

УДК 541.143

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ  
ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ В РАСТВОРАХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ \***

**B. A. Кронгауз**

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	1638
2. Сенсибилизированное фоторазложение . . . . .	1641
3. Сенсибилизированные внутримолекулярные перегруппировки . . . . .	1646
4. Сенсибилизированная <i>цис</i> - <i>транс</i> -изомеризация . . . . .	1647
5. Сенсибилизированные димеризация и полимеризация непредельных соединений . . . . .	1650
6. Окислительно-восстановительные реакции . . . . .	1652

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Молекула органического вещества при поглощении кванта света переходит из основного электронного состояния в возбужденное. Характер электронных переходов в молекуле можно пояснить с помощью несколько модифицированной схемы Яблонского<sup>2</sup> (рис. 1). Для большинства соединений основное состояние молекулы  $S_0$  является синглетным, при котором суммарный спин орбитальных электронов ( $s$ ) равен нулю, а мультиплетность, характеризуемая величиной  $2s+1$ , равна 1. Электронные переходы с  $S_0$  на возбужденные синглетные уровни  $S_1$ ,  $S_2$  и т. д., без изменения направления спина происходят со значительно большей вероятностью, чем переходы с изменением мультиплетности, которые, вообще говоря, запрещены. Согласно существующим представлениям<sup>3</sup>, молекула, находящаяся на высшем возбужденном синглетном уровне  $S_2$  или  $S_3$  и т. д., переходит за время  $\sim 10^{-13}$  сек. безызлучательным путем на низший возбужденный уровень  $S_1$ , время пребывания на котором составляет  $10^{-7}$ — $10^{-9}$  сек. С уровня  $S_1$  молекула может перейти на основной уровень  $S_0$  либо безызлучательным путем, либо с испусканием света (флуоресценция).

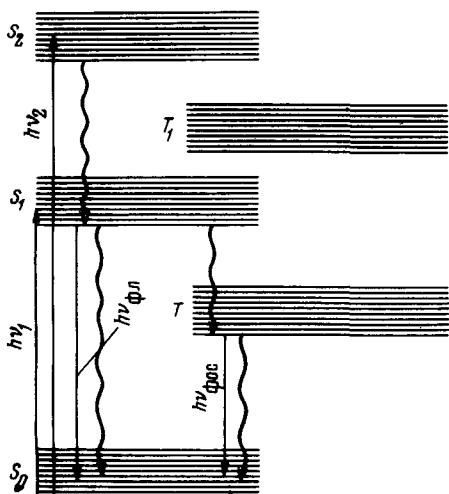


Рис. 1. Схема электронных переходов в органической молекуле. Прямые стрелки соответствуют переходам с поглощением или испусканием света. Волнистые — безызлучательным переходам

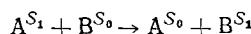
С возбужденного синглетного уровня молекула может перейти также на расположенный ниже триплетный уровень  $T$ , который характеризуется суммарным спином электронов, равным 1, и мультиплетностью, равной

\* Ранее опубликованный обзор посвящен межмолекулярному переносу энергии при радиолизе растворов органических веществ<sup>1</sup>.

3<sup>4,5</sup>. Переход с триплетного уровня в основное состояние, происходящий с изменением мультиплетности, запрещен, поэтому время пребывания молекулы в триплетном состоянии значительно больше, чем в синглетном возбужденном состоянии. Спонтанный переход из триплетного состояния в основное может сопровождаться испусканием света (фосфоресценция). Фосфоресценция характеризуется более длительным временем затухания (до нескольких секунд) и смещением в более длинноволновую часть спектра по сравнению с флуоресценцией.

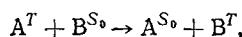
Возбужденные молекулы могут претерпевать различные мономолекулярные химические превращения или вступать в химические реакции с другими молекулами.

В многокомпонентной системе возбужденные молекулы одного компонента могут передавать энергию молекулам другого компонента. Особенности межмолекулярного переноса энергии в значительной степени определяются мультиплетностью участвующих в нем возбужденных молекул. Перенос энергии может происходить по синглетным уровням:



$A^{S_1}$  и  $B^{S_1}$  — возбужденные синглетные молекулы донора и акцептора энергии,  $A^{S_0}$  и  $B^{S_0}$  — молекулы донора и акцептора, находящиеся на основном синглетном уровне. Такой процесс называют синглет-синглетным переносом энергии.

Если энергия передается с триплетного уровня молекулы А к молекуле В по схеме:



то такой процесс называют переносом энергии по триплетным уровням или триплет-триплетным переносом.

Образующиеся в результате переноса энергии молекулы  $B^{S_1}$  и  $B^T$  могутdezактивироваться с испусканием света люминесценции. Это явление называют соответственно сенсибилизированной флуоресценцией и сенсибилизированной фосфоресценцией. Если молекулы А также способны люминесцировать, то одновременно будет наблюдаться тушение свечения донора энергии.

В результате переноса энергии может также протекать сенсибилизированное химическое превращение акцептора или ингибироваться фотохимическая реакция донора.

Обычно считают, что для переноса энергии необходимо, чтобы уровень возбуждения молекулы донора, с которого происходит перенос, лежал выше, чем возбужденный уровень молекулы акцептора.

Перенос энергии по синглетным уровням в растворе может происходить не только при непосредственном диффузионном сближении взаимодействующих молекул, но и на расстоянии, значительно превышающем величину кинетических радиусов молекул. Эффективность переноса в последнем случае тем выше, чем больше перекрывание спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора энергии. Явление дальнодействия при синглет-синглетном переносе энергии в растворе было объяснено Ферстером и Галаниним<sup>6,7</sup> на основании представления о диполь-дипольном взаимодействии возбужденной молекулы донора и молекулы акцептора. Проведенное этими авторами рассмотрение показало, что вероятность «резонансного» переноса энергии ( $W$ ) определяется выражением:

$$W = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6,$$

где  $\tau$  — время жизни возбужденных молекул донора энергии,  $R$  — расстояние между взаимодействующими молекулами,  $R_0$  — так называемый критический радиус резонансного взаимодействия, определяемый оптическими свойствами системы, в частности силами осцилляторов и площадью перекрывания спектров испускания донора и поглощения акцептора.

Перенос энергии по триплетным уровням был впервые обнаружен Терениным и Ермолаевым<sup>8</sup> при исследовании фосфоресценции твердого раствора нафталина, сенсибилизированной бензальдегидом или бензофеноном под действием света с длиной волны  $\lambda=365 \text{ нм}$ , поглощаемого молекулами доноров (нафталин практически прозрачен в этой области спектра). Триплетный уровень нафталина лежит ниже, а синглетный уровень — выше, чем соответствующие уровня бензальдегида и бензофенона. В связи с этим перенос энергии к нафталину может происходить только по триплетным уровням.

В жидких растворах триплет-триплетный перенос энергии впервые установили Бэкстрем и Сандрос<sup>9</sup>, исследовавшие тушение фосфоресценции диацетила ароматическими соединениями, триплетные уровни которых лежат ниже триплетного уровня диацетила. Эти авторы показали, что скорость переноса энергии по триплетным уровням близка к величине, определяемой скоростью диффузионного сближения взаимодействующих молекул.

В качестве доноров энергии при триплет-триплетном переносе часто используют ароматические соединения, содержащие карбонильные группы<sup>10</sup>. Это связано с тем, что указанные вещества имеют высоколежащие триплетные уровни и низко расположенные синглетные. Кроме того, при электронном возбуждении эти соединения с большой вероятностью, часто близкой к 1<sup>11, 12</sup>, переходят в триплетное состояние из-за сильного спин-орбитального взаимодействия при  $n \rightarrow \pi^*$ -переходах<sup>3</sup>.

Наиболее достоверные данные по триплет-триплетному переносу энергии в жидких растворах получили Портер и Уилкинсон<sup>13</sup> методом импульсного фотолиза. Сущность этого метода состоит в том, что с помощью кратковременных световых импульсов большой интенсивности в растворе создается высокая концентрация промежуточных частиц — радикалов или триплетных молекул, оптическое поглощение которых определяется с помощью «зондирующего» луча. Методом импульсного фотолиза можно определять как спектры поглощения промежуточных частиц, так и изменение их концентрации во времени.

Портеру и Уилкинсону с помощью этого метода удалось проследить изменение скорости исчезновения триплетных состояний ряда ароматических соединений — доноров энергии — в присутствии добавок — акцепторов. В некоторых случаях удалось обнаружить также триплетные молекулы акцептора, возникающие в результате переноса энергии. Были определены абсолютные скорости триплет-триплетного переноса энергии, которые, в согласии с данными Бэкстрема и Сандроса<sup>9</sup>, оказались близкими к диффузионным.

Механизм переноса энергии по триплетным уровням в настоящее время не вполне ясен. Теренин и Ермолаев<sup>14, 15</sup> считают, что перенос идет по обменно-резонансному механизму<sup>16</sup>. Этот механизм требует перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул, что находится в соответствии с диффузионным механизмом передачи энергии в растворах.

При малых концентрациях акцептора межмолекулярный перенос энергии конкурирует со спонтанной дезактивацией возбужденных молекул донора. Рассматривая перенос энергии как бимолекулярный про-

цесс, можно выразить зависимость квантового выхода от концентрации акцептора с помощью простых уравнений. Для квантового выхода ( $\gamma$ ) сенсибилизированных процессов (свечения или химического распада) уравнение имеет вид:

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\text{пр}}} = \frac{k_{AB}\tau [B]}{1 + k_{AB}\tau [B]} \quad (1)$$

$\gamma_{\text{пр}}$  — предельный квантовый выход сенсибилизированного процесса при достаточно высоких концентрациях B, когда отсутствует спонтанная дезактивация возбужденных молекул A.  $k_{AB}$  — константа скорости переноса энергии,  $\tau$  — время жизни возбужденных молекул A.

Если акцептор является тушителем, то квантовый выход свечения или химического разложения донора определяется уравнением Штерна — Фольмера:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{1}{1 + k_{AB}\tau [B]} \quad (2)$$

где  $\gamma_0$  — квантовый выход в отсутствие тушителя.

Хотя эти уравнения получены из простейших кинетических соображений и имеют полуэмпирический характер, тем не менее они во многих случаях хорошо описывают экспериментальные данные. Определяемое из зависимости квантового выхода от концентрации B произведение  $k_{AB}\tau$  характеризует эффективность переноса энергии возбуждения.

Изложенные в данном разделе сведения достаточны для понимания приведенного ниже конкретного материала по фотохимическим реакциям. Подробное рассмотрение вопросов межмолекулярного переноса энергии при люминесценции можно найти в следующих публикациях<sup>10, 17-22</sup>.

В настоящем обзоре не обсуждаются вопросы миграции энергии в биологически важных системах (см., например<sup>19-23</sup>), а также работы по миграции энергии при фотохимических реакциях в газовой фазе и в твердых и стеклообразных средах.

Данные ряда работ, рассматриваемых в обзоре, не позволяют сделать однозначного вывода о механизме переноса энергии, поэтому классифицировать материал в зависимости от механизма переноса, по-видимому, не целесообразно. Материал в обзоре расположен по типу химических реакций, сопровождающих перенос энергии.

## 2. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ФОТОРАЗЛОЖЕНИЕ

а. *Галоидзамещенные углеводороды.* Одной из первых работ по сенсибилизированному фотолизу органических соединений была работа Веста и Поля<sup>24</sup>, опубликованная в 1932 г., в которой исследовался фотолиз растворов иодистого этила в гексане и бензоле под действием света с  $\lambda = 254-280 \text{ нм}$  (максимум излучения в области 261 нм). Бензол в отличие от гексана непрозрачен в области 261 нм, поэтому в бензольных растворах значительная часть света поглощается растворителем. В частности, при концентрации раствора 0,03 M бензол поглощает света в 180 раз больше, чем иодистый этил. Однако квантовый выход фоторазложения иодистого этила в таком растворе практически такой же, как и при фотолизе 0,03 M раствора в гексане, где свет поглощается только иодистым этилом. Для объяснения полученных результатов авторы предположили, что возбужденные молекулы бензола могут передавать энер-

гию молекулам иодистого этила, которые распадаются на свободные радикалы.

Позже Вест и Файтельсон<sup>25</sup> показали, что сенсибилизированное разложение иодистого этила может происходить и в таких растворителях, как иодистый метил, сероуглерод и хлорбензол, причем первые два растворителя сами разлагаются под действием света. По-видимому, перенос энергии к иодистому этилу конкурирует с распадом возбужденных молекул этих растворителей.

Для выяснения механизма переноса энергии при таких реакциях Вест и Миллер<sup>26</sup> сопоставили кинетику сенсибилизированного нафталином фоторазложения иодистого этила в гексане с кинетикой тушения флуоресценции нафталина.

Скорость разложения иодистого этила под действием света с  $\lambda = 313 \text{ нм}$ , возбуждающего только нафталин, пропорциональна количеству поглощенного света. Аддитивность спектральных изменений при смешении растворов нафталина и иодистого этила указывает, видимо, на отсутствие заметного комплексообразования в невозбужденном состоянии. Таким образом, распад иодистого этила вызван переносом энергии возбуждения. При концентрации  $C_2H_5I$  менее  $0,01 M$  квантовый выход разложения подчиняется уравнению (1). При этом  $\psi_{\text{пр}} = 0,3$  совпадает с квантовым выходом разложения при прямом действии света на  $C_2H_5I$ , т. е. вся энергия света, поглощаемого нафталином, передается иодистому этилу. В этих условиях  $k_{\text{авт}} \approx 10^3 \text{ л/моль}$ .

Тушение флуоресценции нафталина иодистым этилом подчиняется закону Штерна — Фольмера. Однако в этом случае величина  $k_{\text{авт}} = 180 \text{ л/моль}$ . Различие в эффективности переноса энергии, полученное из данных по флуоресценции и фотолизу, авторы объясняют тем, что фотораспад иодистого этила вызван не только переносом энергии с флуоресцентного уровня молекулы нафталина, но и с возбужденного уровня, с которого молекула не флуоресцирует. Вероятно, таким уровнем является триплетный, хотя сами авторы не делают никаких предположений о его природе. Это объясняется тем, что работа Веста и Миллера появилась до того, как Теренин<sup>4</sup>, а затем Льюис и Каша<sup>5</sup> развили представление о триплетных уровнях возбуждения и их роли в фотохимических реакциях.

Иодистый этил слабо поглощают свет с  $\lambda = 313 \text{ нм}$ , поэтому лишь молекулы  $C_2H_5I$ , находящиеся на высоких колебательных уровнях, могут поглощать свет этой длины волн и переходить в возбужденное электронное состояние, которое в данном случае является отталкивательным.

Однако в присутствии нафталина при концентрациях  $C_2H_5I$  выше  $0,01 M$  вся энергия света с  $\lambda = 313 \text{ нм}$ , поглощенного нафталином, передается молекулами  $C_2H_5I$ . По-видимому, молекулы иодистого этила, находящиеся на низшем колебательном уровне, могут воспринимать от молекул нафталина кванты энергии такой величины, которые при прямом действии света ими практически не поглощаются. Объяснение этого эффекта, данное Вестом и Миллером, иллюстрируется схемой на рис. 2. Кривая 1 — потенциальная кривая  $C_2H_5I$  в основном состоянии. Форма кривой не должна заметно изменяться при столкновении невозбужденных молекул нафталина (N) и иодистого этила (Et—I), так как взаимодействие между ними мало. 2 — кривая отталкивания  $C_2H_5I$ . Энергия конфигурации, образующейся при столкновении молекулы  $C_2H_5I$  с возбужденной молекулой нафталина (кривая 3), будет меньше, чем энергия (Et—I)\* если существует заметное взаимодействие между возбужденными молекулами нафталина ( $N^*$ ) и Et—I. Следовательно, сенсибилизированный распад  $C_2H_5I$  требует меньшей энергии, чем при прямом действии света.

Уилкинсон<sup>27</sup> исследовал сенсибилизированное фоторазложение растворов 1-иоднафталина в присутствии различных сенсибилизаторов под действием света с  $\lambda = 365 \text{ нм}$ , для которого иоднафталин практически прозрачен. Фоторазложение иоднафталина происходит в присутствии добавок (ацетофенон, бензофенон, антрахинон, 2-ацетонафтон), триплетный уровень которых лежит выше соответствующего уровня нафталина, и не происходит, когда триплетный уровень добавки (антрацен) ниже, чем у иоднафталина. Вероятно, реакция протекает в результате переноса энергии по триплетным уровням.

Кальман-Остер и Кальман<sup>28</sup>, сопоставляя концентрационные зависимости выходов свободных радикалов при фотолизе и радиолизе растворов четыреххлористого углерода в бензole, пришли к выводу, что сенсибилизированное фоторазложение  $\text{CCl}_4$  происходит в результате переноса энергии от бензола к  $\text{CCl}_4^*$ . Скорость образования свободных радикалов определяли с помощью акцептора свободных радикалов  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразида (ДФПГ). Концентрации ДФПГ и  $\text{CCl}_4$  не превышали величин, при которых можно было пренебречь прямым действием света ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ) на эти вещества. Скорость образования свободных радикалов при фотолизе достигает предельного значения при концентрации  $\text{CCl}_4 \sim 10^{-2} \text{ M}$  и уменьшается в присутствии добавок органических люминофоров: флуорантена,  $p$ -терфенила, фенилдифенилилоксациазола. Авторы считают, что перенос энергии происходит по нижним возбужденным синглетным уровням.

Ван-Дузен и Хэмил<sup>29</sup>, исследовавшие фотолиз ( $\lambda = 254 \text{ нм}$ ) смесей бензола с четыреххлористым углеродом, иодистым этилом, хлороформом и другими хлоридами в широком интервале изменения концентраций компонентов смесей, считают, что сенсибилизированное фоторазложение хлоридов связано с переносом энергии от бензола по триплетным уровням.

Семелюк и Унгер<sup>30</sup>, исследовавшие сенсибилизированное бензолом фоторазложение хлороформа в газовой фазе, также считают, что распад  $\text{CHCl}_3$  вызван триплет-триплетным переносом энергии от бензола к хлороформу.

Следует отметить, что в тех случаях, когда сенсибилизирующая добавка сама претерпевает химическое превращение, трудно различить вызвана ли фотохимическая реакция переносом энергии от этой добавки и последующим взаимодействием с ней продуктов разложения акцептора, или возбужденные молекулы добавки сразу вступают в фотохимическую реакцию с другим веществом. Так, Бауэн и Рохатжи<sup>31</sup> обнаружили, что при действии света на антрацен (A), растворенный в четыреххло-

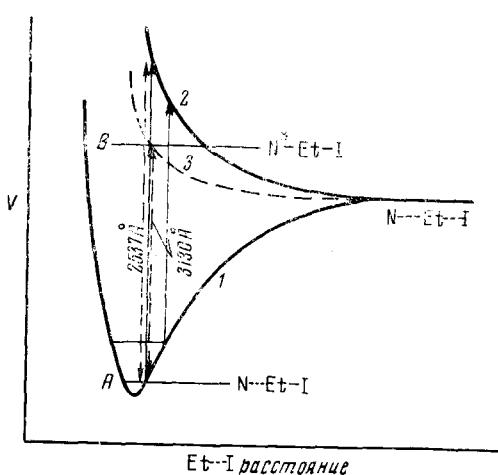


Рис. 2. Механизм фотосенсибилизированного разложения иодистого этила

\* Вопрос о переносе энергии при радиолизе растворов, содержащих  $\text{CCl}_4$  и другие галоидозамещенные углеводороды, был подробно рассмотрен нами в<sup>1</sup>. См. также<sup>29</sup>.

ристом углероде образуются продукты рекомбинации радикалов  $\cdot \text{ACl}_4$  и  $\cdot \text{CCl}_3$ . Авторы считают, что эти радикалы образуются путем отрыва возбужденными молекулами антрацена атома Cl - от  $\text{CCl}_4$ .

Для выяснения природы возбужденных молекул антрацена, взаимодействующих с  $\text{CCl}_4$ , Кусухара и Хардwick<sup>32</sup> сопоставили скорости реакции между антраценом и  $\text{CCl}_4$  при прямом действии света на антрацен и при возбуждении молекул антрацена путем переноса энергии от коронена. Предварительно методом импульсного фотолиза было показано, что перенос энергии от коронена к антрацену идет по триплетным уровням. Были оценены также относительные концентрации триплетных молекул, возникающие при прямом действии и в результате переноса энергии. Сопоставление показало, что скорости прямой и сенсибилизированной реакций пропорциональны концентрациям триплетных молекул антрацена. Отрывом атомов Cl от  $\text{CCl}_4$  возбужденными молекулами мономера Багдасарьян<sup>33, 34</sup> объясняет обнаруженное им увеличение скорости инициирования фотополимеризации различных виниловых мономеров (стирол,  $\alpha$ -метилстирол, аллилацетат, изопрен, хлоропрен) в присутствии  $\text{CCl}_4$ . Аналогичные данные получили Роб и сотрудники<sup>35, 36</sup> при исследовании фотохимической теломеризации стирола и метилметакрилата с  $\text{CCl}_3\text{Br}$ .

б. *Некоторые другие легко распадающиеся вещества.* Органические перекиси, гидроперекиси, азо- и диазосоединения, дисульфиды и некоторые другие вещества легко распадаются в растворах при действии света, а некоторые — также при нагревании, поэтому их часто используют в качестве источников свободных радикалов для инициирования химических реакций<sup>37, 38</sup>. Ввиду легкости разложения этих веществ при электронном возбуждении они могут быть использованы в качестве весьма чувствительных акцепторов в сенсибилизированных реакциях.

Люнер и Шварц<sup>39</sup>, облучая разбавленные бензольные растворы перекиси ацетила светом с  $\lambda = 254 \text{ нм}$ , который поглощается практически только бензолом, обнаружили сенсибилизированный распад перекиси. Сенсибилизированное разложение перекиси идет также в изооктане в присутствии антрацена и нафтацена под действием света с  $\lambda = 265 \text{ нм}$ , поглощаемого этими углеводородами.

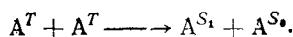
Кронгауз и Багдасарьян<sup>40</sup>, а затем Васильев и Кронгауз<sup>41, 42</sup> подробно исследовали сенсибилизированный растворителем радиолиз и фотолиз перекиси бензоила в бензоле и толуоле. Добавки люминофоров (антрацен, фенантрен, *p*-терфенил и т. д.) снижают выход сенсибилизированного разложения перекиси бензоила. В то же время перекись бензоила тушит сенсибилизированную растворителем флуоресценцию этих люминофоров. Предположив, что в переносе энергии к перекиси и люминофору участвуют одни и те же возбужденные состояния молекул растворителя, авторы получили совпадающие значения констант переноса энергии от растворителя к добавкам, вычисленные из данных по сенсибилизированной флуоресценции люминофоров и сенсибилизированному разложению перекиси в трехкомпонентных растворах (растворитель — перекись бензоила — люминофор). При сенсибилизированной флуоресценции перенос энергии происходит по синглетным уровням возбуждения. Таким образом, и разложение перекиси бензоила вызвано, очевидно, синглет-синглетным переносом энергии. В дальнейшем была предпринята попытка<sup>43-45</sup> более детально выяснить механизм переноса энергии в таких системах. Показано, что перенос энергии происходит на расстояния, превышающие кинетические радиусы молекул, однако эффективность переноса существенно зависит от скорости диффузии молекул в растворе.

Исследован также сенсибилизированный фотораспад перекиси бензоила в результате переноса энергии от люминофоров к перекиси. Этот процесс приводит к тушению фотофлуоресценции люминофоров, что также указывает на синглет-синглетный перенос энергии. Однако величина константы скорости переноса в этом случае значительно ниже, чем при сенсибилизации растворителем и удовлетворительно согласуется с предположением о передаче энергии путем диффузионного сближения молекул на расстояние кинетических радиусов.

Кардаш и Кронгауз<sup>46</sup> сопоставили кинетику сенсибилизированного нафталином фотораспада перекиси пропионила в бензole под действием света  $\lambda=313$  нм, поглощаемого только нафталином, с фотолизом растворов перекиси нафтилпропионила. Авторы установили, что разложение перекиси нафтилпропионила происходит по бимолекулярному механизму. При концентрациях перекиси менее  $5 \cdot 10^{-3}$  М квантовый выход стремится к нулю. В области малых концентраций концентрационная зависимость квантового выхода фоторазложения перекиси нафтилпропионила аналогична такой же зависимости для смеси нафталина и перекиси пропионила 2:1. По-видимому, возбужденные молекулы перекиси нафтилпропионила могут передавать энергию непосредственно перекисным группам других молекул.

Юберайтер и Бранс<sup>47</sup> исследовали сенсибилизированное флуореноном фоторазложение гидроперекиси тетралина в хлорбензole под действием света с  $\lambda$  больше 365 нм. Скорость разложения гидроперекиси тетралина при концентрациях менее  $5 \cdot 10^{-3}$  М пропорциональна концентрации гидроперекиси. Сенсибилизированное разложение гидроперекиси объяснено переносом энергии по триплетным уровням, при этом важную роль в переносе приписывают образованию водородных связей между донором и акцептором. Это подтверждается, по мнению авторов, тем, что флуоренон не сенсибилизирует фоторазложение перекиси бензоила, не образующей с ним водородных связей. Скорость фоторазложения гидроперекиси линейно зависит от квадратного корня из концентрации флуоренона, что связано, по-видимому, с взаимной дезактивацией двух триплетных молекул флуоренона.

Паркер и Хатчард<sup>48</sup> при исследовании так называемой «замедленной флуоресценции» ряда ароматических люминофоров в растворе обнаружили аналогичное взаимодействие двух триплетных молекул с образованием возбужденной и невозбужденной синглетных молекул:



Интересным примером реакции, протекающей в результате переноса энергии по триплетным уровням, является сенсибилизированное бензофеноном фоторазложение диазометана на метилен и азот. При прямом действии света на диазометан<sup>49, 50</sup>, растворенный в циклогексене, а также при термическом разложении диазометана образуется смесь норкарана и метилциклогексенов в результате взаимодействия циклогексена с метиленом, находящимся, по-видимому, в синглетном состоянии. При фоторазложении диазометана, сенсибилизированном бензофеноном (бензофенон при фотовозбуждении, как отмечалось выше, практически полностью переходит в триплетное состояние), образуется, главным образом, норкаран. Это связано, очевидно, с триплетным состоянием метиlena в этом случае. Взаимодействие метиlena, образующегося при прямом фотолизе диазометана в октане, с *цис*- и *транс*-2-бутеном дает соответственно *цис*- и *транс*-диметилцикlopропан. В то же время при сенсибилизированном фоторазложении диазометана во всех случаях получает-

ся смесь *цис*- и *транс*-диметилциклогептана. Вероятно, промежуточный продукт присоединения триплетного метилена к бутену может претерпевать внутреннее вращение до циклизации.

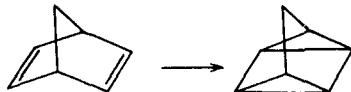
Хэммонд и сотрудники<sup>51</sup> показали, что используя перенос энергии по триплетным уровням, можно индуцировать сенсибилизированное фоторазложение этилпирувата на ацетальдегид и окись углерода со значительно большим квантовым выходом, чем при прямом фотолизе этого  $\alpha$ -кетоэфира. В качестве донора энергии применяли бензофенон. По-видимому, перенос энергии в этом случае очень эффективен, так как малые добавки этилпирувата ( $0,05\text{ M}$ ) полностью подавляют реакцию фотовосстановления бензофенона бензидролом, протекающую через триплетное состояние бензофенона (см. раздел 6).  $\beta$ -Ацетонафтон, триплетный уровень которого ( $59\text{ ккал/моль}$ <sup>52</sup>) лежит значительно ниже триплетного уровня этилпирувата, не сенсибилизирует фоторазложение этого соединения.

Сенсибилизированное кетонами фотохимическое декарбонилирование альдегидов — этиленгексаналя, гептаналя, октаналя и др. исследовано Берманом с сотрудниками<sup>53</sup>. Бензофенон, ацетофенон, их хлор- и метокси-производные и 2-октанон, триплетный уровень возбуждения которых лежит около  $70$ — $75\text{ ккал/моль}$ , сенсибилизируют фоторазложение, а ацетофенон, как и в случае с этилпируватом, оказывается неэффективным. 2-Этиленгексаналь ингибирует фотовосстановление бензофенона в 2-пропаноле. Отношение константы скорости переноса энергии от бензофенона к альдегиду к константе скорости реакции фотовосстановления равно 70. Интересно, что при ингибировании нафталином реакции фотовосстановления бензофенона спиртом это отношение составляет  $\sim 3 \cdot 10^3$ <sup>54</sup>.

### 3. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

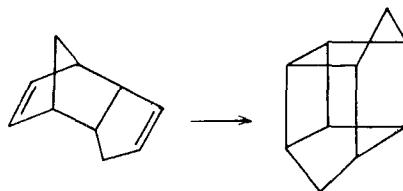
Первым исследованием сенсибилизированных химических реакций в растворе была работа Вейгерта и Прунера<sup>55</sup>, опубликованная в 1931 г. Она посвящена фотосенсибилизированному ацетоном превращению *o*-нитробензальдегида в *o*-нитрозобензойную кислоту. При действии света с  $\lambda=313\text{ нм}$  на  $0,05$ — $2\%$ -ные растворы *o*-нитробензальдегида в ацетоне квантовый выход перегруппировки альдегида в кислоту  $\approx 0,5$  практически не изменяется с концентрацией, несмотря на то, что в  $2\%$ -ном растворе альдегид поглощает в 3 раза больше света, чем ацетон, а при концентрации  $0,05$ — $90\%$  всего поглощаемого раствором света приходится на ацетон. Очевидно, вся энергия поглощенного ацетоном света передается альдегиду.

В ряде случаев сенсибилизированные реакции протекают с более высоким квантовым выходом, чем те же реакции при прямом действии света. Так, Хэммонд и сотрудники<sup>56</sup> показали, что фотохимическая перегруппировка норборнадиена в квадрицикллен:



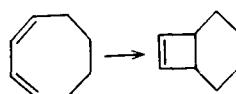
сенсибилизированная такими веществами, как ацетон, ацетофенон, бензофенон, идет со значительно более высоким квантовым выходом, чем та же реакция при прямом действии света<sup>57</sup>.

Шенк и Штайнметц<sup>58</sup> показали, что эндодициклопентадиен изомеризуется в пентацикло-[5,2,1,0<sup>2,6</sup>, 0<sup>3,9</sup>, 0<sup>4,8</sup>]-декан:



в присутствии ацетона с большим выходом, чем при прямом действии света.

Фотохимическая изомеризация 1,3-циклооктадиена в  $\Delta^7$ -бицикло-[4,2,0]-октен<sup>59</sup>:



также может быть сенсибилизирована в присутствии бензофенона<sup>60</sup>.

Во всех перечисленных реакциях внутримолекулярной перегруппировки в качестве сенсибилизаторов использовались кетоны, которые, как отмечалось выше, с очень большой вероятностью переходят при рото-возбуждении в триплетное состояние. По-видимому, перегруппировки также идут через триплетное состояние. Этим можно объяснить более высокие квантовые выходы сенсибилизированных реакций, идущих, очевидно, вследствие триплет-трiplетного переноса энергии по сравнению с несенсибилизованными реакциями.

#### 4. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Цис-транс-изомеризация относительно этиленовой связи обычно легко протекает под действием света<sup>61</sup>. Детальное изучение механизма фотохимической изомеризации впервые провели Льюис, Магел и Липкин<sup>62</sup>, исследовавшие фотоизомеризацию стильбена в жидким и твердом растворах. Благодаря устойчивости обеих изомерных форм, существенному различию их оптических свойств, а также высокому квантовому выходу цис-транс-превращения, стильтен и в дальнейшем часто применяли для исследования механизма реакций прямой и сенсибилизированной изомеризации. Сопоставляя данные по спектрам поглощения и флуоресценции и квантовым выходам изомеризации, Льюис и сотрудники пришли к выводу, что при поглощении света каждый из изомеров переходит на свой возбужденный электронный уровень. Переход в другую изомерную форму происходит путем деградации электронного возбуждения в колебательное, энергия которого достаточна для вращения групп в молекуле.

В последующих работах<sup>63-65</sup> эта картина была конкретизирована в соответствии с представлениями Маликена<sup>66, 67</sup> о возбужденных состояниях этилена и его производных. При возбуждении молекулы этилена параллельное положение  $\pi$ -орбит связи  $C=C$  перестает быть энергетически наиболее выгодным и происходит их закручивание на угол  $90^\circ$ . При этом триплетное состояние становится более устойчивым, чем синглетное. В стильтене, по мнению Дика и Мак Клюра<sup>68</sup>, благодаря сопряжению этиленовой связи с фенильными кольцами, строго перпендикулярное положение  $\pi$ -орбит в возбужденном состоянии не обязательно яв-

ляется наиболее выгодным. Однако в триплетном состоянии ограничения для вращения групп относительно этиленовой связи должны быть сильно ослаблены. Любопытной особенностью фотоизомеризации *транс*-стильбена является наличие небольшой энергии активации  $\sim 2$  ккал/моль<sup>68, 69</sup>. Штегемейер<sup>68</sup> предполагает, что потенциальный барьер разделяет триплетные состояния *транс*- и *цис*-стильбена. В то же время ряд других авторов<sup>63, 69, 70</sup> считает, что этот барьер существует при переходе *транс*-стильбена из первого возбужденного синглетного уровня на триплетный.

Исследование сенсибилизированной изомеризации стильбена подтверждает вывод о том, что *цис*-*транс*-изомеризация идет через триплетное состояние<sup>71, 72</sup>. В качестве добавок, сенсибилизирующих изомеризацию стильбена в растворе, Хэммонд и сотрудники<sup>71</sup>, использовали ацетофенон, бензофенон и антрахинон, триплетные уровни которых лежат выше триплетных уровней *цис*- и *транс*-стильбенов. Полученное при сенсибилизированной реакции отношение концентрации *цис*- и *транс*-изомеров в фоторавновесном состоянии  $[\text{цис}]_{\text{равн}}/[\text{транс}]_{\text{равн}} \approx 1,5$ . При прямой изомеризации под действием света  $[\text{цис}]_{\text{равн}}/[\text{транс}]_{\text{равн}} \approx 11$ . Отношение коэффициентов поглощения *транс*- и *цис*-изомеров в области 313 нм равно 7,2. Авторы считают, что, если бы коэффициенты поглощения были бы одинаковы, то образование триплетных молекул *цис*- и *транс*-стильбенов происходило бы с одинаковой скоростью. Тогда в фоторавновесном состоянии при прямом действии света отношение  $[\text{цис}]_{\text{равн}}/[\text{транс}]_{\text{равн}}$  равнялось бы  $\frac{11}{7,2} \approx 1,5$ , т. е. такой же величине, как и при сенсибилизированной изомеризации. Это указывает, по мнению авторов, на то, что прямая изомеризация идет через триплетное состояние. Малкин и Фишер<sup>69</sup> определили произведение константы скорости переноса энергии от бензофенона к *транс*-стильбену на время жизни триплетных молекул бензофенона  $k_{AB} \tau = 2 \cdot 10^3$  л/моль. Полагая, что  $k_{AB}$  определяется скоростью диффузии (в метилциклогексане  $k_{AB} \approx 3 \cdot 10^9$  л/моль·сек), они получили  $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$  сек. В этой же работе было показано, что из триплетного состояния *транс*-стильбен переходит с приблизительно одинаковой вероятностью на нижний синглетный уровень *транс*- и *цис*-формы.

Особый интерес представляют результаты Хэммонда и сотрудников по сенсибилизированной фотоизомеризации стильбена, 2-пентена, 1,2-дихлорэтилена, 1,2-дифенилпропена, пиперилена и этилмалеата-этилфумарат в присутствии добавок — доноров энергии, триплетные уровни которых лежат ниже, чем триплетные уровни акцепторов<sup>73-76</sup>. Протекание реакции в этом случае авторы объясняют возможностью «невертикального» переноса энергии на триплетные уровни акцепторов энергии, соответствующие уже «закрученному» относительно двойной связи положению групп в молекуле. При этом допускается, что триплетный уровень такой закрученной молекулы лежит ниже, чем триплетный уровень, на который переходит молекула при неизменном положении атомов в соответствии с принципом Франка-Кондона (вертикальные переходы).

Построив зависимость  $[\text{цис}]_{\text{равн}}/[\text{транс}]_{\text{равн}}$  для изомеризующихся акцепторов от энергии триплетного уровня сенсибилизаторов ( $E_T$ ) Хэммонд и сотрудники<sup>76</sup> получили своеобразные «спектры». В качестве примера на рис. 3 показан такой спектр для стильбена. Для его расшифровки авторами предложена схема расположения триплетных уровней стильбена (см. рис. 4). Все сенсибилизаторы, триплетный уровень которых лежит выше триплетных уровней обоих изомеров стильбена, т. е. выше 63 ккал/моль, вызывают, вероятно, вертикальные переходы на триплетные уровни обоих изомеров. При этом отношение  $[\text{цис}]_{\text{равн}}/[\text{транс}]_{\text{равн}} \approx 1,5$ . По мере снижения триплетных уровней сенсибилизаторов скорость пере-

носа энергии к *цис*-стильбену, триплетный уровень которого лежит выше соответствующего уровня *транс*-стильбена, уменьшается, видимо, быстрей, чем скорость переноса к *транс*-стильбену. Это приводит к увеличению  $[\text{цис}]_{\text{равн}}/[\text{транс}]_{\text{равн}}$ .

Однако в точке 57 ккал/моль (сенсибилизатор — 1,4-нафтохинон), соответствующей О—О-переходу *цис*-стильбена из невозбужденного синглетного состояния в триплетное, наблюдается отчетливый минимум (точный резонанс). Второй максимум (бензил) соответствует прохождению через условия резонанса для вертикального перехода *транс*-стильбена на триплетный уровень. Следующие минимумы и максимумы объясняются невертикальными переходами на соответствующие триплетные уровни закрученных молекул. Наконец, эозин и дигромантрацен, у которых  $E_T$  меньше 45 ккал/моль, могут вызвать невертикальный переход и изомеризацию лишь *цис*-стильбена, так как его невозбужденный синглетный уровень лежит на 6 ккал/моль выше, чем у *транс*-стильбена. Аналогичные спектры получены также для других изомеризующихся акцепторов.

Кронгауз<sup>77</sup> использовал сенсибилизированную *транс*-*цис*-изомеризацию стильтбена для исследования триплетных молекул бензола в жидкой фазе. При действии на разбавленные растворы *транс*-стильбена в бензоле света с  $\lambda=254$  нм, поглощаемого практически полностью только бензолом, происходит изомеризация стильтбена. В области ис-

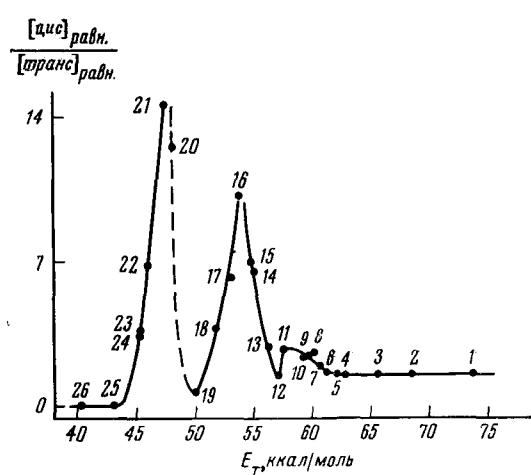


Рис. 3. Сенсибилизированная фотоизомеризация стильтбена. Зависимость  $[\text{цис}]_{\text{равн}}/[\text{транс}]_{\text{равн}}$  от положения триплетного уровня сенсибилизаторов: 1 — ацетофенон, 2 — бензофенон, 3 — тиоксантон, 4 — антрахинон, 5 — флавон, 6 — кетон Михлера, 7—4-ацетилбифенил, 8 — 2-нафтилфенилкетон, 9 — 2-нафтальдегид, 10 — 2-ацетонафтон, 11 — 1-нафтилфенилкетон, 12 — 1,4-нафтохинон, 13 — 1-нафтальдегид, 14 — диацетил, 15 — 2,3-пентандион, 16 — бензил, 17 — флуоренон, 18 — дурохинон, 19 — бензохинон, 20 — пирен, 21 — 1,2-бензантрацен, 22 — бензантрон, 23 — акридин, 24 — 3-ацетилпирен, 25 — эозин, 26 — 9,10-дигромантрацен.

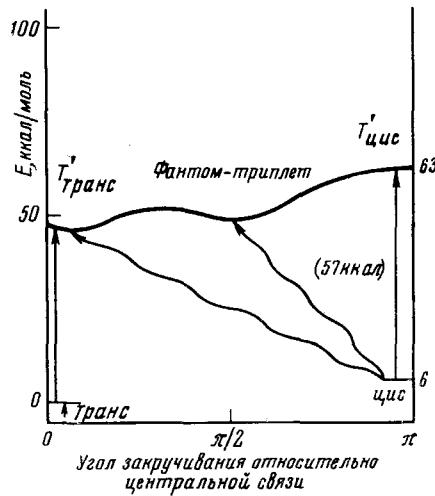


Рис. 4. Потенциальная кривая вращения стильтбена в триплетном состоянии

следованных концентраций растворов ( $10^{-5}$ — $10^{-3}$  M) стильтен заметно не изменяет люминесценцию бензола, т. е. не дезактивирует синглетных возбужденных молекул бензола. Очевидно, перенос энергии идет по триплетным уровням. Оценены время жизни триплетных молекул бензола ( $\sim 10^{-6}$  сек.) и нижняя граница их квантового выхода (0,1).

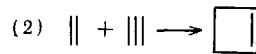
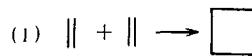
Бажной особенностью этой сенсибилизированной реакции является обратно пропорциональная зависимость квантового выхода изомеризации *транс*-стильбена от квадратного корня из интенсивности поглощенного света. Эта зависимость объясняется тем, что падающий свет поглощается в тонком слое растворителя (слой половинного поглощения света с  $\lambda=254$  нм бензолом равен  $\sim 2,7 \cdot 10^{-3}$  см). Перенос энергии от бензола к стильтену также происходит в этом слое, что приводит к высоким стационарным концентрациям триплетных молекул в тонком слое и благоприятствует их возможной бимолекулярной дезактивации. По аналогии с замедленной флуоресценцией можно предположить, что при взаимодействии двух триплетных молекул *транс*-стильбена образуется возбужденная и невозбужденная синглетные молекулы. На основании приведенного объяснения было оценено время жизни *транс*-стильбена в триплетном состоянии, равное  $\sim 10^{-3}$  сек.

Сенсибилизированная изомеризация стильтена как метод исследования триплетных молекул жидкости была применена в дальнейшем Кронгаузом<sup>78</sup> для доказательства участия триплетных молекул мономера в инициировании фотополимеризации метилметакрилата. Предположение о таком механизме фотоинициирования полимеризации виниловых мономеров высказал Багдасарьян<sup>79</sup>. При действии света с  $\lambda=254$ — $265$  нм на разбавленные растворы *транс*-стильбена в метилметакрилате протекает сенсибилизированная растворителем изомеризация стильтена. В то же время *транс*-стильтен ингибирует фотополимеризацию метилметакрилата, но не влияет на полимеризацию, инициируемую вещественными инициаторами. Так как изомеризация стильтена вызвана переносом энергии по триплетным уровням, то сделан вывод о том, что в инициировании фотополимеризации участвуют триплетные молекулы мономера.

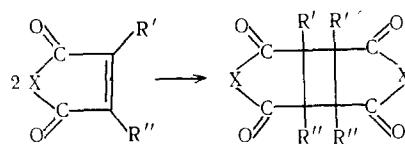
## 5. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ ДИМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Бэкстрем и Сандрос<sup>9</sup>, исследовавшие триплет-триплетный перенос энергии от диацетила к антрацену, обнаружили, что наряду с тушением флуоресценции диацетила происходит образование димера антрацена.

Шенк и Штайнметц<sup>60, 80, 81</sup> использовали сенсибилизированную димеризацию для синтеза большого числа производных циклобутана и циклобутена. Образование циклодимеров путем взаимодействия двух одинаковых или разных молекул, содержащих связи  $C=C$  или  $C\equiv C$  можно представить следующей схемой:



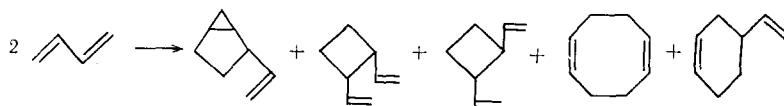
В качестве сенсибилизаторов применяли различные альдегиды, кетоны, хиноны, хиноидные красители и т. п. Методом сенсибилизации были проведены реакции циклодимеризации индена, кумарина, бутадиена и т. п., а также реакции типа:



где  $R=H, CH_3$ ;  $X=O, NH, N-C_6H_5, N-C_6H_{11}$ . Многие из этих реакций не идут при прямом действии света. Примерами сенсибилизованных реакций, в которых взаимодействуют две разные молекулы, являются многочисленные реакции ангидридов малеиновой и диметилмалеиновой кислот с бензолом, тиофеном, циклогексеном, хлорпроизводными этилена, фураном, бутином и т. д. Многие из этих реакций рекомендуются в качестве препаративных.

При рассмотрении механизма сенсибилизации Шенк и Штайнметц склоняются к предположению о том, что во многих случаях происходит не перенос энергии, а образование промежуточных бирадикальных продуктов присоединения<sup>60, 82</sup>.

В реакциях димеризации, идущих при прямом действии света, образуется, как правило, целая гамма изомерных продуктов. В то же время сенсибилизованные реакции дают обычно значительно меньшее число изомеров. Например, при прямой фотодимеризации бутадиена образуется пять различных изомеров,



а при сенсибилизированной — лишь три последних изомера<sup>58</sup>. Соотношение между изомерами зависит от природы сенсибилизатора. Зависимость в распределении продуктов димеризации от природы сенсибилизатора наблюдалась также при реакции циклодимеризации изопрена<sup>83</sup>.

Соотношение между продуктами димеризации бутадиена и изопрена определяется положением триплетного уровня сенсибилизатора, причем соответствующие зависимости образуют характерные спектры с минимумом в области  $E_T \approx 50$  ккал/моль<sup>108</sup>. Для расшифровки этих спектров, так же как и в случае реакций сенсибилизированной *цис-транс*-изомеризации были привлечены представления о сенсибилизации невертикальных переходов. Хэммонд и сотрудники<sup>108</sup> высказывают ряд возражений против точки зрения Шенка и Штайнметца о том, что сенсибилизированная димеризация протекает через стадию образования промежуточных бирадикальных продуктов присоединения.

Сенсибилизированную фотополимеризацию стирола исследовали Нориши и сотрудники<sup>84, 85</sup>. В качестве сенсибилизаторов, поглощающих действующий свет, были использованы ароматические углеводороды: антрацен, пирен, хризен. Методом импульсного фотолиза было показано, что добавки стирола ( $0,3-1,5 M$ ) дезактивируют триплетные состояния антрацена в растворе. На основании полученных данных сделан вывод о том, что именно триплетные молекулы антрацена инициируют фотополимеризацию стирола. Данные Нориши и сотрудников не позволяют считать этот вывод однозначным, так как стирол может эффективно дезактивировать и молекулы, находящиеся в синглетном возбужденном состоянии<sup>86</sup>.

В работах<sup>87-90</sup> исследовано фотоинициирование полимеризации виниловых мономеров возбужденными молекулами добавок красителей.

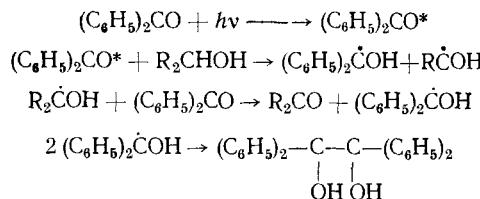
Некоторые авторы считают, что инициированию предшествует передача энергии от добавки к мономеру<sup>87</sup>, другие, что полимеризацию инициируют триплетные молекулы самой добавки<sup>85, 88, 90</sup>. Решение вопроса осложняется еще тем, что некоторые добавки вступают в реакции сополимеризации или передачи цепи с полимерными радикалами<sup>78, 85</sup>.

Естественно, речь не идет о тех реакциях, когда молекулы добавки в результате распада или какой-нибудь другой химической реакции превращаются в радикалы, инициирующие полимеризацию. Упомянем лишь о случае сенсибилизации распада радикального инициатора полимеризации, исследованном Юберайтером и Зорге<sup>87</sup>. Эти авторы, проводившие фотополимеризацию стирола в присутствии одновременно двух добавок нейтрального красного и перекиси бензоила, обнаружили, что краситель (как донор энергии) сенсибилизирует распад перекиси и ускоряет таким образом фотополимеризацию.

## 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В ряде случаев межмолекулярный перенос энергии был использован для выяснения природы возбужденных состояний, участвующих в различных фотохимических окислительно-восстановительных реакциях органических веществ. Важным примером таких реакций является фотохимическое взаимодействие спиртов с хинонами и ароматическими кетонами<sup>91</sup>.

Фотовосстановление бензофенона спиртами, впервые проведенное Циамицианом и Зильбером<sup>92</sup>, протекает с высоким квантовым выходом и является препаративным способом получения бензопинакола. Процесс протекает, видимо, по следующей схеме<sup>93</sup>:



Активными возбужденными состояниями карбонилсодержащих соединений в таких реакциях являются, очевидно, состояния, соответствующие  $n \rightarrow \pi^*$ -переходам<sup>94</sup>.

Хэммонд, Моор и Фосс<sup>12, 95</sup> нашли, что произведение константы скорости взаимодействия возбужденных молекул бензофенона с бензидролом в бензольном растворе на время жизни возбужденных молекул бензофенона  $k_r \tau$  равно  $\sim 20 \text{ л/моль}$ . Принимая, что максимальное значение  $k_r \sim 2 \cdot 10^9 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  (если процесс определяется скоростью диффузии), авторы получили для  $\tau$  минимальную величину, равную  $10^{-8} \text{ сек}$ . По их мнению, время жизни возбужденных молекул бензофенона в возбужденном синглетном состоянии не превышает  $10^{-10} \text{ сек}$ . Отсюда сделан вывод, что в реакции участвуют триплетные молекулы. Введение парамагнитных добавок: кислорода и дипивалоилметида железа,— снижает скорость восстановления бензофенона, что связано с дезактивацией этими веществами триплетного состояния бензофенона. Кинетические данные по тушению триплетных молекул бензофенона кислородом и хелатом железа позволили более точно оценить  $k_r$  и  $\tau$ , которые оказались равными соответственно  $5 \cdot 10^6 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$  и  $4 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$ .

Моор и Кетчум<sup>96</sup> показали, что нафталин уменьшает скорость реакции бензсфенона с бензидролом примерно с той же эффективностью,

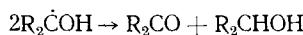
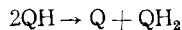
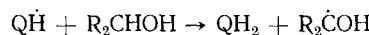
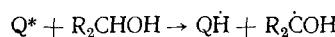
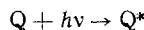
что и парамагнитные добавки. Аналогичным образом нафталин влияет на фотовосстановление бензофенона 2-пропанолом<sup>54</sup>. Так как нафталин диамагнитен и его первый возбужденный синглетный уровень лежит выше, чем соответствующий уровень бензофенона, то ингибирующее влияние нафталина объясняется переносом энергии от бензофенона к нафталину по триплетным уровням (см. раздел 1).

Позже Хэммонд и Леермакерс<sup>97</sup> показали, что 2-ацетофенон, пипериден, азулен, циклооктатетраен, диацетил и ряд других веществ, триплетные уровни которых лежат ниже триплетного уровня бензофенона, ингибируют фотовосстановление последнего приблизительно с той же эффективностью, что и нафталин. Авторы считают, что это подтверждает предположение о том, что скорость триплет-триплетного переноса энергии в этих системах контролируется диффузией, т. е. передача энергии происходит при каждом столкновении возбужденной молекулы бензофенона с молекулой акцептора.

Бэкстрем и Сандрос<sup>98</sup> из данных по кинетике сенсибилизированной бензофеноном фосфоресценции бензольных растворов диацетила определили  $\tau$  для бензофенона  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  сек. При этом принималось, что константа скорости триплет-триплетного переноса энергии, контролируемого диффузией, равна  $1 \cdot 10^{10} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ . При использовании в качестве растворителя изопропанола происходит тушение фосфоресценции, очевидно, вследствие реакции между бензофеноном и спиртом. Время жизни триплетных молекул бензофенона сокращается при этом до  $5,7 \cdot 10^{-8}$  сек.

Прямым доказательством участия триплетного состояния в реакции восстановления бензофенона до бензопинакола являются данные Портера и сотрудников<sup>99, 100</sup>, полученные методом импульсного фотолиза. Этим методом было показано, что промежуточными частицами, образующимися при фотолизе бензофенона в бензole в присутствии изопропанола являются кетильные радикалы  $(\text{Ph})_2\dot{\text{C}}-\text{OH}$ . При добавлении в раствор нафталина полоса поглощения, соответствующая кетильным радикалам, исчезает и появляется новая, характеризующая триплетные молекулы нафталина<sup>101</sup>. Бензопинакол при этом практически не образуется. Время жизни триплетных молекул бензофенона в изопропаноле, вычисленное из данных по кинетике расхода бензофенона в присутствии нафталина, составляет  $6 \cdot 10^{-8}$  сек., что хорошо согласуется с результатами Бэкстрема и Сандроса.

Фотохимическая реакция между хинонами и спиртами, как и реакция с бензофеноном, приводит к отрыву атомов водорода от спирта и восстановлению хиона<sup>102, 103</sup>. Возможна такая схема процесса<sup>104</sup>:



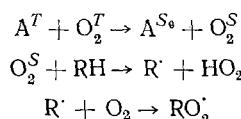
где Q — молекула хиона и OH· — радикал семихиона.

Природа химически активного возбужденного состояния, по-видимому, может быть разной для различных хинонов.

Бридж и Портер<sup>105</sup>, исследуя методом импульсного фотолиза промежуточные частицы, образующиеся при фотовозбуждении дурохиона в различных растворителях, показали, что исчезновение триплетных молекул хиона и образование семихионного радикала являются независи-

мыми процессами, протекающими с разными скоростями. Из этого сделан вывод, что восстановление дурахинона протекает через возбужденное синглетное состояние. В то же время фотовосстановление антрахинона изопропиловым спиртом сильно замедляется в присутствии антрацена и нафталина и не изменяется в присутствии дифенила<sup>27</sup>. Триплетные уровни первых двух углеводородов лежат ниже, а третьего выше, чем соответствующий уровень антрахинона. Поэтому ингибирующее действие этих добавок объяснено переносом энергии с триплетного уровня антрахинона, который, по-видимому, и является фотохимически активным уровнем в данной реакции.

В присутствии кислорода механизм окислительно-восстановительных реакций может существенно измениться<sup>21</sup>. При этом роль окислителя играет сам кислород, действие которого сенсибилизируется компонентами, поглощающими свет. Во многих случаях (см., например<sup>106</sup>) реакции протекают через стадию образования промежуточных перекисных соединений. Не исключено, однако, что и здесь существенное значение имеет перенос энергии от сенсибилизатора к кислороду. Так, Портер и Виндзор<sup>107</sup> для объяснения фотоокисления углеводородов кислородом, сенсибилизированного антраценом, предложили следующую схему, включающую перенос энергии:



где  $O_2^T$  — основное триплетное состояние кислорода и  $O_2^S$  — возбужденное синглетное состояние.

\* \* \*

Рассмотренный в обзоре материал показывает, что явление межмолекулярного переноса энергии возбуждения играет важную роль при фотохимических реакциях органических веществ в растворах. Во многих случаях перераспределение первично поглощенной энергии света между компонентами раствора существенно изменяет ход фотохимической реакции. В частности, некоторые реакции, не идущие при прямом действии света или идущие с очень малой скоростью, можно индуцировать с помощью переноса энергии от сенсибилизирующих добавок.

Эффекты сенсибилизации и ингибирования фотохимических реакций, вызванные межмолекулярным переносом энергии, часто используют для выяснения природы возбужденных состояний, возникающих при действии света. Существенным преимуществом сенсибилизированных фотохимических реакций является их «кумулятивность» — способность накапливать изменения молекул акцептора, происходящие при переносе энергии. Это позволяет исследовать системы, для изучения которых применение метода люминесценции затруднено, так как квантовые выходы исследуемых возбужденных молекул очень малы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кронгауз, Усп. химии, **31**, 222 (1962).
2. A. Jabłonki, Ztschr. Phys., **94**, 38 (1935).
3. M. Kash, Disk. Faraday Soc., **9**, 14 (1950).
4. A. Н. Теренин, Acta phys. chim. URSS, **18**, 210 (1943).
5. G. Lewis, M. Kash, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944).
6. T. Förster, Ann. Phys., **2**, 55 (1948).
7. М. Д. Галанин, И. М. Франк, ЖЭТФ, **21**, 144 (1951).

8. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолов, ДАН, **85**, 547 (1952).
9. Н. Вäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand., **12**, 823 (1958).
10. В. Л. Ермолов, Усп. физ. наук, **80**, 3 (1963).
11. Н. Вäckström, A. Stenerup, R. Perlmann, Acta Chem. Scand., **12**, 8 (1958).
12. W. Moore, G. Hammond, R. Foss, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2789 (1961).
13. G. Porter, F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc., **A264**, 1 (1961).
14. V. L. Ермолов, А. Теренин, J. Chim. phys., **55**, 698 (1958).
15. В. Л. Ермолов, Опт. и спектр., **6**, 642 (1959).
16. D. Dexter, J. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).
17. Th. Förster, Fluorescenz Organischer Verbindungen, Göttingen, 1951.
18. М. Д. Галанин, Докт. диссертация, ФИАН, Москва, 1955.
19. А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, **43**, 347 (1951).
20. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолов, Там же, **58**, 37 (1956).
21. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, М.—Л., Изд. АН СССР, 1947.
22. Luminiscence of organic and inorganic materials, Intern. Conference, N. Y., Ed. Kallmann, Spruch, 1962.
23. Rad. Res. Suppl., **1960**, 2.
24. W. West, B. Paul, Trans. Faraday Soc., **28**, 688 (1932).
25. W. West, J. Fitelson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3021 (1940).
26. W. West, W. Miller, J. Chem. Phys., **8**, 849 (1940).
27. F. Wilkinson, J. Phys. Chem., **66**, 2569 (1962).
28. G. Kallmann-Oster, H. Kallmann, Nature, **194**, 1033 (1962).
29. W. Van Dusen, W. Hammill, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3648 (1962).
30. G. Semeluk, I. Unger, Nature, **198**, 853 (1963).
31. E. Bowen, K. Rohatgi, Disc. Faraday Soc., **14**, 146 (1953).
32. S. Kusihaga, R. Hardwick, J. Chem. Phys., **41**, 3943 (1964).
33. Х. С. Багдасарьян, Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений, М.—Л., Изд. АН СССР, 1949, стр. 339.
34. Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, **38**, 498 (1954).
35. W. Kirkham, J. Robb, Trans. Faraday Soc., **57**, 1757 (1961).
36. J. Robb, E. Senogles, Там же, **58**, 708 (1962).
37. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, М., ИЛ, 1960.
38. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
39. C. Lipner, M. Szwarc, J. Chem. Phys., **23**, 1978 (1955).
40. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, ДАН, **114**, 829 (1957).
41. В. А. Кронгауз, И. Н. Васильев, Кинетики и катализ, **4**, 67 (1963).
42. И. Н. Васильев, В. А. Кронгауз, Там же, **4**, 204 (1963).
43. Н. Н. Туцицкий, Х. С. Багдасарьян, Опт. и спектр., **15**, 100 (1963).
44. И. Н. Васильев, Б. П. Кирсанов, В. А. Кронгауз, Кинетика и катализ, **5**, 792 (1964).
45. Х. С. Багдасарьян, И. Л. Мулер, Опт. и спектр., **18**, 990 (1965).
46. Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз, Теор. и экспер. химия, **1**, 796 (1965).
47. K. Überrreiter, W. Grupp, Makromol. Chem., **68**, 24 (1963).
48. C. Parker, C. Hatchard, Proc. Roy. Soc., **A269**, 574 (1962).
49. K. Kopecky, G. Hammond, P. Leermakers, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2397 (1961).
50. K. Kopecky, G. Hammond, P. Leermakers, Там же, **84**, 1015 (1962).
51. G. Hammond, P. Leermakers, N. Turro, Там же, **83**, 2395 (1961).
52. G. Hammond, P. Leermakers, Там же, **84**, 207 (1962).
53. J. Berman, J. Stanley, W. Sherman, S. Cohen, Там же, **85**, 4010 (1963).
54. S. Cohen, W. Sherman, Там же, **85**, 1642 (1963).
55. F. Weigert, F. Pruckner, Ztschr. Phys. Chem., Bodenstein festband, **1931**, 775
56. G. Hammond, N. Turro, A. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4674 (1961).
57. W. Dauben, R. Cargill, Tetrahedron, **15**, 197 (1961).
58. G. Schenck, R. Steinmetz, Chem. Ber., **96**, 520 (1963).
59. W. Dauben, R. Cargill, J. Org. Chem., **27**, 1910 (1962).
60. G. Schenck, R. Steinmetz, Bull. Soc. Chim. Belges, **71**, 781 (1962).
61. G. Wuman, Chem. Rev., **55**, 625 (1955).
62. G. Lewis, T. Magel, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2973 (1940).
63. R. Dyck, D. McClure, J. Chem. Phys., **36**, 2326 (1962).
64. D. Evans, J. Chem. Soc., **1960**, 1735.
65. T. Förster, Ztschr. Elektrochem., **56**, 716 (1952).
66. R. Mulliken, Phys. Revs., **41**, 751 (1932).
67. R. Mulliken, C. Roothaan, Chem. Revs., **41**, 219 (1947).
68. H. Stegemeyer, J. Phys. Chem., **66**, 2555 (1962).
69. S. Malkin, E. Fischer, Там же, **65**, 1153 (1964).
70. D. Schulte-Frohlinde, H. Blume, H. Güsten, Там же, **66**, 2486 (1962).

71. G. Hammond, J. Saltiel, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4983 (1963).  
 72. S. Malkin, Bull. Res. Council Israel, **11A**, 208 (1962).  
 73. G. Hammond, N. Turro, P. Leermakers, J. Phys. Chem., **66**, 1144 (1962).  
 74. J. Saltiel, G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2515 (1963).  
 75. G. Hammond, J. Saltiel, Там же, **85**, 2516 (1963).  
 76. G. Hammond, J. Saltiel, A. Lamola, N. Turro, J. Bradshaw, D. Cowan, R. Counsel, V. Vogt, C. Dalton, Там же, **86**, 3197 (1964).  
 77. В. А. Кронгауз, ДАН, **155**, 658 (1964).  
 78. В. А. Кронгауз, Теор. и экспер. хим., **1**, 47 (1965).  
 79. X. C. Багдасарьян, ЖФХ, **21**, 25 (1947).  
 80. G. Schenck, R. Steinmetz, Tetrahedron Letters, 1960, № 21, 1.  
 81. G. Schenck, R. Steinmetz, Naturwiss., **47**, 514 (1960).  
 82. G. Schenck, R. Wolgast, Там же, **48**, 737 (1961).  
 83. G. Hammond, R. Liu, J. Am. Chem. Soc., **85**, 477 (1963).  
 84. V. Andersen, R. Norrish, Proc. Roy. Soc., **251**, 1 (1959).  
 85. R. Norrish, J. Simons, Там же, **251**, 4 (1959).  
 86. L. Basile, J. Chem. Phys., **36**, 2204 (1962).  
 87. K. Überreiter, G. Sorge, Ztschr. Elektrochem., **57**, 795 (1953).  
 88. A. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 557 (1959).  
 89. F. Takemura, Там же, **35**, 1073 (1962).  
 90. F. Takemura, Там же, **35**, 1078 (1962).  
 91. A. Schönberg, A. Mustafa, Chem. Revs., **40**, 181 (1947).  
 92. G. Ciamician, P. Silber, Ber., **33**, 2911 (1900).  
 93. J. Pitts, R. Letsinger, R. Taylor, J. Patterson, G. Recktenwald, R. Martin, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1068 (1959).  
 94. M. Kasha, Comparative Effects of Radiation, J. Wiley and Sons Inc., N. Y., L., 1960, стр. 72.  
 95. G. Hammond, W. Moore, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6334 (1959).  
 96. W. Moore, M. Ketchum, Там же, **84**, 1368 (1962).  
 97. G. Hammond, P. Leermakers, J. Phys. Chem., **66**, 1148 (1962).  
 98. H. Bäckström, K. Sandros, Acta Chem. Scand., **14**, 48 (1960).  
 99. G. Porter, F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc., **57**, 1686 (1961).  
 100. A. Beckett, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **59**, 2038 (1963).  
 101. G. Porter, Proc. Chem. Soc., **1959**, 291.  
 102. G. Ciamician, P. Silber, Ber., **34**, 1530 (1901).  
 103. A. Berthoud, D. Porret, Helv. chim. Acta, **17**, 694 (1934).  
 104. B. Atkinson, M. Di, Trans. Faraday Soc., **54**, 1331 (1958).  
 105. N. Bridge, G. Porter, Proc. Roy. Soc., **A244**, 276 (1958).  
 106. А. В. Каракин, Усп. химии, **30**, 1050 (1961).  
 107. G. Porter, M. Windsor, Proc. Roy. Soc., **A245**, 238 (1958).  
 108. R. Liu, N. Turro, G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3406 (1965).

Физико-химический ин-т  
им. Л. Я. Карпова, Москва