

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVI

1967 г.

Вып. 9

УДК 535.34

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ N-ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ЗАМЕЩЕННЫХ

*P. H. Нурмухаметов*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Общие замечания . . . . .	1629
2. Признаки полос электронных $n-\pi^*$ и $\pi-\pi^*$ -переходов . . . . .	1630
3. Конденсированные ароматические гетероциклы с одним атомом азота . . . . .	1635
4. Азабензолы и полициклические соединения с двумя и более атомами азота . . . . .	1643
5. Замещенные N-гетероциклические соединения . . . . .	1647
6. Азометиновые и азо-соединения . . . . .	1649
7. Порфирины и фталоцианины . . . . .	1653

### 1. Общие замечания

За последние годы достигнуты значительные успехи в решении проблемы установления связи между строением и спектрально-люминесцентными свойствами многоатомных органических молекул. Эти успехи обязаны взаимному обогащению теоретических и экспериментальных исследований. Благодаря работам большого числа экспериментаторов, использующих результаты теории, удалось выявить сравнительно простые и общие закономерности, отражающие связь спектров со строением, которые в теоретических работах нашли дальнейшее качественное или полуколичественное объяснение на основе рассмотрения удачно выбранных приближений и моделей. Одним из классов соединений, для которых были получены важные результаты, являются N-гетероароматические соединения.

N-Гетероароматические соединения формально отличаются от ароматических углеводородов заменой группы  $=\text{CH}-$  на  $=\text{N}-$  в ароматическом ядре. Поскольку  $\pi$ -система при этом сохраняется, можно было ожидать в спектрах поглощения N-гетероциклических соединений полос, сходных с полосами углеводородных аналогов, и обусловленных  $\pi-\pi^*$ -переходами [возбуждением электрона с занятой связывающей (bonding)  $\pi$ -орбиты на свободную разрыхляющую (antibonding)  $\pi^*$ -орбиту]. Такие полосы действительно наблюдаются, хотя и с несколько измененной интенсивностью и положением, вследствие некоторого индуктивного эффекта атома N и понижения симметрии молекулы. Помимо этих полос, в спектрах N-гетероциклов выступают и другие, менее интенсивные полосы, обусловленные  $n-\pi^*$ -переходами [возбуждением — промотированием электрона неподеленной пары с несвязывающей (nonbonding) орбиты атома N на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиту]. Полосы  $n-\pi^*$ -переходов выделяются в спектре отчетливо лишь в тех случаях, когда они являются наиболее длинноволновыми. Отнесение полос к  $\pi-\pi^*$ - и  $n-\pi^*$ -переходам и основанная на нем классификация полос азагетероциклов и других органических соединений были развиты в работе Каша<sup>1</sup>.

Гудман систематически исследовал экспериментально и теоретически электронные спектры азинов и обобщил результаты в обзоре<sup>2</sup>, где он

изложил теорию для объяснения энергий переходов, их интенсивностей и синглет-триплетного расщепления. Мэзон систематически исследовал вопросы положения и интенсивностей (сил осцилляторов)  $\pi,\pi^*$ - и  $n,\pi^*$ -полос поглощения различных N-гетероциклических ароматических соединений<sup>3-6</sup>. Клементи и Каша<sup>7</sup> рассмотрели вопрос спин-орбитальной связи в  $n,\pi^*$ -состоянии N-гетероциклов, который был развит затем Эль-Сайдом<sup>8</sup>.

Для  $n,\pi^*$ - и  $\pi,\pi^*$ -состояний существенно различны люминесцентные свойства, которые, следовательно, зависят от относительного расположения синглетных и триплетных  $n,\pi^*$ - и  $\pi,\pi^*$ -уровней. По этой причине ароматические соединения отличаются по люминесцентным свойствам от соответствующих углеводородных аналогов. Тогда как ароматические углеводороды обладают флуоресценцией и фосфоресценцией, многие N-гетероциклы оказываются нефлуоресцирующими.

Если спектрально-люминесцентные свойства молекул зависят от относительного расположения  $n,\pi^*$ - и  $\pi,\pi^*$ -уровней, то оно само определяется строением молекул. Сходство  $\pi,\pi^*$ -полос N-гетероароматических соединений и их углеводородных аналогов, которое было показано в работе Цанкера<sup>9</sup>, позволяет перенести закономерности, известные для  $\pi,\pi^*$ -полос ароматических углеводородов, на соответствующие N-гетероциклы.

Эмпирические закономерности, существующие между строением и спектрами ароматических многоядерных конденсированных углеводородов и описанные в обзоре<sup>10</sup>, оказываются справедливыми также для  $\pi,\pi^*$ -полос N-гетероциклических соединений. Они облегчают рассмотрение электронных спектров этих соединений. Общей чертой триплет-синглетных ( $T-S_0$ )-переходов в ароматических углеводородах является то, что они имеют поляризацию, перпендикулярную плоскости молекулы. Дорр, установивший эту особенность, показал, что она справедлива и для  $T-S_0$ -переходов  $\pi,\pi^*$ -фосфоресценции N-гетероциклических соединений<sup>11, 12</sup>. Эль-Сайд и Бревер<sup>13</sup> показали на примере некоторых N-гетероциклов, что  $n,\pi^*$ -фосфоресценция имеет поляризацию в плоскости, а  $\pi,\pi^*$ -фосфоресценция — вне плоскости молекулы. Циммерман и Юоп<sup>14</sup> показали, что поляризация  $\pi,\pi^*$ -полос поглощения и флуоресценции N-гетероциклов такая же, как и в углеводородных аналогах.

Наличие N-гетероатома сильно изменяет взаимодействие молекулы с растворителем по сравнению с углеводородным аналогом. Это взаимодействие определяет влияние растворителя на электронные спектры N-гетероциклических соединений и иногда очень сильно меняет флуоресцентные свойства. Такое влияние описано в работах Матаги с сотрудниками<sup>15-17</sup>, Каша<sup>18, 19</sup>, Ермолаева с сотрудниками<sup>20-22</sup>.

## 2. Признаки полос электронных $n-\pi^*$ - и $\pi-\pi^*$ -переходов

Электронные полосы поглощения могут различаться между собой по положению, интенсивности, поведению в разных растворителях и поляризации. В испускании электронные переходы могут давать полосы флуоресценции и фосфоресценции, различающиеся интенсивностями (квантовыми выходами), поляризацией, поведением в различных растворителях, интервалом между полосой фосфоресценции и полосой флуоресценции или длинноволновым краем поглощения, когда флуоресценция отсутствует (этот интервал характеризует величину синглет-триплетного расщепления), временами испускания. Электронные полосы как поглощения, так и испускания могут различаться также по колебательной структуре и степени структурности полос.

Каша<sup>1</sup> впервые сформулировал характерные эмпирические признаки  $\pi,\pi^*$ - и  $n,\pi^*$ -полос, которые, впоследствии были уточнены и дополнены<sup>18</sup>. В обзоре, посвященном спектрам молекул с  $n-\pi^*$ -переходами (особенно успехам теоретического рассмотрения) Сидман<sup>23</sup> также приводит таблицу характерных признаков  $n-\pi^*$ - и  $\pi-\pi^*$ -переходов.

Отметим, однако, что ни один из признаков в отдельности не является однозначным, и отнесение экспериментально наблюдаемых полос к определенному типу перехода возможно лишь при рассмотрении совокупности их особенностей. Если молекула содержит электронодонорную группу типа  $-OR$ ,  $-SR$ ,  $-NR_2$ , неподеленная пара гетероатома такой группы сопряжена с  $\pi$ -электронами, что приводит к сильным изменениям электронных состояний и переходов<sup>24, 25</sup>. В отличие от чистых  $\pi,\pi^*$ -состояний обозначим их как  $\pi,\pi^*(2p_z)$ -состояния. Однако в отношении люминесцентных свойств уровни  $\pi,\pi^*$ - и  $\pi,\pi^*(2p_z)$ -состояний сходны и потому в дальнейшем мы для краткости будем обозначать их как  $\pi,\pi^*$ -уровни.

Отличительные признаки электронных полос различного типа просуммированы в табл. 1.

Платт<sup>26</sup> теоретически рассмотрел вопрос интенсивности  $n,\pi^*$ -полос, проанализировав локальную симметрию  $n,\pi^*$ -состояний и показал, что возможны два типа переходов: разрешенный и неразрешенный по локальной симметрии.

Если  $n$ -орбита представляется чистой  $p$ -орбитой, переход запрещен по локальной симметрии. Если  $n$ -орбита является гибридизованной  $sp^2$ -орбитой, переход разрешен, и интенсивность полосы определяется весом  $s$ -состояния:

$$\int n(1) \hat{M} \pi^*(1) dt \equiv \langle n(1) | \hat{M} | \pi^*(1) \rangle$$

$$\langle (s + p) | \hat{M} | \pi^* \rangle = \langle s | \hat{M} | \pi^* \rangle + \langle p | \hat{M} | \pi^* \rangle$$

Таким образом, интеграл одноэлектронного момента перехода может оказаться исчезающе малым, даже если переход разрешен по общемолекулярной симметрии.

Обзор расчетов по интенсивностям  $n-\pi^*$ -переходов дан Сидманом<sup>23</sup> и Гудманом<sup>2</sup>.

Различие величин  $S^*, T$ -расщепления для  $n,\pi^*$ - и  $\pi,\pi^*$ -уровней также имеет объяснение. Как показало рассмотрение зависимости этой величины для  $\pi,\pi^*$ -уровней, от строения в ряду ароматических углеводородов она изменяется в пределах 12 000—4000  $cm^{-1}$ . Величина  $S^*, T$ -расщепления для  $n,\pi^*$ -уровней всегда порядка 2000—3000  $cm^{-1}$ . Величина  $S^*, T$ -расщепления зависит от величины двухэлектронного обменного интеграла (между орбитой, с которой электрон возбуждается, и орбитой, на которую он переводится). Для  $n,\pi^*$ -состояний он определяется интегралом  $\langle n\pi^* | \hat{G} | \pi^* n \rangle$ . Этот обменный интеграл представляет собой энергию отталкивания между двумя  $n,\pi^*$ -электронами и имеет малое значение, так как функции  $n$ - и  $\pi^*$ -орбиталей взаимоортогональны. Значение интеграла будет увеличиваться с увеличением перекрывания между орбитами  $n$  и  $\pi^*$ .

Коротковолновый сдвиг  $n,\pi^*$ -полос в полярных растворителях объясняется связыванием  $n$ -электронов, приводящим к понижению энергии  $n$ -орбиты. Особенно эффективно связывание при образовании водородной связи. Связывание  $n$ -электронов в кислой и щелочной средах приводит к исчезновению  $n,\pi^*$ -полос.

Процесс люминесценции лимитируется безызлучательными процессами. Одним из них является синглет-триплетная конверсия. Каша объ-

ТАБЛИЦА 1

## Характерные отличительные признаки электронных полос различного типа

$\pi, \pi^*$ -полосы	$\pi, \pi^* (2p_z)$ -полосы	$\pi, \pi^*$ -полосы
<i>Интенсивность полос поглощения</i>		
Обычно высокоинтенсивные (если нет запрета по симметрии) $\epsilon \geq 10^3$	Также интенсивны $\epsilon \geq 10^3$	Малоинтенсивные даже при разрешенном по симметрии характере перехода $\epsilon$ от 1 до $10^3$
<i>Поляризация полос поглощения</i>		
В плоскости молекулы	В плоскости	Перпендикулярно плоскости молекулы
<i>Влияние полярного растворителя</i>		
Не изменяет или незначительно смещает положение полосы, обычно в длинноволновую сторону	Значительно смещает полосу, как правило, в длинноволновую сторону	Вызывает обычно коротковолновый сдвиг в разной степени для разных молекул
<i>Поведение в кислой среде</i>		
Незначительно смещается, если молекула сохраняется	Значительно трансформируется	Исчезает
<i>Влияние электронодонорного (сопряженного) заместителя</i>		
Вместо $\pi, \pi^*$ -полос появляются $\pi, \pi^* (2p_z)$ -полосы.		Смещает полосу в сторону более коротких длин волн
Иногда часть $\pi, \pi^*$ -полос сохраняется, но самой длинноволновой будет новая $\pi, \pi^* (2p_z)$ -полоса		
<i>Полоса флуоресценции</i>		
Примыкает, частично перекрываясь с длинноволновой полосой поглощения и также поляризована $\tau = 10^{-9} - 10^{-8}$ сек.	Сильно чувствительная к природе растворителя $\tau = 10^{-10} - 10^{-8}$ сек.	Либо отсутствует, либо малой интенсивности $\tau = 10^{-7} - 10^{-6}$ сек.
<i>Полоса фосфоресценции</i>		
Длительная фосфоресценция с поляризацией перпендикулярной плоскости молекулы. В полярных растворителях неизначительно смещается $\tau = 0,1 - 10$ сек.	Различный сдвиг для разных соединений $\tau = 0,1 - 10$ сек.	Короткоживущая фосфоресценция, часто с высоким выходом $\tau = 10^{-5} - 10^{-2}$ сек.
<i>Величина синглет-триплетного интервала</i>		
Величина интервала велика ( $S^*$ , $T$ -расщепление значительно) и зависит от геометрии $\pi$ -системы. У большинства известных углеводородов лежит в интервале $12\ 000 - 5\ 000\ cm^{-1}$	Величина интервала заметно уменьшена по сравнению с интервалом исходного углеводорода. Уменьшение тем больше, чем сильнее электронодонорные свойства заместителя	Величина интервала для молекул с одним гетероатомом ( $C=O, C=N$ и т. д.) сравнительно мала — порядка $2\ 000 - 3\ 000\ cm^{-1}$ . При наличии нескольких одинаковых групп с гетероатомами картина усложнена из-за расщепления состояний, снимающего вырождение
<i>Резкость колебательной структуры</i>		
В парах для большинства исследованных молекул диффузная колебательная структура. В замороженных растворах — часто значительно более резкая и в поглощении и, особенно, в люминесценции	Преобладают полосы с размытой структурой как в парах, так и в растворах	В ряде случаев исключительная резкость структуры в поглощении и испускании паров. В растворах полосы поглощения размыты. При низких температурах полосы фосфоресценции часто очень структурные. Характерной особенностью является доминирование прогрессии определенной частоты (для карбонильных соединений)

яснил люминесцентные особенности  $n,\pi^*$ -состояний большой вероятностью синглет-триплетной конверсии. Это утверждение теоретически подтвердили Клементи и Каша<sup>7</sup> путем оценки спин-орбитальной связи в аза-гетероциклах. Позднее Эль-Сайд<sup>8</sup> показал, что величина спин-орбитальной связи в аза-гетероциклах между состояниями одного типа электронной конфигурации одного порядка:

$$\frac{\langle S_{n\pi^*} | H_{c.o.} | T_{n\pi^*} \rangle}{\langle S_{\pi\pi^*} | H_{c.o.} | T_{\pi\pi^*} \rangle} \sim 1$$

тогда как между состояниями разной электронной конфигурации она на два—три порядка выше:

$$\frac{\langle S_{n\pi^*} | H_{c.o.} | T_{\pi\pi^*} \rangle}{\langle S_{\pi\pi^*} | H_{c.o.} | T_{\pi\pi^*} \rangle} \sim 10^2 - 10^3$$

Эти результаты и объясняют отсутствие флуоресценции с  $\pi\pi^*$ -уровней в ароматических соединениях, в которых  $T_{\pi\pi^*}$ -уровень расположен обычно

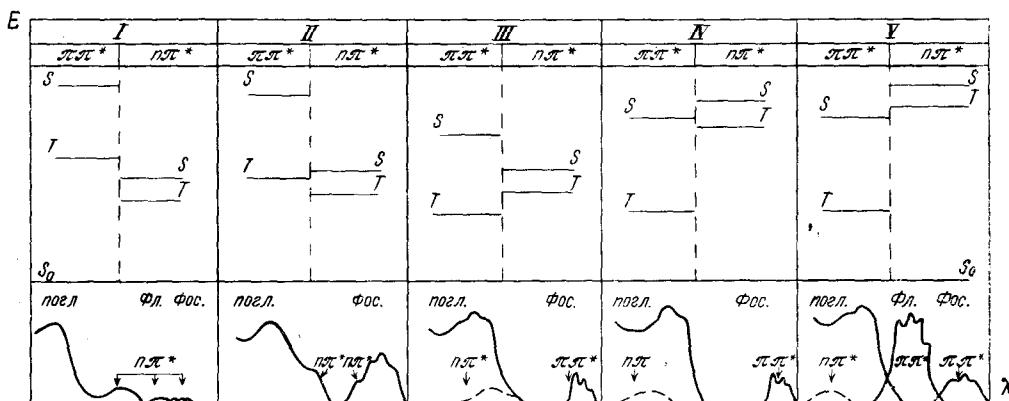


Рис. 1. Различные типы расположения синглетных и триплетных  $\pi,\pi^*$ - и  $n,\pi^*$ -уровней и соответствующий каждому типу качественный вид электронных спектров

между  $S_{n\pi^*}$ - и  $T_{n\pi^*}$ -уровнями, или ниже  $T_{n\pi^*}$ -уровня, а также отсутствие флуоресценции с  $S_{\pi\pi^*}$ -уровня, когда между ним и  $T_{\pi\pi^*}$ -уровнем есть  $T_{n\pi^*}$ -уровень.

Люминесцентные свойства молекул с  $\pi\pi^*$ -уровнями должны зависеть от относительного расположения низших синглетных и триплетных уровней разной природы. Возможны пять наиболее характерных случаев взаимного расположения возбужденных синглетных и триплетных уровней  $\pi,\pi^*$ - и  $n,\pi^*$ -типа, представленные на рис. 1. Такая классификация была предложена в работе<sup>27</sup>.

**I тип.** В молекулах такого типа длинноволновая полоса поглощения обусловлена  $n-\pi^*$ -переходом и малоинтенсивна. Ввиду относительно малой вероятности конверсии  $S_{n\pi^*}-T_{n\pi^*}$  возможна  $n,\pi^*$ -флуоресценция и слабая короткоживущая  $n,\pi^*$ -фосфоресценция с небольшим интервалом (порядка 2000—3000  $\text{cm}^{-1}$ ) между полосами люминесценции, либо отсутствие люминесценции, при наличии безызлучательных переходов с большой вероятностью.

**II тип.** Длинноволновая полоса поглощения  $n,\pi^*$ -типа, малой интенсивности. В таких молекулах велика вероятность конверсии  $S^*-T$ , определяющей тушение флуоресценции. Наблюдается полоса короткоживущей  $n,\pi^*$ -фосфоресценции ( $\tau \sim 10^{-4}-10^{-2}$  сек.), лежащей в области частот на 2000—3000  $\text{cm}^{-1}$  ниже, чем длинноволновый край поглощения.

**III тип.** Низшим триплетным уровнем является  $T_{\pi\pi^*}$ , низшим синглетным —  $S_{n\pi^*}$ . Слабая длинноволновая  $n, \pi^*$ -полоса поглощения в таких молекулах обычно сильно перекрыта более сильной  $\pi, \pi^*$ -полосой и выступает либо в виде перегиба, либо в виде слабого длинноволнового «хвоста» (в силу этого — экспериментально трудно наблюдаема). Флуоресценция также отсутствует, подавляемая конверсией  $S_{n\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$ , вероятность которой велика. В испускании наблюдается лишь длительная фосфоресценция, обусловленная  $T_{\pi\pi^*} \rightarrow S_0$ -переходом ( $\tau \approx 0,1$ —10 сек.). Спектральный интервал между длинноволновым краем поглощения и полосой фосфоресценции будет больше, чем в первых двух типах. Выход фосфоресценции ожидается более низким по сравнению с молекулами II типа.

**IV тип.** Длинноволновая полоса поглощения  $\pi, \pi^*$ -типа высокой интенсивности. По люминесцентным свойствам молекулы этого типа подобны молекулам III типа. Характерной особенностью таких молекул является то, что непосредственное экспериментальное наблюдение  $n - \pi^*$ -переходов затруднено.  $T_{\pi\pi^*}$ -уровень не может наблюдаться в испускании, а  $n, \pi^*$ -полоса поглощения скрыта более интенсивными полосами. Поэтому факт отсутствия флуоресценции служит важным косвенным критерием оценки энергии  $T_{\pi\pi^*}$ -уровней в молекулах, для которых ожидается, что этот уровень расположен между  $S_{n\pi^*}$  и  $T_{\pi\pi^*}$ -уровнями.

Ввиду того, что энергия возбуждения  $n, \pi^*$ -состояния в значительной степени локализована на связях, соседних с гетероатомом, тогда как в случае  $\pi, \pi^*$ -состояния она делокализована по  $\pi$ -системе, то конверсия  $T_{\pi\pi^*} \rightarrow T_{\pi\pi^*}$  представляет собой, согласно Ермолову и Теренину<sup>28</sup>, процесс внутримолекулярного перехода энергии по триплетным уровням.

**V тип.** В этом случае спектрально-люминесцентные свойства сходны со свойствами соответствующих ароматических углеводородов. Для них наблюдается как полоса флуоресценции, так и полоса длительной фосфоресценции.

Таким образом, на основе рассмотрения относительного расположения синглетных и триплетных  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -уровней молекул с гетероатомами и отнесения их к одному из указанных типов можно понять общий характер спектрально-люминесцентных свойств таких молекул.

Однако следует отметить, что эта классификация не имеет абсолютного характера, ибо действие того или иного фактора в конкретной молекуле может изменить соотношение вероятностей различных переходов и тем самым — люминесцентные свойства.

Укажем некоторые структурные факторы, определяющие взаимное расположение  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -уровней. В системах с одним гетероатомом, ответственным за  $n - \pi^*$ -переход, по мере увеличения  $\pi$ -системы энергия  $\pi - \pi^*$ -переходов снижается быстрее, чем  $n - \pi^*$ -переходов. Иллюстрацией сказанного являются уровни ряда: пиридин, хинолин, акридин (рис. 2). Эта зависимость может служить дополнительным критерием различия  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -полос при сопоставлении спектров ряда соединений.

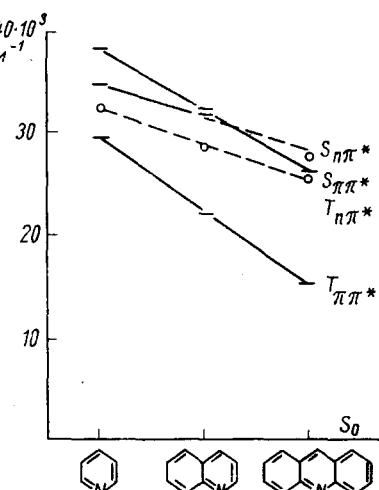
При наличии нескольких одинаковых гетероатомов, определяющих  $n, \pi^*$ -уровни, имеет место расщепление  $n, \pi^*$ -уровней, так что энергия низшего  $n - \pi^*$ -перехода резко понижается. Величина расщепления быстро убывает с увеличением расстояния между гетероатомами. Замена в ароматическом углеводороде нескольких групп  $=\text{CH}$  на атом  $=\text{N}$  приводит, таким образом, к заметному понижению  $n - \pi^*$ -переходов, тогда как  $\pi - \pi^*$ -переходы меняются мало.

Расщепление вырожденных  $n, \pi^*$ -состояний в N-гетероциклах было теоретически рассмотрено Эль-Сайдом и Робинсоном<sup>29</sup> на основе локализованной модели (в которой считается, что  $n$ -электрон, переведенный на  $\pi^*$ -орбиту, остается на атоме N из-за кулоновского притяжения этого

электрона и возникшей положительной дырки). Эль-Байоми и Кирнс<sup>30</sup> показали, что результаты расчета на основе делокализованной модели лучше описывают экспериментальные данные, чем локализованная модель. Обе модели предсказывают увеличение расщепления с уменьшением расстояния между атомами N и различное поведение при этом  $S^*$  и  $T_{n\pi^*}$ -состояний. Следовательно, величина  $S^*$ ,  $T$ -интервала для низших  $n,\pi^*$ -уровней должна измениться.

Введение электронодонорных заместителей типа —OR, —SR, —NR<sub>2</sub> приводит к сильному коротковолновому сдвигу  $n,\pi^*$ -полос (часто на величину 2000—8000  $\text{cm}^{-1}$ ), тогда как  $\pi,\pi^*$ -полосы смещаются обычно к большим длинам волн.

Рис. 2. Относительное расположение синглетных и триплетных  $\lambda,\pi^*$ - и  $n,\pi^*$ -уровней в ряду: пиридин, хинолин, акридин



Наконец, для некоторых молекул, например, хинолина<sup>8, 18, 19</sup> наблюдается изменение относительного расположения  $S_{n\pi^*}$ - и  $T_{n\pi^*}$ -уровней под влиянием растворителя, что будет подробней проиллюстрировано в разд. 3.

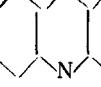
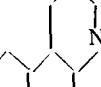
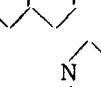
### 3. Конденсированные ароматические гетероциклы с одним атомом азота

Вначале рассмотрим, какова связь между строением и полосами  $n-\pi^*$ - и  $\pi-\pi^*$ -переходов в ряду пиридин, хинолин, изохинолин, акридин и т. д., т. е. гетеро-аналогов полиациенового ряда с одним атомом N. Даные приведены в табл. 2.

Идентификация  $n,\pi^*$ -и  $\pi,\pi^*$ -полос поглощения пиридина (I) впервые была сделана Каша<sup>1</sup>. Руш и Шпонер<sup>31, 50</sup> описали для него спектр поглощения паров и дали колебательный анализ структуры. В парах  $n,\pi^*$ -полосы пиридина разрешается на множество узких, резких полос с 0—0-полосой 34 770  $\text{cm}^{-1}$ , тогда как  $\pi,\pi^*$ -полоса состоит из более диффузных полос ( $\nu_{00}=38 350 \text{ cm}^{-1}$ ). Интенсивность  $\pi,\pi^*$ -полосы ( $\varepsilon \sim 2000$ ) несколько увеличена по сравнению с соответствующей полосой запрещенного по симметрии перехода бензола. Повышение интенсивности связывают с понижением симметрии в молекуле пиридина. Согласно Джраффе и Орчину<sup>51</sup>, не столь высокая интенсивность полосы, какую можно было ожидать для разрешенного перехода, указывает, что отклонение в пиридине распределения  $\pi$ -области от симметрии  $D_{6h}$  невелико. Стеффенсон<sup>52</sup> оценил из спектров поглощения растворов силы осцилляторов  $\pi-\pi^*$ -перехода ( $f=0,041$  в изооктане) и  $n-\pi^*$ -перехода ( $f=0,003$ ). Каша первоначально объяснил малую интенсивность  $n-\pi^*$ -перехода запрещенностью по симметрии, но измерения в парах<sup>50</sup> не подтвердили этого предположения. Малое значение  $f$  было объяснено малой величиной интеграла момента перехода из-за небольшого перекрывания ф-функций основного и возбужденного  $n,\pi^*$ -состояния<sup>26</sup>. Халверсон и Хирт<sup>32</sup> изучили влияние растворителей на спектр поглощения и показали, что в полярных растворителях  $n,\pi^*$ -полоса ( $\nu_{00}=34 000 \text{ cm}^{-1}$  в циклогексане) испытывает коротковолновое смещение и перекрывается с  $\pi,\pi^*$ -по-

ТАБЛИЦА 2

Частоты электронных переходов ( $\text{см}^{-1}$ ) в N-гетероциклических ароматических соединениях

Формула	$\nu_{S\pi\pi}^*$	Ссылка на литературу	$\nu_{T\pi\pi}^*$	Ссылка на литературу	$\nu_{S^*,T\pi\pi}^*$	$\nu_{S_n\pi}^*$	Ссылки на литературу	$\nu_{T_n\pi}^*$	Ссылки на литературу	$\nu_{S^*,Tn\pi}^*$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
	(I)	38 350 38 000	31 32	29 577	35	8 800	34 770 34 000 34 000	31 32 2	32 000 29 600	35 2	2 000 4 800
	(II)	32 000	13	21 800	11	10 200	32 000	15			2000—3000
	(III)	31 200	14	21 200	11	10 000					
	(IV)	25 300		15 840	36	9 460					
	(V)	29 000									
	(VI)	28 500	12 33	21 850	11 33	6 750					

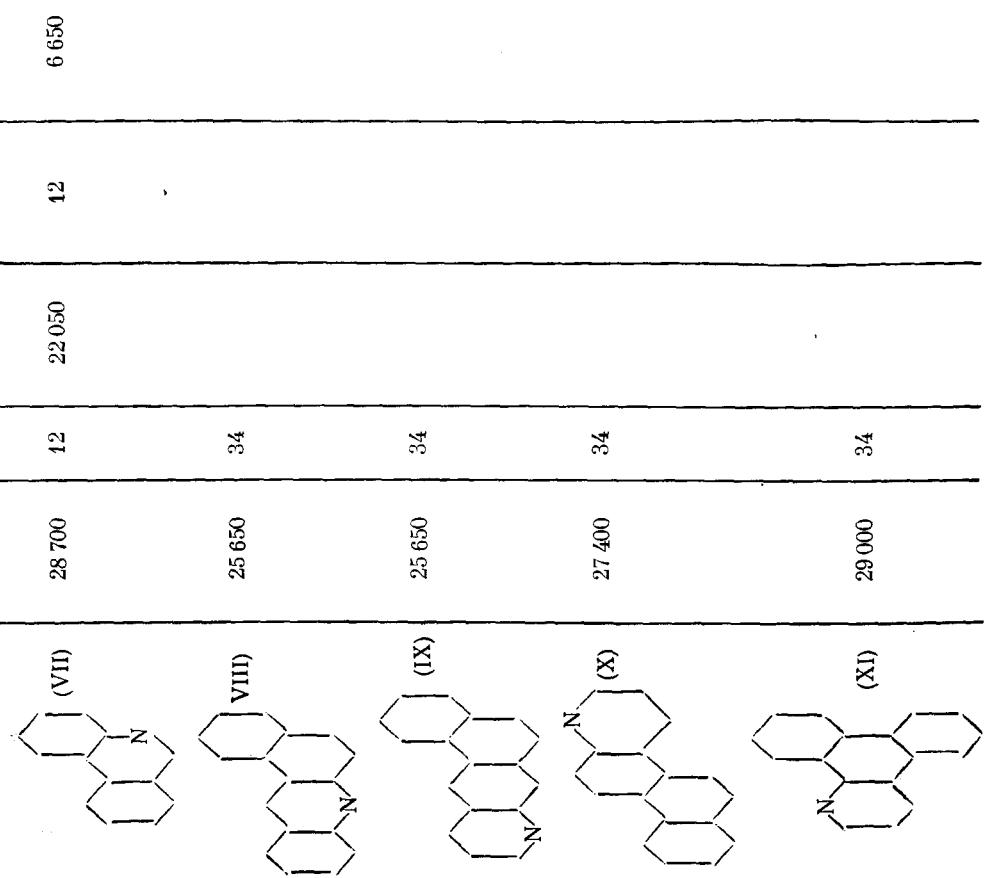
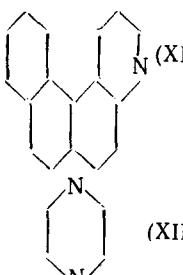


ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	26 600	34								
	38 763	33				30 879 30 500 30 875 } 30 500 } 30 640	33 32 40 41	26 420 26 553 26 518	45 35 41	4459 3947 4357
	39 000	32				31 000 30 700 30 900	32 42 2	28 332 28 300	46 2	2668 2600
	38 750	37				26 656 27 000 26 790	42 2	23 500	2	3290
	44 000	38				31 000 31 570	38 2	26 400 26 300	47 2	4600 5270
						17 970 } 18 135 } 17 800 }	5 43,44			
			32 000	12						

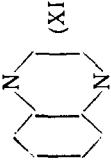
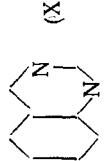
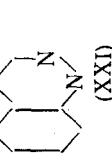
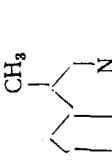
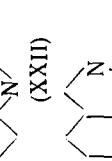
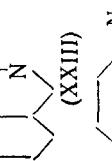
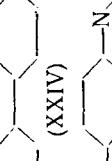
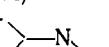
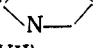
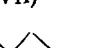
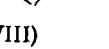
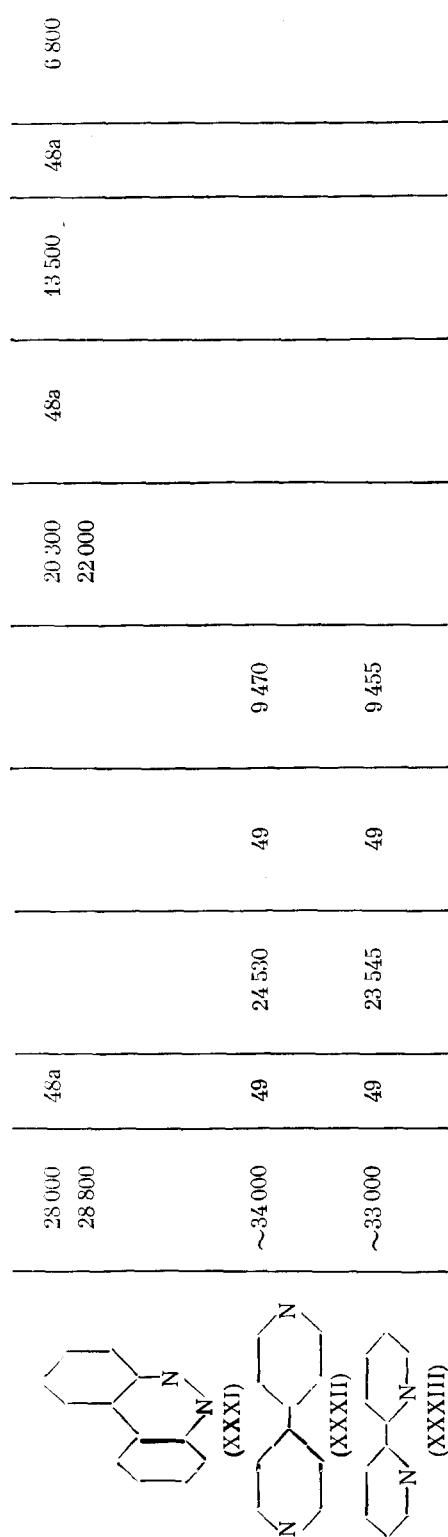
	(XIX)	31 630	6,39	21 250	39	40 380	26 670	6
	(XX)	32 200	39	21 900	39	10 300	27 330	6
	(XXI)	31 980	39	21 800	39	10 180	25 820	6
	(XXII)	31 000	39	19 000	39	42 000	23 050	39
	(XXIII)	33 000	39	23 000	39	10 000	25 820	39
	(XXIV)	29 800	12	22 200	12	7 600		
	(XXV)	29 700	12	22 450	12	7 550		

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
 (XXVI)	29 500	12	22 100 22 213	12 48	7 400					
 (XXVII)	27 500	38	24 000	38	6 500					
 (XXVIII)										
 (XXIX)	28 000		23 000		5 000					
 (XXX)	25 400	11	18 400	11	7 000					



лосой, не меняющей своего положения ( $\nu_{00}=38\ 000\ \text{см}^{-1}$ ). При переходе от циклогексана к спирту сдвиг имеет величину порядка  $2000\ \text{см}^{-1}$ .

Люминесценцию пиридина наблюдать не удалось, хотя можно ожидать для него фосфоресценцию бензольного типа<sup>35</sup>. В спектре  $T-S_0$  поглощения найдена<sup>35</sup> полоса  $29\ 577\ \text{см}^{-1}$ , частота которой близка к частоте  $T-S_0$  перехода бензола, и потому ее разумно отнести к  $T_{\pi\pi^*}$ -уровню. Теоретическая оценка  $T_{\pi\pi^*}$ -уровня предсказывает частоту  $32\ 000-33\ 000\ \text{см}^{-1}$ .

Спектр поглощения хинолина (II) подобен спектру нафтилина ( $\nu_{00}=31\ 980\ \text{см}^{-1}$ ) для длинноволновой  $\pi,\pi^*$ -полосы и не содержит длинноволновой  $n,\pi^*$ -полосы. Длинноволновые полосы поглощения классифицируются как ' $L_b$ ' ( $32\ 000\ \text{см}^{-1}$ ) и ' $L$ ' ( $35\ 000\ \text{см}^{-1}$ ) по Платту, что подтверждается поляризационными измерениями<sup>13</sup>. По проявлению в парах исключительно резких линий  $n-\pi^*$ -поглощения в области  $3130\ \text{\AA}$  на фоне диффузных полос  $\pi-\pi^*$ -перехода авторы<sup>15</sup> оценили частоту  $n-\pi^*$ -перехода в хинолине  $32\ 000\ \text{см}^{-1}$ . Разумность этой оценки подтверждается и фактом отсутствия флуоресценции хинолина в парах и углеводородных растворах<sup>15-22</sup>, тушение которой можно объяснить тем, что  $T_{\pi\pi^*}$ -уровень лежит несколько ниже  $S_{\pi\pi^*}$ -уровня хинолина. Частоту  $T_{\pi\pi^*}-S_0$ -перехода можно оценить в  $30\ 000\ \text{см}^{-1}$ , допустив, что величины  $S$ ,  $T$ -расщепления  $n,\pi^*$ -уровня хинолина имеет порядок  $2000-3000\ \text{см}^{-1}$ , как и в пиридине.

Появление полосы флуоресценции, подобной полосе нафтилина, в полярных растворителях<sup>15-22</sup> объясняется изменением относительного расположения  $S_{\pi\pi^*}$  и  $T_{\pi\pi^*}$ -уровней: под влиянием полярного растворителя, особенно при образовании межмолекулярной водородной связи, энергия

$S_{n\pi^*}$ -и  $T_{n\pi^*}$ -уровней повышается и они оказываются выше  $S_{\pi\pi^*}$ -уровня хинолина. Косвенным подтверждением возможности такого повышения является то, что в N-гетероциклах с четко выраженным  $n, \pi^*$ -полосами последние смещаются к более высоким частотам на 2000—3000  $\text{см}^{-1}$  при переходе от углеводородного к спиртовому раствору.

Хинолин обладает полосой длительной фосфоресценции, по положению, структуре и поляризации сходной с полосой фосфоресценции нафталина<sup>11</sup>. Дорр и Гроппер<sup>11</sup> показали, что спектр фосфоресценции при 90° К в спирте состоит из двух серий полос. Частоты основной серии полос с поляризацией, перпендикулярной плоскости молекулы, описываются формулой  $v = v_{00} - n \cdot 1400 \text{ см}^{-1}$ , где  $v_{00} = 21\ 800 \text{ см}^{-1}$ , а  $n = 0,1 - 4$ . Начало побочной серии смещено на 500  $\text{см}^{-1}$  к меньшим частотам, что соответствует частоте несимметричного колебания, меняющего поляризацию полос этой серии на 90° по отношению к основной серии.

Спектры поглощения<sup>11</sup>, флуоресценции и люминесценции изохинолина (III) незначительно отличаются от спектра хинолина.

Спектр поглощения акридина (IV) схожен со спектром антрацена. В углеводородных растворах при комнатной температуре флуоресценция оказывается слабой, но заметно усиливается в спиртовых растворах<sup>15-17</sup>. О фосфоресценции акридина данных нет, но разумно ожидать ее в ближней ИК области, как и у антрацена. Эванс<sup>36</sup> сообщил о  $T - S_0$ -поглощении акридина в области 15 800  $\text{см}^{-1}$ . Тушение флуоресценции в углеводородах указывает, что  $T_{n\pi^*}$ -уровень близок в акридине к  $S_{n\pi^*}$ -уровню, хотя и несколько выше его.

На основе спектральных данных построена схема триплетных и синглетных  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -уровней ряда: пиридин, хинолин, акридин (рис. 2), из которой видно, что частоты  $\pi - \pi^*$ -переходов в этом ряду меняются с увеличением  $\pi$ -системы так же, и в ряду полиаценов<sup>10</sup>. При линейном аннелировании наблюдается понижение частот  $S_{\pi\pi^*} - S_0$  и  $T_{\pi\pi^*} - S_0$ -переходов на 5000  $\text{см}^{-1}$  в расчете на одно бензольное кольцо, а величина  $S^*, T$ -расщепления  $\pi, \pi^*$ -уровня сохраняется порядка 10 000  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2). При этом частоты  $n - \pi^*$ -переходов поникаются более чем в два раза медленнее. Понижение частот  $n - \pi^*$ -переходов определяется снижением энергии  $\pi^*$ -орбиты и свидетельствует в пользу делокализованной модели  $n, \pi^*$ -состояний в аза-гетероциклах<sup>30</sup>.

Так как уже в молекуле хинолина уровни  $S_{\pi\pi^*}$  и  $S_{n\pi^*}$  совпадают по энергии и  $n, \pi^*$ -полоса не выступает в качестве длинноволновой, то и в более сложных моно-аза-ароматических полициклах она не может оказаться длинноволновой.

Спектры поглощения 5,6-бензохинолина (V), 7,8-бензохинолина (VI) и фенантридина (VII) сходны со спектром фенантрена<sup>34</sup>. Введение в кольцо фенантрена атома N несколько смещает длинноволновую  $\pi, \pi^*$ -полосу и повышает ее интенсивность. Спектры флуоресценции ( $v_{00} = 28\ 500$ ) и фосфоресценции ( $v_{00} = 21\ 850 \text{ см}^{-1}$ ) 7,8-бензохинолина в спирте при 100° К, описанные в работах<sup>12, 33</sup>, имеют разрешенную колебательную структуру и поляризованы так же как полосы  $S_1^* - S_0$ - и  $T - S_0$ -переходов фенантрена. Аналогичные спектры флуоресценции ( $v_{00} = 28\ 700 \text{ см}^{-1}$ ) и фосфоресценции ( $v_{00} = 22\ 050 \text{ см}^{-1}$ ) описаны и для фенантридина<sup>12</sup>. Частоты  $S_1^* - S_0$ - и  $T - S_0$ -переходов  $\pi, \pi^*$ -типа моно-аза-фенантренов отличаются от частот хинолина примерно так же, как частоты переходов фенантрена от частот нафталина. Для них также характерно уменьшение величины  $S^*$ ,  $T$ -расщепления  $\pi, \pi^*$ -уровня до 6500—7000  $\text{см}^{-1}$ .

В работе<sup>34</sup> установлено сходство спектров поглощения для следующих пар: 1-аза-3,4-бензфенантрен (XIII) — 3,4-бензфенантрен; 3,4-бензакри-

дин (IX) — 1,2-бензантрацен; 5-аза-1,2-бензантрацен (X) — 1,2-бензантрацен; 3-аза-хризен (XI) — хризен; I-аза-трифенилен (XII) — трифенилен.

Таким образом, во всех случаях изменения частот  $S_1^* - S_0$ - и  $T - S_0$ -переходов  $\pi, \pi^*$ -типа в ката-конденсированных моно-аза-ароматических полициклических соединениях происходят аналогично тому, как это имеет место в соответствующих ароматических углеводородах<sup>10</sup>.

Учитывая установленную зависимость частот  $\pi - \pi^*$ - и  $n - \pi^*$ -переходов от величины  $\pi$ -системы моно-аза-ароматических полициклических соединений нетрудно представить общую картину их спектрально-люминесцентных свойств. Такие молекулы обладают низшим  $T$ -уровнем  $\pi, \pi^*$ -типа (начиная уже с пиридина) и потому могут обладать только длительной  $\pi, \pi^*$ -фосфоресценцией. В N-гетероаналоге нафтилина — хинолине — уровни  $S_{\pi, \pi^*}$  и  $S_{n, \pi^*}$  совпадают по энергии (в парах и углеводородных растворителях), и поэтому в соединениях указанного ряда (кроме пиридина)  $n, \pi^*$ -полоса не может выступать в качестве длинноволновой полосы. В молекуле акридина по энергиям совпадают уже  $S_{\pi, \pi^*}$ -и  $T_{n, \pi^*}$ -уровни, так что те N-гетероциклы (с одним атомом N),  $\pi - \pi^*$ -переходы которых лежат в более коротковолновой области, чем у акридина, будут нефлуоресцирующими, а те, у которых  $S_{\pi, \pi^*} - S_0$ -переходы лежат в более длинноволновой области, будут флуоресцировать так же, как и их углеводородные аналоги. В кислых же средах и полярных растворителях, особенно, когда образуется межмолекулярная водородная связь с атомом N, флуоресценция может появиться (активироваться) для тех молекул, в которых  $T_{n, \pi^*}$ -уровень окажется выше  $S_{\pi, \pi^*}$ -уровня. Это имеет место для хинолина, азафенантренов, акридина, бензакридина в спиртовых и других полярных растворах.

#### 4. Азабензолы и полициклические соединения с двумя и более атомами азота

Введение двух и более атомов N приводит к более существенным изменениям спектра, влияя на положение и интенсивность как  $n, \pi^*$ -, так и  $\pi, \pi^*$ -полос. Благодаря взаимодействию  $n, \pi^*$ -состояний атомов N, приходящему к расщеплению  $n, \pi^*$ -уровней, в спектре может проявиться несколько  $n, \pi^*$ -полос. Наиболее детально вопрос взаимодействия  $n, \pi^*$ -состояний изучен на ряде диазинов. Было установлено, что величина расщепления сильно зависит от взаимного расположения атомов N, быстро убывая с увеличением расстояния между ними.

*Аза-бензолы.* Спектры диазинов заметно отличаются от спектров пиридина и между собой.

Халверсон и Хирт<sup>33</sup> нашли, что спектр поглощения паров пиразина (XIII) состоит из системы резких полос в области 3200 Å и системы диффузных полос у 2800 Å, и отнесли их соответственно к  $n - \pi^*$  ( $\nu_{00} = 30\ 879$ ) и  $\pi - \pi^*$  ( $\nu_{00} = 38\ 763\text{ см}^{-1}$ ) переходам.

Отнесение полос было подтверждено изучением поведения полос поглощения в различных растворителях<sup>32</sup>. В частности, наблюдался коротковолновый сдвиг  $n, \pi$ -полосы при переходе от циклогексана к спирту, правда, заметно меньшей величины ( $\Delta\nu \approx 300\text{ см}^{-1}$ ), чем у пиридина.

Тщательный анализ колебательной структуры длинноволнового поглощения паров позволил авторам<sup>40</sup> выделить две перекрывающиеся системы полос — резкую с разрешенной 0—0-полосой, равной  $30\ 875\text{ см}^{-1}$ , и более диффузную, меньшей интенсивности, в области  $30\ 500\text{ см}^{-1}$ , отнесенной ко второму, запрещенному по симметрии  $n - \pi^*$ -переходу. Поведение полос поглощения пиразина в разных растворах описано также Шимадой<sup>41</sup>. Указанным автором дополнительно подтверждена  $n - \pi^*$ -

природа полосы поглощения с  $\nu_{00}=30\,640\text{ см}^{-1}$  в циклогексане. Ее частота растет до  $31\,020\text{ см}^{-1}$  при монопротонизации, и полоса исчезает в растворах с солеобразованием<sup>1</sup>. Низший возбужденный синглетный уровень пиразина ( $S_{n\pi}$ ) считался нефлуоресцирующим<sup>35</sup>. Недавно Лоджен и Росс<sup>53</sup> сообщили о наличии двух полос испускания пиразина в парах и замороженных углеводородных растворах. В парах более коротковолновая полоса (в области  $30\,000\text{ см}^{-1}$ ) примыкает к  $n,\pi^*$ -полосе поглощения, а начало длинноволновой (в области  $26\,500\text{ см}^{-1}$ ) совпадает с началом слабого  $T_{n\pi^*}-S_0$ -поглощения<sup>45</sup>. Авторы<sup>45</sup> получили вращательную структуру полосы  $n-\pi^*$ -перехода. В углеводородном растворе при  $80^\circ\text{ К}$  пиразин обнаруживает сильную фосфоресценцию (с  $\nu_{00}=26\,420\text{ см}^{-1}$ ) и слабую флуоресценцию с пиками  $29\,400, 28\,700, 28\,050\text{ см}^{-1}$ . В работе<sup>35</sup> спектр фосфоресценции исследован в смеси эфир — изопентан — этанол при  $90^\circ\text{ К}$ . Отмечено, что  $\tau \sim 0,02$  сек., а полоса фосфоресценции имеет поляризацию в плоскости молекулы. Влияние заместителей (приводящих к коротковолновому сдвигу) подтверждает отнесение фосфоресцентного  $T$ -уровня к  $n,\pi^*$ -типу.

Шимада<sup>41</sup> исследовал спектр фосфоресценции пиразина в различных средах при  $90^\circ\text{ К}$  и получил хорошее разрешение колебательной структуры, особенно в растворе циклогексана ( $\nu_{00}=26\,518/26\,445\text{ см}^{-1}$ ). Кстати заметим, что в спирте ( $\nu_{00}=26\,250$ ) полоса фосфоресценции не показывает характерного коротковолнового сдвига, свидетельствуя о неоднозначности такого признака.  $T-S_0$ -Переход идентифицирован в<sup>41</sup> как  $n-\pi^*$ -переход по поведению полосы фосфоресценции в кислых средах, где она значительно тушится и смешается к более высоким частотам совершенно аналогично поведению  $n,\pi^*$ -полосы поглощения. Сидман<sup>23</sup> теоретически показал, что низшим  $T$ -уровнем является  $n,\pi^*$ -уровень. Описано также поглощение в области  $T-S_0$ -перехода с отнесением к  $0-0$ -полосе, равной  $26\,553\text{ см}^{-1}$  в изопентане<sup>35</sup>, и  $26\,600\text{ см}^{-1}$  в циклогексане<sup>37</sup>. В работе<sup>3</sup> теоретически показано, что  $n,\pi^*$ -уровень лежит при  $31\,000\text{ см}^{-1}$ . В работе<sup>54</sup> рассмотрена дипольная природа перехода, ответственного за испускание, и показан разрешенный по симметрии характер перехода с поляризацией в плоскости молекулы.

Спектр поглощения паров пиридина (XIV), описанный Юбером и Винтером<sup>55, 56</sup>, состоит из системы более ста резких, узких полос в диапазоне  $30\,000-38\,000\text{ см}^{-1}$  и системы диффузных широких полос в диапазоне  $39\,000-45\,000\text{ см}^{-1}$ . По поведению этих полос в разных растворителях Халверсон и Хирт<sup>32</sup> отнесли их соответственно к  $n-\pi^*$ -переходу ( $\nu_{00}=31\,000\text{ см}^{-1}$  в циклогексане) и  $\pi-\pi^*$ -переходу. Шимада<sup>40</sup> подтвердил отнесение длинноволновой полосы к  $n-\pi^*$ -переходу, показав, что она исчезает при солеобразовании.

Считалось, что пиридин не флуоресцирует из  $n,\pi^*$ -состояния<sup>18, 19</sup>. Однако Беррезен<sup>57</sup> сообщил о наблюдении  $n,\pi^*$ -флуоресценции в жидким растворе, а Коэн, Баба и Гудман<sup>42</sup> описали спектр  $n,\pi^*$ -флуоресценции при  $298^\circ\text{ К}$  в изооктане ( $\nu_{00}=30\,700\text{ см}^{-1}$ ) и определили  $\tau=10^{-9}$  сек.

Полоса фосфоресценции пиридина [ $\tau \approx 10^{-2}$  сек.,  $\nu_{00}=28\,332/28\,218\text{ см}^{-1}$  (циклогексан),  $\nu_{00}=28\,475\text{ см}^{-1}$  (спирт)] подробно изучена Шимадой<sup>46</sup>, получившим хорошее разрешение структуры в разных растворителях. Фосфоресцентный уровень интерпрегирован как  $n,\pi^*$ -уровень. В кислой среде полоса коротковолнющей фосфоресценции исчезает, и появляется более слабая и коротковолновая фосфоресценция с  $\tau \sim 0,1$  сек., отнесенная к испусканию с  $T_{\pi\pi^*}$ -уровня. В спектре поглощения паров пиридазина (XV) также наблюдается две системы полос — диффузная у  $2500\text{ \AA}$  и резкая система с чисто электронной полосой  $26\,656\text{ см}^{-1}$  ( $3750\text{ \AA}$ ). Согласно<sup>37</sup>, длинноволновая полоса с началом

—3700 Å в гексане смещается в водном растворе на 300 Å к коротким дли нам волн, тогда как вторая полоса —  $\pi,\pi^*$  (2680 Å — 38 750  $\text{см}^{-1}$ ) — всего примерно на 50 Å. Авторы<sup>32, 33</sup> отнесли первую полосу к  $n - \pi^*$ -переходу, подтвердив это наблюдением коротковолнового сдвига в полярных растворителях и под влиянием галоидных заместителей. Хотя Каша предполагает наличие в пиридазине  $T - S_0$ -перехода типа  $n - \pi^*$  с энергией 3,08 eV, Шимаде<sup>46</sup> не удалось наблюдать никакой люминесценции даже при низкой температуре. В работе<sup>42</sup> приведен спектр  $n,\pi^*$ -флуоресценции пиридазина ( $\nu_{00} = 27\,000 \text{ см}^{-1}$ ) в растворе при 298°K с  $\tau = 2,6 \cdot 10^{-9}$  сек.

Спектры поглощения паров и растворов *сим.*-триазина (XVI) описаны в<sup>38</sup>. Длинноволновая система полос с начальной полосой у 31 000  $\text{см}^{-1}$ , отнесенная по поведению в растворах, влиянию алкильных заместителей и резкости в парах к  $n - \pi^*$ -переходу, более интенсивна ( $\epsilon = 880$  при 36 780  $\text{см}^{-1}$ ), чем диффузная система полос  $\pi - \pi^*$ -перехода с началом у 44 000  $\text{см}^{-1}$  ( $\epsilon \sim 150$  у 45 050  $\text{см}^{-1}$ ). В работе<sup>47</sup> для *S*-триазина сообщен спектр фосфоресценции ( $\nu_{00} = 26\,400 \text{ см}^{-1}$  и  $\tau = 0,44$  сек.) и обнаружено  $T - S_0$ -поглощение. Переход  $T - S_0$  идентифицирован как  $n - \pi^*$ .

Мэзон<sup>5</sup> описал спектр  $n,\pi^*$ -поглощения *сим.*-тетразина (XVII) в парах и растворе циклогексана при комнатной температуре, а также в смеси углеводородов при 77°K ( $\nu_{00} = 17\,970 \text{ см}^{-1}$ ). Получена разрешенная колебательная структура, особенно в парах ( $\nu_{00} = 18\,135 \text{ см}^{-1}$ ). Коудхари и Гудман<sup>43, 44</sup> наблюдали  $n,\pi^*$ -флуоресценцию тетразина с  $\nu_{00} = 17\,800 \text{ см}^{-1}$  и диметил-*S*-тетразина с  $\nu_{00} = 17\,100 \text{ см}^{-1}$  и  $\tau \approx 10^{-5}$  сек. Наличие  $n,\pi^*$ -флуоресценции, впервые наблюденной для азинов, связано с отсутствием  $T_{\pi\pi^*}$ -уровня между  $S_{n\pi^*}$ - и  $T_{n\pi^*}$ -уровнями, между которыми нет прямой спин-орбитальной связи.

Таким образом, в диазинах, триазине и тетразине  $n,\pi^*$ -полосы лежат в области более низких частот, чем в пиридине, тогда как  $\pi,\pi^*$ -полосы у них примерно одинаковы. Первое теоретическое рассмотрение спектров азинов было дано Оргелем<sup>55</sup>, показавшим, что простой метод молекулярных орбит, используемый для описания орбит основного состояния, недостаточен для описания возбужденных состояний. Изменения  $n - \pi^*$ -переходов и отчасти  $\pi - \pi^*$ -переходов объяснено электрострицательностью атомов N, что приводит к понижению всех  $n,\pi^*$ - и  $\pi,\pi^*$ -уровней по сравнению с уровнями пиридина. Более значительные изменения частот  $n - \pi^*$ -переходов связаны с тем, что в диазинах возможны два  $n - \pi^*$ -перехода. Хотя эти уровни относятся к разным классам симметрии, может иметь место примерное вырождение, потому что перекрывание мало, а следовательно и взаимодействие между атомными орбитами двух атомов мало. Это вырождение снимается для возбужденных  $n,\pi^*$ -состояний. В этом отношении диазины удобны для исследования взаимодействия между возбужденными хромофорными группами в  $n,\pi^*$ -состояниях<sup>29</sup>. Расщепление  $n,\pi^*$ -уровней должно приводить к появлению в спектрах двух  $n,\pi^*$ -полос. В соответствии с этой картиной в спектрах пиразина<sup>40</sup> и прочих диазинов путем тщательного анализа спектров установлены две системы полос  $n - \pi^*$ -переходов, одна — разрешенная, другая — запрещенная по симметрии, как и предсказывает теория. Теоретическое рассмотрение было проведено Мэзоном<sup>3</sup>. Однако связь между частотами  $n - \pi^*$ -переходов в ряду диазинов не вполне объяснена.

*Диазанафталины*. Хотя в спектрах хинолина  $n,\pi^*$ -полосы непосредственно не выступают, а проявляется лишь  $T_{n\pi^*}$ -уровень в тушении флуоресценции, в диазанафталинах можно ожидать их появления при смещении  $n - \pi^*$ -переходов к меньшим частотам благодаря их расщеплению, как и в диазинах. Спектры диазанафталинов заметно различа-

ются между собой. Основное различие заключается в положении  $n,\pi^*$ -полос. Как уже отмечалось, степень понижения частоты  $n,\pi^*$ -полосы увеличивается с уменьшением расстояния между атомами N.

Спектры поглощения 1,5-нафтиридина (XVIII) и 1,8-нафтиридина сходны со спектром хинолина и имеют  $n,\pi^*$ -полосы в более коротковолновой области, чем  $\pi,\pi^*$ -полосы<sup>6</sup>, что легко понять: атомы N отстоят достаточно далеко и эффект расщепления практически отсутствует. 1,5-Нафтиридин, по-видимому, не флуоресцирует в углеводородах, но флуоресцирует в спирте и других полярных растворителях<sup>12</sup>. Полоса длительной фосфоресценции ( $\nu_{\text{00}} = 22\ 000\ \text{см}^{-1}$ ) подобна полосе нафталина, но менее структурна.

Но уже в хиноксалине (XIX)  $n,\pi^*$ -полоса ( $26\ 670\ \text{см}^{-1}$ ) выступает как длинноволновая<sup>6</sup>, а  $\pi,\pi^*$ -полоса ( $31\ 630\ \text{см}^{-1}$ ) совпадает с полосой нафталина, так же как и полоса длительной фосфоресценции ( $21\ 250\ \text{см}^{-1}$ ).

В хиназолине (XX)  $n,\pi^*$ -полоса лежит при еще более низких частотах ( $27\ 330$ ), а у фталазина (XXII) уже при  $25\ 820\ \text{см}^{-1}$ <sup>6</sup>, тогда как  $\pi,\pi^*$ -полосы поглощения и фосфоресценции подобны нафталиновым, хотя у фталазина их частоты несколько выше<sup>39</sup>.

Электронные полосы всех диазанафталинов, обусловленные  $\pi - \pi^*$ -переходами, сходны с нафталиновыми, в том числе сохраняется характерная величина  $S^*, T$ -расщепления  $\pi,\pi^*$ -уровня. Люминесцентные свойства объясняются в рамках представлений об  $n,\pi^*$ - и  $\pi,\pi^*$ -состояниях с учетом относительного расположения их синглетных и триплетных уровней.

Фталазин имеет наиболее симметричную молекулу, и спектр его схож с нафталиновым.

Циннолин (XXI) имеет три сильные полосы в области  $3100 - 3200\ \text{\AA}$ , тогда как другие азанафталины не имеют полос в этой области. Понижение энергий  $n - \pi^*$ -переходов в диазанафталинах при сближении атомов N укладывается в рамки объяснения, указанного для азабензолов. В результате такого понижения в спектрах диазанафталинов длинноволновыми полосами поглощения оказываются  $n,\pi^*$ -полосы, однако низшими  $T$ -уровнями остаются  $T_{\pi,\pi^*}$ -уровни.

**Диазафенантрены.** Спектры диазафенантренов удобно анализировать в сравнении со спектрами фенантрена. Спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции *p*-, *m*- и *o*-фенантролинов в растворе спирта сходны со спектрами исходного углеводорода, так же как это отмечалось дляmonoазафенантренов. Следовательно, взаимодействие  $n,\pi^*$ -состояний атомов N в фенантролинах не столь значительно снижает энергию  $n - \pi^*$ -переходов, и они оказываются выше энергии длинноволнового  $\pi - \pi^*$ -перехода. Различие в положениях атомов N приводит лишь к небольшим спектральным изменениям, *p*-фенантролин (XIV) обладает несколько более высокими частотами  $\pi - \pi^*$ -переходов ( $S_1^* - S_0 = 29\ 800$ ,  $T - S_0 = 22\ 200\ \text{см}^{-1}$ ), чем *m*-изомер (XXV) ( $29\ 700$  и  $22\ 150\ \text{см}^{-1}$  соответственно) и *o*-изомер (XXVI) ( $29\ 500$  и  $22\ 100\ \text{см}^{-1}$ )<sup>12</sup>. В молекуле бензиноксалина (XXVII) низшими  $S_1^* - S_0$ - и  $T - S_0$ -переходами также являются  $\pi - \pi^*$ -переходы с более пониженными частотами (соответственно  $27\ 500$  и  $21\ 000\ \text{см}^{-1}$  в растворе спирта<sup>38</sup>). Для диазафенантренов сохраняется и величина  $S^*, T$ -расщепления  $\pi,\pi^*$ -уровня порядка  $7500\ \text{см}^{-1}$ , как и в фенантрене, что является характерной особенностью геометрии  $\pi$ -системы с изогнутым сочленением колец<sup>10</sup>. Флуоресценция этих соединений в спиртовых растворах значительно слабее, чем у фенантрена, а в углеводородных растворителях практически отсутствует, что можно приписать близости энергий  $T_{n,\pi^*}$ - и  $S_{\pi,\pi^*}$ -уровней в указанных молекулах.

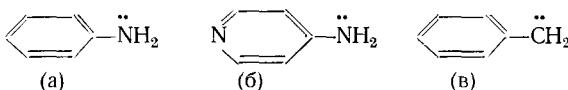
В случае молекулы 9,10-диазафенантрена (бензциннолина) (XXXI) с двумя соседними атомами N  $n-\pi^*$ -переходы лежат в значительно более длинноволновой области ( $n,\pi^*$ -поглощение и флуоресценция имеют<sup>48a</sup>  $\nu_{00}=20\ 300\ cm^{-1}$ , а  $n,\pi^*$ -фосфоресценция —  $\nu_{00}=13\ 500\ cm^{-1}$ ). Растворы бензциннолина обладают полосой  $n,\pi^*$ -флуоресценции.

Из других полициклических аза-гетероциклов в литературе описаны спектры феназина (XXVIII), дибензхиноксалины (XXIX), 1,2,3,4-дibenзфеназина (XXX), в молекулах которых атомы достаточно далеки друг от друга, и  $n,\pi^*$ -полосы в них скрыты  $\pi\pi^*$ -полосами, а потому их спектры сходны со спектрами соответствующих углеводородных аналогов.

Не обнаружены  $n,\pi^*$ -полосы и в бипиридилах, спектры которых подобны спектрам дифенила<sup>49</sup>.

## 5. Замещенные N-гетероциклические соединения

Введение заместителей приводит к различным изменениям и спектров поглощения, и люминесцентных свойств. Особенно сильное влияние оказывают электронодонорные заместители, которые относятся к так называемым сильным ауксохромам. Мы не будем останавливаться детально на вопросах интерпретации влияния заместителей, отослав читателя к соответствующей литературе<sup>24, 25, 59</sup>. Хотелось бы только отметить, что заместители типа NR<sub>2</sub>, OR, SR сильно изменяют спектр благодаря со-пряжению электронов неподеленной пары с  $\pi$ -электронами. Общей чертой таких замещенных молекул является то, что эти заместители увеличивают число атомных орбит на одну единицу, а число  $\pi$ -электронов — на две. Если N-гетероцикл представляет четную альтернативную  $\pi$ -систему, то его производное является уже нечетной альтернативной системой, что приводит к появлению более высоколежащей верхней заполненной  $\pi$ -орбиты, чем в незамещенной молекуле. И это определяет появление более длинноволновой полосы поглощения и уменьшение потенциала ионизации<sup>59</sup>. Более наглядно сказанное можно проиллюстрировать сравнением молекул анилина (а) и аминопиридина (б) с бензильным анионом (в):



Эти системы  $\pi$ -изоэлектронны, а бензильный анион имеет верхнюю заполненную  $\pi$ -орбиту несвязывающего характера<sup>25</sup>.

Таким образом, электронодонорные заместители снижают энергию низших  $n-\pi^*$ -переходов. В то же время опыт показывает, что при их введении энергия  $n-\pi^*$ -переходов обычно повышается, так что указанные заместители смещают  $\pi,\pi^*$ - и  $n,\pi^*$ -полосы в противоположные стороны. Такая особенность поведения полос разной природы служит дополнительным критерием для их идентификации путем изучения спектров ряда замещенных молекул.

Коротковолновое смещение  $n,\pi^*$ -полос качественно объясняют<sup>39, 58</sup> тем, что заместители, действуя как доноры электронов, создают на атомах С некоторый отрицательный заряд, затрудняя промотирование  $n$ -электрона атома N на  $\pi^*$ -орбиту. Такой переход требует уже большей энергии, а соответствующая полоса лежит в более коротковолновой области. Однако детального полукачественного квантовомеханического описания такого смещения под влиянием электронодонорных заместителей пока еще нет.

Различное изменение энергий  $\pi-\pi^*$ - и  $n-\pi^*$ -переходов под влиянием заместителей может изменить относительное расположение син-

глетных и триплетных  $\pi,\pi^*$ - и  $n,\pi^*$ - уровней, а значит и люминесцентные свойства молекул.

Рассмотрим спектральные данные по влиянию заместителей на спектры индивидуальных N-гетероциклических соединений.

Стефенсон<sup>52</sup> исследовал спектры поглощения трех изомеров пиколина. 2- и 3-галоидзамещенных пиридинов в углеводородном растворителе и спирте. Он показал, что в 2- и 3-пиколинах, а также 3-F, 3-Cl, 3-Br-пиридинах  $n,\pi^*$ -полоса лежит там же, где и у пиридина, смещаясь в спирте к более высоким частотам не менее, чем на  $2000\text{ cm}^{-1}$ . В спектре 4-пиколина  $n,\pi^*$ -полоса найдена у  $35\,200\text{ cm}^{-1}$ , а у 2-F, 2-Cl и 2-Br-пиридинов скрыта  $\pi,\pi^*$ -полосой. По спектрам произведена оценка сил осцилляторов  $\pi-\pi^*$ -и  $n-\pi^*$ -переходов. Руш и Шпонер<sup>50</sup> опубликовали колебательный спектр поглощения паров пиколинов ( $\gamma$ -пиколин имеет  $v_{n\pi^*}=35\,165\text{ cm}^{-1}$ ,  $v_{\pi\pi^*}=38\,320\text{ cm}^{-1}$ ;  $\beta$ -пиколин =  $34\,684\text{ cm}^{-1}$  и  $37\,380\text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha$ -пиколин =  $34\,753\text{ cm}^{-1}$  и  $37\,620\text{ cm}^{-1}$  соответственно). Мисра<sup>60</sup> описал спектры поглощения 2-Br и 3-Br-пиридина во всех фазовых состояниях и также показал, что  $n-\pi^*$ -переход проявляется для 3-Br-изомера ( $v_{n\pi^*}=35\,080\text{ cm}^{-1}$ ,  $v_{\pi\pi^*}=36\,300\text{ cm}^{-1}$ ) и не проявляется у 2-Br-изомера; последнее объясняется индуктивным эффектом атома Br на  $sp^2$ -электроны атома N.

Введение заместителей типа OR и NR<sub>2</sub> приводит к более существенным изменениям спектров, появлению более длинноволнового интенсивного  $\pi,\pi^*$ -поглощения, тогда как  $n,\pi^*$ -полосы выделить не удается. Мэзон<sup>4</sup> описал спектры поглощения окси- и метоксипиридинов в различных средах, дал трактовку полос и обсудил вопросы таутомерии.

Галоидные заместители в пиразине заметно увеличивают частоты  $n-\pi^*$ -переходов. Халверсон и Хирт<sup>32</sup> показали, что в 2-Cl-пиразине частота повышена на  $1700\text{ cm}^{-1}$ , а в 2,3-дихлорпиразине на  $3200\text{ cm}^{-1}$  по сравнению с пиразином. Хирт<sup>37</sup> описал  $S_{n\pi^*}-S_0$  ( $32\,068\text{ cm}^{-1}$ ) и  $T_{n\pi^*}-S_0$ -поглощение ( $28\,100\text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon \sim 0,05$ ) пиразина. Величина расщепления  $S_1, T-n\pi^*$  имеет порядок  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Юбер и Винтер<sup>55</sup> описали спектр поглощения паров дихлор-, трихлор- и тетрахлорпириимидинов с малоинтенсивной длинноволновой и более интенсивной второй системой полос. Авторы<sup>32</sup> сообщили о спектрах поглощения растворов хлорпиридазинов. Для 3,6-дихлорпиридазина наблюдалась  $n,\pi^*$ -полоса флуоресценции<sup>42</sup> с более высокой частотой 0—0-перехода, чем у пиридазина на  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Авторы<sup>38</sup> описали спектр поглощения триметилтриазина с  $v_{00}=37\,880\text{ cm}^{-1}$  для  $n-\pi^*$ -перехода и  $v_{00}=43\,960\text{ cm}^{-1}$  для  $\pi-\pi^*$ -перехода, а также полосы  $T-S_0$ -поглощения и  $T-S_0$ -испускания (фосфоресценции с  $\tau=0,65$  сек.), отнесенные к  $n-\pi^*$ -переходу ( $v_{00}T_{n\pi^*}-S_0$ -перехода  $\sim 27\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Коудхари и Гудман<sup>44</sup> исследовали спектр поглощения  $n,\pi^*$ -флуоресценции (с  $v_{00}=17\,000\text{ cm}^{-1}$ ) диметилтетразина.

Имеются несистематические данные по спектрам замещенных азанафталинов. В работе<sup>61</sup> приведен спектр поглощения 4-метилхинолина при низкой температуре, в<sup>39</sup> — спектры дихлорхиназелина и 4-метилциннолина.

Коста и сотрудники<sup>62</sup> исследовали тушение флуоресценции растворов диметилхинолинов ионами галоидов, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CNS, Cu<sup>2+</sup>. Тополац и другие<sup>63</sup> описали тушение флуоресценции производных хинолина добавками галловой кислоты, гидрохиноном, резорцином, фтороглюцином, орцином, пирокатехином. Витвер и Цанкер<sup>54</sup> измерили поляризационные спектры поглощения и флуоресценции моно- и диаминоакридинов при низкой температуре.

*Ароматические N-окиси.* Своевобразными производными ароматических N-гетероциклов являются их N-окиси. Циолковский и Дорр<sup>64</sup> ис-

следовали спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции, а также поляризационные спектры N-окислов пиразина, хинолина, 2-хлорхинолина, изохинолина и хиноксаллина в различных растворителях при 90° К. Показано, что электронные полосы поглощения и люминесценции сходны с полосами соответствующих ароматических углеводородов и очень чувствительны к растворителям; в спектрах не обнаружено  $n,\pi^*$ -полос. Таким образом, присоединение атома О к атому N в гетероцикле приводит к сильному изменению состояния  $n$ -электронов и мало влияет на  $\pi$ -систему.

## 6. Азометиновые и азо-соединения

Широкий круг практически важных соединений представляют ароматические азометиновые (А) и азо-соединения (Б):



формально обладающими  $\pi$ -системой, изоэлектронной с  $\pi$ -системой соответствующих арилэтиленов. Если  $n$ -электроны атома N локализованы на атомной орбите, то возможны два типа переходов:  $\pi - \pi^*$  и  $n - \pi^*$ , причем  $\pi, \pi^*$ -полосы можно ожидать сходными с полосами соответствующих арилэтиленов. Это, действительно, имеет место для молекул азо-соединений с плоской структурой, но не соблюдается для ароматических азометинов. Резкое отличие спектра поглощения бензальанилина от спектра стильтбена, а также ряд характерных особенностей спектров поглощения бензальанилина и его замещенных были объяснены Измаильским и Смирновым<sup>65</sup>, а затем и другими<sup>66, 67</sup> некопланарной структурой этих молекул. Вывод о некопланарности молекулы бензальанилина был подтвержден и квантово-химическими расчетами в работе Минкина и сотрудников<sup>68, 69</sup>. Неплоская структура бензальанилина оказывается более стабильной, чем плоская, благодаря взаимодействию неподеленной пары электронов ( $n$ -электронов) атома N с  $\pi$ -электронами N-фенильного кольца. Это усложняет возможность разделения электронных переходов в бензальанилине на  $n, \pi^*$ - и  $\pi, \pi^*$ -типы. Тем не менее его длинноволновая полоса поглощения приписана авторами<sup>66, 70</sup>  $n - \pi^*$ -переходу.

Сопряжение  $n$ -электронов и одновременно  $p$ -электрона атома азота с  $\pi$ -электронами значительно усложняет интерпретацию спектров молекул типа (А) с неплоской структурой.

Рассмотрим более простой случай плоских молекул типа (А). Оценку относительной энергии  $n, \pi^*$ -полос в ряду плоских молекул (А) можно произвести, выбрав молекулу с укороченной  $\pi$ -системой. Известно, что с увеличением  $\pi$ -системы  $\pi, \pi^*$ -полосы смещаются к более длинным волнам намного быстрее, чем  $n, \pi^*$ -полосы, а следовательно, укорачивая  $\pi$ -систему, можно лучше разделить  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -полосы. В спектре поглощения N-бензилиденбензиламина  $C_6H_5CH=N—CH_2C_6H_5$   $n, \pi^*$ -полоса не выступает как длинноволновая (оценена нижняя граница  $v_{n\pi^*} \geqslant 32\ 000\ cm^{-1}$ ). Следовательно,  $n, \pi^*$ -полоса не может оказаться длинноволновой и в спектре плоских моделей молекул бензальанилина  $C_6H_5CH=N—C_6H_5$  и других арилзамещенных соединений с общей формулой (А), а значит, их спектры должны быть сходны со спектрами арилэтиленов. Это действительно имеет место, когда молекулам А придается плоская структура, например, путем замыкания группы  $—\text{CH}=\text{N}—$  в бензоксазольный цикл. В работах<sup>65, 72, 73</sup> показано сходство спектрально-люминесцентных свойств арилбензоксазолов и арилэтиленов.

Какова же природа спектра поглощения бензальанилина? Он простирается в значительно более длиноволновую сторону, чем спектр стильбена (рис. 3). Такое смещение нельзя объяснить лишь нарушением копланарности  $\pi$ -системы, что должно приводить к коротковолновому смещению. Молекула бензальанилина представляет собой, по существу, симбиоз двух молекул: анилина и неплоского стильбена. Сопряжение  $n$ -электронов с  $\pi$ -электронами N-фенильного кольца приводит к появлению системы «анилиновых» уровней, тогда как участие  $p$ -электрона атома N в  $\pi$ -сопряжении определяет систему «стильбеновых» уровней (рис. 3).

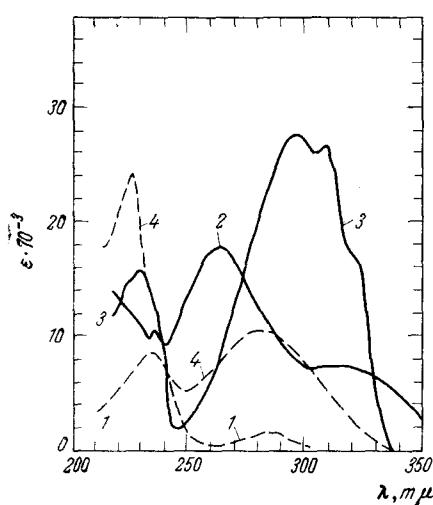


Рис. 3. Спектры поглощения анилина (1), бензальанилина (2), транс-стильбена (3), цис-стильбена (4)

Основным фактором<sup>59</sup> длиноволнового смещения спектра ароматических соединений при введении электронодонорного заместителя является появление более высоколежащей верхне-заполненной  $\pi$ -орбиты. Следовательно, длиноволновую полосу поглощения бензальанилина можно качественно трактовать, связав ее с переходом электрона с верхней занятой «анилиновой»  $\pi$ -орбиты на низшую свободную «стильбеновую»  $\pi$ -орбиту. Ввиду того, что электрон «анилиновой» орбиты пребывает преимущественно на атоме N и вероятность его перехода определяется в определенной степени перекрыванием  $n$ - и  $p$ -орбит атома N, которые взаимно-ортогональны, то естественно ожидать малую вероятность такого перехода, с чем и связана малая интенсивность длиноволновой полосы. Более коротковолновые полосы представляют, вероятно, суперпозицию нескольких переходов.

Разумно предположить, что в области 300—350  $\mu\text{m}$  имеется суперпозиция «анилиновой» и «стильбеновой» полосы. Хотя и имеется квантовохимический расчет спектров бензальанилина<sup>67-69, 74</sup>, желательно более строгое и детальное теоретическое рассмотрение этой своеобразной молекулы. Качественная картина, позволяющая в какой-то степени понять различие спектров бензальанилина и стильбена, может быть распространена и на другие ароматические азометины, спектры которых описаны в<sup>75</sup>.

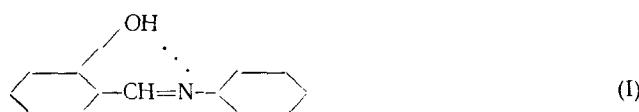
Как и следовало ожидать, спектры поглощения соединений типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ , молекулы которых представляют собой две молекулы бензальанилина, связанные мостиком, где  $\text{X}=-\text{CH}_2-$  или  $=\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , не передающим  $\pi$ -сопряжение, сходны со спектрами бензальанилина<sup>76</sup>. Введение же в качестве мостиков  $-\text{X}-$  атомов  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NH}-$ , являющихся донорами электронов, изменяет спектр так же, как меняется спектр бензальанилина при введении в пара-положение альдегидного кольца заместителей  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ . Спектры поглощения соединений этого ряда описаны Красовицким и Мальцевой<sup>77</sup>. В работе<sup>76</sup> показано, что увеличение числа бензольных колец между азометиновыми группами в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  от  $n=1$  до 3 не изменяет спектра поглощения.

Азометиновые соединения указанных выше типов не люминесцируют. По-видимому, отсутствие люминесценции связано с некoplanарной

структурой, для которой характерно наличие тушащего эффекта вследствие возбуждения крутильных колебаний.

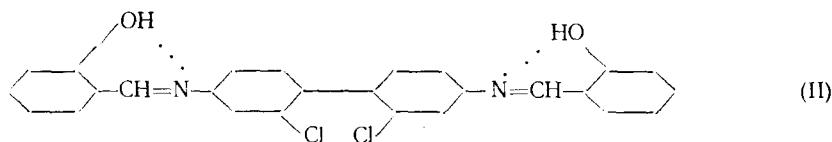
Введение заместителей приводит к сложным изменениям электронной структуры молекул, влияя и на степень их некопланарности. Это усложняет спектры и может изменить люминесцентные свойства молекул. Интерпретация спектров таких замещенных — очень трудная задача. Однако ясно, что введение заместителей не может привести к появлению в качестве длинноволновых  $n - \pi^*$ -переходов.

Нами совместно с Козловым, Шигориным и Пучковым было показано<sup>78-80</sup>, что особенно сильно изменяет спектрально-люминесцентные свойства введение OH-заместителя в *o*-положение альдегидного кольца. Салицилальанилин (I) обнаруживает яркую зеленую



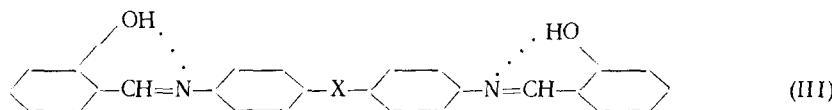
флуоресценцию при 77°К и обратимые фототропные свойства. Спектр поглощения салицилальанилина содержит слабую длинноволновую полосу, которую ранее приписывали  $n, \pi^*$ -полосе. Эта полоса аномально повышает интенсивность при переходе от неполярного к полярному растворителю<sup>81</sup>. Исследования спектров салицилальанилина в различных условиях и явления фототропии позволили установить<sup>79, 80, 82</sup>, что длинноволновая полоса принадлежит иной таутомерной форме молекулы салицилальанилина, относительная концентрация которой зависит от природы растворителя и температуры. Однако неясным остается аномально большой стоксовый сдвиг между длинноволновым поглощением и полосой флуоресценции<sup>82, 83</sup>.

В работе<sup>84</sup> исследованы спектры поглощения и люминесценции различных окси-азометиновых соединений. Показано, что удвоение молекулы салицилальанилина смещает интенсивную полосу примерно на 2500  $\text{cm}^{-1}$ , т. е. не столь сильно, как при переходе от стильтбена к дистильбену, а длинноволновая полоса (отнесенная к другой форме) смещается еще меньше. Примечателен тот факт, что спектр поглощения не зависит от числа фенильных колец между атомами N, хотя эффект сопряжения, несомненно, имеет место, о чем свидетельствует коротковолновое смещение полосы для (II):



по сравнению с молекулой, не содержащей стерически затрудненных заместителей.

В работе<sup>77</sup> показано также, что мостик X=—O—, —S—, —NH— в молекулах (III):



оказывает влияние на спектры как электронодонорный заместитель, но не проявляет особенности как проводник сопряжения.

*Арилазосоединения*  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$  имеют молекулы с плоской структурой. Их интенсивные полосы поглощения, обусловленные  $\pi-\pi^*$ -переходами сходны с полосами соответствующих арилэтиленов<sup>75, 85</sup>, а в длинноволновой части (в области  $20\ 000-24\ 000\ \text{см}^{-1}$ ) выступает слабая полоса  $n-\pi^*$ -перехода, которая наиболее изучена для азобензола. Джраффе и сотрудники<sup>70</sup> детально изучили и теоретически рассмотрели спектр азобензола и родственных соединений. На основе малой интенсивности коротковолнового сдвига в полярных растворителях и под влиянием заместителей они отнесли длинноволновую полосу  $420\ \mu\text{м}$  к  $n-\pi^*$ -переходу, предположив, что она представляет суперпозицию двух полос  $n_a-\pi^*$ - и  $n_s-\pi^*$ -переходов. Заметим, однако, что их способ графического разложения полос является, по существу, небоснованным и вряд ли корректен. Дик и Мак Клур<sup>86</sup> описали структуру полосы  $\pi-\pi^*$ -перехода ( $\nu_{00}=27\ 662\ \text{см}^{-1}$ ), разрешенную в смешанном кристалле азобензол — дibenзил при  $20^\circ\text{K}$ , с помощью частот 220, 378 и  $1342\ \text{см}^{-1}$ . Последняя частота отнесена к валентному колебанию группы  $-\text{N}=\text{N}-$  в возбужденном  $\pi,\pi^*$ -состоянии. Хохштассер и Лоэр<sup>87</sup> показали, что  $n,\pi^*$ -полоса имеет поляризацию в плоскости молекулы и переход запрещен по симметрии, в согласии с теоретическими расчетами расщепления  $n,\pi^*$ -состояний двух атомов азота. Величина расщепления оценена в  $8900\ \text{см}^{-1}$ . Такая оценка согласуется с экспериментом. Как отмечено выше, для одного атома N полоса  $n-\pi^*$ -перехода ожидается в области  $32\ 000\ \text{см}^{-1}$  (плоская модель бензальанилина), а для азобензола  $n-\pi^*$ -переход лежит в области  $22\ 000\ \text{см}^{-1}$ . Молекулы арилазосоединений могут обладать двумя конфигурациями: *цис* и *транс*<sup>75, 85, 86</sup>. Наиболее устойчивой является *транс*-конфигурация. В работе<sup>85</sup> сообщены спектры поглощения *транс*-изомеров различных арилазосоединений  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$  (где Ar — фенил,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтилы). Под действием света они могут переходить в *цис*-форму. Опубликован ряд работ по исследованию фото-*транс*-*цис*-изомеризации азосоединений<sup>88</sup>. Автор<sup>89</sup> выделил и исследовал спектры чистой формы *цис*-азобензола, а в<sup>90, 91</sup> описаны спектры поглощения *цис*-изомеров более сложных азосоединений.

Азосоединения представляют один из самых широких классов нефлуоресцирующих соединений. Отсутствие флуоресценции определяется, по-видимому, большой вероятностью  $S^*-T$ -конверсии из низшего  $S_{n,\pi^*}$ -в  $T_{\pi,\pi^*}$ -состояние, а также связано с фотохимической неустойчивостью азосоединений.

Производные азосоединений представляют обширный класс органических красителей и поэтому естественно, что их спектры изучали очень многие. Брауде и Вайман с сотрудниками<sup>92-96</sup> исследовали спектры поглощения большого числа азосоединений и азокрасителей с целью установления связи между спектрами и химическим строением красителей. В работе<sup>92</sup> описано явление фототропии и процесс *цис*-*транс*-изомеризации ароматических азосоединений, в работе<sup>51</sup> влияние растворения и температуры на *цис*-*транс*-изомеризацию амино-, окси-, алкил- и галоидопроизводных азобензола, бензолазонафтила и бензолазонафтиламина. В<sup>94</sup> описано появление новой полосы поглощения в спектре азокрасителей в результате гидратации молекул красителей при добавлении в органический растворитель воды. Исследовалось также изменение спектров при взаимодействии молекул бинарных смесей красителей в водных растворах<sup>95</sup> и явление фототропии растворов сложных диазосоставляющих метоксиазокрасителей<sup>96</sup>.

В цикле работ Хейльброннера, Герсона, Шульце и сотрудников<sup>75, 97–106</sup> описано исследование электронного строения и свойств азосоединений. Изучены<sup>97, 98</sup> УФ спектры поглощения арилазоазуленов и установлено, что смещение полосы находится в простой зависимости от константы Гамметта; изучены<sup>99</sup> дипольные моменты производных фенилазоазуленов и установлена пространственная структура молекул. В работе<sup>100</sup> дано теоретическое рассмотрение π-электронной структуры фенилазоазуленов в рамках метода МО ЛКАО, вычислены энергии переходов и силы осциляторов. Специально исследован<sup>101</sup> вопрос влияния заместителя в бензольном кольце на положение полосы поглощения в области 16 500–17 000  $\text{cm}^{-1}$ , а в статье<sup>41</sup> изучены батохромные сдвиги полос при протонировании молекул производных арил-азоазуленов в системах этанол—соляная кислота. Исследование спектров *транс*- и *цикло*-азобензолов<sup>103</sup> в кислых растворах показало, что их сопряженные кислоты различны по строению; *цикло*-изомер кислоты со временем переходит в *транс*-форму. Изучены спектры и структура азониум-катиона *p,p'*-бис(диметиламино)-азобензола<sup>105</sup> и влияние протонирования на спектры *p'*- и *m'*-замещенных *p*-диметиламиноазобензола<sup>97, 98</sup> и *p*-диметиламинофенилазоазуленов<sup>106</sup>.

Робин и Симпсон<sup>107</sup> исследовали спектры поглощения полифенильных азокрасителей  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-)_n-\text{C}_6\text{H}_5$  ( $n=0-5$ ); дана интерпретация спектров на основе модели с переносом электронного возбуждения вдоль цепи молекулы, установлена поляризация переходов и выделены  $n-\pi^*$ -переходы.

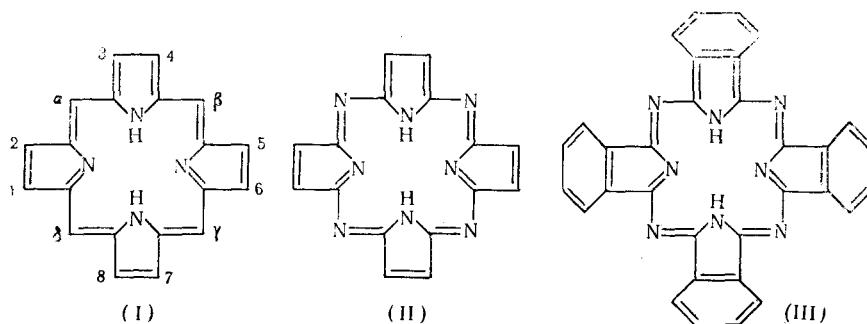
Скульский и Урбанский сообщили о спектрах поглощения азокрасителей на основе 4-окси- и 4-ацетоксиазобензола<sup>108</sup>, на основе 4-формил, 4-нитро, 4-(β-нитровинил) азобензола<sup>109</sup> ацетокси- и ацетиламино-производных 1-фенилазонафталина<sup>110</sup>. Установлено<sup>108</sup>, что электроноакцепторные группы в *o*-положении к фенольным группам в красителях  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3\text{YOH}$  вызывают гипсохромный сдвиг полосы поглощения. Спектры поглощения *o*- и *p*-азокрасителей на основе 1-фенилазонафталина описаны также в<sup>111, 112</sup>.

Си-Юнг и Джонс<sup>113</sup> исследовали передачу электронных эффектов группой  $-\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_4-$  в соединениях  $p=\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4-\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Br}$ . Баба<sup>114</sup> изучил влияние межмолекулярной водородной связи на спектр поглощения *p*-оксиазобензола и показал, что  $n, \pi^*$ -полоса смещается в область более коротких, а  $\pi, \pi^*$ -полоса — в область более длинных волн. Показано, что сдвиг частот сильнее для связи  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N} \diagup$ , чем для  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O} \diagdown$ .

В монографии Прингслейма отмечено<sup>115</sup>, что из более чем 700 азокрасителей не известно ни одного примера их флуоресценции в растворах. Нами, совместно с Шигориным, Козловым и Пучковым<sup>116, 117</sup> были предприняты исследования по выявлению структурных факторов, способствующих активации флуоресценции азосоединений, и показано, что этому способствует введение *o*-окси-заместителя, приводящего к образованию внутримолекулярного шестичленного квазиароматического цикла с водородной связью, который стабилизирует структуру молекулы. *o*-Оксиазосоединения обладают яркой флуоресценцией в порошках и замороженных растворах. При метилировании группы  $\text{OH}$  вещество становится нефлуоресцирующим. Флуоресцентным  $s_1^*$ -состоянием в *o*-оксиазосоединениях является  $\pi, \pi^*$ -состояние. Оно оказывается низшим благодаря понижению частоты под влиянием электронодонорного заместителя  $\text{OH}$ , тогда как взаимодействие  $\text{OH} \cdots \text{N}$ -снимает вырождение  $n, \pi^*$ -состояний (атомы  $\text{N}$  оказываются неэквивалентными) и сильно смещает частоту  $n-\pi^*$ -перехода к большим частотам.

## 7. Порфирины и фталоцианины

Не останавливаясь на детальном рассмотрении связи спектров со строением молекул порфиринов и фталоцианинов (хотя этот вопрос и заслуживает внимания, несмотря на наличие обзоров<sup>118–120</sup> и теоретических расчетов, например<sup>121–123</sup>, проследим, в какой степени проявляются в спектрах таких сложных систем общие для гетероциклов закономерности. Представляет интерес, в какой области спектра можно ожидать для этих молекул  $n - \pi^*$ -переходов и проявляются ли они в люминесценции?

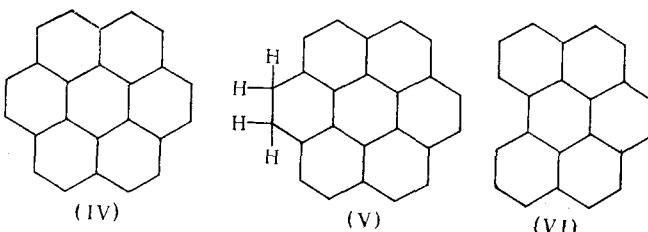


Порфин (I), родоначальник порфиринов, имеет низший  $S_1^* - S_0$ -переход в области  $6130^\circ\text{Å}$  ( $16\,300\text{ cm}^{-1}$ ), активный в поглощении и флуоресценции. Соловьев, Севченко и другие<sup>124</sup> получили квазилинейчатую мультиплетную структуру полос поглощения и флуоресценции для порфина в октане при  $77^\circ\text{K}$ . О фосфоресценции порфина сведений нет. Для понимания связи спектра со строением остановимся на особенностях структуры молекулы порфина. Формально она получается замыканием четырех пиррольных колец в цикл посредством метиновых мостиков. При этом сохраняются лишь два пиррольных кольца, атомы N которых привносят в  $\pi$ -систему по одной атомной орбите и по два электрона. В двух других кольцах атомы N вносят по одной атомной орбите и одному электрону, а также несут на себе  $\pi$ -электроны, способные давать  $n - \pi^*$ -переходы. Частоты этих переходов могли быть наиболее длинноволновыми, как и в случае ранее рассмотренных N-гетероциклов, лишь тогда, когда весь спектр поглощения лежал бы выше  $32\,000\text{ cm}^{-1}$ . Поскольку поглощение порфина начинается при значительно меньших частотах, что определяется большой  $\pi$ -системой, то в такого типа молекулах  $S_{n\pi^*}$ - и  $T_{n\pi^*}$ -уровни будут лежать выше  $S_{\pi\pi^*}$ -уровня и не будут оказывать влияния на люминесценцию молекул. Циклизация четырех пиррольных колец в одно большое кольцо должна приводить к свойствам, характерным для ангулярной циклизации ароматических ядер. Удобно сравнить ядра порфина и коронена (IV), обладающие по внешнему периметру примерно одинаковым числом  $\pi$ -электронов. Как уже отмечалось, при ангулярной циклизации длинноволновыми полосами оказываются  $\alpha$ -полосы малой интенсивности (в случае коронена эта полоса дополнительно запрещена по симметрии). Более сильное понижение частоты  $S_1^* - S_0$ -перехода в порфине по сравнению с короненом определяется наличием NH-группы, производящий сильный батохромный сдвиг полос, обсужденный в разд. 5. Сама ангулярная циклизация не приводит к сильному понижению частоты  $\pi - \pi^*$ -перехода. В случае порфиринов это хорошо подтверждается при переходе от порфина к тетрабензопорфирину, обладающему частотой в об-

ласти  $15\ 200\ \text{см}^{-1}$ , т. е. всего на  $1100\ \text{см}^{-1}$  ниже частоты  $\nu_{S_1^* - S_0}$  порфина (а в расчете на одно бензольное кольцо всего на  $270\ \text{см}^{-1}$ ). Шкирман и Соловьев также получили квализинейчатую структуру полос поглощения и флуоресценции тетрабенз-порфина в октане при  $77^\circ\text{K}$ <sup>125</sup>. Важной характерной особенностью ангулярной циклизации является уменьшение величины  $S^*$ ,  $T$ -расщепления, что можно ожидать и для порфина. Хотя для него не известна фосфоресценция,  $T$ -уровень ее можно определить из данных по металлопорфиринаам. Известно, что введение металла, незначительно меняя частоту  $S_1^* - S_0$ -перехода, приводит к возрастанию относительного выхода фосфоресценции с утяжелением атомного веса металла. В различных металломезопорфиринах величина  $S^*, T$ -расщепления имеет порядок  $3000 - 3500\ \text{см}^{-1}$ <sup>126</sup>, т. е. даже несколько меньше, чем в коронене. Дополнительное уменьшение разумно приписать электронодонорному эффекту групп NH и N — металл. Таким образом, и для сложных молекул порфиринов возможно выделить те особенности спектров, которые определяются топологией их  $\pi$ -электронной структуры или топологией скелета молекулы, по которому распределены  $\pi$ -электроны.

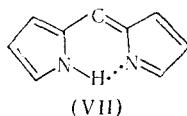
Этот вывод находит дополнительное подтверждение при рассмотрении родственных порфину молекул с уменьшенной  $\pi$ -системой и, в свою очередь, позволяет понять некоторые спектрально-люминесцентные особенности этих молекул.

В молекуле хлорина (отличается от порфина гидрированной связью 1—2) частота  $S_1^* - S_0$ -перехода смешена к меньшим частотам ( $\nu_{00} = 15\ 780\ \text{см}^{-1}$ )<sup>125</sup>. Рабинович пытался объяснить такой сдвиг и усиление интенсивности длинноволновой полосы поглощения появлением нового, более низколежащего возбужденного уровня; полоса с переходом на этот уровень якобы маскирует «порфинные» полосы малой интенсивности. Совсем непонятно, как уменьшение  $\pi$ -системы приводит к увеличению числа электронных уровней (сохранение прежних и появление нового). Авторы<sup>124</sup> считают такое объяснение необоснованным, но, в свою очередь, допускают соответствие между уровнями хлорина и порфина. Однако искать такое соответствие неrationально. Известно, что при ликвидации одной двойной связи в кольце коронена:



также имеет место длинноволновый сдвиг  $\pi - \pi^*$ -перехода. Дегидрокоронен (V) по спектральным свойствам близок к 1,12-бензперилену (VI), молекулу которого разумно рассматривать как удвоенную молекулу фenantрена<sup>10</sup>. Таким образом, гидрированная связь в молекуле хлорина определяет длинноволновый сдвиг благодаря резкому понижению степени ангулярности, т. е. изменению топологии  $\pi$ -системы. Это одновременно объясняет и другую интенсивность полосы и отсутствие фосфоресценции. В 1,12-бензперилене величина  $S^*, T$ -расщепления примерно в два раза больше, чем в коронене. Если это имеет место и при переходе от порфина к хлорину, то частота  $T - S_0$ -перехода последней будет лежать в области  $10\ 000\ \text{см}^{-1}$ . Вероятность для  $T - S_0$ -испускания в этой

области следует ожидать очень малой вследствие сильной безызлучательной дезактивации. По-видимому, с этим связано отсутствие фосфоресценции в металлохлоринах<sup>127</sup>, хотя такие металлы, как Си, сильно способствуют увеличению выхода фосфоресценции. Увеличение величины  $S^*, T$ -расщепления (до 7000  $\text{см}^{-1}$ ) имеет место в молекуле дипиррола (VII), представляющей как бы половинку молекулы порфина:



(VII)

Полоса поглощения такого соединения лежит в области 20 000  $\text{см}^{-1}$ , т. е. на 3700  $\text{см}^{-1}$  выше, чем у порфина. В то же время по отношению к пирирольной полосе (в области 220  $\text{мкм}$ ) сдвиг очень значителен.

Если дипиррол флуоресцирует, то замена метиновой группы на  $=\text{N}=$  приводит к тушению флуоресценции. По-видимому, тушение определяется тем, что  $\pi$ -электроны пирирольного кольца сопряжены с  $n$ -электронами атома N. Это приводит к нарушению плоскостной структуры  $\pi$ -системы, как и в бензальанилине.

В тетраазапорфине (II) метиновые мостики  $=\text{CH}-$  заменены на  $=\text{N}=$ . Такая замена практически не смещает  $\pi, \pi^*$ -полосы (16 350  $\text{см}^{-1}$ )<sup>125</sup>. Во фталиоцианине (тетрабенз-тетраазапорфине) (III) частота<sup>128</sup> лишь на 1900  $\text{см}^{-1}$  понижена по сравнению с тетраазапорфином.

Евстигнеев, Гаврилова, Красновский<sup>129–131</sup> и Ливингстон, Уотсон, Мак-Ардл<sup>132, 133</sup> обнаружили эффект «активации» флуоресценции хлорофилла: отсутствие флуоресценции в неполярных растворителях и появление флуоресценции при добавлении полярных растворителей. В работах<sup>129–131</sup> эта «активация» связывается с разрушением ассоциатов хлорофиллов, тогда как авторы<sup>132–135</sup> объясняют это по аналогии с хинолином изменением относительного расположения  $S_{\pi, \pi^*}$ - и  $T_{n, \pi^*}$ -уровней, под влиянием полярного растворителя. Однако простой анализ структурных особенностей молекул хлорофиллов показывает, что  $n - \pi^*$ -переходы в них не могут лежать столь низко. Действительно, как отмечалось для порфина, в этой молекуле  $n, \pi^*$ -уровни по энергии заметно выше  $\pi, \pi^*$ -уровней. То же справедливо для тетразапорфирина, поскольку увеличение числа атомов N не может понизить  $n, \pi^*$ -уровни вследствие их расщепления; оно должно быть малым из-за относительно большого расстояния между атомами N. Наличие групп C=O в молекуле хлорофилла, может привести к появлению  $n, \pi^*$ -полос в области 27 000–26 000  $\text{см}^{-1}$ , т. е. тоже в области более высоких частот, чем низшие  $\pi - \pi^*$ -переходы  $\pi$ -системы порфинового кольца. Это дополнительно подтверждает правильность интерпретации, данную Евстигнеевым, Красновским и сотрудниками<sup>129–131</sup>.

В заключение хотелось бы отметить, что выявленные общие закономерности, связывающие спектры со структурой молекул, позволяют получить общую картину спектрально-люминесцентных свойств широкого круга органических соединений. Многие из этих закономерностей нуждаются в теоретическом рассмотрении.

#### *Дополнение при корректуре:*

После сдачи статьи в редакцию опубликованы следующие обзоры: Лоуера и Эль-Саида<sup>136</sup>, посвященный триплетному состоянию и внутримолекулярным электронным процессам, Иннеса<sup>137</sup> по вопросам спектральных свойств, геометрии возбужденных электронных состояний азот-

нов и их теоретической интерпретации. Вышел на русском языке обзор Мэзона<sup>138</sup> по электронным спектрам поглощения гетероциклических соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kasha, Disc. Faraday Soc., **9**, 14 (1950).
2. L. Goodman, J. Molec. Spectrosc., **6**, 109 (1961).
3. S. F. Mason, J. Chem. Soc., **1959**, 1240.
4. S. F. Mason, Там же, **1959**, 1253.
5. S. F. Mason, Там же, **1959**, 1263.
6. S. F. Mason, Там же, **1962**, 493.
7. E. Clementi, M. Kasha, J. Molec. Spectrosc., **2**, 297 (1958).
8. M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., **38**, 2834 (1963).
9. V. Zanker, Ztschr. Phys. Chem., NF, **2**, 52 (1954).
10. P. H. Нурмухаметов, Усп. химии, **35**, 1129 (1966).
11. F. Dorr, H. Grorreg, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **67**, 193 (1963).
12. F. Dorr, H. Grorreg, Там же, **67**, 46 (1965).
13. M. A. El-Sayed, R. G. Bewer, J. Chem. Phys., **39**, 1623 (1963).
14. H. Zimmerman, N. Joop, Ztschr. Electrochem., **65**, 61 (1961).
15. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 373 (1956).
16. N. Mataga, Sh. Tsuno, Там же, **30**, 268 (1957).
17. N. Mataga, Там же, **31**, 459 (1958).
18. M. Kasha, Radiation Res. Suppl., **2**, 243 (1960).
19. M. Kasha, Symposium on Light and Life, Baltimore, 1961, стр. 31.
20. В. Л. Ермолов, К. К. Свиташев, Оптика и спектроск., **7**, 664 (1959).
21. В. Л. Ермолов, И. П. Котляр, К. К. Свиташев, Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 492 (1960).
22. В. Л. Ермолов, И. П. Котляр, Оптика и спектроск., **9**, 353 (1960).
23. J. W. Sidman, Chem. Revs., **58**, 689 (1958).
24. J. N. Murrell, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, N. Y.—London, 1963.
25. K. Higasi, H. Baba, A. Rembaum, Quantum Organic Chemistry, N. Y., London, Sidney, 1965.
26. J. R. Platt, J. Chem. Phys., **18**, 1168 (1950).
27. Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **40**, 1154 (1966).
28. В. Л. Ермолов, А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, **71**, 137 (1960).
29. M. A. El-Sayed, G. W. Robinson, J. Chem. Phys., **34**, 1840 (1961).
30. M. A. El-Bayomi, D. R. Keagins, Там же, **36**, 2516 (1962).
31. H. Sponer, I. H. Rush, Там же, **17**, 587 (1949).
32. F. Halverson, R. C. Hirt, Там же, **19**, 711 (1951).
33. F. Halverson, R. C. Hirt, Там же, **17**, 1165 (1949).
34. G. M. Badger, R. D. Pearse, R. Pettit, J. Chem. Soc., **1951**, 3199.
35. L. Goodman, M. Kasha, J. Mol. Spectrosc., **2**, 58 (1958).
36. L. Evans, J. Chem. Soc., **1957**, 1351.
37. R. C. Hirt, Spectrochim. acta, **12**, 114 (1958).
38. R. C. Hirt, F. Halverson, R. G. Schnutt, J. Chem. Phys., **22**, 1148 (1954).
39. R. Muller, F. Dorr, Ztschr. Electrochem., **63**, 1150 (1959).
40. M. Ito, R. Shimada, T. Kuraishi, W. Mizushima, J. Chem. Phys., **26**, 1508 (1957).
41. R. Shimada, Spectrochim. acta, **17**, 14 (1961).
42. B. J. Cohen, H. Baba, L. Goodman, J. Chem. Phys., **43**, 2902 (1965).
43. M. Chowdhury, L. Goodman, Там же, **36**, 548 (1962).
44. M. Chowdhury, L. Goodman, Там же, **38**, 2979 (1963).
45. K. K. Innes, L. E. Giddings, Disc. Faraday Soc., **35**, 192 (1963).
46. R. Shimada, Spectrochim. acta, **17**, 30 (1961).
47. J. P. Paris, R. C. Hirt, J. Chem. Phys., **34**, 1851 (1961).
48. J. S. Brinen, D. D. Rosebrook, R. C. Hirt, J. Phys. Chem., **67**, 2651 (1963).
- 48a. E. Lippert, W. Voss, Ztschr. Phys. Chem. (BRD), **31**, 321 (1962).
49. Y. Gondo, Y. Kanda, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1187 (1965).
50. I. H. Rush, H. Sponer, J. Chem. Phys., **20**, 1847 (1952).
51. H. H. Jaffe, M. Orchin, The Theory and Applications of the Ultraviolet Spectra of Organic Compounds, N. Y., London, 1962.
52. H. P. Stephenson, J. Chem. Phys., **22**, 1077 (1954).
53. L. M. Logan, L. G. Ross, Там же, **43**, 2902 (1965).
54. A. Witwer, V. Zanker, Ztschr. Phys. Chem., **22**, 417 (1959).
55. F. M. Uber, R. Winters, J. Am. Chem. Soc., **63**, 137 (1941).

56. F. M. Über, J. Chem. Phys., **9**, 777 (1941).  
 57. H. C. Børgesen, Acta chem. scand., **17**, 921 (1963).  
 58. L. Orgel, J. Chem. Soc., **1955**, 121.  
 59. Р. Н. Нурмухаметов, И. А. Мисуркин, ЖФХ (в печати).  
 60. T. N. Misra, Ind. J. Phys., **34**, 381 (1960).  
 61. А. Н. Никитина, Г. С. Тер-Саркисян, Оптика и спектроск., **1**, 378 (1956).  
 62. Н. Коста, Весн. Друштва матем. и физ. Соц. Реп., **15**, 125, 139 (1963).  
 63. Ж. Тополац, И. Буриш, М. Скоробрийин, Гласник хем. друштва, Белград, **38**, 257 (1963).  
 64. B. Ziólkowsky, F. Dogg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**, 448 (1965).  
 65. В. А. Измайловский, Е. А. Смирнов, ЖХХ, **26**, 3389 (1956).  
 66. P. Brocklehurst, Tetrahedron, **18**, 299 (1962).  
 67. N. Ebata, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 354 (1960).  
 68. В. И. Минкин, Е. А. Медяницева, А. М. Симонов, ДАН, **149**, 1347 (1963).  
 69. В. И. Минкин, Е. А. Медяницева, Ю. А. Остроумов, ЖХХ, **34**, 1512 (1964).  
 70. H. H. Jaffe, S. Yeh, R. W. Gardsner, J. Molec. Spectrosc., **2**, 120 (1958).  
 71. L. Lang, Absorption Spectra in Ultraviolet and Visible Region, v. 1, Budapest, 1963.  
 72. Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов, Л. Н. Пушкина, ЖФХ, **41**, 1553 (1967).  
 73. Г. В. Гобов, Р. Н. Нурмухаметов, ЖФХ, **41**, № 11 (1967).  
 74. W. F. Smith, Tetrahedron, **19**, 445 (1963).  
 75. J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell, E. Heilbronner, Helv. chim. acta, **44**, 428 (1961).  
 76. Б. М. Красовицкий, М. И. Мальцева, Р. Н. Нурмухаметов, Укр. хим. ж., **31**, 828 (1965).  
 77. Б. М. Красовицкий, Н. И. Мальцева, ЖОрХ, **2**, 894 (1966).  
 78. Р. Н. Нурмухаметов, Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, В. А. Пучков, ДАН, **143**, 1145 (1962).  
 79. Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, Р. Н. Нурмухаметов, В. А. Пучков, ЖФХ, **37**, 2432 (1964).  
 80. Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, Р. Н. Нурмухаметов, В. А. Пучков, Сб. Водородная связь, «Наука», М., 1964, стр. 223.  
 81. Л. А. Коцинина, В. В. Мищенко, ЖОрХ, **1**, 1 (1965).  
 82. Ю. И. Козлов, Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Техническая и экономическая информация. Промышленность химических реагентов и особо чистых химических веществ, ИРЕА, М., 1967, вып. 8, стр. 126.  
 83. Р. Н. Нурмухаметов, см.<sup>80</sup>, стр. 220.  
 84. Б. М. Красовицкий, В. Б. Смолякова, Р. Н. Нурмухаметов, Оптика и спектроск., **17**, 558 (1964).  
 85. G. M. Badger, R. C. Buttery, J. Chem. Soc., **1953**, 2156.  
 86. R. H. Dyck, D. S. McClure, J. Chem. Phys., **36**, 2326 (1962).  
 87. R. M. Hochstrasser S. K. Lower, Там же, **36**, 3505 (1962).  
 88. S. Malkin, E. Fischer, J. Phys. Chem., **66**, 2482 (1962).  
 89. G. S. Hartley, J. Chem. Sc., **1938**, 633.  
 90. M. Frankel, R. Wolowsky, E. Fischer, Там же, **1955**, 3441.  
 91. E. Fischer, M. Frankel, R. Wolowsky, J. Chem. Phys., **23**, 1367 (1955).  
 92. W. R. Brode, J. H. Gould, G. M. Wyman, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4641 (1952).  
 93. W. R. Brode, J. H. Gould, G. M. Wyman, Там же, **75**, 1856 (1953).  
 94. W. R. Brode, I. L. Seldin, P. E. Spoerri, G. M. Wyman, Там же, **77**, 2762 (1955).  
 95. M. N. Inscoll, J. H. Gould, M. E. Corning, W. R. Brode, Там же, **60**, 65 (1958).  
 96. M. N. Inscoll, J. H. Gould, W. R. Brode, Там же, **81**, 5634 (1949).  
 97. F. Gerson, E. Heillbronner, Helv. chim. acta, **41**, 1444 (1958).  
 98. F. Gerson, J. Schulze, E. Heillbronner, Там же, **41**, 1463 (1958).  
 99. F. Gerson, T. Gaumann, E. Heillbronner, Там же, **41**, 1481 (1959).  
 100. F. Gerson, E. Heillbronner, Там же, **41**, 2332 (1958).  
 101. F. Gerson, E. Heillbronner, Там же, **42**, 1877 (1959).  
 102. A. Marikover, E. Heillbronner, Там же, **42**, 1909 (1959).  
 103. F. Gerson, E. Heillbronner, A. Van Velen, B. M. Wepster, Там же, **43**, 1889 (1960).  
 104. F. Gerson, E. Heillbronner, Там же, **45**, 42 (1962).  
 105. F. Gerson, E. Heillbronner, Там же, **45**, 51 (1962).  
 106. F. Gerson, Там же, **46**, 1109 (1963).  
 107. M. B. Robin, W. T. Simpson, J. Chem. Phys., **36**, 580 (1962).

108. L. Skulski, T. Urbanski, Roczn. Chem., **34**, 141 (1960).
109. L. Skulski, T. Urbanski, Там же, **34**, 443 (1960).
110. L. Skulski, T. Urbanski, Там же, **36**, 801 (1962).
111. L. Skulski, T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. sei. ser. Chim., **8**, 569 (1960).
112. L. Skulski, T. Urbanski, Там же, **8**, 561 (1960).
113. Y. Si-Jung, H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3287 (1959).
114. H. Baba, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 169 (1959).
115. П. Прингстейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, М., 1951, стр. 335.
116. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Ю. И. Козлов, В. А. Пучков, Оптика и спектроск., **11**, 606 (1961).
117. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Ю. И. Козлов, В. А. Пучков, Сб. физич. проблемы спектр., Изд. АН СССР, 1963, стр. 283, 1.
118. Е. Рабинович, Фотосинтез, 1—3, ИЛ, М., 1951—1959.
119. Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Усп. физ. наук, **79**, 173 (1963).
120. M. Gouterman, J. Molec. Spectrosc., **6**, 138 (1961).
121. M. Gouterman, G. Wagniere, L. C. Snyder, Там же, **11**, 108 (1963).
122. Ch. Weiss, H. Kobayashi, M. Gouterman, Там же, **16**, 415 (1965).
123. H. D. Försterling, H. Kuhn, Chimia, **19**, 322 (1965).
124. А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, М. В. Саржевская, ДАН, **153**, 1391 (1963).
125. С. Ф. Шкирман, К. Н. Соловьев, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 1378 (1965).
126. J. B. Allison, R. S. Becker, J. Chem. Phys., **32**, 1410 (1960).
127. Г. П. Гуринович, А. И. Пацко, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 1384 (1965).
128. Р. И. Персонов, Оптика и спектроск., **15**, 61 (1963).
129. В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, А. А. Красновский, ДАН, **66**, 133 (1949); **70**, 261 (1950).
130. В. Б. Евстигнеев, Изв. АН СССР, сер. физ., **23**, 74 (1959).
131. В. Б. Евстигнеев, О. Д. Бекасова, Там же, **29**, 1399 (1965).
132. R. Livingston, W. F. Watson, J. McArdle, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1542 (1949).
133. R. Livingston, Quart. Rev., **14**, 174 (1960).
134. J. R. Platt, Radiation Biology, N. Y., 1956, v. 3, стр. 71.
135. R. S. Becker, M. Kasha, Luminescence of Biological Systems, Washington, 1955, стр. 25.
136. S. K. Lower, M. A. El-Sayed, Chem. Rev., **66**, 199 (1966).
137. K. K. Innes, J. Molec. Spectroscopy, **22**, 125 (1967).
138. С. Ф. Мэзон, Электронные спектры поглощения гетероциклических соединений, в сб. «Физические методы в химии гетероциклических соединений», под ред. А. Р. Катрицкого, Изд. «Химия», М.—Л., 1966.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова