аминохинолин | — | 12,7 | — | 2б | 62* | — | — | — |
| (5-Аминохинолин) H^+ | — | 10,9 | — | 1в | 59* | — | — | — |
| (6-Аминохинолин) H^{2+} | 1,2 | -11,2 | — | 1а | 58* | — | — | — |
| (Акридин) H^+ | 5,45 | 10,3 | — | 1а | 102** | 5,6 | 2в | 83 |
| (Акрилон) H^+ | -0,6 | 0,92 | — | 2а | 101** | — | — | — |
| (1-Азафенантрен) H^+ | 5,2 | 11,5 | — | 1а, 1б | 84* | 7,0 | 2в | 84** |
| — | 4,75 | 10,5 | — | 1в | 49* | 7,4 | 1г | 49* |
| (2-Азафенантрен) H^+ | 4,6 | 9,4 | — | 1а, 1б | 84 | 4,6 | 2в | 84 |
| (3-Азафенантрен) H^+ | 5,38 | 9,5 | — | 1в | 49 | 7,2 | 1г | 49 |
| (4-Азафенантрен) H^+ | 4,2 | 11,0 | — | 1а, 1б | 84 | 5,7 | 2в | 84** |
| (9-Азафенантрен) H^+ | 4,6 | 9,6 | — | 1а, 1б | 84 | 5,7 | 2в | 84** |
| (5,6-Диазафенантрен) H^+ | 2,2 | -0,07 | — | 2б | 100 | — | — | — |
| (<i>o</i> -Фенантролин) H^+ | 4,85 | 12,7 | — | 1б | 34** | 6,7 | 1г | 43 |
| (<i>o</i> -Фенантролин) H^{2+} | -1,4 | -2,2 | — | 1б | 34** | -3,8 | 1г | 43 |
| 1-Нафтиламин | — | 13,5 | — | 1в | 95 | — | — | — |
| (1-Нафтиламин) H^+ | 3,9 | -4 | — | 1а | 91 | — | — | — |
| (2-Нафтиламин) H^+ | 4,07 | -1,5 | — | 2а | 11, 94 | 3,3 | 2в | 83* |
| 2-Нафтиламин | — | 12,2 | — | 2а | 11 | — | — | — |
| — | 12,3 | — | 1в | 95 | — | — | — | — |
| — | 14 | 11,86 | — | 2б | 50* | — | — | — |
| (1-Аминоантрацен) H^+ | 3,3 | -5,5 | 8,8 | 1а | 85 | 3,5 | 1г | 85** |
| (2-Аминоантрацен) H^+ | 3,45 | -5,4 | 8,8 | 1а | 85 | 3,6 | 1г | 85** |
| (9-Аминоантрацен) H^+ | 2,7 | -6,1 | 8,8 | 1а | 85 | 3,0 | 1г | 85 |
| (1-Аминопирен) H^+ | 2,8 | -5,8 | — | 1а, 1б | 84 | 3,5 | 2в | 84 |
| (4-Аминопирен) H^+ | — | — | -2 | 2а | 96 | — | — | — |
| 3-Ацетиламинопирен-5,8,10-трисульфонат | 13,9 | 6,9 | — | 2а | 97** | — | — | — |
| Индол | — | 12,3 | — | 2б | 90 | — | — | — |
| — | — | — | 7,5 | 1в | 68 | — | — | — |
| (Индол) H^+ | -3,5 | 2,1 | — | 2б | 90 | — | — | — |
| (1-Метилиндол) H^+ | -2,32 | 1,8 | — | 2б | 90* | — | — | — |
| (Бензимидазол) H^+ | — | — | -6,3 | 1в | 68 | — | — | — |
| (Индол) H^+ | — | — | -5,0 | 1в | 68 | — | — | — |
| (Бензотриазол) H^+ | — | — | -2,4 | 1в | 68 | — | — | — |
| Карбазол | 21,1 | 11,9 | — | 2б | 92 | — | — | — |
| (Карбазол) H^+ | — | -1,3 | — | 2б | 92 | — | — | — |

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

| Соединение | $pK(S_0)$ | $pK(S_1)$ | $\Delta pK(S_1)$ | Метод | Ссылка на литературу | $pK(T)$ | Метод | Ссылка на литературу |
|--|-----------|-----------|------------------|-------|----------------------|---------|-------|----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| (ArN = NPh) H ⁺ | -3,00 | 13,62 | — | 1a | 35* | — | — | — |
| (Феназин) H ²⁺ | -4,3 | 4,1 | — | 1b | 79 | — | — | — |
| (Феназин) HMe ²⁺ | -3,5 | 3,3 | — | 1b | 79 | — | — | — |
| (Феназин) H ⁺ | 3,8 | 8,5 | — | 1b | 79 | — | — | — |
| (Феназин) HMe ⁺ | 5,7 | 10,4 | — | 1b | 79 | — | — | — |
| (1-Амино-2-нафтол) H ⁺ | 4,0 | 0,6 | — | **** | 60* | — | — | — |
| (Хинолин-2-карбоновая кислота) H ²⁺ | — | -6,4 | — | 26 | 76* | — | — | — |

* В работе также приведены значения кислотности родственных соединений.

** В работе также приведены значения кислотности, определенные другими методами.

*** Величина pK определена из данных по зависимости констант скорости гибели триплетных состояний от кислотности среды.

**** Метод определения не указан.

В литературе имеются данные по константам кислотности нафтолов¹¹, оксихинолинов^{38, 39, 40, 61, 65, 67, 74, 88, 93}, 8-меркаптохинолинов⁴⁰, аминохинолинов¹⁰, нитрохинолинов⁴³, аминоантраценов¹⁰, нитробензола²⁰, азо- и азоксибензолов³⁹, 5,6-диазафенантрена⁴⁶, индолизидина⁴⁷, люмифлавина⁴⁸, тиониана^{54, 71, 80}, варфарина¹⁰, рибофлавина¹⁰, азуринов⁵⁴, флуоресцина и дихлорфлуоресцина⁴⁶, пуринов⁴⁶ и ряда других соединений^{10, 112-115}.

где K и K^* — константы равновесия протолитической диссоциации в основном и возбужденном состояниях соответственно. Если выразить разницу энергий через разность волновых чисел ($\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$) и подставить численное значение R , то для комнатной температуры ($T=298 \text{ K}$)

$$pK = pK^* + 2,1 \cdot 10^{-3} \Delta\nu. \quad (3)$$

В этом уравнении $\Delta\nu$ определяется экспериментально. Следует отметить, что во-первых, приведенное выше уравнение применимо только в случае равенства изменения энтропии в ходе протолитической диссоциации в основном и возбужденных состояниях. Несовпадение значений pK^* , измеренных с использованием этого метода, со значениями,

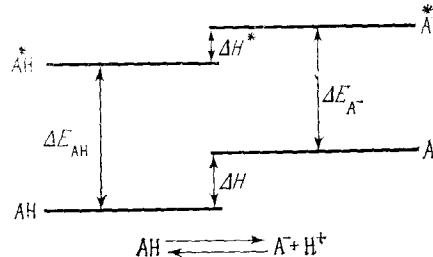


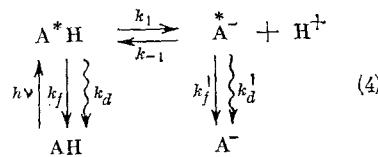
Рис. 1. Упрощенная диаграмма энергетических уровней для кислотной диссоциации в основном и возбужденном электронном состоянии

полученными другими методами, иногда относят за счет невыполнения именно этого условия¹⁶. Во-вторых, $\Delta\nu$ относится к чисто электронным переходам — между нулевыми колебательными подуровнями соответствующих электронных уровней (0—0-переход). Для соединений в растворах трудно определить частоту 0—0-перехода (а значит, и ее сдвиг), поэтому обычно измеряют сдвиг максимумов в спектрах поглощения

кислой и основной формы (метод 1а), или в спектрах флуоресценции этих форм (метод 1б). Часто используют также среднее значение сдвига в спектрах поглощения и флуоресценции (метод 1в). Этот метод можно применять также для определения рН триплетных состояний. В этом случае экспериментально измеряют сдвиг коротковолнового максимума в спектре фосфоресценции, принимая его за сдвиг частоты 0—0-перехода (метод 1г).

2. Метод, основанный на измерении интенсивности или квантовых выходов флуоресценции в стационарных условиях, подробно разработан Веллером¹².

Рассмотрим схему фотопротолитической диссоциации кислоты АН.



Для этой схемы, используя метод стационарных концентраций, можно получить следующие выражения:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{1 + k_{-1}\tau_0'[\text{H}^+]}{1 + k_{-1}\tau_0'[\text{H}^+] + k_1\tau_0}, \quad (5)$$

$$\frac{\Phi \cdot \Phi_0'}{\Phi' \cdot \Phi_0} = \frac{1}{k_1\tau_0} + \frac{k_{-1}\tau_0'}{k_1\tau_0} [\text{H}^+], \quad (6)$$

где Φ — квантовый выход флуоресценции недиссоциированной формы при некоторых определенных значениях рН, Φ' — квантовый выход флуоресценции диссоциированной формы при тех же значениях рН, Φ_0 — квантовый выход флуоресценции недиссоциированной формы в отсутствие протолитической реакции, Φ_0' — квантовый выход флуоресценции диссоциированной формы в щелочном растворе, k_1 и k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакции, k_f и k_f' — константы скорости процессов флуоресценции недиссоциированной и диссоциированной формы, k_d и k_d' — константы скорости мономолекулярных процессов безызлучательной дезактивации недиссоциированной и диссоциированной формы, $\tau_0 = 1/(k_1 + k_d)$ и $\tau_0' = 1/(k_f' + k_d')$ — времена затухания флуоресценции недиссоциированной и диссоциированной формы соответственно.

Построив зависимость $\Phi \cdot \Phi_0' / \Phi' \cdot \Phi_0$ от $[\text{H}_3\text{O}^+]$, можно получить константы скорости k_1 и k_{-1} , и константу равновесия фотопротолитической диссоциации $K^* = k_1/k_{-1}$ (метод 2а). Необходимым условием применимости метода 2а является установление (хотя бы частично) кислотно-основного равновесия в возбужденном состоянии. В некоторых случаях необходимо учитывать вклад нестационарности в кинетику фотопротолитической диссоциации. Тогда уравнение (6) приобретает вид

$$W \frac{\Phi \cdot \Phi_0'}{\Phi' \cdot \Phi_0} - (1 - W) = \frac{1}{k_1\tau_0} + \frac{k_{-1}\tau_0'}{k_1\tau_0} [\text{H}^+]. \quad (7)$$

Здесь $(1 - W)$ — доля молекул, реагирующих сразу после возбуждения, до установления стационарного состояния. Величину W можно вычислить из данных по изменению относительных квантовых выходов флуоресценции.

ресценции в зависимости от pH раствора методом последовательных приближений, зная соответствующие коэффициенты диффузии¹⁷.

Иногда используют метод, в котором за значение pK^* принимают значение pH раствора, соответствующее точке перегиба графика зависимости относительного квантового выхода флуоресценции от pH раствора (метод 2б). Однако было показано^{18, 19}, что этот метод часто не дает истинного значения pK^* . По уравнению (5), значение pH точки перегиба ($pH_{1/2}$) в координатах ϕ/ϕ_0 — pH равно *.

$$pH_{1/2} = \lg \frac{k_{-1}\tau'_0}{1 + k_1\tau_0}. \quad (8)$$

В этом случае, если $k_1\tau_0 \gg 1$, имеем

$$pH_{1/2} = pK^* + \lg \frac{\tau'_0}{\tau_0}. \quad (9)$$

Таким образом, $pH_{1/2} \approx pK^*$, если $\tau_0 \approx \tau'_0$, но в этом случае лучше применять более точный метод 2а. Метод 2б используется тогда, когда у одной из форм (АН или А⁻) флуоресценция отсутствует, но при этом условии ошибка особенно велика. Действительно, пусть А⁻ не флуоресцирует. Это означает, что $\phi_0' < 10^{-4}$ и $\tau_0' < 10^{-12}$ сек, если $\tau_0 = 10^{-8}$ сек, то $pH_{1/2} < pK^* - 4$. Метод точки перегиба может применяться для определения значений pK триплетных молекул, поскольку за время жизни триплетного состояния протолитическое равновесие успевает установиться. За значение $pK(T)$ принимают значение pH точки перегиба на графике зависимости интенсивности триплет-триплетного поглощения (метод 2в) или фосфоресценции (метод 2г) от pH раствора.

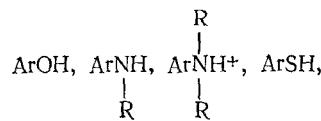
На основании измерений pK^* ароматических гидроксисоединений авторы²⁰ пришли к выводу, что методы 2б и 1в обычно дают сходные результаты, которые не совпадают с результатами, полученными по методу 1а, причем различие находится за пределами ошибки эксперимента. Предполагается, что это различие обусловлено релаксацией молекул растворителя, происходящей за время жизни возбужденной молекулы. Тогда значения частоты 0—0-переходов в спектрах поглощения и флуоресценции будут различаться. Подтверждением этого служат измерения pK^* в твердых растворах²⁰, где релаксация растворителя затруднена. В этом случае все три метода дают близкие результаты.

Разница значений pK основного и возбужденного состояний может достигать нескольких порядков. Согласно теории переноса заряда²¹, такой скачок в кислотности является следствием смешения конфигурации соответствующего электронно-возбужденного состояния с возможной конфигурацией состояния с переносом заряда (СТ), которое обладает большей энергией. Величина смешения тем больше, чем меньше разница в энергиях двух состояний, поэтому $\Delta pK(S_0 - S_1) > \Delta pK(S_0 - T)$. Однако, используя эту теорию, нельзя объяснить близкие значения pK основного и триплетного состояний, найденные экспериментально. Теория резонанса предсказывает²², что относительный вклад СТ-структур по сравнению с бирадикальной структурой должен быть больше в состоянии S_1 , чем в триплетном состоянии. Эта теория легко объясняет малые изменения pK^* синглетных состояний ароматических карбоксильных кислот на том основании, что для этих соединений существует только одна резонансная структура, включающая связь С=О. Теоре-

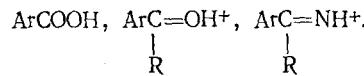
* В точке перегиба ϕ/ϕ_0 равно полусумме относительных квантовых выходов флуоресценции АН в кислой и основной среде.

тически также показано^{23, 31, 32}, что кислотность при фотовозбуждении может как увеличиваться, так и уменьшаться.

При рассмотрении табл. 1 можно видеть, что кислотность синглетных возбужденных состояний увеличивается для соединений, в которых отщепляемый протон находится в α -положении:



и уменьшается для соединений, в которых отщепляемый протон находится в β -положении:



Основность аминов анилинового типа в синглетном возбужденном состоянии уменьшается, а аминов акридинового типа — увеличивается. Аналогичная тенденция наблюдается для триплетного состояния, но она менее выражена.

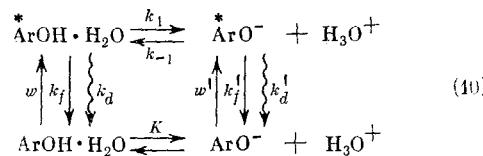
Ряд интересных результатов был получен при использовании уравнения Гаммета. На примере производных фенола, 2,4-динитрофенилгидразонов и других производных бензола было замечено²⁴⁻²⁸, что имеется линейная зависимость между Δv (в спектрах поглощения) и величиной σ заместителя (для основного состояния). Отсюда следует¹⁶, что поскольку изменение pK основного состояния для этих соединений подчиняется уравнению Гаммета, то pK^* также должно подчиняться уравнению Гаммета. Такая корреляция была получена на примере серии мета- и пара-замещенных фенолов²⁹. Изменение значения ρ для этих соединений по сравнению с основным состоянием указывает¹⁶, на изменение электронного взаимодействия в возбужденном состоянии.

Для многих соединений pK^* дейтерированной формы меньше, чем недейтерированной³⁰.

III. РЕАКЦИИ ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

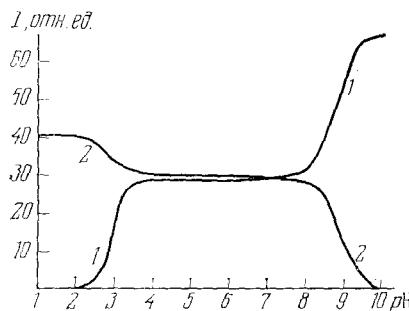
Впервые реакции фотопереноса протона были открыты и изучены в водных растворах. Ферстер^{10, 11} изучил подобные реакции для растворов оксипроизводных пирена и нафтилина в воде. Резкое возрастание кислотности этих соединений при возбуждении приводит к их диссоциации за время жизни возбужденного состояния с образованием возбужденных ионов сопряженного основания и иона гидроксония. Детально эти системы были исследованы Веллером^{47, 97, 98, 102, 116}, который изучил спектры флуоресценции многих ароматических оксисоединений, ароматических аминов и гетероциклических оснований в широком интервале значений pH. Во многих случаях равновесие в возбужденном состоянии полностью не устанавливается вследствие конкуренции процессов излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденных молекул. Типичная кривая зависимости от pH флуоресценции диссоциированной и недиссоциированной форм приведена на рис. 2 (для 2-нафтола). Общую схему всех темновых и фотохимических процессов, происходящих в водных растворах оксипроизводных ароматических соединений, мож-

но записать следующим образом:



где W и W' — скорости поглощения света недиссоциированными молекулами и ионами соответственно. Зависимости относительных квантовых выходов флуоресценции диссоциированной и недиссоциированной

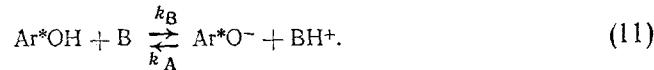
Рис. 2. Зависимость от рН интенсивности флуоресценции (1) диссоциированной (1) и недиссоциированной (2) форм 2-нафтола в водном растворе¹⁷⁶



форм от концентрации водородных ионов описываются уравнениями (5) и (6). Аналогичные зависимости относительных квантовых выходов флуоресценции протонированной и непротонированной форм от концентрации гидроксил-ионов наблюдаются для оснований, у которых протоно-акцепторные свойства в возбужденном состоянии выражены сильнее, чем в основном (например, для акридина).

Рассмотрим более подробно систему 2-нафтол — вода. Скорость протолитической диссоциации возбужденного 2-нафтола довольно мала по сравнению со скоростями флуоресценции и безызлучательной дезактивации, и большая часть возбужденных молекул 2-нафтола дезактивируется, не успевая диссоциировать. Поэтому в области значений рН 3–8 равновесие в данной системе в возбужденном состоянии полностью не устанавливается. Энергия активации диссоциации возбужденных молекул 2-нафтола равна 16,8 кДж/моль. Лимитирующей стадией переноса протона в данной системе, вероятно, является переориентация молекул воды в сольватной оболочке, требующая энергии активации. Скорость обратной реакции, по-видимому, лимитируется диффузией. При диссоциации возбужденного 2-нафтола наблюдается значительный кинетический изотопный эффект¹⁰³. Константы скорости диссоциации равны $5,29 \cdot 10^7$ и $1,3 \cdot 10^7$ сек⁻¹ в H_2O и D_2O соответственно, а соответствующие константы скорости обратных реакций равны $5,5 \cdot 10^{10}$ и $3,5 \cdot 10^{10}$ л/моль·сек. Влияние изотопного замещения существенно больше для прямой реакции, чем для обратной, для которой эффект в значительной степени объясняется различием коэффициентов диффузии ионов в H_2O и D_2O . Пока неясно, связано ли уменьшение константы скорости диссоциации возбужденного 2-нафтола в D_2O с увеличением энергии активации вследствие меньшей колебательной энергии нулевого уровня связи $\text{O}-\text{D}$, чем $\text{O}-\text{H}$, или с уменьшением величины предэкспоненциального множителя. Влияние изотопного замещения на константы равновесия протолитической диссоциации возбужденных ароматических оксисоединений изучено в работе³⁰.

Протоноакцепторные свойства воды, так же, как и ее способность отдавать протон, довольно слабы, и поэтому более сильные основания и кислоты, присутствующие в растворе, могут конкурировать с водой при реакции с возбужденными донорами и акцепторами протона:



Зависимости квантовых выходов флуоресценции протонированной и непротонированной форм от концентрации ионов водорода (или гидроксила) и добавленного основания (или кислоты) записываются следующим образом ¹⁷⁴:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \left(1 + \frac{k_1 \tau_0 + k_B [\text{B}] \tau_0}{1 + k_{-1} \tau_0 [\text{H}_3\text{O}^+] + k_A [\text{BH}^+] \tau_0} \right)^{-1}, \quad (12)$$

$$\frac{\Phi'}{\Phi_0} = \left(1 + \frac{1 + k_{-1} \tau_0 [\text{H}_3\text{O}^+] + k_A [\text{BH}^+] \tau_0}{k_1 \tau_0 + k_B [\text{B}] \tau_0} \right)^{-1}. \quad (13)$$

В табл. 2 приведены значения констант скорости фотопереноса протонных растворителей, определенные различными исследователями. Из табл. 2 видно, что значения констант скорости реакций фотопереноса протона, в которых принимают участие противоположно заряженные ионы, имеют порядок 10^{10} — 10^{11} л/моль·сек и слабо зависят от химической природы реагирующих ионов. Это является свидетельством в пользу того, что такие реакции лимитируются диффузией. Незначительные отличия констант скорости, вероятно, обусловлены различием в коэффициентах диффузии и стерических факторами.

Константы скорости диссоциации возбужденных оксипроизводных ароматических соединений находятся в широком интервале значений и зависят от природы оксисоединения. Веллер ¹²² и Деркачева ⁵⁶ отмечают линейную зависимость между величинами $\lg k_1$ и $\text{p}K_a^*$ для ряда оксипроизводных и диоксипроизводных нафтилина. Лимитирующей стадией в этих реакциях, по-видимому, является собственно перенос протона на растворитель, сопровождающийся диэлектрической релаксацией полярного растворителя. Молекула воды является слабым акцептором протона, и диссоциация возбужденных ароматических соединений в водных растворах протекает исключительно благодаря высокой полярности воды и специфической сольватации образующихся ионов. Подтверждением этого может служить отсутствие сколько-нибудь заметной диссоциации возбужденных молекул 2-нафтола в абсолютном этаноле ¹²³, менее полярном, чем вода. Соединения, имеющие большую кислотность, такие как возбужденные аммониевые производные пирена, диссоциируют и в спиртовых растворах ⁹⁶. При изучении диссоциации соединений, кислотность которых в возбужденном состоянии изменяется в пределах четырех порядков (в метаноле, этаноле, n -пропаноле и n -бутаноле) Веллер ⁹⁶ показал, что константы скорости ионизации практически не зависят от природы ароматического соединения, а зависят только от температуры и природы растворителя. Это является непосредственным доказательством того, что в этих системах лимитирующей стадией фотопереноса протона является переориентация молекул полярного растворителя. Реакция возбужденных ароматических оксисоединений с гораздо более сильными акцепторами протона, чем вода и спирты — анионами карбоновых кислот — протекает с более высокими скоростями, чем диссоциация и, по-видимому, лимитируется диффузией.

ТАБЛИЦА 2
Константы скорости реакций фотопереноса протона в протонных растворителях

| Кислота | Основание | Раствори-тель | <i>T</i> , °C | <i>k</i> · 10 ⁻⁸ ** л/моль · сек | Ссылка на литературу |
|--|--|------------------|---------------|--|----------------------|
| 2-Нафтол * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 0,44 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | 2-нафтолят * | H ₂ O | 20 | 490 (2) | 86 |
| 1-Нафтол * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 0,81 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | 1-нафтолят* | H ₂ O | 20 | 390 (2) | 86 |
| 1,2-Диоксинафталин * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 1,8 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | ион 1,2-диоксинафта- лина * | H ₂ O | 20 | 400 (2) | 86 |
| 1,5-Диоксинафталин * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 0,4 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | ион 1,5-диоксинафта- лина * | H ₂ O | 20 | 320 (2) | 86 |
| 1,7-Диоксинафталин * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 0,32 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | ион 1,7-диоксинафта- лина * | H ₂ O | 20 | 430 (2) | 86 |
| 1,8-Диоксинафталин * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 0,5 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | ион 1,8-диоксинафта- лина * | H ₂ O | 20 | 360 (2) | 86 |
| 2,3-Диоксинафталин * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 0,28 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | ион 2,3-диоксинафта- лина * | H ₂ O | 20 | 470 (2) | 86 |
| 2,6-Диоксинафталин * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 0,16 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | ион 2,6-диоксинафта- лина * | H ₂ O | 20 | 410 (2) | 86 |
| 2,7-Диоксинафталин * | H ₂ O | H ₂ O | 20 | 1,25 (1) | 86 |
| H ₃ O ⁺ | ион 2,7-диоксинафта- лина * | H ₂ O | 20 | 310 (2) | 86 |
| (Акридин) H ⁺ | OH ⁻ | H ₂ O | 25 | 185 (2) | 102 |
| (Акридин) H ⁺ | NH ₃ | H ₂ O | 25 | 0,25 (2) | 102 |
| H ₃ O ⁺ | 2-нафтолят * | H ₂ O | 25 | 480 (2) | 98 |
| 2-Нафтол * | C ₆ H ₅ COO ⁻ | H ₂ O | 25 | 28,6 (2) | 98 |
| 2-Нафтол * | C ₆ H ₅ COO ⁻ | H ₂ O | 55 | 27,6 (2) | 98 |
| 2-Нафтол * | CH ₃ COO ⁻ | H ₂ O | 25 | 29,0 (2) | 98 |
| H ₃ PO ₄ | 2-нафтолят * | H ₂ O | 25 | 29,1 (2) | 116 |
| 2-Нафтол* | HCOO ⁻ | H ₂ O | 25 | 24,0 (2) | 98 |
| 2-Нафтол* | H ₂ PO ₄ ⁻ | H ₂ O | 25 | 6,0 (2) | 116 |
| HCOOH | 2-Нафтолят * | H ₂ O | 25 | 0,33 (2) | 98 |
| H ₃ O ⁺ | 1-циано-2-нафтолят * | H ₂ O | 25 | 210 (2) | 116 |
| NH ₄ ⁺ | акридин * | H ₂ O | 25 | 5,7 (2) | 102 |
| H ₃ BO ₃ | акридин * | H ₂ O | 25 | 3,8 (2) | 116 |
| Mg (H ₂ O) _n ²⁺ | акридин * | H ₂ O | 25 | 0,94 (2) | 116 |
| 2-Нафтол * | H ₂ O | H ₂ O | 25 | 0,53 (1) | 103 |
| 2-Нафтол * | D ₂ O | D ₂ O | 25 | 0,43 (1) | 103 |
| H ₃ O ⁺ | 2-нафтолят * | H ₂ O | 25 | 550 (2) | 103 |
| D ₂ O ⁺ | 2-нафтолят * | D ₂ O | 25 | 350 (2) | 103 |
| H ₂ O | бензохинолин * | H ₂ O | 25 | 0,07 (1) | 117 |
| (Бензохинолин) H ⁺ | H ₂ O | H ₂ O | 25 | 120 (2) | 117 |
| 2-Нафтол * | H ₂ O | H ₂ O | 25 | 0,45 (1) | 118 |
| 2-Нафтол * | CH ₃ COO ⁻ | H ₂ O | 20 | 24,0 (2) | 119 |
| 3-Ацетиламинопирен-5, 8,9-трисульфонат * | OH ⁻ | H ₂ O | 25 | 1,48 (2) | 97 |
| То же | (CH ₃) ₂ NH | H ₂ O | 25 | 0,45 (1) | 97 |
| » | CH ₃ NH ₂ | H ₂ O | 25 | 0,46 (2) | 97 |
| 3-Ацетиламинопирен-5, 8,9-трисульфонат * | (CH ₃) ₃ N | H ₂ O | 25 | 0,22 (2) | 97 |
| То же | NH ₃ | H ₂ O | 25 | 0,23 (2) | 97 |
| 2-Нафтол * | CH ₃ COO ⁻ | метанол | 20 | 8,1 (2) | 119 |
| 2-Нафтол * | CH ₃ COO ⁻ | этанол | 20 | 5,0 (2) | 119 |

* Воздушная молекула.

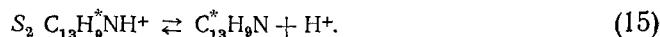
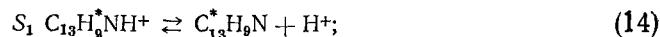
** (1) — Константа скорости псевдомономолекулярной реакции, сек⁻¹; (2) — константа скорости бимолекулярной реакции, л/моль · сек.

Константы скорости реакций возбужденного 2-нафтола с этими основаниями практически не зависят от основности анионов, которая изменяется в пределах одного порядка и равны $2,5-3,0 \cdot 10^9$ л/моль·сек. Фотоперенос протона от возбужденного 2-нафтола к ацетат-иону протекает в спиртовых растворах¹¹⁹.

Исследованные реакции фотопереноса протона в протонных растворителях составляют большой класс протолитических реакций — от довольно медленных, лимитируемых переориентацией молекул полярного растворителя, требующей энергии активации, до быстрых, лимитируемых диффузией. Некоторые соединения при фотовозбуждении диссоциируют настолько быстро, что флуоресценции недиссоциированных молекул в нейтральных водных растворах не наблюдается, а флуоресцирует только диссоциированная форма. В качестве примера можно привести катион 2-нафтиламмония^{94, 124} и 1-нафтол в водных растворах^{47, 86}. Отсутствие флуоресценции этих соединений при обычных значениях констант скорости испускания ($\sim 10^8$ сек⁻¹) свидетельствует о том, что константа скорости диссоциации возбужденных молекул $k \geq 10^{11}$ сек⁻¹.

Большая величина константы скорости фотопереноса протона в принципе позволяет этому процессу успешно конкурировать с процессами дезактивации высших возбужденных состояний и другими процессами релаксации. Анализируя кинетику возгорания флуоресценции нафтолят-иона при возбуждении 2-нафтола в водном растворе, Файтельсон¹¹⁸ обнаружил, что часть возбужденных молекул 2-нафтола, а именно 5%, диссоциирует за время, меньшее 1 нсек, т. е. скорость диссоциации части молекул гораздо выше скорости диссоциации остальных молекул. Поскольку квантовый выход образования возбужденных 2-нафтолят-ионов не зависит от длины волны возбуждающего света, по-видимому, лимитирующей стадией такой быстрой диссоциации является перегруппировка молекул растворителя в сольватной оболочке. Следовательно, для 2-нафтола удалось наблюдать два процесса — быструю диссоциацию из нерелаксированного состояния и довольно медленную диссоциацию из термически равновесного состояния.

При изучении возможности фотопротолитических реакций в высших возбужденных состояниях Хохштрассер¹⁴⁷ и Шабля¹⁴⁸ показали, что квантовые выходы флуоресценции катиона акридина при возбуждении в первое и более высокие синглетные состояния различны. Это различие исчезает при тушении флуоресценции катиона акридина соляной кислотой, и сохраняется при тушении хлористым калием. Для объяснения этого явления предположено^{147, 148}, что при возбуждении катиона акридина в первое (S_1) и более высокие (S_2) синглетные состояния могут существовать равновесия:



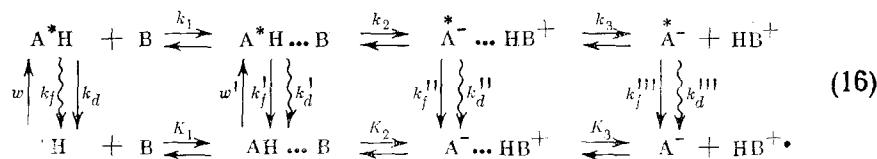
Тогда квантовый выход флуоресценции протонированной формы при возбуждении в высшие синглетные состояния должен быть меньше по сравнению с возбуждением в состояние S_1 вследствие диссоциации, и возрастать при подавлении этого процесса; т. е. при достаточной концентрации ионов H^+ квантовые выходы при возбуждении в различные электронные состояния должны быть равны, если основным процессом дезактивации состояния S_2 является внутренняя конверсия $S_2 \rightarrow S_1$.

Однако авторами настоящего обзора показано¹⁴⁹, что уравнивание квантовых выходов флуоресценции наблюдается только одновременно с тушением флуоресценции и не наблюдается при использовании таких кислот, как хлорная, муравьиная, уксусная. Кроме этого, эффект уравнивания квантовых выходов флуоресценции при возбуждении в различные электронные состояния наблюдается в таких системах, в которых исключено кислотно-основное взаимодействие, например, при тушении флуоресценции 2-нафтиламина бромистым этилом в этаноле. По-видимому, наблюдаемые явления связаны с изменением вероятностей интеркомбинационных переходов из высших синглетных состояний в высшие триплетные состояния, а не со сдвигом протолитического равновесия в высших возбужденных состояниях.

Таким образом, фотоперенос протона в протонных растворителях (вода, спирты) протекает по протолитическому механизму с образованием сольватированных ионов в качестве продуктов реакции. Константы скорости таких реакций лежат в интервале 10^7 — 10^{11} сек⁻¹. В большинстве случаев реакции фотопереноса протона происходят из термически равновесного синглетного возбужденного состояния. Однако в некоторых случаях быстрый перенос протона происходит из нерелаксированного состояния. Реакции фотопереноса протона могут сопровождаться безызлучательной дезактивацией возбужденных молекул. Это явление рассмотрено ниже.

IV. РЕАКЦИИ ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В аprotонных растворителях при взаимодействии ароматических окси- и аминосоединений с основаниями и кислотами в основном электронном состоянии образуются комплексы с водородной связью, ионные пары, в которых ионы разделены или не разделены молекулами растворителя (в зависимости от силы кислоты и основания и полярности растворителя)¹⁷⁰. Это отчетливо проявляется в спектрах поглощения в ИК и в ближней ультрафиолетовой области^{125, 126}. Аналогично основному состоянию, в возбужденном состоянии могут образовываться возбужденные комплексы с водородной связью, возбужденные ионные пары и возбужденные сольватированные ионы. Общую схему процессов, происходящих в основном и возбужденном состояниях в аprotонных растворителях, можно изобразить следующим образом:



где k_f , k'_f , k''_f и k'''_f — константы скорости флуоресценции, k_d , k'_d , k''_d и k'''_d — константы скорости безызлучательной дезактивации несвязанной формы флуорофора, возбужденного комплекса с водородной связью, возбужденной ионной пары, возбужденного иона соответственно; K_1 , K_2 и K_3 — константы равновесия образования комплекса с водородной связью, ионной пары, иона в основном электронном состоянии. Если основание В достаточно слабое, то переноса протона в возбужденном комплексе с водородной связью не происходит, а в ряде случаев устанавливается новое равновесие комплексообразования за время жизни возбужденного состояния.

ТАБЛИЦА 3

Константы равновесия образования комплексов с водородной связью в основном (K) и возбужденном (K^*) состояниях

| Протонодонорная молекула | Протоноакцепторная молекула | Растворитель | K, M^{-1} | K^*, M^{-1} | Ссылка на литературу |
|--------------------------|-----------------------------|------------------|-------------|---------------|----------------------|
| 2-Нафтоль | пиридин | бензол | 41 | 84 | 168 |
| 2-Нафтоль | диэтиламин | циклогексан | 184 | 4620 | 123 |
| 2-Нафтиламин | пиридин | бензол | 0,2 | 60 | 168 |
| 2-Нафтиламин | пиридин | циклогексан | 12 | 250 | 121 |
| 2-Нафтиламин | этилацетат | бензол | 0,26 | 1,8 | 168 |
| 2-Нафтиламин | бутилацетат | бензол | 0,1 | 1,8 | 168 |
| 2-Нафтиламин | бутилацетат | циклогексан | 1,1 | 9,8 | 121 |
| 2-Нафтиламин | триэтиламин | циклогексан | 1,1 | 10 | 121 |
| Карбазол | пиридин | циклогексан | 14 | 200 | 121 |
| Карбазол | бутилацетат | циклогексан | 9,4 | 66 | 121 |
| Карбазол | триэтиламин | циклогексан | 5,5 | 100 | 121 |
| 3-Оксипирен | пиридин | бензол | 58 | 270 | 129 |
| 3-Оксипирен | пиридин | метилциклогексан | 220 | 980 | 129 |
| 3-Оксипирен | пиридин | о-хлортолуол | 78 | 430 | 122 |
| 3-Оксипирен | α -хлорпиридин | бензол | 7 | 18 | 122 |
| 3-Оксипирен | α -хлорпиридин | о-хлортолуол | 8 | 23 | 122 |
| 3-Оксипирен | α -хлорпиридин | метилциклогексан | 18,5 | 60 | 122 |

Спектры флуоресценции комплексов с водородной связью незначительно отличаются от спектров флуоресценции несвязанных молекул (сдвиг максимума составляет величину порядка 500 см^{-1}). Впервые флуоресценцию комплексов с водородной связью наблюдал Матага для 2-нафтола с метилацетатом, этилацетатом, n -бутилацетатом, этилхлор-ацетатом в гексане¹²⁷. Когда возбужденный комплекс с водородной связью флуоресцирует, можно определить константу равновесия комплексообразования в возбужденном состоянии из флуоресцентных данных (табл. 3). При условии установления равновесия в возбужденном состоянии, отсутствии процессов индуцированной дезактивации и идентичности спектров флуоресценции несвязанной формы и комплекса Матага¹⁷³ вывел следующее уравнение для зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации:

$$\frac{1 - I_0/I}{[B]} = -K^* + \alpha K^* I_0/I, \quad (17)$$

где α — отношение квантовых выходов флуоресценции комплекса с водородной связью и несвязанной молекулы. В тех случаях, когда возбужденный комплекс с водородной связью не флуоресцирует, можно только определить константу скорости тушения несвязанных молекул. В этом случае удобно воспользоваться формулой, учитывающей установление равновесия в основном состоянии:

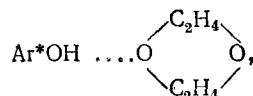
$$\frac{\Phi_0/\Phi}{1 + K[B] \varepsilon_1/\varepsilon} = 1 + k_1 \tau_0 [B]. \quad (18)$$

Здесь ε и ε_1 — коэффициенты экстинкции несвязанной формы и комплекса с водородной связью на длине волн возбуждающего света. Подобная ситуация наблюдается при взаимодействии нафтолов и 3-оксипирена с пиридином и α -хлорпиридином. Константы скорости динамического тушения флуоресценции этих соединений азотсодержащими гетероциклами Веллер¹²² отождествил с константами скорости образования

комплексов с водородной связью между возбужденными молекулами окисиоединений и молекулами оснований. Это подтверждается тем фактом, что пиридин не тушит флуоресценцию 2-метоксинафталина. Тушащее действие пиридина на флуоресценцию 2-нафтола существенно зависит от сольватирующей способности и полярности растворителя¹²⁰. Обратной реакцией диссоциации возбужденного комплекса с водородной связью обычно пренебрегают. Как правило, константа равновесия комплексообразования в основном состоянии имеет порядок 10^3 M^{-1} и увеличивается на 1—2 порядка при фотовозбуждении. Так как константа скорости образования комплекса с водородной связью не превышает значение $10^{10} \text{ л/моль\cdotсек}$, то константа скорости обратной реакции имеет порядок 10^8 сек^{-1} , т. е. диссоциация не может конкурировать с процессами излучательной и безызлучательной дезактивации возбужденного комплекса с водородной связью.

Сильные основания, такие как алифатические амины, взаимодействуют с возбужденными ароматическими окисиоединениями, приводя к переносу протона от возбужденной молекулы к основанию. Экспериментально это проявляется в аномально большом сдвиге максимума флуоресценции продукта переноса протона по сравнению с максимумом флуоресценции комплексов с водородной связью. Матага в 1962 г. приписал этот длинноволновой максимум к флуоресценции возбужденной ионной пары, в которой противоионы связаны между собой водородной связью¹²¹. Подобные явления аномального сдвига флуоресценции описаны в системах 2-нафтол — алифатические амины, 3-оксириден — алифатические амины, 1-нафтол — алифатические амины, азаароматические соединения — карбоновые кислоты^{117, 123, 130—132, 172}.

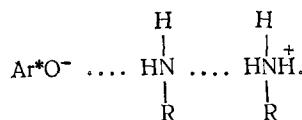
Возбужденная ионная пара может образовываться двумя путями: при реакции возбужденных молекул флуорофора с основанием (динамический путь) и при возбуждении комплексов с водородной связью, если последние образуются уже в основном состоянии (статический путь). Сравнение положения максимумов флуоресценции фотопродукта, исходной возбужденной молекулы и ее сопряженного основания (кислоты) позволяет идентифицировать продукты фотопереноса протона. Веллер¹³⁰ при изучении зависимости положения максимумов в спектрах флуоресценции 2-нафтола и 3-оксиридена в различных растворителях — метилциклогексане, диоксане, триэтиламине, *n*-бутиламине — показал, что в диоксане флуоресцирует комплекс с водородной связью.



в триэтиламине — контактная ионная пара с водородной связью



в *n*-бутиламине — возбужденная ионная пара, в которой противоионы разделены водородной связью с молекулой растворителя



Накамизу¹¹⁷ приписал длинноволновую полосу в спектре флуоресценции комплексов бензхинолинов с уксусной и трихлоруксусной кислотами

ми испусканию протонированного катиона гетероцикла, так как спектр длинноволновой флуоресценции совпал со спектром флуоресценции катиона в водном растворе. В системе 2-нафтол — диэтиламин в различных растворителях авторы настоящего обзора наблюдали образование возбужденного комплекса с водородной связью, возбужденной ионной пары и возбужденного иона (рис. 3) ^{123, 134, 145}. Крашенинников и Шабля ¹³³, изучая температурную зависимость спектров флуоресценции в той же системе в метилциклогексане, нашли, что при понижении температуры последовательно появляются полосы с максимумами 365, 392 и 410 нм, отнесенные соответственно к возбужденному комплексу с водородной связью, возбужденной контактной ионной паре и возбужденному нафтолят-иону.

Время жизни возбужденных ионных пар в ряде случаев меньше времени жизни возбужденных ионов. Это различие было использовано как способ идентификации продуктов фотопереноса протона ¹³⁴.

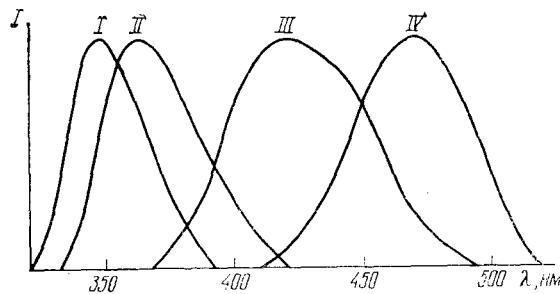


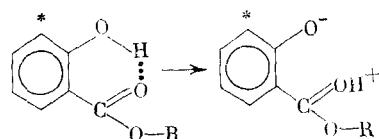
Рис. 3. Спектры флуоресценции 2-нафтола в гексане (I), комплекса с водородной связью 2-нафтола с триэтиламином в гексане (II), ионной пары 2-нафтола — триэтиламин в толуоле (III) и нафтолят-иона в диметилформамиде (IV)

Природа продукта фотопереноса протона в значительной степени зависит от растворителя. Например, в ароматических растворителях — бензоле, толуоле и о-хлортолуоле — взаимодействие возбужденных молекул 2-нафтола и 3-оксипирена с триэтиламином и диэтиламином приводит к образованию возбужденных ионных пар ^{123, 130}. В циклогексановом растворе наблюдается иная картина ¹²³. При взаимодействии возбужденного 2-нафтола с диэтиламином при малых концентрациях последнего образуется возбужденный комплекс с водородной связью, увеличение концентрации амина приводит к сильному тушению флуоресценции и лишь при очень больших концентрациях появляется новая полоса флуоресценции, которая приписана флуоресценции ионной пары. При взаимодействии возбужденного 2-нафтола с триэтиламином наблюдается широкий спектр флуоресценции, который рассматривают ¹³⁰ как наложение спектров флуоресценции комплекса с водородной связью и ионной пары, находящихся в равновесии. Сдвиг равновесия в сторону образования ионной пары в ароматических углеводородах свидетельствует о том, что эти растворители сильнее стабилизируют образующуюся ионную пару, несмотря на то, что их диэлектрические постоянные почти не отличаются от диэлектрических постоянных алифатических углеводородов. Вероятно, стабилизирующее влияние оказывает поляризация π-электронной системы ароматического растворителя, приводящая к частичной делокализации зарядов ионной пары.

V. РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА

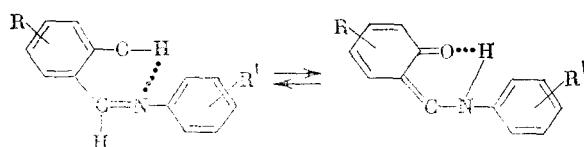
Фотоперенос протона может происходить не только между двумя молекулами кислоты и основания, но и между фрагментами одной и той же молекулы, связанными водородной связью. Эти реакции наблюдаются как в жидких растворах, так и твердой фазе. Первую реак-

цию внутримолекулярного фотопереноса протона на примере салициловой кислоты и ее эфиров наблюдал Веллер в 1955 г., который в дальнейшем подробно исследовал это явление^{122, 130, 138, 139}. При возбуждении в этих системах происходит перенос протона от гидроксильной группы к карбонильной с образованием возбужденного продукта:

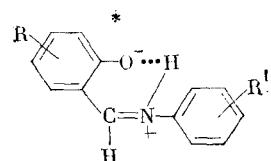


Спектры флуоресценции салициловой кислоты и ее эфиров состоят из двух полос — коротковолновой, соответствующей испусканию возбужденной исходной молекулы, и длинноволновой, соответствующей испусканию формы с переносом протона. Считается, что в возбужденном состоянии полностью устанавливается равновесие между двумя формами. Оценочно энергетический барьер между двумя формами в возбужденном состоянии для метилсалацилата не превышает 0,12 ккал/моль. Величина энタルпии равновесия между двумя формами очень чувствительна к природе заместителя в ароматическом ядре. Потеря электронного возбуждения формой с переносом протона сопровождается быстрым обратным переносом протона и регенерацией исходного соединения.

Внутримолекулярный фотоперенос протона обнаружен в комплексе с водородной связью 2-окси-3-нафтойной кислоты с пиридином. При возбуждении этого комплекса происходит перенос протона от гидроксильной группы к карбоксильному кислороду¹⁴⁰⁻¹⁴². Реакция фотопереноса протона, протекающая с сохранением электронного возбуждения в молекулах азометинов с ортохисигруппой в альдегидном ядре, подробно изучена Княжанским с сотр.¹⁸⁸. В растворах этих соединений существует таутомерное равновесие между бензоидной и хиноидной формами, при этом константа равновесия зависит от полярности и протонодонорных свойств растворителя

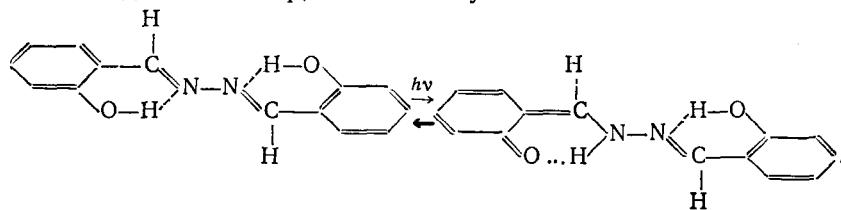


Фотовозбуждение бензоидной формы приводит к фотопереносу протона с образованием возбужденной ионной формы:

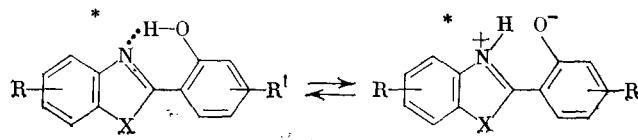


которая ответственна за люминесценцию системы. Аналогичную реакцию внутримолекулярного переноса протона в молекуле салицилальд-

азина наблюдали Фасслер, Иванов и Кузьмин⁶:

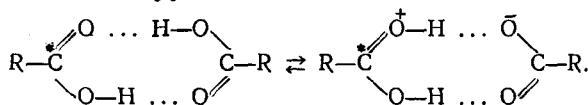


Вильямс и Хеллер рассмотрели фотоперенос протона 2-оксипроизводных бензоксазолов, бензтиазолов и бензимидазолов¹⁶⁷.

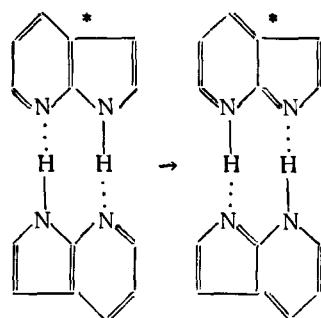


Большинство авторов считает, что форма с переносом протона является биполярной, а не хиноидной, однако этот вопрос окончательно не выяснен.

Перенос протона в димерах условно можно рассматривать как внутримолекулярный перенос. Хохштрассер¹³⁵ обнаружил значительный длинноволновый сдвиг флуоресценции димера 1-нафтоной кислоты в метилциклогексановом растворе при 77 K по сравнению с комнатной температурой. Этот сдвиг был приписан образованию ионной пары в результате переноса протона в димере вследствие резкого увеличения основности карбонильной группы:



Растворы 7-азаиндола в растворителях, неспособных образовывать водородные связи, обнаруживают две полосы испускания. Относительная интенсивность полос зависит от концентрации 7-азаиндола, температуры и длины волны возбуждения¹³⁶. Предположено, что длинноволновая полоса флуоресценции представляет собой испускание возбужденной таутомерной формы димера с двойным переносом протона, проходящим по схеме:



VI. ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Бимолекулярные процессы, требующие перемещения реагентов, в твердом теле затруднены. Отмечены случаи фотопереноса протона внутри комплексов с водородной связью^{131, 132} в системах 1-нафтол — алифатические амины. По мнению авторов, фотоперенос протона внутри комплекса протекает очень быстро и приводит к образованию синглетно-возбужденной ионной пары, что проявляется в том, что в спектре испускания этой системы появляется полоса, идентичная со спектром флуоресценции нафтолят-иона. Спектры фосфоресценции систем при этом совпадают со спектром фосфоресценции 1-нафтола, что свидетельствует о том, что после интеркомбинационной конверсии в триплетном состоянии ионной пары происходит обратный перенос протона.

Интересные результаты были получены Терениным и сотр. при исследовании обратимых реакций фотопереноса протона в замороженных растворах производных акридина^{145, 146}. При облучении светом катионов 3,6-диаминоакридина, 3-аминоакридина, акридиноранжа и трипафлавина наблюдается диссоциация катионов в тетрагидрофуране и толуоле при 77 K и образование свободных оснований. Эта фотореакция обратима при размораживании. На основании изучения зависимости стационарной концентрации ионной формы и основания от интенсивности света авторы пришли к выводу, что фотореакция протекает в обоих направлениях, причем фотодепротонирование катиона является двухфотонным процессом и происходит при возбуждении в одно из высших триплетных состояний; обратная реакция регенерации ионной формы является однофотонной. Квантовые выходы как прямой, так и обратной реакций невелики.

Довольно подробно изучался фотоперенос протона при 77 K в твердых слоях, полученных возгонкой аминопроизводных акридина совместно с различными органическими кислотами. В этих системах в основном состоянии образуются протонированные формы аминопроизводных акридина, при фотолизе которых происходит отщепление протона с образованием основания. В данном случае реакция имеет одноквантовый характер¹⁴⁸.

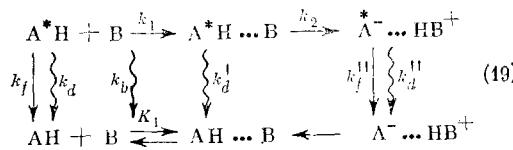
VII. ДЕГРАДАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Дезактивацию возбужденных молекул, связанную с кислотно-основным взаимодействием, впервые наблюдал Матага в 1957 г.¹⁷⁷ и Файтельсон в 1964 г.⁴². Фотохимические реакции кислотно-основного взаимодействия, приводящие к изотопному обмену в С-кислотах и основаниях, протекают с потерей электронного возбуждения и приводят к образованию продуктов реакции в основном состоянии. При этом наблюдается также процесс индуцированной безызлучательной дезактивации, конкурирующий с реакцией изотопного обмена и приводящий к потере возбуждения без образования продуктов реакции¹⁵¹.

Для гетероатомных кислот и оснований фотоперенос протона протекает в ряде случаев адиабатически, т. е. с сохранением электронного возбуждения. Однако и в таких процессах наблюдается безызлучательная дезактивация возбужденных молекул, индуцированная кислотно-основным взаимодействием. Поскольку процесс переноса протона является многостадийным, то безызлучательная дезактивация может проходить на различных стадиях реакции. Во-первых, дезактивация может происходить при взаимодействии молекул кислоты и основания на

стадии образования возбужденного комплекса с водородной связью. Во-вторых, возможна дезактивация на стадии переноса протона при превращении возбужденного комплекса с водородной связью в возбужденную ионную пару. И, наконец, возможна дезактивация возбужденной ионной пары, обусловленная взаимодействием противоионов. Рассмотрим каждый из вышеуказанных путей дезактивации подробнее.

Кинетическая схема реакции фотопереноса протона с учетом процессов дезактивации для систем, в которых можно пренебречь обратными реакциями, имеет вид ¹³⁴:



где k_q — константа скорости индуцированной безызлучательной дезактивации на стадии образования возбужденного комплекса с водородной связью. При стационарном возбуждении в изобестической точке зависимость квантовых выходов и времен затухания флуоресценции исходного соединения и продукта реакции фотопереноса протона от концентрации реагента (кислоты или основания) с учетом комплексообразования в основном состоянии выражается следующим образом:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} \frac{1}{1 + K_1[B]} = 1 + (k_1 + k_q) \tau_0 [B], \quad (20)$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + (k_1 + k_q) \tau_0 [B], \quad (21)$$

$$\frac{\Phi_0 \Phi''}{\Phi [B]} = \varphi_1'' \frac{\Phi_0}{\Phi} \frac{K_1}{1 + K_1[B]} + \varphi_1'' k_1 \tau_0, \quad (22)$$

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} \left(1 - \frac{\Phi''}{\varphi_1''} \right) = 1 + k_q \tau_0 [B], \quad (23)$$

$$\frac{\varphi_1'' \tau_0}{\Phi_0 \tau_0''} = \frac{k_f''}{k_f} \frac{k_2}{k_2 + k_d'}. \quad (24)$$

Здесь Φ_0 и Φ — квантовые выходы флуоресценции исходного соединения в отсутствие и в присутствии реагента; Φ'' — квантовый выход флуоресценции продукта фотопререкции; φ_1'' — квантовый выход флуоресценции продукта фотопререкции, экстраполированный к бесконечной концентрации реагента, когда все исходное соединение находится в основном состоянии в виде комплекса с водородной связью; $k_2/(k_2 + k_d')$ — величина, характеризующая эффективность адиабатической реакции внутрекомплексного переноса протона; τ_0 и τ — времена жизни возбужденного исходного соединения в отсутствие тушителя и в его присутствии; τ_0'' — время жизни возбужденного продукта фотопререкции (ионной пары). Авторами настоящего обзора было показано ¹³⁴, что в системе 2-нафтол — алифатические амины в полярных апротонных растворителях — диметилформамиде и ацетонитриле — индуцированная безызлучательная дезактивация возбужденных молекул 2-нафтола молекулами амина на стадии образования возбужденного комплекса с водородной связью в значительной степени конкурирует с адиабатической реакцией (кон-

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости образования возбужденных ионных пар и ионов (k_1)^{119, 182} и безызлучательной дезактивации (k_q) 2-нафтола с различными основаниями

| Основание | Растворитель | $(k_1 + k_q) \cdot 10^{-9}$ л/моль·сек | k_1 л/моль·сек | $k_q \cdot 10^{-9}$ л/моль·сек |
|-------------------|-----------------|---|------------------|-----------------------------------|
| Триэтиламин | бензол | 20±2 | 20±4 | ≤4 |
| Диэтиламин | бензол | 41±4 | 41±8 | ≤8 |
| Триэтиламин | толуол | 23±2 | 23±2 | ≤2 |
| Диэтиламин | толуол | 34±3 | 34±8 | ≤8 |
| Пиперидин | толуол | 40±6 | 40±6 | ≤6 |
| Триэтиламин | дихлорэтан | 46±5 | 46±10 | ≤10 |
| Триэтиламин | ацетонитрил | 11±1 | 1,6±0,6 | 9±3 |
| Диэтиламин | ацетонитрил | 12±1 | 3,0±0,7 | 9±3 |
| Пиперидин | ацетонитрил | 19±2 | 7±2 | 13±4 |
| Триэтиламин | диметилформамид | 3,3±0,3 | 1,0±0,1 | 2,2±0,2 |
| Триэтиламин | этанол | 2,0±0,1 | 0,8±0,1 | 1,2±0,1 |
| Диметилгидразин | этанол | 6,0±0,6 | 2,8±0,3 | 3,2±0,3 |
| N,N-Диметиланилин | этанол | 44±4 | ≤0,4 | 44±4 |
| Бензоат калия | метанол | 19,5±2,0 | ≤0,2 | 19,5±2,0 |
| Ацетат натрия | этанол | 5,0±0,5 | 5,0±0,5 | ≤0,5 |

станта скорости безызлучательной дезактивации (k_q) имеет порядок 10^9 л/моль·сек, табл. 4. В малополярных растворителях (бензоле, толуоле, дихлорэтане) индуцированная безызлучательная дезактивация на этой стадии не наблюдалась. В полярных растворителях диэтиламин и триэтиламин тушат также флуоресценцию 2-метоксинафтилина (неспособного образовывать водородную связь с аминами). Это позволило предложить донорно-акцепторный механизм индуцированной безызлучательной дезактивации.

При изучении реакции фотопереноса протона от 2-нафтола к различным основаниям в протонных растворителях показано¹¹⁹, что соотношение констант скорости реакции и индуцированной дезактивации зависит от типа основания*. Так, в системе 2-нафтол — ацетат натрия константа скорости индуцированной безызлучательной дезактивации пренебрежимо мала по сравнению с константой скорости адиабатического фотопереноса протона. Если в качестве основания использовать триэтиламин и диметилгидразин, то константы скорости переноса протона сравнимы с константами скорости индуцированной безызлучательной дезактивации. В случае бензоата калия и диметиланилина, молекулы которых содержат ароматическое ядро, наблюдается только тушение флуоресценции нейтральной формы 2-нафтола. Отсутствие флуоресценции нафтолят-иона в указанных случаях свидетельствует о том, что процесс безызлучательной дезактивации превалирует над адиабатическим процессом переноса протона. Следует отметить, что бензоат калия и диметиланилин тушат флуоресценцию не только 2-нафтола, но и 2-меток-

* В протонных растворителях, где кислоты и основание образуют комплексы с водородной связью с растворителем, разделить процессы дезактивации на различных стадиях экспериментально не удается, поэтому определяемые по уравнению

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} \left(1 - \frac{\Phi''}{\Phi_0} \right) = 1 + \left[k_q + k_1 \frac{k_d'}{k_2 + k_d'} \right] [B] \tau_0 \quad (25)$$

значения констант скорости дезактивации могут включать в себя процессы разного типа: дезактивацию на стадии образования возбужденного комплекса, и в самом акте переноса протона.

синафталина, причем константа тушения флуоресценции 2-метоксинафталина бензоатом калия близка к соответствующей константе для 2-нафтола.

В вышеуказанных системах возбужденные молекулы 2-нафтола выступают и как кислоты (донор протона,) и как акцептор электрона. Как известно, донорно-акцепторное взаимодействие может приводить к дезактивации возбужденных молекул¹⁵⁴. Относительная величина констант скорости адиабатического переноса протона и дезактивации зависит от соотношения основности основания и его электронодонорных свойств (потенциала ионизации). При переходе от триэтиламина ($I=7,8$ эв) и диметилгидразина ($I=7,75$ эв) к диметиланилину ($I=7,3$ эв) константа скорости переноса протона уменьшается, а константа скорости дезактивации увеличивается. Аналогичным образом, реакция с бензоат-ионом приводит к дезактивации возбужденных молекул 2-нафтола в отличие от ацетат-иона, реакция с которым протекает адиабатически и приводит к переносу протона (потенциал ионизации уксусной и бензойной кислот составляет 10,7 и 8,5 эв, соответственно). Таким образом, безызлучательная дезактивация на стадии образования возбужденного комплекса с водородной связью в рассмотренных системах происходит по-видимому, за счет донорно-акцепторного взаимодействия компонентов и конкурирует с реакцией.

Тушение флуоресценции в результате образования комплексов с водородной связью наблюдали Кук и Соломон при изучении взаимодействия возбужденных молекул 1- и 2-метоксинафталина с бензойной кислотой¹⁵⁵. Введение соединения, способного образовывать водородную связь с бензойной кислотой, например, диоксана, приводит к уменьшению эффективности тушения, а при больших концентрациях диоксана — к полному исчезновению тушения. Интересно, что только мономеры и линейные (но не циклические) димеры бензойной кислоты могут тушить флуоресценцию метоксинафталинов.

В последнее время получен ряд экспериментальных данных, которые трактуют как доказательство существования безызлучательной дезактивации в самом акте переноса протона. При возбуждении комплексов с водородной связью 2-нафтола с алифатическими аминами в малополярных аprotонных растворителях квантовый выход образования возбужденной ионной пары в ряде случаев меньше единицы¹⁵⁴ (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Относительные квантовые выходы образования возбужденных ионных пар при возбуждении комплексов с водородной связью 2-нафтола с алифатическими аминами¹⁵⁴

| Растворитель | Триэтиламин | Диэтиламин | Пиперидин | Бензиламин | <i>трет</i> -Бутиламин |
|--------------|-------------|---------------|---------------|---------------|------------------------|
| Толуол | 1,0 | $0,8 \pm 0,1$ | $0,6 \pm 0,1$ | $0,4 \pm 0,1$ | $0,6 \pm 0,1$ |
| Дихлорэтан | 1,0 | $0,8 \pm 0,1$ | $0,8 \pm 0,1$ | — | — |

Это свидетельствует о том, что деградация энергии электронного возбуждения может происходить непосредственно в самом акте переноса протона, а не в результате последующих или конкурирующих процессов переноса электрона.

Ферстер показал¹²⁴, что в водных растворах серной кислоты возбуждение катиона 2-нафтиламмония приводит к флуоресценции 2-нафтиламина, что является результатом переноса протона к растворителю. В области такой концентрации серной кислоты, при которой наблюдается

флуоресценция обеих форм, суммарный квантовый выход флуоресценции очень мал (0,002). Квантовые выходы флуоресценции 2-нафтиламина в системах H_2SO_4/H_2O и D_2SO_4/D_2O при малых концентрациях кислоты приближаются к общему пределу, равному 0,26. Обе величины уменьшаются с увеличением концентрации кислоты, однако квантовый выход в дейтерированной системе уменьшается значительно медленнее. В области концентрации кислоты, когда можно наблюдать флуоресценцию катиона, квантовый выход флуоресценции в дейтерированной системе значительно выше, чем в недейтерированной. С повышением кислотности квантовые выходы флуоресценции катиона в обеих системах возрастают и приближаются друг к другу. В дейтерированной системе уравнивание квантовых выходов флуоресценции катиона и молекулярного основания происходит при несколько меньшей концентрации кислоты, чем в недейтерированной. По мнению Ферстера ¹²⁴, перенос протона от возбужденного катиона к растворителю делает возможной безызлучательную дезактивацию, которая не наблюдается ни в нейтральной молекуле, ни в катионе отдельно.

Однако известны и другие объяснения указанных экспериментальных фактов. Шульман и Лидке ¹⁴³ предполагают существование хотя бы одного неиспускающего промежуточного комплекса. Это может быть стехиометрический промежуточный комплекс между нафтиламмониевым ионом и одной молекулой воды. Такой комплекс может практически не флуоресцировать из-за сильной внутренней конверсии в основное состояние. Ферстер ¹²⁴ считает, что дезактивация может также вызываться протонированием ароматического кольца молекулы 2-нафтиламина в синглетном состоянии. Возбужденный амин является более чувствительным к электрофильной атаке протоном, чем катион. Скорость этого процесса должна расти с увеличением кислотности раствора и с увеличением доли нейтрального амина, получающегося в возбужденном состоянии.

Процессы дезактивации в возбужденных ионных парах наблюдали в системах 2-нафтол — алифатические амины. Дезактивация, в частности, проявляется в уменьшении времени жизни возбужденных ионных пар по сравнению с 2-нафтолят-ионом в том же растворителе и в сильной зависимости квантовых выходов флуоресценции и времен жизни возбужденных ионных пар от температуры ^{133, 134, 161}. В тех случаях, когда тушителем флуоресценции ароматической кислоты или основания являются молекулы полярного протонного растворителя, трудно выделить стадию, на которой происходит деградация электронной энергии. Обнаружено, что возбужденные молекулы 1-нафтола ¹⁶² и индола и его производных ¹⁷⁸ эффективно тушатся молекулами воды. И в том и в другом случае понижение температуры раствора и дейтерирование растворителя приводит к значительному уменьшению константы скорости безызлучательной дезактивации. Квантовый выход флуоресценции и время жизни возбужденных молекул 1-нафтола в водном растворе возрастают в присутствии электролита (хлорида гуанидиния) и неэлектролита (сахарозы) в больших концентрациях (порядка нескольких моль/литр) ¹⁶⁹. Аналогичное влияние добавок солей на флуоресценцию органических соединений найдено для 1-нафтол-4-сульфоната натрия и ионизированных форм индола и его производных ^{179, 180}. Этот эффект авторы объясняют уменьшением активности воды при связывании молекул H_2O в сольватной оболочке добавленных солей. Механизм тушения флуоресценции молекулами воды окончательно не выяснен. Предполагается, что при взаимодействии возбужденной молекулы ароматической кислоты или основания может происходить образование форм с переносом заряда (полным или частичным), обусловленное переносом протона или элек-

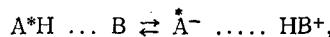
трана¹⁷⁹. По-видимому, явление тушения флуоресценции органических молекул водой носит общий характер.

Изучение температурной зависимости времен жизни возбужденных ионных пар позволило сделать вывод о том, что константа скорости безызлучательной дезактивации, k_d'' (см. (19)), является суммой двух членов, один из которых, k_{d_1}'' , слабо зависит от температуры и сравним с константой скорости безызлучательной дезактивации в 2-нафтолят-ионе, а второй — вида $k_t = k_{d_2}'' \exp(-E/RT)$ — определяется взаимодействием противоионов и сильно зависит от природы амина и растворителя (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6
Кинетические характеристики процессов дезактивации в возбужденных ионных парах 2-нафтолят-аниона с алкиламмониевыми катионами¹⁸²

| Катион | Растворитель | $\lg k_T$ (20° С) | $E_{\text{акт.}}$ ккал/моль | $\lg k_d''$ |
|-----------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|----------------|
| $(C_2H_5)_3N^+$ | толуол | $8,9 \pm 0,1$ | $6,4 \pm 0,5$ | $13,6 \pm 0,5$ |
| | триэтиламин | $8,7 \pm 0,1$ | $5,2 \pm 0,5$ | $12,5 \pm 0,5$ |
| | тетрагидрофуран | $7,5 \pm 0,2$ | $4,7 \pm 0,7$ | $11,0 \pm 1,0$ |
| | бутиронитрил | $8,0 \pm 0,1$ | $5,0 \pm 0,5$ | $11,7 \pm 0,5$ |
| $(C_2H_5)_2NH_2^+$ | толуол | $8,7 \pm 0,1$ | $10,0 \pm 1,0$ | $16,0 \pm 1,0$ |
| | диэтиламин | $8,4 \pm 0,1$ | $9,3 \pm 0,7$ | $15,0 \pm 1,0$ |
| | тетрагидрофуран | $7,9 \pm 0,2$ | $6,3 \pm 0,5$ | $12,5 \pm 1,0$ |
| $(C_2H_5)_2ND_2^+$ | толуол | $8,2 \pm 0,1$ | $6,6 \pm 1,0$ | $13,0 \pm 1,0$ |
| | дейтерированный диэтиламин | $7,4 \pm 0,2$ | — | — |
| $(CH_2)_5NH_2^+$ | толуол | $8,6 \pm 0,1$ | $10,0 \pm 1,0$ | $16,0 \pm 1,0$ |
| | тетрагидрофуран | $7,9 \pm 0,2$ | $6,7 \pm 0,5$ | $13,0 \pm 0,5$ |
| $C_6H_5CH_2NH_3^+$ | толуол | $8,2 \pm 0,1$ | $8,0 \pm 1,6$ | $14,0 \pm 1,0$ |
| | тетрагидрофуран | $7,9 \pm 0,2$ | $5,0 \pm 1,0$ | $12,0 \pm 1,0$ |
| <i>trp</i> - $C_4H_9NH_3^+$ | толуол | $7,9 \pm 0,2$ | $6,5 \pm 1,0$ | $12,0 \pm 1,0$ |
| <i>trp</i> - $C_4H_9NH_3^+$ | тетрагидрофуран | $8,3 \pm 0,1$ | $4,0 \pm 0,8$ | — |

Предложены два возможных механизма такой дезактивации. Первый из них состоит в том, что каждый цикл обратимого переноса протона в ионной паре сопровождается дезактивацией части молекул¹⁸¹. В этом случае измеряемая энергия активации (величина порядка 5—10 ккал/моль) должна примерно соответствовать ΔH^* равновесия



а величина предэкспоненциального множителя константы скорости дезактивации равна произведению константы скорости переноса протона на вероятность деградации энергии в возбужденном комплексе с водородной связью. Снижение энергии активации процессов тушения в ионных парах и уменьшение предэкспоненциального множителя при замещении водорода на дейтерий свидетельствует в пользу этой модели. Согласно другой модели, деградация энергии электронного возбуждения происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия противоионов в возбужденной ионной паре^{133, 181}. В этом случае активационный характер тушения может быть связан с тем, что противоионы должны преодолеть некоторый энергетический барьер (возможно, разрыв водородной

родной связи $-\text{O}^- \dots \text{H}-\overset{+}{\text{N}} \leftarrow$) для осуществления конфигурации, обеспечивающей максимальную вероятность быстрого переноса электрона. Тогда величина энергии активации процессов деградации энергии электронного возбуждения может включать в себя энергию разрыва водородной связи между ионами. Такая деградация энергии в продуктах реакции фотопереноса протона сводится к обычному тушению по механизму переноса электрона.

Аналогичный механизм дезактивации, включающий перенос протона в комплекс с водородной связью с последующим донорно-акцепторным взаимодействием противоионов, один из которых возбужден, предложен Ермолаевым с сотр.^{157, 159, 182} для объяснения полного отсутствия флуоресценции и фосфоресценции комплексов с водородной связью, в которых как донор, так и акцептор протона обладают π -электронной системой, непосредственно связанный с кислотной и основной функциональными группами. Примером таких систем являются комплексы с водородной связью ароматических оксипроизводных с ароматическими гетероциклами^{120, 122, 184, 183}. Предполагается, что в возбужденном комплексе с водородной связью достаточно велика вероятность возникновения форм с переносом протона, которые обладают электроно-донорно-акцепторными свойствами, благоприятными для протекания процесса переноса электрона от аниона к катиону, если один из них находится в возбужденном состоянии и партнеры имеют сопряженную π -электронную систему. При переносе электрона образуется пара радикалов, которые, не успев разойтись, рекомбинируют с образованием комплекса с водородной связью в невозбужденном состоянии. Процесс переноса протона в комплексе осуществляется значительно медленнее (10^{-12} сек), чем перенос электрона (10^{-15} сек). Кроме того, перенос протона замедляется потенциальным барьером, наличие которого обусловлено малой разностью кислотно-основных свойств партнеров в комплексе, поэтому вполне вероятно, что перенос протона является стадией, лимитирующей процесс тушения. По-видимому, эти стадии несущественно разделены во времени протекания, поэтому их нельзя отделить одну от другой.

Перенос протона и электрона эквивалентен переносу атома водорода. Методом импульсного фотолиза при изучении взаимодействия 2-нафтола с пиридином в циклогексановом растворе показано¹²⁸, что возбуждение комплекса с водородной связью не приводило к образованию каких-либо промежуточных продуктов, в то время как реакция несвязанных молекул 2-нафтола как в первом синглетном, так и в триплетном состоянии приводила к образованию нафтоксильных радикалов, т. е. тушение флуоресценции происходит посредством отрыва атома водорода от 2-нафтола к пиридину. Аналогичный механизм тушения флуоресценции посредством переноса атома водорода в комплексах с водородной связью предложен для системы бензакридин — фенол¹⁵⁸. Матага¹⁸⁴ методом лазерного фотолиза показал, что в системе карбазол — триэтиламин в ацетонитриле наряду с образованием возбужденного иона наблюдается конкурирующий процесс отрыва атома водорода с образованием карбазильного радикала. Тушение флуоресценции карбазола пиридином, однако, не сопровождается появлением каких-либо промежуточных нестабильных продуктов.

Изучение процесса тушения в комплексах с водородной связью при низких температурах позволило сделать некоторые заключения о лимитирующей стадии дезактивации¹⁵⁹. При понижении температуры от 77 до 4 K наблюдается уменьшение тушения флуоресценции в комплексах 2-нафтол — пиридин и карбазол — пиридин в замороженных толуольных

растворах. По-видимому, лимитирующей стадией процесса дезактивации в таких комплексах является перенос протона от кислоты к основанию — пиридину, который протекает по туннельному механизму.

Все процессы, о которых шла речь выше, относятся к синглетному возбужденному состоянию. Изучение процессов дезактивации в триплетном состоянии осложняется тем, что триплетное состояние образуется из синглетного в результате интеркомбинационной конверсии. Поэтому все процессы дезактивации, приводящие к тушению синглетного состояния, могут уменьшать квантовый выход триплетного состояния. Однако эта трудность может быть преодолена, если заселять триплетное состояние с помощью триплет-триплетного переноса энергии. С использованием метода триплет-триплетного переноса энергии от стеклообразной матрицы толуола на исследуемое люминесцирующее соединение показано¹⁶⁴, что фосфоресценция карбазола, 2-нафтола, пиразина, бензофенона и антрахинона тушится пиридином и фенолом. В противоположность последним, триэтиламин не тушит фосфоресценцию карбазола и 2-нафтола. В тех случаях, когда компоненты системы не образуют водородную связь, и отсутствует сопряжение функциональных групп, образующих водородную связь с π-системами ароматических молекул, тушение фосфоресценции, а, следовательно, и дезактивация триплетного состояния, отсутствуют.

При рассмотрении процессов дезактивации синглетного возбужденного состояния в реакциях фотопереноса протона интересным является вопрос о том, на какой процесс — внутреннюю или интеркомбинационную конверсию в большей степени влияет кислотно-основное взаимодействие*. Имеются указания, что в комплексах 2-нафтол — алифатические амины¹⁶² внутрикомплексный перенос протона увеличивает внутреннюю конверсию.

Безызлучательная деградация энергии электронного возбуждения обнаружена также в реакциях внутримолекулярного переноса протона в эфирах салициловой кислоты¹⁸⁵. Это проявляется в резком возрастании интенсивности флуоресценции формы с переносом протона при понижении температуры. Отсутствие влияния изотопного замещения на кинетические характеристики процессов дезактивации свидетельствует о том, что эти процессы не связаны с реакцией фотопереноса протона. В этом заключается существенное отличие механизмов, деградации энергии электронного возбуждения при внутри- и межмолекулярном переносе протона.

Имеющиеся данные недостаточны для того, чтобы сказать, доминируют ли процессы дезактивации в одной из взаимопереходящих форм, или же дезактивация протекает с высокой эффективностью в обеих формах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Кузьмин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 362 (1974).
2. J. Michl, Molecular Photochemistry, 4, 243 (1972).
3. М. Г. Кузьмин, ДАН СССР, 151, 1371 (1963).
4. A. M. Trozzolo, A. Dienes, C. V. Shank, J. Am. Chem. Soc., 96, 4699 (1974).
5. Ю. В. Ревинский, М. И. Княжанский, В. И. Минкин, О. А. Осипов, Ж. физ. химии, 47, 993 (1973).
6. Д. Фасслер, В. Л. Иванов, М. Г. Кузьмин, Химия высок. энергий, 10, 187 (1976).
7. W. J. Albery, Progress in Reaction Kinetics, v. 4, Pergamon Press, N. Y., 1969, p. 355.
8. K. Weber, Z. Phys. Chem., B15, 18 (1931).
9. T. Förster, Naturwiss., 36, 186 (1949).

* Мы здесь не рассматриваем большое число работ, посвященных влиянию образования комплексов с водородной связью на относительное расположение ππ*- и ππ*-уровней и связанное с ним изменение относительных вероятностей внутренней и интеркомбинационной конверсии.

10. T. Förster, Z. Elektrochem., 54, 42 (1950).
11. T. Förster, Там же, 54, 531 (1950).
12. A. Weller, Там же, 56, 662 (1952).
13. A. Weller, Z. Phys. Chem., N. F., 3, 238 (1955).
14. A. Weller, Там же, N. F., 15, 438 (1958).
15. А. Н. Теренин, А. В. Корякин, ДАН СССР, 58, 425 (1947).
16. E. Vander Donckt, Progress in Reaction Kinetics, v. 4, Pergamon Press, N. Y., 1970, p. 284.
17. A. Weller, Z. Phys. Chem., N. F., 18, 335 (1957).
18. N. Lasser, J. Feitelson, J. Phys. Chem., 77, 1011 (1973).
19. N. Lasser, J. Feitelson, Там же, 79, 1344 (1975).
20. E. L. Wehrly, L. B. Rogers, Spectrochim. Acta, 21, 1976 (1965).
21. J. N. Murrell, The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London, 1963, p. 302.
22. P. G. Dickens, J. W. Linett, Quart. Rev. Chem. Soc., 11, 291 (1957).
23. J. Bertran, O. Chalvet, R. Daudel, Theoret. Chim. Acta, 14, 1 (1969).
24. L. A. Jones, N. L. Mueller, J. Org. Chem., 27, 2356 (1962).
25. L. A. Jones, C. K. Hancock, Там же, 25, 226 (1960).
26. M. Rapoport, C. K. Hancock, A. Meyers, J. Am. Chem. Soc., 83, 3489 (1961).
27. H. H. Jaffe, Там же, 86, 2934 (1964).
28. W. Bartok, P. J. Lucchesi, N. S. Snider, Там же, 84, 1842 (1962).
29. E. L. Wehrly, L. B. Rogers, Там же, 87, 4234 (1965).
30. E. L. Wehrly, L. B. Rogers, Там же, 88, 351 (1966).
31. N. Tyutylkow, F. Fratev, D. Petkov, Theoret. Chim. Acta, 8, 236 (1967).
32. R. Constantiel, O. Chalvet, J. C. Rayez, Там же, 37, 305 (1975).
33. H. H. Jaffe, D. L. Beveridge, H. L. Jones, J. Am. Chem. Soc., 86, 2932 (1964).
34. S. G. Schulman, P. T. Tidwell, J. J. Catorelli, J. D. Winefordner, Там же, 93, 3179 (1971).
35. H. H. Jaffe, L. Jones, J. Org. Chem., 30, 964 (1965).
36. J. C. Haylock, S. F. Mason, B. E. Smith, J. Chem. Soc., 1963, 4897.
37. S. F. Mason, B. E. Smith, Там же, A1969, 325.
38. B. E. Smith, Там же, A1969, 2673.
39. S. G. Schulman, O. Fernando, Tetrahedron, 24, 1777 (1968).
40. S. F. Mason, J. Philp, B. E. Smith, J. Chem. Soc., A1968, 3051.
41. H. Leonhardt, L. Gordon, R. Livingston, J. Phys. Chem., 75, 245 (1971).
42. J. Feitelson, Там же, 68, 391 (1964).
43. J. S. Brinen, D. D. Rosenbrook, R. C. Hirt, Там же, 67, 2651 (1963).
44. Ю. Л. Фролов, Ю. М. Сапожников, Н. А. Тюкавкина, Н. Н. Погодина, К. Б. Петрушенко, Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по фотохимии, г. Сухуми, 1974, стр. 119.
45. J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 69, 161 (1973).
46. J. J. Aaron, J. D. Winefordner, Photochem. and Photobiol., 18, 97 (1973).
47. A. Weller, Z. Elektrochem., 56, 662 (1952).
48. P. J. Kovi, S. G. Schulman, Anal. Chim. Acta, 63, 39 (1973).
49. G. Favaro, F. Masetti, U. Mazzucato, Spectrochim. Acta, Part A, 27, 915 (1971).
50. S. J. Seliskar, L. Brand, J. Am. Chem. Soc., 93, 5405 (1971).
51. G. Favaro, U. Mazzucato, F. Masetti, J. Phys. Chem., 77, 601 (1973).
52. C. J. Yakatan, S. G. Schulman, Там же, 76, 508 (1972).
53. P. W. Larry, S. G. Schulman, Anal. Chem., 45, 415 (1973).
54. J. Faure, R. Bonneau, J. Joussot-Dubien, Photochem. and Photobiol., 6, 331 (1967).
55. J. F. Ireland, P. A. H. Wyatt, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 68, 1053 (1972).
56. H. H. Richtol, B. R. Fitch, Anal. Chem., 46, 1860 (1974).
57. C. J. Yakatan, R. J. Juneau, S. G. Schulman, Там же, 44, 1044 (1972).
58. S. G. Schulman, K. Abate, P. J. Kovi, A. C. Capomacchia, D. Jackman, Anal. Chim. Acta, 65, 59 (1973).
59. S. G. Schulman, L. B. Sanders, Там же, 56, 83 (1971).
60. D. W. Ellis, L. B. Rogers, Spectrochim. Acta, 20, 1709 (1964).
61. M. P. Bratzel, J. J. Aaron, J. D. Winefordner, S. G. Schulman, H. Gershon, Anal. Chem., 44, 1240 (1972).
62. P. J. Kovi, A. C. Capomacchia, S. G. Schulman, Там же, 44, 1611 (1972).
63. S. Schreiner, U. Steiner, H. E. A. Kramer, Photochem. and Photobiol., 21, 81 (1975).
64. A. Weisstuch, A. C. Testa, J. Phys. Chem., 72, 1982 (1968).
65. S. G. Schulman, O. Fernando, Там же, 71, 2668 (1967).
66. S. G. Schulman, A. C. Capomacchia, M. S. Rietta, Anal. Chim. Acta, 56, 91 (1971).
67. S. G. Schulman, A. C. Capomacchia, B. Tussey, Photochem. and Photobiol., 14, 733 (1971).
68. J. W. Longworth, R. O. Rahm, R. G. Schulman, J. Chem. Phys., 45, 2930 (1966).
69. S. G. Schulman, Anal. Chem., 44, 400 (1972).
70. S. G. Schulman, L. B. Sanders, J. D. Winefordner, Photochem. and Photobiol., 13, 381 (1971).

71. *H. Fischer*, *Z. Phys. Chem.*, N. F., **43**, 177 (1964).
72. *G. Porter, P. Suppan*, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 499 (1964).
73. *S. G. Schulman, I. Pace*, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1996 (1972).
74. *S. G. Schulman*, *Anal. Chem.*, **43**, 285 (1971).
75. *S. G. Schulman, A. C. Capomacchia, P. W. Larry, P. J. Kovi, J. F. Young*, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **87**, 308 (1973).
76. *P. J. Kovi, C. L. Miller, S. G. Schulman*, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 59 (1972).
77. *R. M. C. Henson, P. A. H. Wyatt*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **71**, 669 (1975).
78. *D. M. Rayner, P. A. H. Wyatt*, Там же, **70**, 945 (1974).
79. *W. Rubaszewska, Z. R. Grabowski*, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, **1975**, 417.
80. *R. Bonneau, J. Pereyre, J. Joussot-Dubien*, *Mol. Photochem.*, **6**, 245 (1974).
81. *K. Tsutsumi, K. Aoki, H. Shizuka, T. Morita*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 3245 (1971).
82. *E. Vander Donckt, G. Porter*, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 3218 (1968).
83. *G. Jackson, G. Porter*, *Proc. Roy. Soc.*, **A260**, 13 (1961).
84. *E. Vander Donckt, R. Dramaix, J. Nasielski, C. Vocels*, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 3258 (1969).
85. *K. Rotkiewicz, Z. Grabowski*, Там же, **65**, 3263 (1969).
86. *Л. Д. Деркачева*, *Опт. и спектр.*, **9**, 209 (1960).
87. *S. G. Schulman, H. Gerson*, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3279 (1968).
88. *R. Ballard, J. Edwards*, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4868.
89. *R. Ballard, J. Edwards*, *Spectrochim. Acta*, **20**, 1275 (1964).
90. *E. Vander Donckt*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **78**, 69 (1969).
91. *N. Arnal, M. Deumie, P. Viallet*, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.*, **66**, 421 (1969).
92. *A. C. Capomacchia, S. G. Schulman*, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 471 (1972).
93. *H. H. Perkampus, Th. Rössel*, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **60**, 1102 (1956).
94. *Th. Förster*, *Photochemistry in the Liquid and Solid States*, *Farrington Daniels*, N. Y. 1960, p. 10.
95. *D. D. Rosenbrook, W. W. Brandt*, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3857 (1966).
96. *W. Urban, A. Weller*, *Ber. Bunsen. Gesellschaft. Phys. Chem.*, **67**, 787 (1963).
97. *A. Weller*, *Z. Phys. Chem.*, **18**, 163 (1958).
98. *A. Weller*, *Z. Phys. Chem.*, **17**, 224 (1958).
99. *A. Weller, W. Urban*, *Angew. Chem.*, **66**, 336 (1954).
100. *R. E. Ballard, J. W. Edwards*, *Spectrochim. Acta*, **20**, 1275 (1964).
101. *H. Kokubun*, *Z. Elektrochem.*, **62**, 599 (1958).
102. *A. Weller*, *Z. Elektrochem.*, **61**, 956 (1957).
103. *L. Stryer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5708 (1966).
104. *D. M. Ph. D. Hercules*, *Thesis*, *Massachusetts Inst. of Techn.*, 1957.
105. *J. J. Aaron, J. D. Winefordner, S. G. Schulman, H. Gerson*, *Photochem. and Photobiol.*, **16**, 89 (1972).
106. *C. J. Yakatan, R. J. Juneau, S. G. Schulman*, *J. Pharm. Sci.*, **61**, 749 (1972).
107. *S. G. Schulman*, Там же, **60**, 628 (1971).
108. *S. G. Schulman*, Там же, **60**, 371 (1971).
109. *S. G. Schulman, P. J. Kovi, G. Torosian, H. McVeigh, D. Carter*, Там же, **62**, 1823 (1973).
110. *S. G. Schulman*, *Rev. Anal. Chem.*, **1**, 85 (1971).
111. *S. G. Schulman*, *Spectrosc. Lett.*, **6**, 197 (1973).
112. *B. Zalis, A. C. Capomacchia, D. Jackman, S. G. Schulman*, *Talanta*, **20**, 33 (1973).
113. *S. G. Schulman, K. Abate*, *J. Pharm. Sci.*, **61**, 1576 (1972).
114. *S. G. Schulman, R. M. Threlate, A. C. Capomacchia, W. L. Paul*, Там же, **63**, 876 (1974).
115. *S. G. Schulman, P. J. Kovi*, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 259 (1973).
116. *A. Weller*, *Z. Elektrochem.*, **64**, 55 (1960).
117. *M. Nakamizo*, *Spectrochim. Acta*, **22**, 2039 (1966).
118. *M. Ofran, J. Feitelson*, *Chem. Phys. Lett.*, **19**, 427 (1973).
119. *Б. М. Ужинов, М. А. Поспелова, Ю. И. Мартынов, М. Г. Кузьмин*, *Ж. прикл. спектр.*, **17**, 914 (1972).
120. *Б. М. Ужинов, М. А. Поспелова, М. Г. Кузьмин*, Там же, **18**, 319 (1973).
121. *N. Mataga, V. Torihashi, Y. Kaifu*, *Z. Phys. Chem.*, N. F., **34**, 379 (1962).
122. *A. Weller*, *Progress in reaction kinetics*, v. 1, *Pergamon Press*, N. Y., 1961, p. 187.
123. *Б. М. Ужинов, Чан Динь Тоай, М. Г. Кузьмин*, *Ж. прикл. спектр.*, **12**, 476 (1970).
124. *Th. Förster*, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 309 (1972).
125. *Дж. Пиментел, О'Мак-Келлан*, Сб. Водородная связь, «Мир», М., 1964.
126. *О. В. Свердлова*, Электронные спектры в органической химии, «Химия», М., 1973.
127. *N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi*, *Nature*, **175**, 731 (1955).
128. *K. Kikuchi, H. Watarai, M. Koizumi*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 749 (1973).
129. *K. H. Grellmann, A. Weller*, *Z. Elektrochem.*, **64**, 145 (1960).
130. *M. Beens, K. N. Grellmann, M. Gurr, A. Weller*, *Disc. Faraday Soc.*, **39**, 183 (1965).
131. *A. Tramer, M. Zaborowska*, *Acta Phys. Polonica*, **36**, 821 (1968).

132. A. Matsuyama, H. Baba, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1162 (1971).
133. А. А. Крашенинников, А. В. Шабля, Опт. и спектр., 34, 1214 (1973).
134. И. Ю. Мартынов, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Ж. прикл. спектр., 20, 495 (1974).
135. R. M. Hochstrasser, Can. J. Chem., 39, 1776 (1961).
136. K. C. Ingham, M. A. El-Baoumi, J. Am. Chem. Soc., 96, 1674 (1974).
137. K. C. Ingham, M. A. El-Baoumi, M. Abu-Elgheit, J. Am. Chem. Soc., 93, 5023 (1971).
138. A. Weller, Z. Elektrochem., 60, 1144 (1956).
139. A. Weller, Naturwiss., 42, 175 (1955).
140. Ю. Н. Набойкин, В. А. Задорожный, Е. Н. Попова, Опт. и спектр., 9, 347, 1960.
141. K. Z. Hirota, Physik. Chem. (Frankfurt), 35, 222 (1962).
142. W. R. Ware, P. R. Shukla, P. J. Sullivan, R. V. Bremphis, J. Chem. Phys., 55, 4048 (1971).
143. S. G. Schulman, P. Liedke, Z. Phys. Chem., N. F., 84, 317 (1973).
144. А. В. Шабля, Г. И. Лашков, А. Н. Теренин, ДАН СССР, 163, 157, 1965.
145. А. В. Шабля, Г. И. Лашков, Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1529 (1968).
146. А. Н. Теренин, Г. И. Лашков, А. В. Шабля, Proc. Int. Conf. on Lumin. Budapest, 1968, р. 137.
147. R. M. Hochstrasser, Can. J. Chem., 38, 233 (1960).
148. А. В. Шабля, Автореф. канд. дисс., ГОИ, Л., 1971.
149. Б. М. Ужинов, А. Б. Демяшевич, М. Г. Кузьмин, Ж. прикл. спектр., 20, 421 (1974).
150. K. Grellmann, E. Heilbronner, P. Seiler, A. Weller, J. Chem. Soc., 90, 4238 (1968).
151. М. Г. Кузьмин, В. Л. Иванов, Сб. Молекулярная фотоника, «Наука», Л., 1970.
152. G. Versley, B. Olafson, J. Phys. Chem., 77, 1345 (1973).
153. G. Pfister, D. Williams, J. Chem. Phys., 59, 2683 (1973).
154. Л. Н. Гусева, Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1969.
155. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвиц, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Справ. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Изд-во АН СССР, М., стр. 182, 1962.
156. N. Cooke, B. Solomon, J. Phys. Chem., 76, 3563 (1972).
157. А. А. Крашенинников, Автореф. канд. дисс., ГОИ, Л., 1973.
158. D. Rehm, A. Weller, Isr. J. Chem., 8, 259 (1970).
159. В. Л. Ермолов, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля, Опт. и спектр., 34, 1232 (1973).
160. И. Ю. Мартынов, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин. Ж. прикл. спектр., 22, 80 (1975).
161. И. Ю. Мартынов, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Тезисы докл. II Всесоюзн. совещ. по фотохимии, Сухуми, 1974, стр. 87.
162. И. Ю. Мартынов, Автореф. канд. дисс., МГУ, М., 1975.
163. J. R. Merrill, R. G. Bennett, J. Chem. Phys., 43, 1410—1414 (1965).
164. А. А. Крашенинников, А. В. Шабля, Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 1090, 1972.
165. М. В. Алфимов, И. Г. Банеха, Ю. Б. Шекк, Там же, 32, 1488 (1968).
166. I. S. Spencer, C. M. O'Donnell, J. Am. Chem. Soc., 94, 4846 (1972).
167. D. L. Williams, A. Heller, J. Phys. Chem., 74, 4473 (1970).
168. N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 381 (1958).
169. И. Ю. Мартынов, Н. К. Зайцев, И. В. Соболева, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Химия высок. энергий, в печати.
170. H. Baba, A. Matsujama, M. Kokubun, Spectrochim. Acta, 25A, 709 (1969).
171. N. Mataga, Y. Kaifu, J. Chem. Phys., 36, 2804 (1962).
172. H. Kokubun, Z. Phys. Chem., N. F., 13, 386 (1957).
173. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 115 (1956).
174. A. Weller, Z. Elektrochem., 58, 849 (1954).
175. М. Г. Кузьмин, Химия высок. энергий, 6, 239 (1972).
176. D. W. Ellis, J. Chem. Educ., 43, 259 (1966).
177. N. Mataga, S. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 711 (1957).
178. E. P. Kirby, R. F. Steiner, J. Phys. Chem., 74, 4480 (1970).
179. Э. А. Бурштейн, Е. П. Бусел, Опт. и спектр., 29, 1087 (1970).
180. R. M. C. Henson, A. H. Wyatt, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 71, 669 (1975).
181. И. Ю. Мартынов, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Химия высок. энергий, в печати.
182. В. Л. Ермолов, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля, Опт. и спектр., 32, 564 (1972).
183. N. Mataga, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 487 (1958).
184. N. Masuhara, Y. Tohgo, N. Mataga, Chem. Lett., 1975, 59.
185. И. Ю. Мартынов, Б. М. Ужинов, М. Г. Кузьмин, Химия высок. энергий, в печати.
186. О. А. Осипов, Ю. А. Жданов, М. И. Княжанский, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, И. Д. Садеков, Журн. физ. химии, 41, 641 (1967).