

УДК 538.113:541.147.7

**МЕТОД ЭПР В ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА  
ЭЛЕКТРОНА И СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ*****В. Е. Холмогоров***

В обзоре приведены и критически разобраны практически все имеющиеся к настоящему времени результаты по исследованию реакций фотопереноса электрона и сенсibilизированных фотохимических реакций. Продемонстрированы уникальные возможности метода ЭПР в исследовании фотохимических процессов. Особенно подробно рассмотрены новые работы по двухквантовым фотохимическим реакциям. Подчеркнута также важная роль реакций фотопереноса электрона в фотохимии. Библиография — 161 наименование.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение . . . . .	321
II. Метод ЭПР в изучении реакций фотопереноса электрона . . . . .	322
III. Изучение методом ЭПР фотосенсибилизированных реакций органических соединений . . . . .	335

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Возможность плодотворного использования метода электронного парамагнитного резонанса (метод ЭПР) для изучения элементарных фотопроцессов в фотохимически активных системах, а именно — для обнаружения и изучения промежуточных продуктов типа свободных радикалов и ион-радикалов продемонстрирована довольно убедительно в нескольких сотнях работ, опубликованных в период 1954—1966 гг. в нашей стране и за границей. В обзоре<sup>1</sup>, посвященном применению метода ЭПР к изучению реакций фотораспада (фотодиссоциация, фотоионизация), мы рассмотрели основные результаты и выводы, которые были получены различными исследователями при изучении механизмов и типов фотопревращений различных соединений с образованием свободно-радикальных промежуточных продуктов. В большинстве случаев метод ЭПР использовался как вспомогательный для подтверждения того или иного заключения о фотопроцессе, открытом или обнаруженном ранее с помощью других методов.

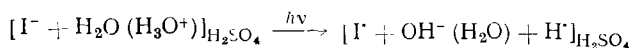
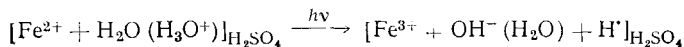
Наиболее интересные результаты удалось получить при использовании метода ЭПР в изучении реакций фотопереноса электрона (фотоокисление, фотовосстановление, фотодиссоциативное присоединение электрона) и фотосенсибилизации химических превращений вещества под действием ближнего УФ и видимого света. Именно этому направлению уделял огромное внимание Теренин в связи с выяснением путей утилизации энергии света в модельных системах фотосинтезирующего аппарата, особенно в связи с изучением первичных фотофизических и фотохимических превращений пигментов, красителей и родственных соединений<sup>2</sup>. Несомненно, с помощью метода ЭПР можно получить важную информацию даже в случае таких сложных фоточувствительных систем, как фотосинтезирующие организмы. Потенциальные возможно-

сти метода ЭПР проиллюстрированы в настоящем обзоре на примере многих оригинальных исследований, посвященных изучению реакций фотопереноса электрона и фотосенсибилизированных химических превращений вещества.

## II. МЕТОД ЭПР В ИЗУЧЕНИИ РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

### 1. Реакции фотоокисления

Результатом взаимодействия фотовозбужденного вещества с донорами или акцепторами электрона может быть элементарное фотовосстановление или фотоокисление, т. е. восприятие электрона одним и одновременная потеря его другим компонентом фоточувствительной системы, т. е. фотоперенос электрона. В некоторых случаях процесс элементарного фотоокисления, проводимый в твердых матрицах при низкой температуре под действием УФ света, сопровождается образованием свободных радикалов. Примером такой фотореакции служит фотоокисление ионов группы железа или анионов галоидов в кислой среде в присутствии воды<sup>3-6</sup>:

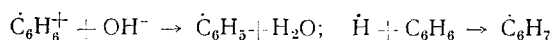
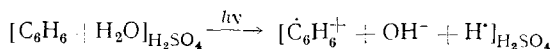


Метод ЭПР является прямым и удобным методом обнаружения образующихся в ходе этой реакции атомов водорода, так как они имеют характерный спектр, состоящий из двух узких линий, расположенных на расстоянии 508 э друг от друга. Однако в обычных условиях вследствие большой подвижности и высокой реакционной способности атомов водорода их в достаточном количестве для обнаружения не удастся получить. Из имеющихся литературных данных известно, что в твердых матрицах, в том числе и во льду, атомы водорода легко диффундируют даже при 77° К, и для их обнаружения необходимо проводить исследование при 4,2 и 20° К<sup>7</sup>. Однако в замороженных водных и концентрированных серной, фосфорной и хлорной кислотах атомы водорода не рекомбинируют при 77° К<sup>8</sup>. Это свойство кислых растворов использовали Бубнов с сотр.<sup>9, 10</sup> для обнаружения атомов водорода, появляющихся при фотопереносе электрона от ионов металлов переменной валентности ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$  и др.) и некоторых анионов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и т. д.) в водной среде.

Например, при освещении замороженных при 77° К растворов  $\text{FeSO}_4$  в серной и фосфорной кислотах был обнаружен сигнал ЭПР, представляющий дублет с расщеплением 507 э. Это однозначно указывало на образование атомов водорода в реакции фотопереноса электрона. Для проверки этого заключения были проведены опыты с растворами, содержащими тяжелую воду. При этом в спектре ЭПР был обнаружен триплетный сигнал атомарного дейтерия.

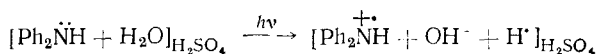
В другом эксперименте этих исследователей было показано, что не только ионы, но также и нейтральные молекулы ароматических соединений могут участвовать в фотореакциях подобного типа. При освещении замороженных при 77° К растворов бензола в водной серной и фосфорной кислотах были обнаружены линии ЭПР атомов водорода и спектры ЭПР нескольких радикалов производных бензола ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_7$ ,

$\dot{C}_6H_5$ ), появляющихся по схеме:



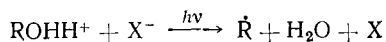
Положительный ион-радикал бензола  $\dot{C}_6H_6^+$  в облученных УФ светом растворах бензола в  $H_2SO_4$  при  $77^\circ K$  удалось идентифицировать Картеру и Винкову<sup>11</sup>. Сигнал ЭПР с  $g \approx 2,0$  представлял также наложение спектров ЭПР нескольких радикалов. Семикомпонентный спектр ион-радикала  $\dot{C}_6H_6^+$  был выделен при разогреве облученного раствора. Оказалось, что ион-радикал  $\dot{C}_6H_6^+$  относительно стабилен в температурном интервале  $85 \div 170^\circ K$ , тогда как другие радикалы в этом интервале температур гибнут. Путем использования дейтерированного бензола ( $C_6H_5D$  и  $C_6D_6$ ) авторы подтвердили правильность идентификации спектра ЭПР. Они получили также спектры ЭПР фотоионизованных в этих условиях гексаметил- и гексаэтилбензолов и измерили константы сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -фактор этих ион-радикалов.

Образование атомов водорода нами обнаружено также методом ЭПР в процессе фотопереноса электрона при УФ освещении дифениламина в водной серной кислоте<sup>12</sup>. Атомы водорода появлялись согласно схеме:



Образование положительного молекулярного иона дифениламина в этой фотореакции подтверждено появлением окрашенного продукта с максимумом поглощения у  $680 \text{ нм}$ <sup>13</sup>.

Образование алкильных радикалов при фотопереносе электрона зарегистрировано Бубновым с сотр.<sup>14</sup> при освещении УФ светом замороженных при  $77^\circ K$  растворов щавелевой, уксусной и хлоруксусной кислот в различных спиртах (метанол, этанол, пропанол, бутанол). Для объяснения полученных результатов авторы этой работы принимали во внимание, что в исследуемой системе имеет место частичная протонизация спирта в присутствии кислот. Действительно, если в системе типа  $RONH + HX$  ( $RONH$  — молекула спирта,  $HX$  — кислота) образуется некоторое количество ионов  $RONH_2^+$  и  $X^-$ , то при облучении системы УФ светом происходит фотоперенос электрона с аниона  $X^-$  на катион  $RONH_2^+$ , что и приводит к образованию алкильного радикала  $\dot{R}$  по схеме:

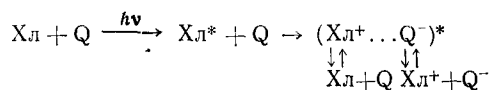


Во всех случаях концентрация алкильных радикалов  $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{C}_2H_5$ ,  $\dot{C}_3H_7$ ,  $\dot{C}_4H_9$  составляла  $0,01$ — $0,03$  от концентрации кислоты.

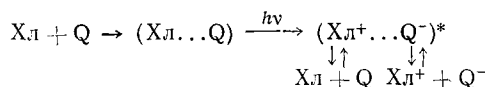
Внутрикомплексный фотоперенос электрона, приводящий в конечном итоге к появлению свободных радикалов, изучали методом ЭПР Шаги-султанова, Неокладнова и Позняк<sup>15</sup>. Они приводят результаты измерений спектров ЭПР облученных УФ светом (ПРК-7) растворов комплексных солей вида  $K_3M(C_2O_4)_3$ , где  $M = Co, Fe, Cr$  и  $Mn$ , а также  $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3$  в разбавленной серной кислоте ( $0,5$ — $20\%$ ) или в водно-спиртовой смеси при  $77^\circ K$ . Концентрацию солей измерили в пределах  $2,5 \cdot 10^{-3}$ — $10^{-1} M$ . В облученных растворах обнаружен дублетный сигнал ЭПР атомов водорода. Замечено, что на появление атомов водорода сильно влияет природа координированного лиганда и металло-комплексобразователя: интенсивность водородного дублета максимальна в оксалате  $Fe^{3+}$  и минимальна в оксалате  $Cr^{3+}$ . Кроме водородного

дублета, в центральной части спектра ЭПР у  $g=2,0036$  обнаружена несколько асимметричная линия, по обе стороны которой имеются слабые линии, принадлежащие формильному радикалу НСО. Авторы считают, что первичным актом при воздействии квантов УФ света на рассмотренные координационные соединения является фотоперенос электрона между лигандом и металлом, приводящий к появлению двухзарядных ионов металла  $M^{2+}$  ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и т. д.). Образование атомов водорода происходит в результате восстановления находящихся в гидратной оболочке комплекса молекул воды за счет перезарядки  $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$ . Не исключено, однако, что под действием УФ света координационный комплекс фотодиссоциирует с освобождением оксалатных ионов, которые затем и восстанавливают воды:  $C_2O_4^{2-} + HON \rightarrow C_2O_4^- + \dot{H} + OH^-$ , как это и имеет место в  $K_2C_2O_4$  и  $[Co(NH_3)_6]_3(C_2O_4)_3$ .

Толлин и Грин<sup>16</sup> исследовали методом ЭПР очень важную для решения проблемы фотосинтеза реакцию фотопереноса электрона от хлорофилла А к различным хинонам (9,10-фенантренхинон, *p*-бензохинон, коэнзим  $Q_6$ , *p*-хлоранил и *o*-хлоранил) в растворе (смесь ЭПА 8:3:5) при 268—100° К в вакууме. При облучении раствора светом, поглощаемым только хлорофиллом ( $\lambda \geq 550$  нм), возникал интенсивный сигнал ЭПР ( $10^{15} - 10^{17}$  неспаренных электронов в 1 мл) соответствующего анион-радикала хинона, т. е. ион-семихинона, в соответствии со схемой фотореакции:



либо:

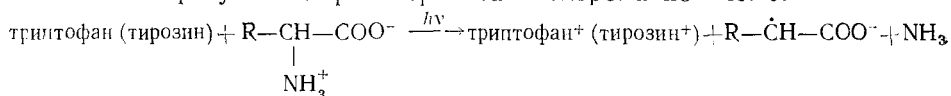


Авторами<sup>16</sup> в качестве промежуточного продукта фотореакции постулируется состояние возбужденного комплекса с переносом заряда (КПЗ), способного диссоциировать с образованием положительного ион-радикала хлорофилла ( $Хл^+$ ) и анион-радикала хинона ( $Q^-$ ). Как оказалось, степень диссоциации определяется электронным сродством хинона, температурой, полярностью и вязкостью растворителя. Методом ЭПР были обнаружены только сигналы анион-радикалов хинонов. Положительные ион-радикалы хлорофилла обнаружить не удалось. Это не является спецификой данной фотохимической системы: спектры ЭПР катион-радикалов хлорофилла в растворах до настоящего времени получить не удалось даже при низких температурах.

## 2. Фотодиссоциативное присоединение электрона

Как показали Аллен, Инграм<sup>17</sup> и Азизова<sup>18-21</sup>, облучение УФ светом водных растворов ароматических аминокислот при 77° К приводит к их фотоионизации с появлением синглетных сигналов ЭПР катион-радикалов аминокислот и гидратированных электронов. В присутствии алифатических аминокислот (глицин, аланин, валин, лизин, глицил-глицин, аланиналанин), непосредственно не поглощающих УФ излучение в области 240—290 нм, под действием УФ света ( $\lambda > 240$  нм) возникают многокомпонентные сигналы ЭПР соответствующих алифатических аминокислот. Следует отметить, что облучение УФ светом водных растворов алифатических аминокислот без примеси ароматических аминокислот не приводит к появлению сигналов ЭПР. Для выяснения механизма по-

явления свободных радикалов методом ЭПР были исследованы облученные УФ светом водные растворы смеси ароматических и алифатических аминокислот при 77° К при различных значениях рН среды. Обнаружено, что при рН 12, когда алифатические аминокислоты присутствуют в форме  $RCH(NH_2)COO^-$ , облучение УФ светом не приводит к образованию свободных радикалов. Образование радикалов алифатических аминокислот происходит в кислой среде (рН 0,5), когда аминокислоты присутствуют в форме  $RCH(NH_3^+)COO^-$ . Этот факт и уменьшение количества гидратированных электронов в образце с ростом концентрации алифатических аминокислот позволяет предполагать, что свободные радикалы возникают в результате фотопереноса электрона по схеме:



Таким образом обнаруженное по спектрам ЭПР дезаминирование алифатических аминокислот происходит в результате реакции фотопереноса электрона.

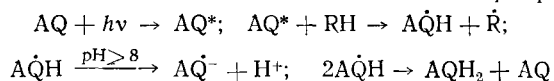
Определенный интерес представляет изучение дезаминирования алифатических аминокислот с помощью окрашенных соединений, поглощающих видимый свет: рибофлавин, красители (трипафлавин, акридиновый оранжевый, эозин). При освещении водных растворов акридинового оранжевого ( $10^{-3}$  М) в присутствии аланина ( $10^{-1}$  М) возникает квинтетный спектр ЭПР аланинового свободного радикала<sup>22, 23</sup>.

Исследовано большое число различных аминокислот, пептидов, ди- и трипептидов, имеющих свободные аминные группы в различных частях молекул (гли-ала, ала-гли, ала-гли-гли, гли-мет, гли-сер, лей-гли и др.). Показано, что в присутствии легко ионизируемых добавок происходит их дезаминирование в результате переноса электрона к  $NH_3^+$ -группе молекулы.

Образование свободных радикалов из галогеналкилов при фотопереносе электрона от легко ионизируемой добавки к галогеналкилу ( $RX + e^- \rightarrow \dot{R} + X^-$ ) продемонстрировано Клэриджем и Уиллардом<sup>24</sup> на системе тетраметил-*p*-фенилендиамин + галогеналкил (метил-, этил-, пропи-, бутилгаллоиды) в 3-метилпентане при 77° К. Алкильные радикалы обнаруживались с помощью метода ЭПР. Галогеналкилы, обладающие диффузными полосами поглощения в области 250 нм, легко претерпевают фоторазложение в 3-метилпентане при 77° К с разрывом связи C—I (Cl, Br) под действием УФ света с  $\lambda \leq 254$  нм. Тетраметил-*p*-фенилендиамин в органических стеклах при 77° К имеет максимум поглощения у 320 нм<sup>25</sup> с молярным коэффициентом поглощения  $3 \cdot 10^3$  и при освещении в этой области легко фотоионизируется, о чем свидетельствует возникающая характерная окраска его катион-радикала<sup>26</sup> и соответствующий спектр ЭПР<sup>27-30</sup>. В присутствии галогеналкилов под действием света с  $\lambda > 300$  нм наряду со спектром ЭПР катион-радикала тетраметил-*p*-фенилендиамина возникают отчетливые спектры ЭПР алкильных радикалов  $\dot{C}H_3$ ,  $\dot{C}_2H_5$ , *n*- $\dot{C}_3H_7$ , *i*- $\dot{C}_3H_7$ , *n*- $\dot{C}_4H_9$  и *i*- $\dot{C}_4H_9$ , появившихся, как считают авторы цитируемой работы, в результате диссоциативного присоединения фотоотщепленных от тетраметил-*p*-фенилендиамина электронов к молекулам соответствующих галогеналкилов, обладающих положительным сродством к электрону. Относительный выход радикалов при равных интегральных засветках ( $\lambda > 300$  нм) следующий:  $CH_3Cl$  100%,  $CH_3Br$  30%,  $CH_3I$  10%,  $C_2H_5Cl$  40%,  $C_2H_5Br$  25%,  $C_2H_5I$  5%, *i*- $C_3H_7Cl$  20%, *n*- $C_3H_7Cl$  10%, *i*- $C_4H_9Cl$  20%, *n*- $C_4H_9Cl$  10%.

### 3. Реакции фотовосстановления

Известно<sup>31, 32</sup>, что кетоны являются фотосенсибилизаторами окисления различных спиртов. Хотя механизм сенсибилизации этой фотореакции до сих пор точно не ясен<sup>33, 34</sup>, установлено, что в качестве продуктов реакции образуются нестабильные семихиноны сенсибилизатора и радикалы растворителя<sup>35</sup>. Общая схема химических превращений такова:



где AQ — хинон, RH — растворитель.

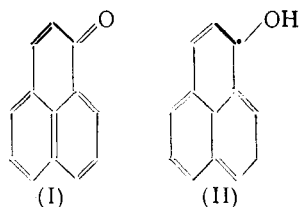
Появление семихинонов и анион-радикалов в этой фотореакции было зарегистрировано по их оптическим спектрам поглощения методом импульсной спектроскопии<sup>33, 36</sup>. Определенный интерес представляло их обнаружение методом ЭПР.

Элшнер с сотр.<sup>37</sup> исследовали методом ЭПР фотовосстановление антрахинона и его производных: Na-соли антрахинон-2,6-дисульфокислоты, Na-соли антрахинон-2-сульфокислоты и антрахинон-2,6-дихлорпроизводного при комнатной температуре в спирте. Структура полученных спектров ЭПР семихинонов соответствует, как и ожидалось, взаимодействию непарного электрона с двумя группами эквивалентных протонов. Радикалов растворителя обнаружено не было из-за их малой стабильности при комнатной температуре.

Фотохимическое восстановление бензофенона в спиртах идет также через промежуточное состояние<sup>38</sup>. При освещении раствора бензофенона в изопропанолe при  $-150^\circ$  обнаружен бесструктурный сигнал ЭПР, исчезающий при повышении температуры раствора до  $-100^\circ$ . Так как сигналы ЭПР в данных случаях не имели разрешенной сверхтонкой структуры, то их точная интерпретация была затруднена. Кроме того, опыт проводили при  $-150^\circ$ , и радикалов спирта обнаружено не было.

Шарп с сотр.<sup>39</sup> изучали методом ЭПР фотовосстановление антрахинона и бензофенона в метаноле и изопропанолe при комнатной и низких температурах. При облучении антрахинона в метаноле при комнатной температуре не было получено сигналов ЭПР. Однако, когда температура раствора была понижена до  $-190^\circ$ , возник широкий синглет без сверхтонкой структуры. Сигнал ЭПР исчез при повышении температуры до  $-150^\circ$ .

Известно<sup>40</sup>, что под действием УФ света перинафтенон (I) (макс. поглощение у 359 нм):



в дегазированных растворителях, таких как метанол, этанол, пропанол, этилацетат и ацетон, являющихся донорами водорода, быстро окрашивается в зеленый цвет ( $\lambda = 650$  нм), который медленно исчезает в темноте. Можно было ожидать, что за него ответствен гидроксиперинафтенильный радикал (II), появившийся в результате дегидрирования фотовозбужденным кетоном молекулы растворителя. Действительно, в освещенных УФ светом (ртутная лампа высокого давления типа GEN-100 или Osram HBO-500) дегазированных растворах перинафтенона при

300° К был получен интенсивный сигнал ЭПР со сверхтонкой структурой<sup>41</sup>. Сверхтонкая структура спектра ЭПР образующегося радикала обусловлена взаимодействием непарного электрона с пятью протонами эквивалентных атомов водорода в положениях 3, 4, 6, 7 и 9 и с тремя протонами других эквивалентных атомов водорода в положениях 2,5 и 8. Такой же сигнал ЭПР был получен и в облученных УФ светом растворах перинафтенона в диметилформамиде, однако раствор при этом не был окрашен. По-видимому, зеленая окраска не обусловлена гидроперинафтенильным радикалом.

Айсках и Уилсон, проводя детальное исследование структуры ароматических кетиллов<sup>42-44</sup> и анион-радикалов ароматических нитросоединений<sup>45</sup>, в качестве одного из способов получения отрицательно заряженных моноионов использовали фотовосстановление исходных соединений (кетоны, производные нитробензола) в концентрированных спиртовых растворах метоксида или этоксида натрия при 20° в вакууме.

Механизм, по которому образуются эти радикал-анионы, выяснен Портером и Уилкинсоном<sup>46</sup>. При УФ освещении ( $\lambda = 330$  нм) бензофенон возбуждается в синглетное состояние, из которого безызлучательно переходит в химически активное триплетное состояние  $\text{Ph}_2\text{CO} \xrightarrow{h\nu} \text{Ph}_2\text{CO}^* \rightarrow \text{Ph}_2\text{CO}_T^*$ . Бензофенон в триплетном состоянии отрывает атом водорода от подходящего растворителя, что приводит к образованию кетильного радикала  $\text{Ph}_2\text{CO}_T^* + \text{RH} \rightarrow \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \dot{\text{R}}$ . В щелочных растворах стабилизируется известный по голубой окраске анион-радикал кетона (кетил)  $\text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

В опытах Айскаха и Уилсона источником УФ света служила ртутная лампа среднего давления мощностью 250 W, свет от которой, пройдя через водный фильтр, отсекающий ИК радиацию, фокусировался с помощью кварцевых линз на образец, находящийся в резонаторе спектрометра. Фотовосстановление бензофенона, 4,4-дихлорбензофенона и флуоренона, так же как и электролитическое и химическое (с помощью Na и K) восстановление, приводило к появлению глубоко окрашенных продуктов в голубой (бензофеноны) и красный (флуоренон) цвета. Эти окрашенные продукты обладали хорошо разрешенными спектрами. ЭПР соответствующих кетиллов:  $\text{Ph}_2\text{CO}^-$ ,  $\text{Ar}_2\text{CO}^-$  и  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}^-$ . Максимальная интенсивность спектра ЭПР бензофенон-кетила достигалась через несколько секунд после начала освещения. Кетилы 4,4-дихлорбензофенона и флуоренона достигали максимальной концентрации через 5—10 мин. после начала освещения. Скорости исчезновения кетиллов в темноте соответствуют скоростям их появления. В отличие от спектров ЭПР кетиллов, полученных электролитическим восстановлением в ацетонитриле, эти спектры содержат большее число компонент. Однако это не вызвано лучшим разрешением спектра из-за сужения отдельных компонент, а обусловлено некоторым искажением распределения плотности непарного электрона в кетиле из-за эффекта сольватации. Возможно, к увеличению электронной плотности непарного электрона в ароматическом кольце приводит водородная связь между углерод-кислородной группой кетила и молекулой спирта. Поэтому кетилы в этих системах следует рассматривать как  $\text{Ph}_2\text{CO}_{\text{сольв.}}^-$ ,  $\text{Ar}_2\text{CO}_{\text{сольв.}}^-$  и  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_{\text{сольв.}}^-$ .

Подобным образом были получены кетилы бензальдегида и ацетофенона. Их спектры ЭПР наблюдались через несколько секунд после начала УФ освещения. Короткий период задержки, возможно, вызван наличием в растворе неконтролируемых примесей, которые реагируют с радикалами. Для этих кетиллов также обнаружен сольватационный эффект, сказывающийся на распределении плотности непарного электрона. Он особенно заметен при сопоставлении констант расщепления в ще-

лочном метанольном или этанольном растворах с константами расщепления в ацетонитриле: в ацетонитриле все константы расщепления на протонах уменьшены. В ацетонитриле падает и стабильность кетиллов, что связано с отсутствием сольватационной оболочки.

Гуг и Саймонс<sup>47</sup> при облучении УФ светом растворов дурухинона в метаноле, этаноле или изопропанолe в присутствии алкоксидных ионов обнаружили возникновение спектра ЭПР дуросемихинона. При освещении растворов, в которых алкоксидные ионы отсутствовали, возникал спектр ЭПР монопротонированной формы дуросемихинона<sup>48</sup>. Как установлено Бриджем и Портером<sup>33</sup>, механизм образования анион-радикалов хинонов в щелочных растворах такой же, как и в щелочных растворах ароматических кетонов. При замене сильнополярных спиртов на менее полярные (четвертичный пентанол), в которых осуществляется ассоциация анион-радикала хинона (ион-семихинона) с катионом щелочного металла (Li, Na, K) добавляемого алкоксида, в спектре ЭПР ион-семихинона проявляется дополнительная структура, вызванная взаимодействием неспаренного электрона с ядром щелочного металла<sup>49, 50</sup>. Это свидетельствует об образовании ионных пар. Величина сверхтонкого расщепления пропорциональна эффективной плотности неспаренного электрона, имеющего на 0,1—1% *s*-характер. Меняя полярность растворителя, Гуг и Саймонс тем самым изменяли степень ассоциации пар анион-катион и измерили константы скоростей реакций типа  $M^+A^- \rightleftharpoons M^+ + A^-$  и  $M^+A^- \rightleftharpoons A^-M^+$ . Таким образом, по спектрам ЭПР фотовосстановленных ароматических кетонов и diketонов были изучены не только сольватационные эффекты, но и характер ионной ассоциации.

Авторы<sup>44</sup> обнаружили сольватационные эффекты у анионов ароматических нитросоединений, полученных также при их фотовосстановлении в спиртовом растворе в присутствии метоксида или этоксида натрия. Фотовосстановлению подверглись 16 пара-замещенных нитробензолов [*p*-алкоксинитробензолы, *p*-алкил и *p*-фенилнитробензолы, *p*-спирт-нитробензолы, метил-*p*-нитробензоат, *p*-нитробензальдегид, *p*-динитробензол, *p*-галоген (Cl, Br, F)-нитробензолы], орто- и мета-фторнитробензолы и 2,6-диметилнитробензол. Легкость, с которой ароматические нитросоединения присоединяют электрон, и стабильность возникающих при этом анион-радикалов, придающих желто-коричневую окраску раствору, позволили провести детальный анализ спектров ЭПР и сопоставить их со спектрами ЭПР анион-радикалов соответствующих нитробензолов, полученных химическим путем при восстановлении глюкозой в спиртовой (этанол, метанол) или водно-спиртовой среде в присутствии этоксида натрия. Сопоставление показало полную идентичность спектров. Большинство спектров ЭПР состоит из трех хорошо разрешенных групп линий, соответствующих взаимодействию непарного электрона с ядром атома азота ( $a_N = 7,9—14,8$  э), с протонами кольца ( $a_{H_b} = 3,1—3,5$  э;  $a_{H_m} = 0,78—1,2$  э) и с магнитными ядрами заместителей в пара-положении ( $a_p = 0,26—8$  э). Сравнение спектров ЭПР этих анион-радикалов со спектрами тех же анион-радикалов, полученных в апротонном растворителе, показывает, что протонодонорный растворитель оказывает влияние на распределение неспаренного электрона около атома азота, возможно, из-за наличия водородной связи с молекулой растворителя.

Уинклер с сотр.<sup>51</sup> методом ЭПР показали, что фотовосстановлением в присутствии фениллития можно получить анион-радикалы некоторых ароматических углеводородов. В растворах дифенила, трифенилена, нафталина, фенантрена, хризена, пирена, антрацена, перилена, пентацена и аценафтена в диэтиловом эфире при 20° под действием УФ света



ртутной лампы высокого давления типа PL=313 (70 W) возникали окрашенные продукты, спектр ЭПР которых свидетельствовал об образовании анион-радикалов соответствующих ароматических соединений. Была обнаружена дополнительная сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием непарного электрона с ядром лития ( ${}^7\text{Li}$ ,  $I=\frac{3}{2}$ ),

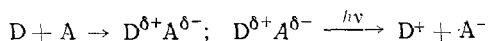
что свидетельствует о существовании в этих условиях ионных пар полиацен $^-$  —  $\text{Li}^+$  <sup>52, 53</sup>. Так, например, спектр ЭПР анион-радикала антрацена имел следующие характеристики:  $a_\gamma=5,53$  э,  $a_\alpha=2,45$  э,  $a_\beta=1,58$  э, и  $a_{\text{Li}}=1,70$  э. Механизм этой фотореакции изучается.

Перенос заряда в молекулярных комплексах, приводящий к появлению анион-радикалов, продемонстрирован методом ЭПР для многих КПЗ в твердом состоянии. Лагеркрантц и Игланд <sup>54</sup> показали, что перенос заряда может быть индуцирован светом в растворах некоторых органических КПЗ. Электронный акцептор (хлоранил, *симм.*-тринитробензол, пикрилхлорид, *m*-динитробензол) растворялся в электронном доноре (тетрагидрофуран, *p*-диоксан, ксилен, мезитилен, диметоксиэтан, *o*-хлорофенол) и освещался УФ светом. О фотопереносе электрона судили по появлению сигналов ЭПР анион-радикалов соответствующих электронных акцепторов. Максимальная концентрация анион-радикалов составляет 0,1% от концентрации нейтральных молекул. В паре хлоранил+ТГФ возникает бесструктурная одиночная линия ЭПР, исчезающая в темноте, что свидетельствует об обратимости фотопревращений в системе. Спектр ЭПР, полученный при освещении пары *симм.*-тринитробензол+ТГФ, имеет сверхтонкую структуру, характерную для анион-радикала электронного акцептора.

Кроме того, Уард <sup>55</sup> обнаружил возникновение парамагнетизма при освещении раствора нитробензола в ТГФ. Однако спектр ЭПР парамагнитного центра содержал большее число компонент, чем можно было ожидать для анион-радикала нитробензола. С помощью дейтеротетрагидрофурана ему удалось установить, что дополнительное расщепление ( $a_{\text{H}}=0,38\pm0,04$  э) обусловлено протоном  $\alpha$ -водорода молекулы ТГФ. Таким образом можно считать, что под действием УФ света фотовозбужденный нитробензол отрывает  $\alpha$ -водород молекулы ТГФ, а не электрон. При этом радикал дегидрированного ТГФ быстро димеризуется или диспропорционирует, приводя к непарамагнитному соединению. Вывод о возникновении незаряженного радикала нитробензола при освещении его тетрагидрофуранового раствора подтверждается отсутствием фотопроводимости <sup>56</sup>.

Известно <sup>57, 58</sup>, что тетрацианэтилен, растворяясь в большинстве органических растворителей, дает интенсивное окрашивание раствора, связанное образованием слабого межмолекулярного комплекса с переносом заряда <sup>59–62</sup> между молекулой растворителя (донор) и тетрацианэтиленом (акцептор). Возникновение слабого комплекса с переносом заряда между тетрацианэтиленом и ТГФ связано появлению полосы поглощения у 318 нм <sup>58</sup>. Полоса поглощения комплекса диангидрид пиромеллитовой кислоты+ТГФ расположена в области 330–385 нм <sup>63</sup>. Уард показал <sup>56</sup>, что при освещении их растворов в полосе поглощения комплекса с переносом заряда возникают сигналы ЭПР соответствующих анион-радикалов: 11-компонентный спектр анион-радикала тетрацианэтилена <sup>64</sup> и 3-компонентный спектр анион-радикала диангидрида пиромеллитовой кислоты. Фотогенерация анион-радикалов в этих системах подтверждена возникновением фотопроводимости. Аналогичные результаты получены при облучении УФ светом растворов тетрацианэтилена в метил-

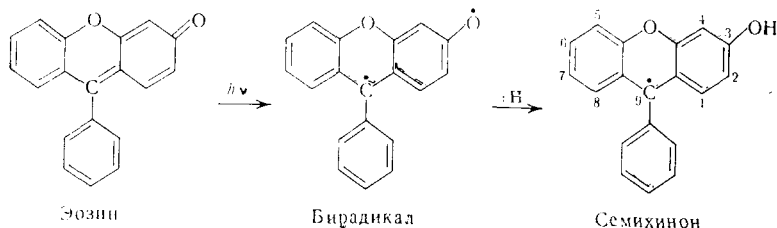
тетрагидрофуране и  $N,N'$ -диметилформамиде. Можно представить следующую схему фотореакции:



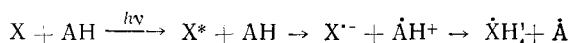
Так же, как и в предыдущих случаях, не получено доказательств о существовании положительного иона ТГФ.

Аналогичные результаты получили Илтен и Калвин<sup>65</sup>, изучавшие фотоиндуцированные сигналы ЭПР и фотопроводимость растворов тетрацианэтилена в ТГФ.

Изучению методом ЭПР реакции фотовосстановления эозина посвящена работа Бубнова с сотр.<sup>66, 67</sup>. Реакция фотовосстановления эозина в присутствии восстановителя состоит в превращении красителя в лейкосоединение. Механизм этой реакции ранее изучали потенциометрически и спектральными методами<sup>68, 69</sup>, причем было установлено, что реакция протекает стадийно с образованием промежуточного продукта — семихинона красителя. Время жизни этого промежуточного продукта при комнатной температуре составляет несколько секунд. Действительно, при освещении эозина в пиридине в присутствии аскорбиновой кислоты (восстановитель) возникает сигнал ЭПР соответствующего семихинона. Образование семихинона в реакции фотовосстановления эозина можно полностью объяснить схемой Шенка<sup>70</sup>.



Обратимая фотохимическая реакция восстановления хлорофилла аскорбиновой кислотой является модельной системой фотохимической стадии фотосинтеза, в которой происходит запасание энергии света в фотопродуктах. Как было показано спектральными и электрометрическими измерениями<sup>71–73</sup>, фотовосстановление осуществляется путем следующих элементарных стадий (реакция Красновского):



где  $X$  — хлорофилл,  $AH$  — аскорбиновая кислота.

Для обнаружения и изучения радикальных промежуточных продуктов при освещении этой модельной системы был использован метод ЭПР<sup>74, 75</sup>. Опыты по фотовосстановлению хлорофилла и его аналогов (феофитин, гематопорфирин, фталоцианин магния) проводились в пиридиновых растворах как на воздухе, так и в вакууме. Сигнал ЭПР, возникающий в освещаемых растворах, оказался совпадающим для всех изученных пигментов и представлял дублет с расщеплением 1,8 э и  $g=2,004$ . Полученный спектр принадлежал радикальной полуокисленной форме аскорбиновой кислоты (монодегидроаскорбиновая кислота). В исследуемой системе на конечном этапе происходит образование непарамагнитной восстановленной формы пигмента и окисленной формы аскорбиновой кислоты. Ни в одном из опытов не удалось обнаружить спектра ЭПР радикальных форм пигментов, по-видимому, из-за их чрез-

вычайно высокой активности и, соответственно, малого времени жизни в данной системе.

Полувосстановленные семихинонные формы синтетических аналогов хлорофилла — фталоцианинов удалось обнаружить методом ЭПР при темновом и фотовосстановлении этих красителей в растворах в присутствии алифатических аминов или щелочных металлов<sup>76, 77</sup>. Эйгенман<sup>76</sup> исследовал фотовосстановление фталоцианина меди и фталоцианина без металла в водных растворах в присутствии триэтиламина и этилендиамина. При фотовосстановлении фталоцианина меди происходил переход  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^+$ , что сопровождалось изменением в интенсивности сигнала ЭПР. При фотовосстановлении фталоцианина без металла, который является диамагнитным соединением, в качестве промежуточной формы возникал свободный радикал, спектр ЭПР которого представлял узкий синглет.

Нами<sup>77</sup> показано, что полувосстановленная ион-радикальная форма фталоцианина Mg и фталоцианина без металла, возникающая при взаимодействии молекулы красителя с металлическим натрием в ТГФ, характеризуется бесструктурной синглетной линией ЭПР ( $g=2,003$ ,  $\Delta H=7$  э). Эти данные показывают, что фотовосстановление фталоцианинов осуществляется в элементарном акте путем восприятия молекулой красителя одного электрона.

Фужимори и Тавла<sup>78</sup> обнаружили образование парамагнитных промежуточных продуктов, появляющихся при фотовосстановлении хлорофилла а и b гидрохиноном в метаноле под действием красного света. Дегазированные растворы хлорофилла ( $4,5\text{--}4,9 \cdot 10^{-4}$  М) с гидрохиноном ( $10^{-2}$  М) в метаноле под освещением показывают два типа сигналов ЭПР. Один из них обладает сверхтонкой структурой, характерной для свободного радикала *p*-бензосемихинона, а второй, широкий, возможно принадлежит восстановленной форме хлорофилла. Измерения фотовольтаического эффекта в этих системах подтверждают фотовосстановление хлорофилла. По-видимому, под действием света происходит фотоперенос электрона от гидрохинона к хлорофиллу. Обратимое фотовосстановление хлорофилла и феофитина (А и В) гидрохиноном в спиртовом растворе в вакууме ( $10^{-6}$  тор.) методом ЭПР исследовали Толлин и Банерьи<sup>79</sup>. Они показали, что при освещении красным светом (время освещения от 30 мин. до 3 час.) дегазированного раствора хлорофилла или феофитина ( $7,3 \cdot 10^{-5}$  М) в присутствии гидрохинона ( $2,2 \cdot 10^{-2}$  М) в этаноле возникает хорошо разрешенный пятикомпонентный спектр ЭПР бензосемихинона. Этот фотоиндуцированный сигнал очень быстро ( $<1$  сек.) исчезает после прекращения освещения образца, помещенного в резонатор спектрографа. Измерения оптических спектров поглощения раствора до и после освещения показали полную обратимость реакции переноса электрона от молекулы гидрохинона к фотовозбужденному пигменту. Обнаружено также, что кислород эффективно ингибирует процесс окисления гидрохинона, взаимодействуя с фотовозбужденной молекулой пигмента<sup>80, 81</sup>.

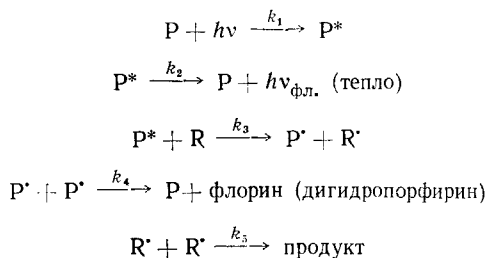
Однако было замечено, что добавление в эту систему 0,1% пиридина ( $1,25 \cdot 10^{-2}$  М) повышает эффективность фотообразования бензосемихинона. Толлин и Банерьи предполагают, что это вызвано первоначальным образованием в растворе более легко окисляющихся непарамагнитных комплексов ион пиридиния — анион гидрохинона вида  $\text{PyH}^+ \dots \text{Q}^-$ . Не исключено, однако, что добавление в раствор органического основания, каким является пиридин, изменяет рН среды и сдвигает равновесие обратимой реакции переноса электрона в сторону образования семихинона.

Реакция переноса электрона между гидрохиноном и фотовозбужденной молекулой пигмента (хлорофилл, феофитин) в присутствии пиридина была изучена в зависимости от температуры. Было показано, что перенос осуществляется даже при  $-100^\circ$ .

Эти и ранее приведенные результаты показывают, что фотовозбужденная молекула хлорофилла в зависимости от среды и партнеров может с большой эффективностью как принять, так и отдать электрон, что, по-видимому, и определяет ее роль в фотосинтезе.

Рихирева с сотр.<sup>82, 83</sup> использовали метод ЭПР для обнаружения молекул хлорофилла в фотовозбужденном триплетном состоянии, а также для изучения свободно-радикальных форм пигмента в этанольных растворах (5% HCl) при  $77^\circ\text{K}$  под действием видимого света. Было показано, что в этих условиях возникает синглетный сигнал ЭПР ( $g \approx 2$ ,  $\Delta H = 9-11 \text{ э}$ ) в растворах хлорофилла<sup>83</sup>, а также порфина и ряда порфиринов<sup>84</sup>. Подобные синглетные сигналы ЭПР обнаружены при освещении видимым светом растворов хлорофилла в этаноле с 20% воды при  $77^\circ\text{K}$ . Наличие в растворах восстановителей (аскорбиновая кислота, фенилгидразин) или окислителей (кислород) не приводило к усилению фотореакции при  $77^\circ\text{K}$ . Освещение растворов хлорофилла и феофитина в этаноле, пиридине, пиперидине и смеси пиридина с этанолом (1:3) при  $300^\circ\text{K}$  с последующим быстрым замораживанием («фиксацией») растворов жидким азотом приводит к увеличению интенсивности фотоиндуцированных сигналов ЭПР<sup>85</sup>. В этих условиях концентрация парамагнитных фотопродуктов увеличивается при введении в раствор кислорода, воды или восстановителя. В связи с этим о природе синглетного сигнала ЭПР авторами<sup>85</sup> было сделано следующее заключение: фотоиндуцированный сигнал ЭПР принадлежит либо комплексу с переносом заряда, образовавшемуся между фотовозбужденной молекулой пигмента и молекулой растворителя (с участием молекул воды и кислорода), либо радикальной (ион-радикальной) форме пигмента.

Мозерол и Фехер<sup>86</sup> обнаружили сигналы ЭПР полувосстановленных форм некоторых порфиринов, возникающие при освещении ( $600 \leq \lambda \leq 700 \text{ нм}$ ) их дегазированных растворов в воде, а также в водно-глицериновой смеси при  $25^\circ$  в присутствии восстановителей. Были исследованы три изомера уропорфина и  $\alpha$ ,  $\beta$ -дигидроксипропорфирина. Восстановителями служили этилендиаминтетрауксусная кислота, тиазолидин-4-карбоновая кислота, NADH и Sparteine. Интегральная интенсивность света в области  $606-625 \text{ нм}$ , соответствующей длинноволновым полосам поглощения порфиринов, достигала  $10^{17} \text{ квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ . При освещении возникали синглетные линии ЭПР гауссовой формы с  $g = 2,0021 \pm 0,0001$  и  $\Delta H = 5,4 \pm 0,2 \text{ э}$ . В темноте сигнал ЭПР быстро исчезал. Изучение кинетики исчезновения сигнала ЭПР показало, что процесс гибели парамагнитных центров имеет второй порядок. Совокупность процессов, осуществляющихся в этих растворах, можно описать следующей схемой:

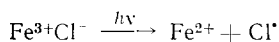


Отсутствие сигналов ЭПР от радикалов восстановителя ( $\dot{R}$ ) можно объяснить тем, что константа реакции  $k_5 > k_4$  и, следовательно, стационарная концентрация  $\dot{R}$  мала для обнаружения.

Образование полувосстановленных свободно-радикальных форм некоторых порфиринов при облучении их спиртовых растворов при 77° К нефiltroванным светом ртутной лампы ДРШ-1000 обнаружила Грибова<sup>87-91</sup>. Она показала, что наблюдаемый спектр ЭПР свободных радикалов представляет собой наложение синглетной линии свободного радикала порфирина на спектр свободно-радикальных продуктов разложения этилового спирта. Обнаружено также, что фотовозбуждение порфиринов только в длинноволновой полосе поглощения (578, 542 нм) приводит к переводу молекулы хромофора в основное триплетное состояние, но не вызывает образования свободных радикалов. Сравнение спектров поглощения замороженного раствора Mg-этипорфирина при 77° К до и после освещения нефiltroванным светом ртутной лампы показало, что вместо характерных полос поглощения порфирина у 578 и 542 нм возникает интенсивная полоса поглощения у 686 нм с небольшим максимумом у 606 нм. Параллельное качественное сопоставление изменения концентрации радикала хромофора (синглетная линия ЭПР) и спектра поглощения образца при повышении температуры до 150° К показало, что уменьшение интенсивности полосы поглощения у 686 нм соответствует уменьшению интенсивности синглетной линии ЭПР. Согласно этим данным, полосу поглощения у 686 нм можно приписать свободному радикалу порфирина. Как полагает Грибова, свободный радикал порфирина может возникнуть в результате фотовосстановления молекулы хромофора, находящейся в высоком возбужденном триплетном состоянии, молекулой растворителя.

#### 4. Исследование вторичных процессов

Облучение солей трехвалентного железа в спиртовых растворах близким УФ или фиолетовым светом приводит к их восстановлению при одновременном окислении растворителя<sup>92, 93</sup>. В основе реакции фотохимического восстановления трехвалентного железа в спиртах лежит элементарный акт, связанный с внутрикомплексным переносом электрона:



Атомы хлора не удается обнаружить методом ЭПР, но их образование легко зарегистрировать по вторичным процессам — атомы хлора легко вступают в реакцию со спиртом, приводя к образованию свободных радикалов:



С целью их обнаружения и идентификации Крюков с сотр.<sup>94</sup> применили метод ЭПР. Для стабилизации спиртовых радикалов облучение и съемку спектров ЭПР проводили в метаноле, этаноле, пропаноле и изопропаноле при 77° К. Во всех случаях наблюдался отчетливый спектр ЭПР со сверхтонким расщеплением, указывающий на наличие в системе свободного радикала дегидрированного спирта. Характер радикалов определяется природой спирта и не зависит от железного комплекса.

Бажин с сотр.<sup>95</sup>, изучая фотопроцессы в смеси  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$  при 77° К в вакууме, обнаружил, что если предварительно облученную ( $\lambda = 254$  нм) смесь выдержать при 120° К и снова охладить до 77° К, то спектр атомов водорода, появившихся в результате фотопереноса электрона, исчезает. Однако это нельзя рассматривать как результат реком-

бинации атомов водорода при 120° К. Если затем такой образец подвергнуть повторному облучению видимым светом ( $\lambda > 480$  нм), то практически сразу после начала освещения вновь возникает дублетный сигнал ЭПР атомов водорода. Образование «вторичных» атомов водорода наблюдается, если повторное облучение осуществляется красным светом ( $\lambda > 600$  нм). Из этих данных следует, что в фотохимической системе  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$  существуют своеобразные ловушки для атомов водорода, в которых они стабилизируются при 120° К. Наиболее вероятно, что атомы водорода при 120° К реагируют с  $\text{Fe}^{2+}$ , образуя комплексы типа  $(\text{Fe}^{2+} \dots \text{H})$ <sup>96</sup>, распадающиеся под действием длинноволнового света ( $\lambda > 260$  нм).

Представляет определенный интерес использование полученных таким способом атомов водорода для изучения химических реакций с различными соединениями при низких температурах. Бажин с сотр.<sup>97</sup> провели исследование реакций атомов водорода с ацетиленом, этиленом, пропиленом, аллиловым спиртом и окисью углерода при 90 и 120° К. Было показано, что при этих температурах атомы водорода способны присоединяться к добавкам с образованием соответствующих радикалов. Так, при реакции атомов водорода с ацетиленом возникает винильный радикал  $\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{H}$  (8-компонентный спектр ЭПР с  $a_\alpha = 16$  э,  $a_{\beta_1} = 63$  э и  $a_{\beta_2} = 3,8$  э). В результате реакции атома водорода с этиленом образуется этильный радикал  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ . Реакция атома  $\dot{\text{H}}$  с пропиленом приводит к образованию изопропильного радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ . При реакции атома  $\dot{\text{H}}$  с аллиловым спиртом  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  образуется радикал  $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$  (или  $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ ). В результате реакции атома  $\text{H}$  с СО возникает радикал  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ . Таким образом, атомарный водород при температурах 90—120° К может реагировать с ненасыщенными соединениями, присоединяясь по двойной или тройной связи или к паре неподеленных электронов (СО).

Если с непредельными углеводородами атомарный водород вступает при 90—120° К в реакцию присоединения, то в реакции с насыщенными органическими соединениями в том же температурном интервале он отрывает лабильный атом водорода. Это показали Бажин с сотр. в работе<sup>98</sup>, посвященной изучению реакций атомарного водорода с метанолом, этанолом, изопропанолом, этиленгликолем, изомасляной и малоновой кислотами и ацетоном.

На основании данных работы<sup>98</sup> можно сделать вывод о том, что «холодный» атом  $\dot{\text{H}}$  при 90° К способен оторвать лабильный атом водорода от молекул алифатических спиртов, органических кислот и кетонов.

Бажин с сотр. в недавно опубликованной работе<sup>99</sup> сообщили о низкотемпературных реакциях атома водорода с некоторыми ароматическими соединениями. Было изучено взаимодействие атомарного водорода в подверженной действию УФ света ( $\lambda = 254$  нм) системе  $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$  с молекулами следующих соединений: бензол, фенол, резорцин, флороглюцин, пирокатехин, гидрохинон, гваякол, 1,4-диметоксибензол, анизол, бензолсульфокислота, бензиловый спирт, анилин, дифениламин и толуол. При проведении реакции при 90 или 120° К во всех случаях возникали радикалы «прилипания» атома водорода к молекулам ароматических соединений, характеризующиеся триплетным спектром ЭПР с расщеплением  $\sim 40 \div 50$  э на протонах группы  $>\text{CH}_2$ <sup>100</sup>. Дополнительное расщепление компонент триплета зависело от того, в какое положение по отношению к заместителю присоединялся атом водорода, и от характера заместителей. В случае радикалов «прилипания» атомов

водорода к молекулам фенола, анизола и бензолсульфокислоты из спектров ЭПР следует, что на 60—80% атом водорода присоединяется в орто- или пара-положение по отношению к заместителям. В случае резорцина присоединение атома водорода происходит, в основном, в орто- или пара-положение по отношению к ОН-группам. В случае пирокатехина, гидрохинона, 1,4-диметоксибензола и гваякола спектр ЭПР радикалов «прилипания» атома водорода представлял собой триплет триплетов, так как в этих радикалах вид спектра ЭПР не зависит от места присоединения атома водорода. Наблюдаемые спектры ЭПР прилипания атомов водорода к молекулам анилина, дифениламина и бензилового спирта соответствуют радикалам с ориентацией атома Н в мета-положении по отношению к заместителю.

Теоретический расчет<sup>101</sup> показывает, что атом водорода должен присоединяться, в основном, в орто- или пара-положение по отношению к заместителю, независимо от природы последнего.

### III. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### 1. Сенсибилизированное фотоокисление

Фотореакции окисления и восстановления органических соединений, требующие больших квантов энергии, могут быть сенсибилизированы к видимому участку спектра с помощью некоторых красителей и пигментов. Типичным примером такой фотореакции является фотосенсибилизированное автоокисление некоторых ароматических соединений, изученное с помощью метода ЭПР Ашкинази с сотр.<sup>102–104</sup>

При облучении красным светом ( $\lambda > 600$  нм) этанольного раствора дифениламина ( $10^{-2}$  М) при 293—295° К в присутствии хлорофилла А ( $10^{-5}$  М) и кислорода уже через 10—15 мин. окраска реакционной смеси изменяется: зеленый раствор сначала превращается в бурый, а затем в коричневый<sup>102, 103</sup>. Это проявляется в значительном увеличении поглощения в области 400—560 нм. То же наблюдается при использовании в качестве сенсибилизатора феофитина А. Длительное облучение освобожденных от молекулярного кислорода растворов дифениламина не вызывает изменений в спектре поглощения. Окрашенный продукт фотореакции был выделен в чистом виде. Спектр поглощения его характеризуется двумя максимумами, расположенными у 460 и 260 нм. Введение в раствор этого продукта восстановителя (аскорбиновая кислота, гидразин, гидрохинон) вызывает мгновенную регенерацию дифениламина. Это указывает на то, что при сенсибилизированном пигментами автоокислении дифениламина образуется продукт неглубокого его окисления. Авторы<sup>102, 103</sup> предполагают, что этим продуктом может быть свободный радикал дифенилазот  $(C_6H_5)_2\dot{N}$ . В подтверждение своего предположения они приводят спектр ЭПР продукта фотореакции, ответственного за окраску, представляющий собой триплет с соотношением интенсивностей компонент 1:1:1 и расщеплением 10—11 э. Ашкинази, Карпинская и Даин<sup>103</sup> предполагают следующую схему фотореакции. Триплетная молекула сенсибилизатора, взаимодействуя с субстратом окисления (дифениламин) отрывает от него электрон. Так возникает катион-радикал дифениламина  $[(C_6H_5)_2NH]^+$ , легко отдающий протон  $H^+$  и превращающийся в радикал дифенилазот  $(C_6H_5)_2\dot{N}$ , который и накапливается в ходе фотореакции. Однако эта схема полностью игнорирует роль молекулярного кислорода в этой реакции фотосенсибилизированного автоокисления. По вышеприведенной схеме фотореакция еще с большей эффективностью проходила бы в вакуумных условиях ввиду

отсутствия тушающего действия молекулярного кислорода на триплетные молекулы сенсibilизатора. Кроме того, известно, что радикал дифенилазот крайне нестабилен в присутствии молекулярного кислорода и быстро конвертируется в темновых условиях в радикал дифенилазотокись ( $(C_6H_5)_2\dot{N}O$ , спектр ЭПР которого весьма близок к спектру ЭПР радикала дифенилазота и отличается лишь незначительно по константам сверхтонкого взаимодействия<sup>105</sup>. Поэтому можно предполагать, что накапливающимся свободно-радикальным продуктом реакции, фотосенсибилизированного пигментами (хлорофилл А, феофитин А) автоокисления дифениламина, является дифенилазотокись. Радикал дифенилазот может появляться как лабильный промежуточный продукт этой фотореакции, как это происходит при темновом окислении дифениламина перекисными соединениями<sup>106-108</sup>.

Образование свободно-радикальных продуктов обнаружили также Ашкинази с сотр.<sup>103</sup> при фотосенсибилизированном феофитином А автоокислении солянокислого *p*-фенилендиамина в спиртовом растворе в присутствии молекулярного кислорода при воздействии красного света. В результате фотореакции возникал красновато-желтый продукт (максимумы поглощения у 462 и 480 нм), обладающий синглетным сигналом ЭПР с  $\Delta H = 14$  э. Авторы полагают, что этот продукт является катион-радикалом *p*-фенилендиамина. Механизм фотореакции не обсуждается.

Ашкинази и Долидзе<sup>104</sup> обнаружили фотосенсибилизированное хлорофиллом А и феофитином А автоокисление  $\alpha$ -нафтиламина. В этом случае ими обнаружен своеобразный эффект светового последствия, заключающийся в том, что после прекращения освещения системы красным светом в течение некоторого времени происходит образование интенсивно окрашенного продукта (максимумы поглощения у 440 и 465 нм). В присутствии восстановителя (аскорбиновая кислота) фотореакция не идет. Как показали измерения ЭПР, при фотосенсибилизированном автоокислении  $\alpha$ -нафтиламина образуется свободный радикал, спектр ЭПР которого представляет синглетную линию с  $\Delta H = 9$  э. В темноте сигнал ЭПР исчезает за несколько часов. Параллельное измерение интенсивности спектра поглощения того же образца показало, что поглощение увеличивается до тех пор, пока существует сигнал ЭПР. Это указывает на то, что образующийся в ходе фотореакции свободный радикал участвует во вторичной реакции, приводящей к возникновению окрашенного продукта. Механизм и природа промежуточного продукта фотореакции пока не установлены.

Фотоокисление N, N-дифениламина, сенсibilизированное к видимому свету эозином, в растворе при комнатной температуре изучали методом ЭПР Лагеркрантц и Игланд<sup>109</sup>. Они растворяли N, N-дифениламин в этаноле или пиридине ( $10^{-2}$  М), в который добавляли эозин ( $10^{-4}$  М). При освещении системы видимым участком света ксеноновой лампы (фильтр из 5 см 10%-ного раствора  $CuSO_4$  в  $H_2O$ ) сразу же возникал парамагнитный продукт, исчезающий под действием света за 5 мин. Однако в темновых условиях в вакууме этот парамагнитный продукт стабилен. Спектр ЭПР, записанный в темноте непосредственно после достижения максимальной концентрации парамагнитного продукта, состоял из 37 компонент, расположенных в трех главных группах. Можно предполагать, что фотовозбужденный сенсibilизатор (эозин) отрывает атом водорода, присоединенный к атому азота дифениламина, приводя к возникновению свободного радикала  $(C_6H_5)_2\dot{N}$ , который и наблюдается в фотореакции. К сожалению, в работе<sup>109</sup> не

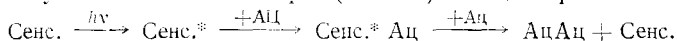


исследовались оптические спектры поглощения фоточувствительной системы до и после засветки. Поэтому точно идентифицировать парамагнитный продукт не представляется возможным.

Лагеркранц и Игланд<sup>109</sup> обнаружили возникновение парамагнитного продукта и в сенсibilизированной эозином фотореакции окисления фенотиазина. Из-за нестабильности парамагнитного продукта в темноте не удалось получить хорошо разрешенным его полный спектр ЭПР. Однако установлено, что он состоит из трех групп линий, расщепленных на 9,5 э из-за взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома азота фенотиазина. Каждая из групп содержит большое число компонент. Хотя этот спектр ЭПР не дает полной информации, можно предполагать, что свободный радикал фенотиазина возник в результате сенсibilизированного эозином отрыва атома водорода от мостикового атома азота.

Характерный 5-компонентный спектр ЭПР *p*-бензосемихинона возникал при облучении видимым светом спиртовых растворов гидрохинона и *p*-бензохинона ( $10^{-2}$  М), в которые был добавлен эозин ( $10^{-3}$  М). Семихинон возникал и исчезал одновременно с включением и выключением света. Не было обнаружено радикалов при использовании в качестве субстрата *p*-диметоксибензола. Механизм реакции не обсуждается. Несомненно, что и в этих случаях мы видим пример фотосенсibilизированного красителем окисления или восстановления субстрата.

Метод ЭПР нашел применение не только в реакциях сенсibilизированного фотоокисления — фотовосстановления, но и в реакциях сенсibilизированной красителями полимеризации субстрата. Шенк с сотр.<sup>110, 111</sup> показали, что в реакции фотосенсibilизированной Бенгальским розовым ( $10^{-2}$  М) циклодимеризации аценафтилена ( $7 \cdot 10^{-2}$  М) в метаноле при комнатной температуре возникает в качестве промежуточного продукта короткоживущий комплекс (аддукт — продукт) фотовозбужденной молекулы сенсibilизатора (Сенс\*) с аценафтиленом (Ац):



Этот комплекс парамагнитен и показывает трехкомпонентный сигнал ЭПР, который отличается от сигнала ЭПР семихинона сенсibilизатора<sup>66</sup>. Авторы отмечают, что реакция фотосенсibilизированной циклодимеризации аценафтилена является примером фотохимического переноса энергии от сенсibilизатора к молекулам субстрата через бирадикальный комплекс<sup>112</sup>.

## 2. Фотосенсibilизированные реакции разложения органических соединений

Особое место среди изучаемых методом ЭПР сенсibilизированных к длинноволновому свету фотореакций занимают реакции сенсibilизированного фоторазложения насыщенных углеводородов, алифатических спиртов, их эфиров и некоторых галогеналкилов. Эти фотореакции служат примером химического использования энергии света, переданной от фотовозбужденного сенсibilизатора к молекулам субстрата (молекулы растворителя или добавки), в которых она с достаточно высоким выходом используется для разрыва наиболее слабой связи. В настоящее время имеются убедительные доказательства, что эти фотореакции идут по двухквантовому механизму с участием триплетных молекул сенсibilизатора (ароматические углеводороды, кетоны, амины, красители и пигменты).

Впервые сенсibilизированное образование свободных радикалов при воздействии УФ света на прозрачные замороженные при 77° К рас-

творы бензола в алифатических углеводородах обнаружили Шелимов, Бубнов, Фок и Воеводский<sup>113-116</sup>. Известно, что при УФ облучении ( $\lambda = 254$  нм) бензола в углеводородных средах при 77° К происходит его разложение с разрывом связи С—С бензольного кольца. С помощью УФ спектроскопии и газовой хроматографии показано, что продуктом фотохимического разложения бензола при 77° К является замещенный гексатриен.

Шелимов с сотр. с помощью метода ЭПР обнаружили<sup>113-115</sup>, что при 77° К наряду с гексатриеном образуются алкильные радикалы ( $\dot{R}$ ), образование которых не укладывалось ни в одну из схем, предложенных для объяснения образования замещенного гексатриена. В их опытах действию света (ПРК-7) подвергались прозрачные твердые растворы бензола ( $1,8 \cdot 10^{-3}$ — $2,1 \cdot 10^{-1}$  М) в метилциклогексане и 3-метилпентане при 77° К в вакууме. При облучении этих растворов УФ светом ( $\lambda > 230$  нм) возникали свободные радикалы, идентифицированные по спектрам ЭПР как метилциклогексильный и 3-метилпентильный соответственно. Алкильные радикалы были получены и при облучении УФ светом углеводородных растворов гексадейтеробензола, толуола, этилбензола, изопропилбензола, *о*-, *м*- и *р*-ксилолов, дифенилметана, трифенилметана<sup>117</sup> и нафталина<sup>118</sup>.

Весьма существенным оказался тот факт, что при облучении образуется молекулярный водород. Процессом, приводящим к одновременному образованию алкильных радикалов и водорода, может быть только реакция фотосенсибилизированного ароматическими углеводородами дегидрирования алифатических углеводородов.

Недавно\* Шелимовым была изучена зависимость скоростей образования водорода ( $H_2$ ) и алкильных радикалов в растворах бензола и толуола<sup>117</sup>, а также нафталина<sup>118</sup> в 3-метилпентане от интенсивности света. Выявленная им квадратичная зависимость указывает на то, что процесс фотосенсибилизации является двухквантовым. Следует указать, что скорость образования замещенного гексатриена линейно зависит от интенсивности света<sup>121</sup>, т. е. эта реакция представляет собой одноквантовый процесс. Шелимов с сотр. высказали предположение<sup>116</sup> и показали<sup>117, 122</sup>, что промежуточным состоянием в процессе сенсибилизации является триплетное состояние ароматического углеводорода, находясь в котором последний поглощает второй квант света с  $\lambda < 370$  нм.

Способность ароматических аминов фотосенсибилизировать реакцию дегидрирования алифатических спиртов была обнаружена нами в 1960 г. во время проводимого по предложению А. Н. Теренина исследования методом ЭПР фотоионизации ароматических аминов в спирт-эфирной смеси при 77° К. Опубликование результатов этого исследования<sup>123</sup> было стимулировано появившейся в конце 1962 г. работой Смоллера<sup>124</sup>, посвященной изучению фотодегидрирующей способности индола по отношению к метанолу при 77° К. В наших опытах исследованию подверглись растворы следующих аминов: анилин, дифениламин, трифениламин, *р*-фенилендиамин и тетраметил-*р*-фенилендиамин следующих гетероциклических соединений, содержащих аминный азот: индол, карбазол, 9, 10-дигидроакридан. В качестве растворителей были использованы очищенные дистилляцией метиловый, этиловый, изопропиловый, *n*-бутиловый и *i*-бутиловый спирты, а также диэтиловый, дипропиловый

\* Это исследование было предпринято Шелимовым с сотр. после появления публикаций Багдасарьяна с сотр.<sup>119</sup> и Теренина с сотр.<sup>120</sup>, показавших двухфотонный характер механизма сенсибилизированного распада алифатических соединений.

и дибутиловый эфиры. Контрольные опыты показали, что сами растворители при облучении УФ светом ( $\lambda \geq 300$  нм) не разлагаются даже при продолжительном (3 часа) освещении. При освещении же замороженных при 77° К растворов ароматических аминов и N-гетероциклов ( $10^{-4}$ — $10^{-1}$  М) возникают значительные концентрации свободных радикалов растворителя (спирт, эфир), возникающих в результате отщепления лабильного  $\alpha$ -водорода <sup>123</sup>. Нами было проведено подробное исследование этой фотореакции в зависимости от времени и интенсивности УФ облучения, спектрального состава света источника (ДРШ-500), температуры раствора и присутствия в нем селективных тушителей триплетного состояния сенсibilизаторов.

Ингибирующее действие добавленного нафталина на выход фотореакции в этанольном растворе трифениламина (карбазола) при 77° К явилось убедительным доказательством участия триплетных молекул аминов в фотопроцессе <sup>123</sup>. С другой стороны, методом прерывистого освещения нам, так же как и Смоллеру для индола <sup>124</sup>, удалось показать, что ароматические амины и N-гетероциклы в основном триплетном состоянии не способны дегидрировать алифатические спирты при 77° К. Образование свободных радикалов происходило только под облучением и при наличии триплетных молекул сенсibilизатора. Поэтому нами было выдвинуто предположение о двухфотонном характере фотопроцесса сенсibilизации <sup>120</sup>. Впервые аналогичное предположение о двухфотонном характере сенсibilизации разрыва связи  $C_a - H$  в метаноле фотовозбужденным индолом было выдвинуто Смоллером <sup>124</sup>. В таком случае скорость образования радикалов ( $dR/dt$ ) должна была бы подчиняться квадратичной зависимости от интенсивности ( $I$ ) света, возбуждающего сенсibilизатор, т. е.  $dR/dt \sim I^2$ . Действительно, как показали измерения Багдасарьяна с сотр. <sup>119, 125, 126</sup> и результаты, полученные нами <sup>120</sup>, эта зависимость достаточно хорошо выполняется в опытах по сенсibilизации трифениламином и дифениламином дегидрирования метанола и этанола при 77° К. Следует, однако, отметить, что квадратичная зависимость  $dR/dt$  от  $I$  может быть получена как в результате поглощения молекулой сенсibilизатора двух квантов света (двухфотонный механизм), так и в том случае, если образование свободных радикалов растворителя происходит через фотоактивное промежуточное соединение (комплекс), возникшее под действием первого кванта света и поглощающее второй квант (двухстадийный механизм) <sup>127—131</sup>.

Для доказательства двухфотонности процесса фотореакции необходимо было не только получить квадратичную зависимость от интенсивности света, возбуждающего сенсibilизатор, но и доказать, что поглощение второго кванта происходит на фотовозбужденном триплетном уровне молекулы сенсibilизатора (триплет-триплетное поглощение).

Багдасарьян с сотр. <sup>125—126</sup>, используя для изучения механизма этой фотореакции методику прерывистого освещения образцов, оценили на системах дифениламин + этанол ( $5 \cdot 10^{-4}$  М) и трифениламин + этанол при 77° К ( $5 \cdot 10^{-4}$  М) путем измерения скоростей фотореакции при прерывистом ( $t_{\text{осв.}} = t_{\text{темн.}} = 0,5; 1,875; 3,75$  и  $7,5$  сек., время освещения 6—9 мин.) и непрерывном (2 мин.) облучении светом с  $\lambda = 313$  нм характеристическое время жизни промежуточного состояния, ответственного за поглощение второго фотона. Совпадение этой величины (1,95—2,14 сек. для дифениламина и 0,56—0,81 сек. для трифениламина) со временем жизни использованных сенсibilизаторов в триплетном состоянии ( $\tau_{\text{фосф}}$  дифениламина = 1,9 сек.,  $\tau_{\text{фосф}}$  трифениламина = 0,7 сек. <sup>132</sup>), следует рассматривать как количественное подтверждение высказанного ранее предположения, что образование радикалов спирта в рассма-

триваемых системах происходит в результате оптического триплет-триплетного перехода молекулы амина. К сожалению, для ароматических аминов и N-гетероциклов не установлено положение коротковолновых и УФ полос триплет-триплетного поглощения. По нашим данным, они должны лежать в области 260—340 нм, так как именно этот свет оказывается фотохимически активным в качестве второго кванта в фотореакциях сенсibilизированного ароматическими аминами и N-гетероциклами дегидрирования первичных и вторичных спиртов при 77° К.

Определенные доказательства двухфотонного возбуждения сенсibilизатора до высоких триплетных состояний как необходимой ступени фотопротекса сенсibilизации были получены нами при исследовании сенсibilизированного фоторазложения *трет.*-бутанола. *Трет.*-бутанол  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  является примером спирта, в котором отсутствуют  $\alpha$ -водороды. Нами <sup>133</sup> показано, что путем сенсibilизированного его фоторазложения можно в первичном акте фотореакции вызвать разрыв связи C—C с образованием метильных радикалов и свободных радикалов спирта. Когда раствор ди- или трифениламина или индола ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  М) в *трет.*-бутаноле при 77° К облучается УФ светом ( $\lambda \geq 320$  нм) соответствующим длинноволновым спадом полос поглощения аминов, то через 5 мин. появляется спектр ЭПР, характерный для радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , а также спектр ЭПР идентичный со спектром радикала дегидрированного изопропанола  $(\dot{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{COH}$ . Подобные спектры обнаружены и при освещении ( $\lambda \geq 300$  нм) растворов нафталина, фенантрена и дифенила в *трет.*-бутаноле при 77° К, использованных в качестве сенсibilизаторов. Большой интерес представляет разрыв связи C—C в *трет.*-бутаноле, сенсibilизированный растворенным в нем нафталином, положение триплет-триплетных полос которого, в том числе и УФ полос, хорошо известно <sup>134</sup>. При освещении образцов монохроматическим светом от двух источников, один из которых ( $\lambda = 313$  нм) использовался для получения высоких концентраций триплетных молекул нафталина, а свет другого соответствовал той или иной полосе триплет-триплетного поглощения нафталина, установлено, что фотохимически активной является одновременная подсветка раствора светом с  $\lambda > 365$  нм ( $T_0 \rightarrow T^*$ -переход осуществляется под действием света с  $\lambda = 415, 391$  и 375 нм) <sup>135</sup>.

Разрыв связи C— $\text{CH}_3$  в *трет.*-бутаноле можно сенсibilизировать с помощью некоторых красителей. Весьма эффективными оказались акридиновый желтый, родулиновый оранжевый, флуоресцени ( $\text{H}^+$ -катион). Установлено <sup>135, 136</sup>, что скорость появления свободных радикалов находится в квадратичной зависимости от интенсивности возбуждающего красителя света. При облучении растворов красителей двумя источниками света с различным спектральным составом ( $\lambda_1 > 400$  нм,  $\lambda_2 < 400$  нм) было установлено, что второй фотон поглощается триплетной молекулой красителя с последующим возбуждением ее в высокое триплетное состояние ( $T_0 \rightarrow T_4^*$ -,  $T_5^*$ -переход) <sup>137, 138</sup>.

Весьма близкими по сенсibilизирующим свойствам к ароматическим аминам и N-гетероциклам оказались такие биологически важные соединения, как ароматические аминокислоты (триптофан, тирозин, фенилаланин) и основания нуклеиновых кислот (пурин, аденозин, гуанозин). Грибовой с сотр. <sup>87, 89</sup>, исследовавшей ЭПР триплетного состояния порфиринов и ароматических аминокислот (переход  $\Delta m = \pm 2$ ), было обнаружено, что во время УФ облучения спиртовых растворов ароматических аминокислот при 77° К концентрация последних в триплетном состоянии уменьшается и одновременно с этим происходит образование сво-

бодных радикалов дегидрированного спирта. Концентрация возникших свободных радикалов пропорциональна концентрации возбужденных в триплетное состояние молекул ароматических аминокислот. Аналогичное наблюдение сделали Дузу и Птак<sup>139</sup>. Азизова<sup>18, 20</sup> обнаружила, что после кратковременного (5 сек.) облучения УФ светом (нефильтрованный свет ртутной лампы ДРШ-1000) раствора триптофана ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  М) в воде в присутствии 2% этанола при 77° К возникает сигнал ЭПР, представляющий наложение спектров трех парамагнитных продуктов, — свободного радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$  (пятикомпонентный спектр), положительного ион-радикала триптофана и электрона, захваченного в матрице (синглетная линия). Последующее продолжительное облучение раствором светом с  $\lambda \geq 320$  нм приводит к уменьшению интенсивности синглетного сигнала ЭПР и появлению компонент радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ , возникшего в результате фоторазложения свободных радикалов этанола. Фотосенсибилизированное разрушение молекул этанола происходит также в водно-спиртовых растворах тирозина и фенилаланина. Участие основного триплетного состояния ароматических аминокислот в фотореакции подтверждено Грибовой<sup>87–91</sup> с помощью исследования выхода свободных радикалов при облучении образцов (триптофан в этаноле, концентрация  $5 \cdot 10^{-4}$  М) непрерывным и прерывистым светом одинаковой интенсивности при равном времени суммарной засветки. Найдено, что выход свободных радикалов при прерывистом облучении (промежутки облучения 0,45 сек., темновой период 7 сек.) в 20 раз меньше. Участие возбужденного триплетного состояния ароматических аминокислот в фотореакции доказано зависимостью выхода свободных радикалов от интенсивности падающего света, которая оказалась близкой к квадратичной<sup>89, 91</sup>.

Элен, Сантус и Дузу<sup>140</sup> аналогичные свойства сенсибилизировать при 77° К реакцию фотодегидрирования алифатических спиртов обнаружили у пурина, аденозина и гуанозина. При УФ облучении ( $\lambda > 250$  нм) водных растворов пурина и аденозина ( $10^{-2}$  М) с 2% этанола (0,35 М) при 77° К возникал пятикомпонентный спектр ЭПР радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ , наложенный на синглетную линию ЭПР\*. Последующее облучение этих растворов видимым светом ( $\lambda > 450$  нм) уменьшает синглетный сигнал, в результате чего сигнал этанольного радикала получается более четко выраженным. В водном растворе, содержащем 20% этанола (3,5 М) или в чистом этанольном растворе после УФ облучения возникал только сигнал ЭПР этанольного радикала  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ . При малых интенсивностях УФ света скорость образования этанольных радикалов не меняется во времени и пропорциональна  $I_{\text{эфф.}}^2$  ( $I_{\text{эфф.}}$  — интенсивность света, поглощенного молекулами сенсибилизирующих добавок). В любой момент времени скорость образования радикалов пропорциональна концентрации триплетных молекул сенсибилизаторов. Очевидно, что фотосенсибилизация дегидрирования молекул этанола пурином, аденозином и гуанозином идет через возбужденное триплетное состояние, достигаемое при двухфотонном процессе фотовозбуждения сенсибилизатора.

При облучении этанольного раствора Mg-этиопорфирина при 77° К светом ртутной лампы сверхвысокого давления (ДРШ-1000) образуется большое количество свободных радикалов хромофора и этанола

\* В водных растворах пурина, аденозина и гуанозина УФ свет ионизует молекулы  $\text{Pc} \xrightarrow{h\nu} \text{P}^+ + e$ . Синглетный сигнал ЭПР состоит собственно из сигнала катион-радикала  $\text{Pc}^+$  и сигнала захваченных матрицей при 77° К электронов.

$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ <sup>87</sup>. Методом ЭПР Грибова показала<sup>88</sup>, что при облучении этанольного раствора Mg-этиопорфирина при 77° К светом с  $\lambda=578$  нм, соответствующим длинноволновой полосе поглощения, возникает только ЭПР поглощение, обусловленное молекулами хромофора, возбужденными в основное триплетное состояние. Облучение замороженных растворов светом с длинами волн 248—365 нм в течение 5÷10 мин не вызывает образования свободных радикалов или же выход их незначителен. При одновременном облучении растворов Mg-этиопорфирина в этаноле при 77° К светом двух источников (две лампы ДРШ-1000) с разным спектральным составом, выход свободных радикалов резко увеличивается в (5÷20 раз) в том случае, если первый источник содержал длины волн с  $\lambda=578$  нм, вызывающие образование триплетных молекул хромофора, а второй —  $\lambda<322$  нм. При этом повышение кванта энергии от второго источника увеличивает скорость процесса образования свободных радикалов. Спектр ЭПР представляет собой в этом случае наложение одиночной линии радикала хромофора и небольшой концентрации свободных радикалов спирта  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HON}$ . Из этих результатов, полученных Грибовой, следует, что энергии кванта света с  $\lambda=578$  нм, поглощаемого Mg-этиопорфирином, достаточно только для возбуждения его молекул в основное триплетное состояние, но недостаточно для образования свободных радикалов: в основном триплетном состоянии хромофор фотохимически не активен в этанольной матрице при 77° К. Однако высокоэнергетического кванта света ( $\lambda=248\div365$  нм) в отсутствие возбужденных в основное триплетное состояние молекул хромофора также недостаточно для дегидрирования этанола. Только при одновременном облучении двумя квантами света с  $\lambda=578$  нм и  $\lambda<322$  нм образуются свободные радикалы хромофора и матрицы. При добавлении к этанольному раствору Mg-этиопорфирина глутатиона в концентрации  $10^{-1}\div10^{-2}$  М, который оказался селективным тушителем триплетного состояния хромофора, было найдено, что выход радикалов резко падает<sup>89, 91</sup>. Участие основного триплетного состояния как промежуточного в фотохимической реакции дегидрирования этанола было доказано зависимостью выхода свободных радикалов от интенсивности падающего света, которая оказалась близкой к квадратичной<sup>89, 91</sup>. Непосредственным доказательством участия основного триплетного состояния Mg-этиопорфирина как промежуточного в фотореакции дегидрирования этанола при 77° К явилось установление влияния прерывистого освещения на выход свободных радикалов<sup>90</sup>. Освещение раствора проводили нефiltroванным светом ртутной лампы ДРШ-500. Эксперимент проводили в условиях малых интенсивностей света. Световые промежутки были выбраны равными  $1,8\cdot10^{-2}$ ;  $9,0\cdot10^{-3}$  и  $6,0\cdot10^{-3}$  сек., т. е. много меньшими  $\tau_{\text{фосф.}}$  Mg-этиопорфирина ( $\tau_{\text{фосф.}}=1,83\cdot10^{-1}$  сек.<sup>141</sup>). Темновые промежутки составляли 1—2 сек. Сравнивался выход радикалов при непрерывном и прерывистом освещении при одинаковом времени засветки образцов. Найдено, что при непрерывном освещении концентрация радикалов в 16 раз больше, чем при прерывистом освещении с длительностью светового промежутка  $1,8\cdot10^{-2}$  сек., и в 25—30 раз больше, чем при прерывистом освещении с длительностью светового промежутка  $9\cdot10^{-3}$  сек., что находится в соответствии с теоретическим расчетом и показывает, что коротковолновый квант света поглощается молекулой хромофора, находящейся в основном триплетном состоянии.

Мы отмечали в первой своей работе<sup>123</sup>, что нафталин в качестве сенсibilизатора может осуществлять дегидрирование первичных алифатических спиртов при 77° К, но выход фотореакции на два порядка ниже, чем при использовании в качестве сенсibilизаторов ароматических

аминов и гетероциклов с аминной группой. Сигел и Эйзентал<sup>142, 143</sup> методом ЭПР провели детальное исследование сенсibilизированной нафталином фотореакции дегидрирования этанола, диэтилового эфира и метилциклогексана при 77° К. Они показали, что скорость дегидрирования также подчиняется квадратичной зависимости от интенсивности света, возбуждающего нафталин. Кроме того, они установили, что эффективным для возбуждения молекул нафталина в основное триплетное состояние является излучение с длинами волн 270÷300 нм. Фотохимически же активным оказалось одновременное с этим облучение образцов светом с длинами волн 250÷260 нм. В фотопроцессе нафталин как сенсibilизатор заметно не расходовался. Наблюдавшееся спадание интенсивности сигнала ЭПР триплетных молекул нафталина (переход  $\Delta m = \pm 2$ ) было связано с укорочением более чем в 100 раз времени жизни нафталина в триплетном состоянии в результате тушащего действия возникших под освещением свободных радикалов дегидрированного растворителя. Не обнаружено образования радикалов растворителя при освещении недегазированных растворов нафталина при 100° К, т. е. в условиях, когда стационарная концентрация триплетных молекул нафталина низка из-за тушения диффундирующими молекулами кислорода. Скорость появления свободных радикалов дегидрированного растворителя заметно повышается при 77° К при замене нафталина на полностью дейтерированный нафталин, что обусловлено возрастанием времени жизни последнего в триплетном состоянии в 5 раз<sup>144</sup>. Таким образом были получены определенные данные о том, что основное триплетное состояние молекул нафталина является промежуточным состоянием в фотопроцессе сенсibilизации. Квадратичная зависимость скорости образования свободных радикалов и совпадение области фотохимически активных длин волн с коротковолновой полосой триплет-триплетного поглощения молекулы нафталина ( $\lambda \sim 260$  нм)<sup>134</sup>, позволили Сигелу и Эйзенталу постулировать двухфотонный характер сенсibilизации, конечным этапом которой является возбуждение молекулы сенсibilизатора (нафталин) в высокое триплетное состояние.

Фотосенсibilизация разложения алкилиодидов нафталином в гексане и этаноле при 300° К тщательно исследовали оптическими методами Вест с сотр.<sup>145, 146</sup>. Используя метод ЭПР для изучения первичных процессов при УФ освещении растворов алкилиодидов (иодистый метил, иодистый этил) с добавками различных сенсibilизаторов (дифениламин, трифениламин, нафталин, дифенил, фенантрен, бензофенон) при 77° К, мы обнаружили двухфотонный характер сенсibilизации разрыва связи С—I алкилиодидах<sup>147–150</sup>. Была изучена спектральная зависимость этой фотореакции в образцах, в которых сенсibilизатором служил нафталин. Образцы облучали двумя источниками света. Свет одного из них (ртутная лампа сверхвысокого давления типа ДРШ-500) фильтровался с помощью фильтра, выделяющего ртутную линию 313 нм, которая была необходима для возбуждения нафталина в триплетное состояние. Другой источник (ДРШ-250) в сочетании с фильтром СЗС-22 содержал в своем излучении свет ртутных линий 365, 404 и 408 нм, попадающий в известную область триплет-триплетного поглощения нафталина<sup>134</sup>. Предварительно было установлено, что каждый источник в отдельности не вызывал фоторазложения алкилиодидов при 77° К. Однако фоторазложение происходило при одновременном действии обоих источников.

Аналогичные опыты проведены с образцами, в которых в качестве сенсibilизаторов использованы красители акридиновый желтый, родолиновый оранжевый, флуоресцеин, порфирины. Разница заключалась

лишь в том, что для возбуждения красителей в триплетное состояние использовался видимый свет ( $\lambda > 400$  нм), а триплет-триплетные переходы осуществлялись под действием УФ света с  $\lambda < 400$  нм. Известно, что спектр поглощения триплетных молекул красителей содержит диффузные полосы, расположенные в ближней УФ области<sup>137, 138</sup>.

Сигел и Юдайкис<sup>151</sup> сообщили о фотосенсибилизированном нафталином разложении полидиметилсилоксана  $[-O-Si(CH_3)_2-O-]_n$  при 77° К, обнаруженном методом ЭПР. Метилсилоксаны очень устойчивы к действию ближнего УФ света ( $\lambda > 240$  нм), так как ни группа  $O-Si-O$ , ни группа  $Si-CH_3$  не имеют полос поглощения в этой спектральной области. Однако в присутствии нафталина полидиметилсилоксан разлагается при 77° К под действием света с  $\lambda > 240$  нм, причем в спектре ЭПР проявляются два типа радикалов  $\dot{C}H_3$  и  $[-O(\dot{C}H_2)Si(CH_3)-O-]$ . Квадратичная зависимость выхода радикалов  $\dot{C}H_3$  от интенсивности падающего света указывает на двухфотонный характер сенсибилизации. Под действием фотонов с  $\lambda \leq 313$  нм молекула нафталина переводится в основное триплетное состояние. Одновременное воздействие фотонов с  $\lambda \sim 250-260$  нм переводит молекулу нафталина в высокое триплетное состояние.

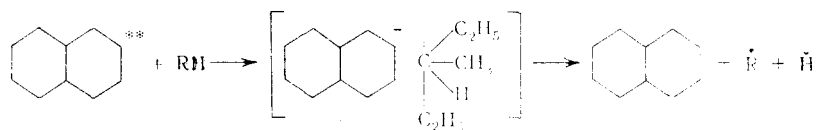
Как видно из приведенного материала, посвященного изучению фотосенсибилизированного распада вещества на свободные радикалы при 77° К, получены убедительные доказательства двухфотонного характера механизма сенсибилизации этих процессов. Причем показано, что второй квант поглощается триплетной молекулой ароматического соединения, играющего роль сенсибилизатора. Наименее ясным и доказанным является конечный этап фотопроцесса — механизм взаимодействия фотовозбужденного сенсибилизатора с фотолизируемыми молекулами. В настоящее время выдвинуты три предположения о типе этого взаимодействия и о механизме распада фотолизируемой молекулы на свободные радикалы, которые и регистрируются с помощью метода ЭПР.

1. Образование комплекса (типа комплекса с переносом заряда) между фотовозбужденной до высокого триплетного состояния молекулой сенсибилизатора и молекулой диссоциирующего субстрата с последующим отрывом атома водорода<sup>23, 88, 89, 91</sup> или его распадом с образованием свободно-радикальных продуктов<sup>152</sup>.

2. Двухфотонная ионизация молекулы сенсибилизатора с последующим диссоциативным присоединением электрона (сольватированного электрона) к молекуле субстрата<sup>153, 154</sup>.

3. Безызлучательный перенос энергии от фотовозбужденного сенсибилизатора к молекуле диссоциирующего субстрата с возбуждением последнего в состояние распада<sup>120, 135, 136, 140, 142, 155, 156</sup>.

Первой точки зрения придерживается Багдасарьян<sup>152</sup>, который высказал предположение о том, что фотовозбужденные молекулы сенсибилизаторов при 77° К могут образовывать комплексы с окружающими их молекулами растворителя (субстрат). Эти комплексы, имеющие характер комплексов с переносом заряда, но образующиеся лишь при участии возбужденных молекул, обладают малой продолжительностью жизни. Диссоциация (преддиссоциация) такого комплекса (обратный перенос электрона к субстрату  $RH$ ) может приводить к распаду молекулы растворителя (субстрат) на свободные радикалы. Например:





Грибова<sup>23, 88, 89, 91</sup> предложила следующую схему двухфотонной реакции дегидрирования этанола Mg-этиопорфирином при 77° К. Под действием первого фотона ( $\lambda = 578$  нм) молекула хромофора переводится в нижнее триплетное состояние. Вторым квант света ( $\lambda < 320$  нм), поглощаемый триплетной молекулой хромофора, переводит электрон триплетной молекулы хромофора в более высокое энергетическое состояние. При этом сильная связь между электронами, образующими состояние хромофора со спином, равным 1, настолько ослабевает, что возникает лабильный дирадикал (спин равен  $\frac{1}{2}$ ). Молекула хромофора в этом состоянии очень

активна и присоединяет атом водорода от соседних молекул матрицы (этанол), приводя к появлению свободных радикалов дегидрированного этанола. При этом одновременно молекула Mg-этиопорфирина становится полувосстановленным свободным радикалом. Исследование оптического спектра поглощения облученного замороженного раствора Mg-этиопорфирина в этаноле подтвердило образование в этой фотохимической системе свободно-радикальной формы хромофора.

Алфимов с сотр.<sup>153</sup> высказали предположение об еще одном возможном механизме фотосенсибилизированного дегидрирования спиртов ароматическими аминами (дифениламин, карбазол), состоящем в двухфотонной ионизации молекул аминов и взаимодействии возникающих при этом электронов с молекулами спирта. При фотоотбеливании облученных при 77° К УФ светом метанольных растворов дифениламина и карбазола авторы заметили, что с исчезновением полосы поглощения сольватированных электронов с  $\lambda_{\text{макс.}} = 600$  нм одновременно наблюдается увеличение концентрации спиртовых радикалов  $\text{СН}_2\text{ОН}$ . Это позволило им предположить, что радикалы  $\text{СН}_2\text{ОН}$  образуются в результате гибели центров, поглощающих свет с  $\lambda = 600$  нм, т. е. сольватированных электронов.

Попытку объяснить фотосенсибилизирующее действие ароматических углеводов участием ионных состояний, образующихся при действии коротковолнового УФ света ( $\lambda < 300$  нм) на их растворы в алифатических углеводородах и спиртах при 77° К сделали Шелимов с сотр.<sup>154</sup>. С этой целью ими<sup>154</sup> был изучен сенсibilизированный ароматическими углеводородами распад соединений с сильно выраженными электронодонорными и электроноакцепторными свойствами в спиртовых и углеводородных матрицах. Был проведен фотолиз спиртовых растворов нафталина и фенантрена в присутствии добавок типа  $\text{R}-\text{Cl}$  (*n*-пропилхлорид, *i*-пропилхлорид, хлористый бензил, хлористый метилен, четыреххлористый углерод). Во всех случаях (за исключением  $\text{CCl}_4$ ) наблюдалось образование алкильных радикалов  $\dot{\text{R}}$ . Скорость их образования была пропорциональна квадрату интенсивности света. Основываясь на предположении о двухквантовой фотоионизации нафталина и фенантрена<sup>157</sup> при действии УФ света с  $\lambda = 254$  нм, образование радикалов  $\dot{\text{R}}$  можно объяснить протеканием реакции диссоциативного присоединения электрона:  $e + \text{RCl} \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{Cl}^-$ . Отсутствие в оптических спектрах поглощения и в спектрах ЭПР сигналов катион-радикалов сенсibilизаторов ( $\text{A}^+$ ), которые по схеме фотореакции должны накапливаться, Шелимов объясняет тем, что большая их часть исчезает по реакции «разрядки»:  $\dot{\text{A}}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{A}^* + \text{Cl}$ . По мнению Шелимова с сотр.<sup>154</sup>, двухквантовый процесс образования спиртовых радикалов при освещении растворов ароматических соединений в этаноле при 77° К можно также объяснить, исходя из предположения о фотоионизации ароматических сенсibilизаторов с последующим взаимодействием электрона в оксониевым ионом ( $\text{CH}_3\text{СН}_2\text{ОН}_2^+$ ) или молекулой спирта ( $\text{CH}_3-\text{СН}_2\text{O}-\text{H}^+$ ). Как подтверждение этого предпо-

ложения они приводят данные по обнаруженному увеличению скорости образования спиртовых радикалов при уменьшении рН среды (увеличение концентрации ионов  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ ).

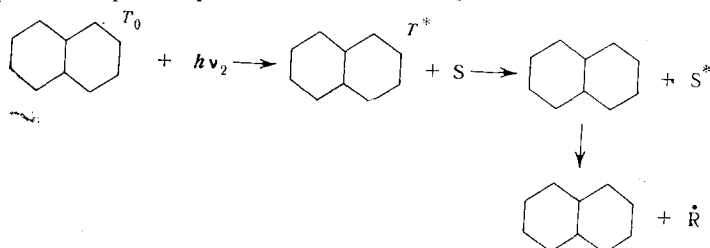
Согласно предположению, сделанному нами<sup>120, 135, 136, 155</sup>, конечным этапом процесса двухфотонной сенсibilизации разрыва связей  $\text{C}_\alpha\text{—H}$  и  $\text{C—CH}_3$  в спиртах, эфирах и связи  $\text{C—I}$  ( $\text{Br}$ ,  $\text{Cl}$ ) в галогеналкилах при  $77^\circ\text{K}$  является безызлучательный перенос энергии от фотовозбужденного в высокое триплетное состояние сенсibilизатора (ароматический амин, N-гетероцикл, ароматический углеводород, краситель) к молекуле субстрата (спирт, эфир, галогеналкил). Нами<sup>135, 143, 150</sup> было обращено внимание на энергетику фотофизической ступени процесса двухфотонной сенсibilизации разрыва связи  $\text{C—I}$  в алкилиодидах и связи  $\text{C—CH}_3$  в *трет.*-бутаноле ( $77^\circ\text{K}$ , ароматические добавки). Оказалось, что суммарная энергия фотовозбуждения добавки — сенсibilизатора  $E_{T_0} + h\nu_2$  ( $E_{T_0}$  — энергетическая высота триплетного уровня  $T_0$  сенсibilизатора,  $h\nu_2$  — фотон, поглощаемый молекулой сенсibilизатора в триплетном состоянии) всегда равна или незначительно превосходит энергию фотона  $h\nu_{\text{дисс.}}$ , осуществляющего прямое фоторазложение молекул субстрата.

Это энергетическое соотношение является одним из необходимых условий для осуществления безызлучательного переноса энергии<sup>158</sup>. В результате осуществления такого резонансного переноса энергии, молекула субстрата либо переводится прямо на потенциальную кривую отталкивания разрываемой связи ( $\text{C—H}$ ,  $\text{C—CH}_3$ ,  $\text{C—I}$ ), что соответствует возбуждению  $\sigma$ - или  $n$ -электрона на несвязующую орбиту ( $\sigma\text{—}\sigma^*$  или  $n\text{—}\sigma^*$ -переход), либо распадается по механизму преддиссоциации. Эффективность переноса энергии от фотовозбужденного в высокое триплетное состояние сенсibilизатора к субстрату определяется мультиплетностью электронного состояния субстрата, которому передается энергия<sup>158–163</sup>. Очевидно, что вероятность переноса энергии от возбужденного триплетного уровня сенсibilизатора (донор энергии) к триплетному уровню молекулы субстрата (акцептор энергии) должна быть существенно больше, чем для переноса к синглетному уровню, согласно принципу сохранения суммарного спина системы.

Так как такие межмолекулярные взаимодействия имеют ограниченную сферу действия<sup>160–163</sup>, то по зависимости выхода радикалов субстрата от его концентрации в фотохимически нейтральной матрице при  $77^\circ\text{K}$  и неизменной концентрации сенсibilизатора и неизменных условиях эксперимента, в принципе, по величине радиуса сферы действия переноса энергии можно четко определить тип (триплет-триплетный или триплет-синглетный) резонансного переноса энергии. Эти измерения были выполнены нами<sup>135, 155</sup> на двух системах: нафталин + *трет.*-бутанол в этаноле в нафталин + иодистый метил в этаноле при  $77^\circ\text{K}$ . При этом за сферу действия межмолекулярного переноса энергии принималось усредненное расстояние между молекулами донора и акцептора энергии, при котором вероятность переноса энергии от возбужденной в высокое триплетное состояние молекулы сенсibilизатора (донор) к молекуле субстрата (акцептор) равнялось вероятности внутримолекулярной дезактивации фотовозбужденного сенсibilизатора (переход  $T^* \rightarrow T_0$ ). Результаты исследования показали, что характеристический радиус сферы взаимодействия фотовозбужденного сенсibilизатора с субстратом ограничен и равен  $10\text{—}12\text{ \AA}$ , что характерно для обменно-резонансного взаимодействия, приводящего к триплет-триплетному переносу энергии<sup>163</sup>.

К аналогичному заключению о конечном этапе механизма двухфотонной сенсibilизации дегидрирования этанола, диэтилового эфира и

метилциклогексана, а также полидиметилсилоксана с помощью нафталина пришли Сигел с сотр.<sup>142, 143</sup>. На основании полученных результатов ими было выдвинуто предположение о безызлучательном резонансном переносе энергии от фотовозбужденной в высокое триплетное состояние молекулы нафталина к молекуле растворителя (этанол, диэтиловый эфир, метилциклогексан) с последующей ее диссоциацией (разрыв связи C—H). Предложенная схема двухфотонной сенсibilизации дегидрирования растворителей имеет следующий вид:



Такой же точки зрения на механизм двухфотонной сенсibilизации дегидрирования спиртов с помощью аминокислот и оснований нуклеиновых кислот придерживается Дузу с сотр.<sup>140</sup>.

Портер с сотр.<sup>156</sup>, недавно воспроизведший опыты Шелимова с сотр. по двухфотонной сенсibilизации дегидрирования непредельных углеводородов с помощью производных бензола и некоторых полициклических соединений, также в качестве конечной ступени механизма сенсibilизации предлагает перенос энергии от фотовозбужденного в высокое триплетное состояние сенсibilизатора к молекуле растворителя (углеводород), возбуждаемой при этом в триплетное состояние распада.

Так как за прошедшее время накоплено еще недостаточно данных, чтобы окончательно решить вопрос о механизме открытых недавно двухквантовых реакций сенсibilизированного распада, то необходимо проводить новые комплексные исследования в этом направлении сочетая несколько физических методов исследования (спектроскопию, ЭПР, масс-спектроскопию, фотопроводимость и т. п.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Холмогоров, Усп. химии, **37**, 1492 (1968).
2. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных соединений, Изд. АН СССР, М.-Л., 1947.
3. Б. Я. Данин, Э. А. Либерсон, ДАН, **28**, 228 (1940).
4. F. S. Dainton, D. James, Trans. Faraday Soc., **54**, 649 (1957).
5. T. Rigg, J. Weiss, J. Chem. Phys., **20**, 1194 (1952).
6. J. Weiss, Nature, **136**, 794 (1935).
7. M. S. Matheson, B. Smaller, J. Chem. Phys., **28**, 1169 (1958).
8. R. Livingston, H. Zeldes, E. Taylor, Disc. Faraday Soc., **1955**, No. 19, 166.
9. Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Н. В. Фок, Б. Н. Шелимов, Оптика и спектроск., **11**, 78 (1961).
10. Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН, **134**, 145 (1960).
11. M. K. Carter, G. Vincow, Bull. Am. Phys. Soc., **10**, 374 (1965).
12. В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов, Оптика и спектроск., **14**, 827 (1963).
13. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1002 (1952).
14. Н. Н. Бубнов, Н. М. Бежин, В. Э. Воеводский, Кинетика и катализ, **5**, 568 (1964).
15. Г. А. Шагисултанова, Л. Н. Неокладнова, А. Л. Позняк, ДАН, **162**, 1333 (1965).
16. G. Tollin, G. Green, Biochem. Biophys. Acta, **60**, 524 (1962).
17. B. Allen, D. J. E. Ingram, в кн. Free Radicals in Biological Systems, Acad. Press, N.-Y.—L., 1961.

18. О. А. Азизова, *Биофизика*, **9**, 745 (1964).
19. М. К. Пулитанова, О. А. Азизова, Там же, **9**, 33 (1964).
20. О. А. Азизова, Ю. С. Малинин, в сб. Свободнорадикальные процессы в биологических системах, «Наука», М., 1966, стр. 247.
21. O. Azizova, в кн. *Elektrochemische Methoden und Prinzipien in der Molekular Biologie* (III. Jenaer. Symposium) Akademik Verlag, Berlin, 1966, стр. 385.
22. О. А. Азизова, Л. П. Каюшин, М. К. Пулатова, *Биофизика*, **11**, 970 (1966).
23. O. A. Azizova, Z. P. Gribova, L. P. Kayushin, M. K. Pulatova, *Photochem. Photobiol.*, **5**, 763 (1966).
24. R. F. C. Claridge, J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4992 (1965).
25. A. C. Albrecht, W. T. Simpson, Там же, **77**, 4454 (1955).
26. G. N. Lewis, D. Lipkin, Там же, **64**, 2801 (1942).
27. S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1135 (1954).
28. T. R. Tuttle, Там же, **30**, 331 (1959).
29. J. R. Bolton, A. Carrington, J. dos Santos-Veiga *Mol. Phys.*, **5**, 615 (1962).
30. K. H. Hausser, *Mol. Phys.*, **7**, 195 (1963—64).
31. H. L. Bäckstrom, *Ztschr. phys. Chem.*, **25**, Abt. B, 99 (1934).
32. A. Berthoud, D. Porret, *Helv. chim. acta*, **17**, 694 (1934).
33. N. K. Bridge, G. Porter, *Proc. Roy. Soc.*, **244**, 259, 276 (1958).
34. F. Wilkinson, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2569 (1962).
35. L. Michaelis, *Chem. Rev.*, **16**, 243 (1935).
36. N. K. Bridge, M. Reed, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1796 (1960).
37. B. Elschner, R. Neubert, H. Berg, D. Tressolt, *Ztschr. Chem.*, **1**, 361 (1961).
38. J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Reckenwald, R. B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1068 (1959).
39. J. H. Sharp, T. Kuwana, A. Osborne, J. N. Pitts, *Chem. a. Ind.*, **1962**, 510.
40. H. Köller, G. P. Hahold, K. Weiss, T. Mukherjee, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 332.
41. G. P. Rabold, K. H. Bar-Eij, E. Reid, K. Weiss, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2438 (1965).
42. P. B. Ayscough, R. Wilson, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 229.
43. R. Wilson, *Canad. J. Chem.*, **44**, 551 (1966).
44. P. B. Ayscough, R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5412.
45. P. B. Ayscough, F. P. Sargent, R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5418.
46. G. Porter, F. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1686 (1961).
47. T. E. Cough, M. C. R. Symons, Там же, **62**, 269 (1966).
48. T. A. Ceaxton, T. E. Gough, M. C. R. Symons, Там же, **62**, 279 (1966).
49. N. M. Atherton, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1330 (1961).
50. Iwaizumi, Isobe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1651 (1964).
51. H. J. Winkler, H. Winkler, R. Bollinger, *Chem. Comm.*, **1966**, No. 3, 70.
52. A. Carrington, F. Dravnieks, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 947.
53. A. Carrington, *Quart. Rev.*, **17**, 67 (1963).
54. K. Lagercrantz, M. Yhland, *Acta. chem. scand.*, **16**, 1043 (1962).
55. R. L. Ward, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2588 (1963).
56. R. L. Ward, Там же, **39**, 852 (1963).
57. R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2778 (1958).
58. R. Vars, L. A. Tripp, L. W. Pickett, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1754 (1962).
59. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **19**, 514 (1961).
60. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952).
61. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 811 (1952).
62. А. Н. Теренин, *Усп. химии*, **24**, 121 (1955).
63. L. L. Ferstandig, W. G. Toland, C. D. Heaton, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1151 (1961).
64. W. D. Phillips, J. C. Rowell, S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, **33**, 626 (1960).
65. D. F. Ilten, M. Calvin, Там же, **42**, 3760 (1965).
66. Н. Н. Бубнов, Л. А. Кибалко, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, *Оптика и спектроск.*, **7**, 117 (1959).
67. Н. Н. Бубнов, В. Ю. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **23**, 1965 (1959).
68. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, *ДАН*, **116**, 641 (1957).
69. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **4**, 637 (1959).
70. G. O. Schenck, *J. Elektrochem.*, **56**, 855 (1952).
71. В. Б. Евстигнеев, *ЖФХ*, **32**, 969 (1958).
72. А. А. Красновский, *ДАН*, **60**, 421 (1948).
73. А. А. Красновский, *ЖФХ*, **30**, 68 (1956).
74. А. А. Красновский, А. В. Умрихина, *Биофизика*, **3**, 547 (1958).

75. Н. Н. Бубнов, А. А. Красновский, А. В. Умрихина, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Там же, **5**, 121 (1960).
76. G. Eigenmann, *Helv. chim. Acta*, **46**, 298 (1963).
77. В. Е. Холмогоров, А. В. Шабля, *Оптика и спектроск.*, **17**, 298 (1964).
78. Fujimori, M. Tavla, *Nature*, **208**, 78 (1965).
79. A. K. Banerjee, G. Tollin, *Photochem. Photobiol.*, **5**, 315 (1966).
80. G. R. Seely, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2779 (1965).
81. В. Евстигнеев, *Photochem. Photobiol.*, **4**, 171 (1965).
82. Г. Т. Рихирева, З. П. Грибова, Л. П. Каюшин, А. В. Умрихина, А. А. Красновский, *ДАН*, **159**, 196 (1964).
83. Г. Т. Рихирева, см.<sup>20</sup>, стр. 258.
84. Г. Т. Рихирева, А. В. Умрихина, Л. П. Каюшин, А. А. Красновский, *ДАН*, **163**, 491 (1965).
85. Г. Т. Рихирева, А. В. Умрихина, Л. П. Каюшин, А. А. Красновский, *Биофизика*, **11**, 796 (1966).
86. D. Mauzerall, G. Feher, *Biochim. et biophys. Acta*, **79**, 430 (1964).
87. З. П. Грибова, Р. П. Евстигнеева, А. Ф. Миронов, Л. П. Каюшин, В. Н. Лузина, А. К. Пискунов, *Биофизика*, **8**, 550 (1963).
88. З. П. Грибова, Л. П. Каюшин, Там же, **9**, 627 (1964).
89. З. П. Грибова, см.<sup>20</sup>, стр. 236.
90. З. П. Грибова, В. А. Умрихина, Л. П. Каюшин, *Биофизика*, **11**, 353 (1966).
91. З. П. Грибова, см.<sup>21</sup>, стр. 331.
92. G. J. Bracey, N. Uri, *J. Chem. Phys.*, **88**, 257 (1952).
93. A. Benrath, *Ztschr. phys. Chemie*, **74**, 115 (1960).
94. А. И. Крюков, Л. В. Назарова, *Укр. хим. ж.*, **29**, 806, 812 (1963).
95. Н. М. Бажин, Н. М. Лихачева, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, **6**, 1105 (1965).
96. G. Czapski, J. Jornter, G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **65**, 956 (1961).
97. Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, **7**, 161 (1966).
98. Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Там же, **7**, 732 (1966).
99. Н. М. Бажин, П. В. Счастнев, Г. М. Жидомиров, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Там же, **7**, 999 (1966).
100. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963).
101. П. В. Счастнев, Г. М. Жидомиров, *Кинетика и катализ*, **8**, 203 (1967).
102. В. Е. Карпитская, И. А. Долидзе, М. С. Ашкинази, *ДАН*, **146**, 844 (1962).
103. М. С. Ашкинази, В. Е. Карпитская, Б. Я. Данил, *ЖФХ*, **38**, 2889 (1964).
104. М. С. Ашкинази, И. А. Долидзе, *ЖФХ*, **39**, 2587 (1965).
105. J. Rappell, *Mol. Phys.*, **5**, 291 (1962).
106. J. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5955 (1960).
107. А. Л. Бучаченко, М. С. Хлопьянкина, М. Б. Нейман, *ДАН*, **143**, 146 (1962).
108. А. Л. Бучаченко, *Оптика и спектроск.*, **13**, 795 (1962).
109. C. Lagercrantz, M. Yhland, *Acta. chem. Scand.*, **16**, 508 (1962).
110. G. O. Schenck, R. Wolgast, *Naturwiss.*, **48**, 737 (1961).
111. G. O. Schenck, R. Wolgast, Там же, **49**, 36 (1962).
112. G. O. Schenck, Там же, **35**, 28 (1948).
113. Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, в сб. *Парамагнитный резонанс*, Изд. Казанского ун-та, 1960, стр. 37.
114. Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Н. В. Фок, Б. Н. Шелимов, *Оптика и спектроск.*, **11**, 78 (1961).
115. С. П. Одицова, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 572.
116. Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, *ДАН*, **144**, 596 (1962).
117. В. Г. Виноградова, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, *ДАН*, **154**, 188 (1964).
118. Б. Н. Шелимов, *Кинетика и катализ*, **7**, 543 (1966).
119. X. С. Багдасарьян, В. И. Муромцев, З. А. Сеницына, *ДАН*, **152**, 349 (1963).
120. В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов, А. Н. Теренин, *ДАН*, **152**, 1399 (1963).
121. S. Leach, E. Migirdicyan, L. Grajcar, *J. Chim. Phys.*, **56**, 749 (1959).
122. В. Г. Виноградова, Л. М. Байдер, Б. Н. Шелимов, Н. В. Фок, *ДАН*, **168**, 134 (1966).
123. В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов, А. Н. Теренин, *ДАН*, **149**, 142 (1963).
124. B. Smaller, *Nature*, **195**, 593 (1962).

125. X. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, В. И. Муромцев, ДАН, **153**, 374 (1963).
126. X. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, ДАН, **160**, 625 (1965).
127. А. К. Пискунов, Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, В. И. Муромцев, Г. А. Озерова, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 634 (1963).
128. Ю. И. Козлов, В. И. Муромцев, А. К. Пискунов, Д. Н. Шигорин, Г. А. Озерова, Н. В. Верейн, ЖФХ, **37**, 2800 (1963).
129. А. К. Пискунов, В. Е. Холмогоров, Д. Н. Шигорин, Н. В. Верейн, Г. А. Озерова, ДАН, **154**, 910 (1964).
130. Д. Н. Шигорин, А. К. Пискунов, Г. А. Озерова, Н. А. Щеглова, Н. В. Верейн, ДАН, **158**, 432 (1964).
131. Д. Н. Шигорин, А. К. Пискунов, Г. А. Озерова, Н. А. Щеглова, Н. В. Верейн, ЖФХ, **38**, 2279 (1964).
132. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроск., **11**, 492 (1961).
133. В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, Там же, **20**, 524 (1966).
134. G. Porter, M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc., **245**, 238 (1958).
135. A. Terenin, V. Rylkov, V. Kholmogorov, Photochem. Photobiol., **5**, 543 (1966).
136. В. Е. Холмогоров, в сб. Элементарные фотопроцессы в молекулах «Наука», М.-Л., 1966, стр. 163.
137. V. Zanker, E. Miehtke, Naturforsch., **12a**, 385 (1957).
138. L. Pekkarinen, H. Linschitz, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2407 (1960).
139. M. Ptak, P. Douzou, Nature, **199**, 1092 (1963).
140. C. Helene, R. Santus, P. Dauzou, Photochem. Photobiol., **5**, 127 (1966).
141. R. S. Becher, J. B. Allison, J. Chem. Phys., **67**, 2662 (1963).
142. S. Siegel, K. Eischenal, Там же, **42**, 2494 (1965).
143. S. Siegel, H. S. Judeikes, Там же, **43**, 3638 (1965).
144. C. A. Hutchinson, B. W. Mangum, Там же, **32**, 1261 (1960).
145. W. West, W. Miller, Там же, **8**, 849 (1940).
146. W. West, Ann. N.-Y. Acad. Sci., **41**, 203 (1941).
147. В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, **165**, 356 (1965).
148. В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, **166**, 313 (1966).
149. В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, ЖФХ, **40**, 2900 (1966).
150. В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, **169**, 1373 (1966).
151. S. Siegel, H. Judeikes, J. Chem. Phys., **43**, 343 (1965).
152. X. С. Багдасарьян, ЖВХО им. Менделеева, **11**, 216 (1966).
153. М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов, Кинетика и катализ, **7**, 766 (1966).
154. Б. Н. Шелимов, В. Г. Виноградова, В. И. Мальцев, Н. В. Фок, ДАН, **172**, 655 (1967).
155. В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, ДАН, **171**, 395 (1966).
156. B. Brocklehurst, W. A. Gibbons, F. T. Lang, G. Porter, M. I. Savadatti, Trans. Faraday Soc., **62**, 1793 (1966).
157. J. Joussot-Dubien, R. Lesclaux, С. г., **258**, 4260 (1964).
158. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, в сб. Памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 137.
159. V. Ermolaev, A. Terenin, J. Chim. Phys., **55**, 698 (1958).
160. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроск., **6**, 642 (1959).
161. В. Л. Ермолаев, Е. В. Свешникова, Изв. АН СССР, сер. физ., **26**, 29 (1962).
162. В. Л. Ермолаев, Е. В. Свешникова, ДАН, **149**, 1295 (1963).
163. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, ДАН, **85**, 547 (1952).