

УДК 541.143

ПРИРОДА ПЕРВИЧНОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО АКТА  
В СПИРОПИРАНАХ*Холманский А. С., Зубков А. В., Дюмаев К. М.*

Рассмотрены механизмы реакции фотоокрашивания спиропиранов. Проанализированы колебательный механизм разрыва связи  $C(2)-O$  в спиропиранах и механизм, учитывающий взаимное расположение  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -уровней. С помощью подхода, основанного на рассмотрении электронной природы низколежащих возбужденных состояний в органических молекулах с гетероатомами, установлена природа фотохимически активного состояния в спиропиранах. Предложен механизм фотоокрашивания спиропиранов, объясняющий зависимость эффективности реакции разрыва связи  $C(2)-O$  в спиропиранах от их структуры. Библиография — 63 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

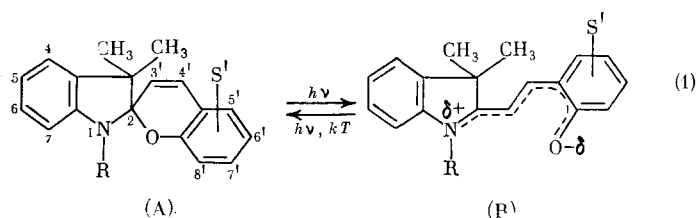
I. Введение	569
II. Колебательный механизм разрыва связи $C(2)-O$	572
III. Относительное расположение низших $\pi, \pi^*$ - и $n, \pi^*$ -уровней и механизм фотоокрашивания спиропиранов	573
IV. Фотохимически активное состояние спиропирана и механизм разрыва связи $C(2)-O$	576
V. Зависимость квантового выхода реакции фотоокрашивания спиропиранов от их структуры	582
VI. Механизм радиационного окрашивания спиропиранов	585

## I. ВВЕДЕНИЕ

В основе фотохромных превращений спиропиранов (СПП) лежит внутримолекулярная обратимая фотохимическая реакция. В связи с огромным разнообразием существующих структур спиропиранов [1] и простотой регистрации окрашенной формы спиропирана данные соединения представляют собой удобную модель для изучения природы первичного фотохимического акта в органических молекулах с гетероатомами и его зависимости от среды и структуры молекулы. В то же время следует отметить, что фотохромные спиропираны благодаря своим уникальным свойствам являются весьма перспективными объектами для практического использования в различных областях науки и техники [1—4].

Суммарный процесс фотохромных превращений спиропиранов одного из самых известных подклассов — спиропиранов индолинового ряда —

можно представить схемой [1]:



В исходной форме СПП индолиновый и бензопирановый фрагменты молекулы связаны между собой спироуглеродом С(2), имеющим тетраэдрическую  $sp^3$ -гибридизацию атомных орбиталей; поэтому указанные фрагменты ортогональны друг другу. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа монокристалла 1-фенил-3,3-диметил-8'-нитроспиро[индолино-2,2'-(2'-Н-1-бензопирана)] [5]. В дальнейшем 1,3,3-триметилспиро[индолино-2,2'-(2'-Н-1-бензопиран)] будет обозначаться как СП<sub>1</sub> (см. таблицу). Ортогональность индолинового и бензопиранового фрагментов СПП обуславливает ортогональность  $\pi$ -электронных систем этих фрагментов и, следовательно, дает основание в первом приближении считать независимыми свойства индолиновой и бензопирановой частей СПП [1].

Окрашенное состояние СПП реализуется при гетеролитическом разрыве связи С(2)—О и при изменении гибридизации спироуглерода до  $sp^2$ -типа [1]. При этом образуются копланарные молекулы с обобществленными  $\pi$ -электронами индолиновой и бензопирановой частей, дающие интенсивную полосу поглощения в видимой области спектра. В качестве модели окрашенной формы спиропирана могут служить мероцианиновые красители [1]. Сложный характер зависимости вида длинноволновой полосы поглощения окрашенной формы СПП с электроноакцепторным заместителем в бензопирановой части (например, СП<sub>2</sub> и СП<sub>3</sub>) от растворителя и температуры объясняется наличием ряда стереоизомеров формы В [1, 6—12]. Ввиду малой высоты энергетического барьера перехода между стереоизомерами при комнатной температуре, в растворах между ними быстро устанавливается термодинамическое равновесие — за время менее  $10^{-7}$  с [6].

В ряде работ, посвященных исследованиям фотохромных превращений СПП при низких температурах [8, 12] и при комнатной температуре (с помощью лазерной наносекундной спектроскопии) [6, 9, 10], было установлено, что образование окрашенных форм СП<sub>2</sub> и СП<sub>3</sub> идет через стадию образования нестабильного изомера Х, который представляет собой молекулу СПП с разорванной связью С(2)—О, но с неизменной геометрией молекулы [12].

Образование окрашенной формы СПП происходит при воздействии на СПП не только УФ-света с длиной волны в области спектра поглощения исходной формы СПП, но и под действием ионизирующего излучения [1]. При этом к настоящему времени накопился довольно большой объем данных, касающихся механизма фотоокрашивания СПП под действием УФ-света в области длин волн 300—405 нм (в этой области лежат первая и вторая полосы поглощения исходной формы СПП, обусловленные электронными переходами  $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа, которые локализованы в основном в бензопирановой части СПП [1]), тогда как работ, посвященных исследованию фотолиза СПП под действием света с  $\lambda < 300$  нм, пока мало [1, 9, 13]. Анализ и интерпретация результатов исследования фотолиза СПП светом с  $\lambda < 300$  нм осложнены тем, что наряду с высоко-

**Квантовые выходы реакций фотоокрашивания ( $\Phi_{AB}^{УФ}$ ) и фотообесцвечивания ( $\Phi_{BA}^{УФ}$ ) спиропиранов А с различными заместителями под действием УФ-света**

Спиро-пиран	Заместитель	Растворитель	t, К	$\Phi_{AB}^{313}$ ( $\Phi_{BA}^{313}$ )	$\Phi_{AB}^{365}$ ( $\Phi_{BA}^{365}$ )	Ссылки
СП <sub>1</sub>	1-CH <sub>3</sub>	гексан	173	0,1 (0,001)	—	[1]
СП <sub>2</sub>	1-CH <sub>3</sub> -5',6'-бензо	гексан	173	0,06 (0,01)	—	[1]
СП <sub>3</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6'-NO <sub>2</sub>	полистирол	77	0,02	0,02	[31, 39]
		этилацетат	293	0,40	0,60 (0,01)	[38]
		толуол	293	—	0,76 (0,0)	[36]
		полистирол	77	0,05	0,1	[31, 39]
СП <sub>4</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6'-NO <sub>2</sub>	этилацетат	293	0,30	0,60 (0,0)	[38]
		полистирол	77	0,03	0,06	[31, 39]
СП <sub>5</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -7'-OCH <sub>3</sub>	этилацетат	293	—	0,35 (0,02)	[38]
СП <sub>6</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -7'-OCH <sub>3</sub>	этилацетат	293	—	0,35 (0,01)	[38]
СП <sub>7</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -7'-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	этилацетат	293	—	0,25 (0,09)	[38]
СП <sub>8</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -8'-OCH <sub>3</sub>	этилацетат	293	0,30	0,45 (0,08)	[38]
		толуол	288	—	0,59 (0,0)	[1]
		диоксан	288	—	0,43	[1]
СП <sub>9</sub>	1-CH <sub>3</sub> -5'-Br-6'-NO <sub>2</sub> -8'-OCH <sub>3</sub>	диоксан	288	—	0,44	[1]
СП <sub>10</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -8'-OCH <sub>3</sub>	этилацетат	293	0,10	0,45 (0,07)	[38]
СП <sub>11</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -8'-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,55 (0,0)	[38]
СП <sub>12</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -8'-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,55 (0,05)	[38]
СП <sub>13</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -8'-Cl	этилацетат	293	—	0,55 (0,0)	[38]
СП <sub>14</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6'-NO <sub>2</sub> -8'-Br	этилацетат	293	—	0,45 (0,01)	[38]
СП <sub>15</sub>	1-CH <sub>3</sub> -5',7'-ди-Cl-6'-NO <sub>2</sub>	диоксан	288	0,47	0,58 (0,015)	[1]
СП <sub>16</sub>	1-CH <sub>3</sub> -5',6'-ди-NO <sub>2</sub> -8'-OCH <sub>3</sub>	толуол	293	0,45 (0,0)	0,55 (0,0)	[1]
		диоксан	288	—	0,23 (0,04)	[1]
СП <sub>17</sub>	1-CH <sub>3</sub> -7'-NO <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,17 (0,04)	[38]
СП <sub>18</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -8'-NO <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,13 (0,00)	[38]
		полистирол	77	0,02	0,03	[31, 39]
СП <sub>19</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6'-Cl-8'-NO <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,05 (0,00)	[38]
СП <sub>20</sub>	1-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -6'-Cl-8'-NO <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,05 (0,00)	[38]
СП <sub>21</sub>	1-CH <sub>3</sub> -4,5-бензо-6'-NO <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,025 (0,015)	[38]
СП <sub>22</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6,7-бензо-6'-NO <sub>2</sub>	этилацетат	293	—	0,015 (0,010)	[38]
СП <sub>23</sub>	1-CH <sub>3</sub> -6'-CHO	этилацетат	293	0,25	0,05 (0,01)	[38]

*Примечание.* Радиационные выходы  $G_B$  окрашенных форм спиропиранов СП<sub>2</sub>, СП<sub>3</sub>, СП<sub>4</sub>, СП<sub>8</sub> и СП<sub>18</sub> в полистироле при —77 К под действием γ-лучей равны соответственно: 0,07; 0,4; 0,25, 0,06 и 0,13.

энергетическими электронными переходами, локализованными в основном в бензопирановой части СПП, свет такой длины возбуждает электронные переходы и в индолиновой части. Процесс же перераспределения энергии электронного возбуждения индолиновой части по различным каналам (излучение и диссипация внутри индолиновой части, перенос на бензопирановую часть) мало изучен [1]. В работе [13] предполагается, что за счет энергии электронного возбуждения, переносимой от индолиновой на бензопирановую часть СПП, возможно образование формы В. В этом смысле процесс фотоокрашивания СПП светом, который поглощает индолиновая часть СПП, будет, по-видимому, родствен процессу фотосенсибилизированного окрашивания СПП.

Основным вопросом механизма реакции образования окрашенной формы СПП является вопрос о том, каким образом происходит перераспределение энергии электромагнитного излучения, поглощенной бензопирановой частью СПП, в энергию разрыва связи С(2) — О [1]. С реше-

нием этого вопроса тесно связаны практически важные задачи выявления и объяснения закономерностей изменения спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений спиропиранов в зависимости от их структуры и внешних условий.

Цель данного обзора — анализ имеющихся представлений о механизме реакции фотоокрашивания спиропиранов и их обобщение на основании анализа природы электронно-возбужденных состояний спиропиранов.

## II. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА СВЯЗИ $C(2)-O$

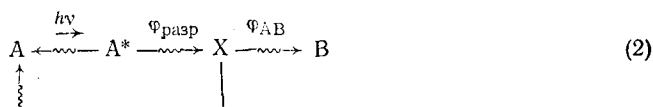
В работах [13, 14] проведены исследования зависимости относительного квантового выхода флуоресценции незамещенных хроменов и  $СП_2$ , а также относительного выхода фосфоресценции ( $\nu$ )  $СП_3$  в триметилпентане при 77 К от длины волны возбуждающего света ( $\lambda_b$ ). Проведя анализ колебательных полос поглощения хроменов и  $СП_2$  авторы [13, 14] установили, что относительный квантовый выход флуоресценции данных соединений существенно уменьшается по мере возбуждения все более высоких колебательных уровней, причем еще большее снижение выхода флуоресценции наблюдается при облучении хроменов и  $СП_2$  светом с длиной волны во второй полосе поглощения. Снижение величины относительного квантового выхода флуоресценции авторы [13, 14] объясняют конкуренцией фотохимического процесса разрыва связи  $C(2)-O$  с процессом внутренней конверсии возбужденного состояния на нулевой колебательный уровень, с которого и осуществляется излучательный переход в основное состояние.

С таким объяснением согласуется тот факт, что конкуренция фотохимического процесса оказывается особенно значительной при возбуждении секвенций колебаний с частотами, соответствующими асимметричным колебаниям группы  $-C-O-C-$ . В [13, 14] предлагается три возможных объяснения колебательного механизма фотоокрашивания СПП. Первое — для случая, когда кривая потенциальной энергии первого синглетного возбужденного состояния имеет такой «мелкий» минимум, что связь  $C(2)-O$  разрывается уже при возбуждении первого колебательного уровня состояния  $S_1$ . Во втором случае предполагается, что потенциальная кривая возбужденного состояния без минимума пересекается с потенциальной кривой состояния  $S_1$  вблизи его первого колебательного уровня. Третье объяснение может быть применено в том случае, когда разрыв связи  $C(2)-O$  осуществляется в триплетном состоянии, и для перехода молекулы из  $S_1$ -состояния в  $T_0$ -состояние достаточно поглощения хотя бы одного колебательного кванта.

Для индолинового СПП с нитрогруппой в 6'-положении исследована зависимость  $\nu$  от  $\lambda_b$  в 3-метилпентане при 77 К. Характер этой зависимости иной, чем для квантового выхода флуоресценции хроменов и  $СП_2$ . Величина  $\nu$  для  $СП_3$  при облучении его светом с  $\lambda_b = 372,5$  нм принималась равной единице; при уменьшении  $\lambda_b$  до 323 нм наблюдается его небольшое снижение — до  $\sim 0,8$ ; дальнейшее уменьшение  $\lambda_b$  вплоть до 269 нм уже не приводило к изменению этой величины. Для объяснения такой зависимости  $\nu$  от  $\lambda_b$  авторы [13] помимо колебательного механизма разрыва связи  $C(2)-O$  привлекают процесс переноса энергии от индолиновой части молекулы на бензопирановую. По их мнению, постоянство величины  $\nu$ , начиная от  $\lambda = 323$  нм, объясняется тем, что при  $\lambda < 323$  нм начинает уже поглощать индолиновая часть молекулы; однако поскольку при этом не наблюдается фосфоресценции самой индолиновой части, предполагается, что происходит перенос энергии электронного возбуждения от индолинового фрагмента на бензопирановый, в ре-

зультате которого и устанавливается постоянное значение  $\nu$  бензопирановой части. При отсутствии переноса энергии с индолинового фрагмента молекулы значение  $\nu$  бензопирановой части должно было бы упасть с уменьшением  $\lambda_{\text{в}}$  от 372,5 до 323 нм на большую величину, чем наблюдаемая вследствие конкуренции фотохимического процесса разрыва связи  $\text{C}(2) - \text{O}$  [13].

Таким образом,  $\nu$  для СП<sub>3</sub> снижается на 20% при изменении  $\lambda_{\text{в}}$  от 372,5 до 269 нм, в то время как квантовые выходы фотоокрашивания этого СПП под действием света с длинами волн 365 и 313 нм (в 1-пропанол-2-пропанол при 153 К) равны 0,6 и 0,3 соответственно [8]. Из этих результатов следует, что, во-первых, квантовый выход фотоокрашивания ( $\Phi_{\text{AB}}$ ) и квантовый выход фотохимической реакции разрыва связи  $\text{C}(2) - \text{O}$  ( $\Phi_{\text{разр}}$ ) — разные величины. В общем случае необходимо учитывать возможность обратного процесса — образования исходной формы А после разрыва связи  $\text{C}(2) - \text{O}$ , т. е. реакцию фотоокрашивания следует представлять схемой [13]:



Во-вторых, из симбатности зависимости квантовых выходов окрашивания и фосфоресценции СП<sub>3</sub> от  $\lambda_{\text{в}}$  следует, что в этом случае наблюдаемые закономерности нельзя объяснить лишь колебательным механизмом разрыва связи  $\text{C}(2) - \text{O}$ , по-видимому, этот механизм не может служить основным механизмом фотоокрашивания, обеспечивающим столь высокие значения  $\Phi_{\text{AB}}$ .

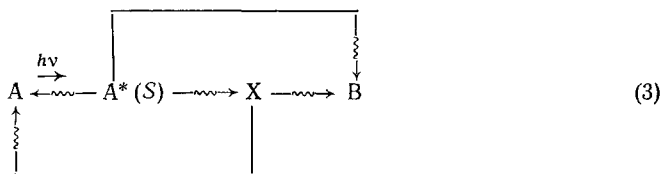
Действительно, колебательный механизм разрыва связи  $\text{C}(2) - \text{O}$  не учитывает электронной природы возбуждаемого светом перехода, а специфика электронного перехода определяет эффективность фотофизических и фотохимических процессов в органических молекулах с гетероатомами [15, 16]. Поскольку именно природа электронного перехода помогает выявить зависимости эффективности внутримолекулярных процессов от структуры молекулы, то колебательный механизм фотоокрашивания оказывается неудовлетворительным. Следует также отметить, что если в случае хроменов фотохимический процесс может быть единственным процессом, конкурирующим с процессом внутренней конверсии, то при переходе к СПП, имеющим индолиновый фрагмент, не исключены и другие каналы перераспределения электронной энергии возбуждения помимо фотохимических процессов и флуоресценции; в частности, можно предположить наличие конформационных колебаний всей молекулы в целом. Поэтому в случае СПП исследования колебательного механизма фотоокрашивания не должны ограничиваться измерением квантового выхода флуоресценции или фосфоресценции; необходимо также параллельное измерение квантового выхода фотоокрашивания.

### III. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ НИЗШИХ $\pi, \pi^*$ - и $n, \pi^*$ -УРОВНЕЙ И МЕХАНИЗМ ФОТООКРАШИВАНИЯ СПИРОПИРАНОВ

В ряде работ [6, 8—11, 17—26] делается попытка объяснить зависимость процесса фотоокрашивания СПП от их структуры с помощью рассмотрения относительного расположения низших электронно-возбужденных состояний СПП [11, 26], а также путем выявления состояний, в которых происходит разрыв связи  $\text{C}(2) - \text{O}$  и образование формы В [6, 8—11, 17—25]. Большинство этих работ в основном посвящены выяс-

нению участия триплетных состояний в фотохимической реакции окрашивания СПП. Исследования [18—20, 22, 27, 28] показали, что сенсibilизированное окрашивание за счет триплет-триплетного переноса энергии с донора триплетной энергии на СПП наблюдается для всех исследованных СПП, в том числе для СП<sub>1</sub> и СП<sub>3</sub>. Участие же триплетных состояний в прямом процессе фотоокрашивания СПП, как оказалось [1, 10], наблюдается не для всех структур СПП.

Спиропираны СП<sub>1</sub>, 6'- или 7'-метокси-СП<sub>1</sub> не обнаруживают влияния кислорода на процесс фотоокрашивания [17] и не имеют ни фосфоресценции [13, 26], ни полос триплет-триплетного поглощения [8, 17]. На основании этого можно полагать, что при прямом фотовозбуждении подобных СПП процесс образования формы В в основном осуществляется в синглетном возбужденном состоянии и может быть представлен схемой [10, 11]:

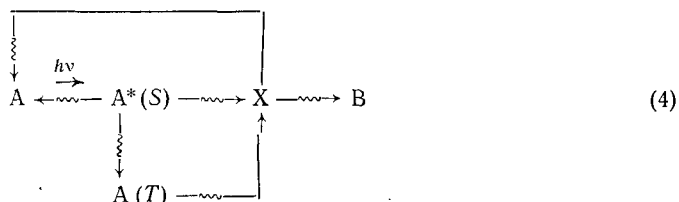


Об участии триплетных состояний в прямом фотоокрашивании СП<sub>3</sub> свидетельствует наличие обусловленных  $T_0$ — $T_1$ -переходом короткоживущих полос поглощения, кинетика изменения которых коррелирует с кинетикой нарастания интенсивности поглощения окрашенной формы СПП [8, 9, 23, 24]. В ряде работ [21, 25, 28] предприняты попытки установить наличие триплетного фотохимически активного (ФХА) состояния СПП, имеющих нитрогруппу в бензопирановой части молекулы, путем изучения кинетики процесса фотоокрашивания СПП в присутствии акцептора триплетной энергии.

В работах [21, 25] установлено, что в присутствии антрацена [25], 9-флуоренона или бензила [21] эффективность окрашивания СПП в растворах светом  $\lambda=365$  нм снижается. Авторы указанных работ считают, что это обусловлено процессом дезактивации триплетных ФХА-состояний СПП путем переноса энергии от СПП на акцептор триплетной энергии. Расчеты показали, что в случае СП<sub>3</sub> через триплетное состояние образуется 83% окрашенных молекул [25], а в случае СП<sub>15</sub> — 20% [21].

Однако в работе [28] найдено, что эффективность окрашивания 6'-нитро-8'-бром-СП<sub>1</sub> светом  $\lambda=405$  нм не зависит от присутствия в растворе добавки антрацена (концентрация до  $10^{-2}$  М). Кроме того, такой эффективный тушитель триплетных состояний как растворенный кислород не оказывает заметного влияния на конечный выход окрашенных молекул СПП [1, 8, 21, 28]. Эти результаты ставят под сомнение возможность объяснить наблюдаемое снижение эффективности фотоокрашивания нитрозамещенных СПП тушением их триплетных состояний такими акцепторами триплетной энергии, как антрацен, 9-флуоренон и бензил. Если учесть, что данные соединения могут проявлять электроноакцепторные свойства, и, следовательно, возможен фотоперенос электрона от СПП [29—33], то нельзя исключить вероятность химического взаимодействия между ними и СПП, которое может приводить к снижению эффективности образования окрашенных молекул СПП. В случае облучения системы СПП — антрацен светом  $\lambda=365$  нм необходимо, по-видимому, учитывать также поглощение иницирующего света молекулами самого антрацена.

Исследования фотоокрашивания и фосфоресценции СП<sub>3</sub> в полимерных матрицах (полистироле и полиметилметакрилате) при температурах от комнатной до 75 К позволили заключить, что в этих условиях процесс фотоокрашивания на 100% осуществляется через триплетные состояния [20]. Таким образом, для СПП с нитрогруппой схему (2) можно представить в общем виде:



Что касается электронной природы рассматриваемого триплетного состояния, то, как свидетельствуют результаты работ [20, 25, 26, 34, 35], триплетное ФХА-состояние и фосфоресцентное состояние этих СПП являются одним и тем же триплетным состоянием  $\pi, \pi^*$ -типа. Определяемые значения энергий триплетного ФХА и фосфоресцентного состояний могут отличаться друг от друга вследствие влияния среды и температуры [25]; кроме того, разрыв связи C(2)—O в триплетном состоянии может происходить на колебательных уровнях выше нулевого, в то время как испускание осуществляется только с нулевого колебательного уровня низшего триплетного состояния. Возможно, этим объясняется тот факт, что триплетный ФХА-уровень СП<sub>3</sub> в полиметилметакрилате оказывается выше фосфоресцентного уровня [20].

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что фотоокрашивание СПП с электроноакцепторными заместителями в бензопирановой части может осуществляться через триплетное состояние. Поскольку заселенность низшего триплетного состояния зависит от интеркомбинационной конверсии, вероятность которой в гестероатомных молекулах очень чувствительна к относительному расположению  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -уровней [15, 16, 36], то в работе [26] была предпринята попытка выяснить качественную зависимость фотохромных свойств индолиновых СПП от относительного расположения синглетных и триплетных  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -уровней. В [26] исследованы спектры поглощения и испускания для двух групп СПП. Первую группу представляли нефотохромные при комнатной температуре СПП (типа 6'-бром-СП<sub>1</sub>, СП<sub>2</sub>) и СПП с нитрогруппой в положении 7' в нафтопирановой части. Во вторую группу входили СПП с выраженным фотохромизмом при комнатной температуре — СП<sub>3</sub> и СП<sub>23</sub>. Авторы определили относительное расположение синглетных и триплетных уровней  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -типов. Оказалось, что для СПП первой группы уровни  $n, \pi^*$ -типа если и имеются, то расположены выше уровня  $^1(\pi, \pi^*)$ . Для СПП второй группы хотя бы один из уровней  $^1(n, \pi^*)$  или  $^3(n, \pi^*)$  лежит между уровнями  $^1(\pi, \pi^*)$  и  $^3(\pi, \pi^*)$  [26]. Это должно приводить к увеличению на 2—3 порядка вероятности интеркомбинационной конверсии для СПП второй группы по сравнению с первой группой СПП [26].

На основании полученных результатов авторы работы [26] полагают, что фотохромизм СПП при комнатной температуре тесно связан с интеркомбинационной конверсией и процесс окрашивания СПП с таким расположением  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -уровней, как, например, у СП<sub>3</sub>, осуществляется в основном через триплетное состояние. Найденная зависимость фотохромных свойств СПП от взаимного расположения  $\pi, \pi^*$ - и  $n, \pi^*$ -уровней, по мнению авторов [26], может быть использована для объяс-

нения зависимости фотохромных свойств СПП от их структуры. Данный подход был также использован в работе [11] при исследовании фотохромизма СПП фенантридинового и диазапиренового рядов.

Несмотря на то, что авторам работ [11, 26] удалось удовлетворительно объяснить зависимость фотохромных свойств СПП от структуры, нам представляется, что выявленные ими закономерности не имеют общего характера и не отражают основных процессов, ответственных за фотохромизм СПП. Действительно, разрыв связи  $C(2)-O$  прежде всего электронный процесс, который практически не зависит от температуры окружающей среды. Однако от нее зависит стабильность окрашенной формы СПП. И в случае 6'-бром-СП<sub>1</sub> и СП<sub>2</sub> понижение температуры приводит к тому, что они фотоокрашиваются с эффективностью, сравнимой с эффективностью фотоокрашивания СП<sub>3</sub> и СП<sub>23</sub> [1].

Помимо этого предложенный в [26] механизм фотоокрашивания СПП, так же как и колебательный механизм разрыва связи  $C(2)-O$ , не учитывает специфики электронного состояния, в котором происходит разрыв связи  $C(2)-O$ . Поэтому данный механизм не позволяет объяснить изменения  $\Phi_{AB}$  СПП с перемещением нитрогруппы из положения 6' в 7'- или 8'-положение или при введении в бензопирановую часть еще одного заместителя помимо нитрогруппы; внутри этого ряда СПП, как было отмечено выше, довольно значительно меняется доля процесса окрашивания с участием триплетного состояния. Кроме того  $\Phi_{AB}$  проявляет заметную чувствительность также и к  $\lambda_B$  [1].

Следует отметить еще тот факт, что положение  $n, \pi^*$ -уровней обычно определяется весьма приблизительно [36] ввиду малой интенсивности полос, обусловленных  $n, \pi^*$ -переходами, и наложением на них существенно более интенсивных полос  $\pi-\pi^*$ -переходов. Так, например, в работе [26] для СП<sub>3</sub> определяется следующая последовательность расположения низлежащих возбужденных уровней в толуоле:  $S_0 < {}^3(\pi, \pi^*) < {}^3(n, \pi^*) < {}^1(\pi^*, \pi^*) < {}^1(n, \pi^*)$ , а в [25] для СП<sub>8</sub> получено  $S_0 < {}^3(\pi, \pi^*) < {}^3(n\pi^*) < {}^1(n\pi^*) < {}^1(\pi\pi^*)$ . При этом скорость интеркомбинационной конверсии для СП<sub>8</sub> должна быть, по-видимому, не меньше скорости интеркомбинационной конверсии для СП<sub>3</sub>, и, согласно развитым в [26] положениям, значение  $\Phi_{AB}$  для СП<sub>8</sub> должно быть не меньше, чем для СП<sub>3</sub>. Однако в действительности значения  $\Phi_{AB}$  этих СПП в толуоле при комнатной температуре под действием света с  $\lambda = 365$  нм составляют 0,59 для СП<sub>8</sub> и 0,76 для СП<sub>3</sub> [1].

Таким образом, механизм фотоокрашивания СПП, предложенный на основании рассмотрения только интеркомбинационной конверсии в СПП, так же как и колебательный механизм разрыва связи  $C(2)-O$ , не отражает всей специфики первичного фотохимического акта фотохромных превращений СПП.

#### IV. ФОТОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЕ СОСТОЯНИЕ СПИРОПИРАНА И МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА СВЯЗИ $C(2)-O$

Фотохимически активное состояние спиропирана — это возбужденное состояние СПП, в котором происходит разрыв связи  $C(2)-O$ . Авторы работы [12] впервые объяснили процесс разрыва связи  $C(2)-O$  перераспределением электронной плотности в результате возбуждения электронного перехода в бензопирановой части СПП. Механизм фотоокрашивания они представили состоящим из двух стадий: 1) делокализации двух  $\sigma$ -электронов вследствие перераспределения электронной плотности при возбуждении электронного перехода в нафтопирановой части СП<sub>2</sub>; 2) изменения молекулярной конфигурации.



Разрыв кольца ведет к образованию высокоэнергетического нестабильного изомера мероцианина (изомера X, см. выше), в котором частично сохраняется конфигурация исходной формы СПП [12]. Как полагают авторы [12], эта конфигурация может быть связана с *цис*-изомером, в котором стерическое отталкивание уравновешено притяжением разноименно заряженных атомов азота и кислорода. Такая трактовка процесса фотоокрашивания СПП в целом представляется нам разумной; она подтверждается, в частности, результатами исследования второй стадии процесса (см. выше).

Следующим этапом развития представлений о механизме разрыва связи С(2)—О явились работы [13, 18, 22, 25, 34, 35, 37], в которых были изучены спектры поглощения спиропиранов и соединений, моделирующих индолиновую и бензопирановую части СПП. Цель этих работ — выяснить, в каком из фрагментов молекулы СПП локализован тот или иной электронный переход; были высказаны предположения относительно электронной природы фотохимически активного перехода в СПП.

В качестве модели индолиновой части брались: индол [18, 22], 1,3,3-триметил-2-гидрокси-2-фенилиндоллин [13], 1,2,3,3-тетраметилиндоллин [25]. В качестве модели бензопирановой части выбирались различные хромены, например, незамещенные 2,2-диэтил-2Н-хромен [22]. 2,2-Диметил-2Н-хромен или 2,2-диметил-5,6-бензо-2Н-хромен [13], а также замещенные хромены [25, 34, 35, 37]. Сопоставление спектров поглощения растворов модельных соединений со спектрами поглощения растворов СПП позволило сделать вывод, что электронные переходы, локализованные в основном в индолиновой части СПП, имеют полосы поглощения в области длин волн  $\lambda < 300$  нм [13, 18, 22, 25]; в области  $\lambda > 300$  нм расположены главным образом полосы поглощения, обусловленные электронными переходами в бензопирановой части СПП [13, 18, 25, 34, 35, 37].

Однако хотя спектры поглощения модельных соединений позволяют судить о том, в какой части СПП в основном локализован тот или иной электронный переход, в работах [18, 25] отмечается, что суммарный спектр поглощения соединений, моделирующих индолиновую и бензопирановую части СПП, лишь в первом приближении совпадает со спектром поглощения СПП, и различие интенсивностей сопоставляемых полос довольно значительно. Этот результат указывает на то, что в действительности электронные системы индолиновой и бензопирановой частей СПП взаимодействуют между собой [1].

По своей природе электронный переход, локализованный в индолиновой части СПП, является  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом [15]. Относительно природы переходов, локализованных в бензопирановой части СПП, известно следующее: в СПП, не имеющем заместителей в бензопирановом фрагменте, полосы поглощения при 313 и 324 нм обусловлены электронным  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом [13]; с введением атома брома в 6'-положение СПП появляется длинноволновая полоса поглощения, для которой зависимость от полярности растворителя характерна для полос, обусловленных  $n \rightarrow \pi^*$ -переходом [22], а величина коэффициента экстинкции соответствует  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам. Автор [22] обозначает этот переход как



подчеркивая тем самым электронодонорную роль в нем гетероатома кислорода. В СПП с конденсированным бензольным кольцом в бензопирановой части двум полосам поглощения в области  $\lambda > 300$  нм отвечают два  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода [13, 26].

С введением в бензопирановую часть СПП электроноакцепторного заместителя, например нитрогруппы, появляется интенсивная полоса поглощения в интервале 330—360 нм, которую приписывают  $\pi-\pi^*$ -переходу [13, 18, 25, 34, 35, 37]. Отмечается [22], что эта полоса маскирует полосы поглощения переходов



и  $n-\pi^*$  (последний переход принадлежит нитрогруппе). Авторы [13, 18, 25, 34, 35, 37] подчеркивают, что возбуждение  $\pi-\pi^*$ -перехода в бензопирановой части, имеющей в качестве заместителя нитрогруппу, приводит к возрастанию положительного заряда на гетероатоме кислорода в первом синглетном возбужденном состоянии.

В работе [22] к ФХА-переходу в СПП с нитрогруппой был отнесен  $n-\pi^*$ -переход. С учетом природы этого перехода как перехода с переносом

заряда от гетероатома кислорода на бензольное кольцо, автор [22] объяснил наблюдающееся снижение величины  $\Phi_{\text{ав}}$  перемещением нитрогруппы из 6'-положения (пара-положение по отношению к гетероатому кислорода) в 7'- и 8'-положения. Однако авторы [25] считают, что ФХА-переход в СП<sub>8</sub> является  $\pi-\pi^*$ -переходом, и ему отвечает длинноволновая полоса поглощения исходной формы данного СПП. Следует также отметить, что в [25] низлежащие  $S_{\pi\pi^*}$ - и  $T_{\pi\pi^*}$ -состояния СПП отнесены к состояниям с переносом заряда от гетероатома кислорода на бензопирановый цикл.

Дальнейшее развитие и обобщение представлений о ФХА-переходе в СПП осуществлено в работах [38, 39], в которых исследована зависимость электронных спектров поглощения исходных форм спиропиранов и величин  $\Phi_{\text{ав}}$  СПП от их структуры. В [38] изучены спектрально-кинетические характеристики 20 индолиновых СПП в одинаковых условиях. Спектры поглощения в растворе этилацетата ряда спиропиранов, имеющих характерные структуры и заместители, представлены на рис. 1. Для их интерпретации авторы [38] проанализировали имеющиеся в литературе данные по спектрам поглощения как самих СПП, так и соединений, близких по структуре к бензопирановой части СПП.

Из изложенных выше результатов исследования природы электронных переходов в СПП [13, 18, 25, 34, 35, 37], а также их связи с фотохромными превращениями СПП [12, 22, 25] следует, что длинноволновая полоса поглощения в СПП с электроноакцепторным заместителем в бензопирановой части принадлежит электронному  $\pi-\pi^*$ -переходу, локализованному в основном в бензопирановой части СПП. Для анализа природы электронных переходов в СПП можно воспользоваться тем фактом, что молекулы со структурой, подобной структуре бензопирановой части СПП, по орбитальной классификации электронных состояний органических молекул с гетероатомами относятся к ( $\sigma\pi nl$ )-типу [16]. В таких молекулах возможны электронные переходы типа  $n-\pi^*$ ,  $\pi l-\pi^*$  и  $\pi l-\pi^*\pi_n$  и состояния:  $S_0$ ,  $T_{\pi\pi^*}$ ,  $S_{\pi\pi^*}$ ,  $T_{\pi l, \pi^*}$ ,  $S_{\pi l, \pi^*}$ ,  $T_{\pi l, \pi^*\pi_n}$ ,  $S_{\pi l, \pi^*\pi_n}$  [16]. Пе-

реходы  $\pi l-\pi^*$  и  $\pi l-\pi^*\pi_n$  представляют собой линейную комбинацию одноэлектронных переходов  $\pi-\pi^*$ ,  $l-\pi^*$  и  $\pi-\pi_n^*$ ; в последних двух переходах электрон  $l$ -орбитали гетероатома кислорода переходит на  $\pi^*$ -орбиталь  $\pi$ -системы, а  $\pi$ -электрон  $\pi$ -системы переходит на  $\pi_n^*$ -орбиталь электроноакцепторного заместителя. Поэтому возбуждение  $\pi l-\pi^*$  и  $\pi l-\pi^*\pi_n$  переходов приводит к переносу заряда от гетероатома кислоро-

да на бензольное кольцо или от бензопиранового цикла на электроноакцепторный заместитель. Таким образом,  $\pi l-\pi^*$ - и  $\pi l-\pi^* \pi_n^*$ -переходы могут быть охарактеризованы как переходы с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) [16].

В силу своей специфики  $\pi l-\pi^*$ - и  $\pi l-\pi^* \pi_n^*$ -переходы, по-видимому, тесным образом связаны с процессами, в результате которых происходит разрыв связи C(2)—O; следовательно, эти переходы могут быть классифицированы как фотохимически активные. При этом в СПП без электроноакцепторного заместителя в бензопирановой части ФХА-переходом следует считать переход  $\pi l-\pi^*$ . Переход  $\pi l-\pi^*$  для 6'-бром-СП<sub>1</sub> в ра-

боте [22] обозначен как  $n-\pi^*$ . Ав-

торы [20] считают, что в бензопирановой части СП<sub>1</sub> локализованы два перехода:  $n-\pi^*$  и  $\pi-\pi^*$ , причем  $n-\pi^*$ -переход обусловлен переходом электрона от гетероатома кислорода на  $\pi$ -систему бензольного кольца.

Если же в бензопирановой части СПП имеется электроноакцепторный заместитель, то ФХА-переходом является в основном переход  $\pi l-\pi^* \pi_n^*$ . Отвечающая ему полоса поглощения по своей интенсивности должна соответствовать интенсивности  $\pi-\pi^*$ -перехода и располагаться в длинноволновой части спектра поглощения исходной формы СПП. Эта полоса в спектрах поглощения СПП с нитрогруппой легко выявляется при их сравнении со спектром поглощения СП<sub>1</sub> (см. рис. 1).

Важной характеристикой ФХА-перехода является величина положительного заряда на гетероатоме кислорода, возникающего при возбуждении данного перехода. Определить ее можно из величин дипольных моментов возбужденного и основного состояний молекулы. Для количественных оценок указанных величин нами была использована теория сольватохромии [40]. На рис. 2 приведена зависимость смещения полосы ВПЗ соединения СП<sub>3</sub> от функции универсального взаимодействия  $f(\epsilon, n)$ , непосредственно связанной с макроскопическими характеристиками среды — диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) и показателем преломления ( $n$ ). Предполагая параллельную ориентацию дипольных моментов обоих состояний молекулы, можно из тангенса угла наклона прямой сольватохромного сдвига ( $C$ ), величины дипольного момента молекулы в основном состоянии ( $\mu_g$ ) и радиуса онзагеровской полости раствора ( $r$ ) определить дипольный момент молекулы в электронно-возбужденном состоянии ( $\mu_e$ ) [40]:

$$\mu_e = \mu_g - Chcr^3/2\mu_g. \quad (6)$$

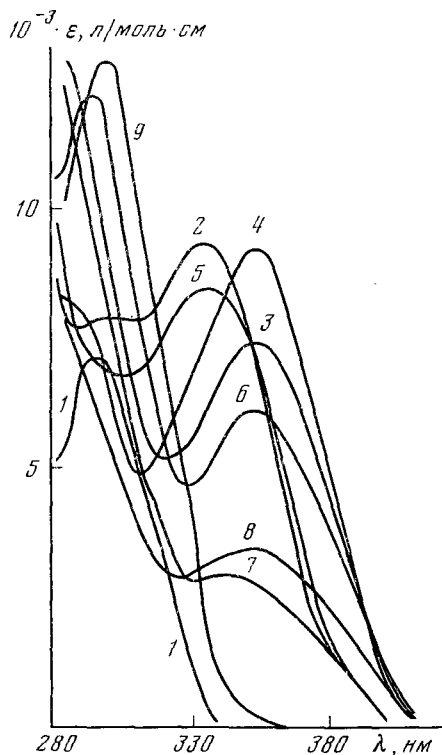
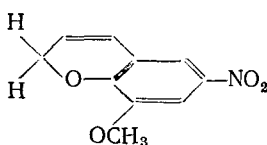


Рис. 1. Спектры поглощения исходных форм спиропиранов в растворе этилацетата: 1 — СП<sub>1</sub>, 2 — СП<sub>3</sub>, 3 — СП<sub>6</sub>, 4 — СП<sub>8</sub>, 5 — СП<sub>11</sub>, 6 — СП<sub>17</sub>, 7 — СП<sub>18</sub>, 8 — СП<sub>20</sub>, 9 — СП<sub>23</sub>

Здесь  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в вакууме. Величина  $r$  полагалась равной ван-дер-ваальсовскому радиусу молекулы и определялась с помощью данных рентгеноструктурного анализа [5] ( $r = 0,6$  нм для СП<sub>3</sub>). Известно [41], что величина  $\mu_g$  для соединения



равна 4,02 Д. На основании этого нами была взята для оценки значения  $\mu_e$  бензопирановой части СП<sub>3</sub> величина  $\mu_g$ , равная 4 Д. Величина  $C$  оказалась равной  $-2,2 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup>. Подставив выбранные и определенные нами величины  $r$ ,  $\mu_g$  и  $C$  в выражение (6), получим значение  $\mu_e \sim 15$  Д.

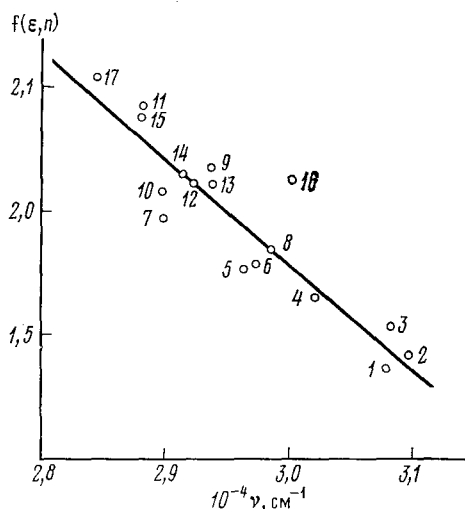


Рис. 2. Зависимость положения максимума длинноволновой полосы поглощения исходной формы 1,3,3-триметил-6'-нитроспиро [индолино-2,2'-(2'H-1-бензопирана)] от функции универсального взаимодействия  $f(\epsilon, n)$ ; растворители: 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — циклогексан; 4 — CCl<sub>4</sub>, 5 — бензол, 6 — толуол, 7 — хлороформ, 8 — этилацетат, 9 — ацетон, 10 — дихлорэтан, 11 — пиридин, 12 — метилэтилкетон, 13 — дибутилфтолат, 14 — ацетонитрил, 15 — диметилформамид, 16 — этанол, 17 — диметилсульфоксид

Таким образом, изменение величины дипольного момента молекулы СП<sub>3</sub> ( $\Delta\mu$ ) при возбуждении фотохимически активного перехода оказывается равным  $\sim 11$  Д. Эта величина находится в хорошем согласии с экспериментально определенной в [42] величиной изменения дипольного момента молекулы *n*-нитрофенола при переходе  $S_0 \rightarrow S_1$ , равной 9 Д (известно [22], что нитрофенолы служат достаточно хорошей моделью бензопирановой части СПП с нитрогруппой). Исходя из величины  $\Delta\mu$  и полагая, что дипольный момент молекулы СП<sub>3</sub> в состоянии  $S_{\pi, \pi^* n}$  обра-

зован из разноименных зарядов, расположенных на гетероатоме кислорода и на нитрогруппе, можно оценить величину положительного заряда на гетероатоме кислорода. При расстоянии между зарядами в 0,6 нм величина заряда получается равной 0,38 е (где е — заряд электрона). Это значение в свою очередь хорошо согласуется с величиной положительного заряда на атоме кислорода в возбужденном синглетном состоянии для трет-бутилового эфира *n*-нитрофенола (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C—O—Ar—NO<sub>2</sub>, определенной экспериментально [43] и равной 0,4 е.

Из приведенных результатов следует, что возбуждение ФХА-перехода в СПП действительно приводит к уменьшению электронной плотности на гетероатоме кислорода в низшем возбужденном синглетном состоянии по сравнению с основным состоянием. Поскольку в бензопирановой части СПП с электроноакцепторным заместителем можно выделить

структуру типа «Донор электрона — Аг — акцептор электрона», для которой известно [42], что как синглетное, так и триплетное низшие возбужденные состояния являются  $\pi, \pi^*$ -состояниями с ВПЗ, то, по-видимому, и для СПП с нитрогруппой состояния  $T_{\pi, \pi^* \pi_n}$  будет состоянием с

ВПЗ. В пользу этого свидетельствует тот факт, что низшее триплетное состояние СПП является  $\pi, \pi^*$ -состоянием (см. гл. III), а также аналогия с *n*-нитроанилином, для которого доказано [44], что его низшее триплетное состояние является  $\pi, \pi^*$ -состоянием с ВПЗ.

Таким образом, синглетное и триплетное низколежащие возбужденные состояния СПП представляют собой высокополярные состояния, в которых положительный заряд находится на гетероатоме кислорода. Увеличение положительного заряда на гетероатоме кислорода приводит к поляризации связи  $C(2)-O$ , и, следовательно, к ее ослаблению. Относительно последующего перераспределения энергии электронного возбуждения по колебательным степеням свободы молекулы СПП можно, по-видимому, судить на основании известных данных [16] о механизме распределения энергии электронно-колебательного возбуждения в гетероатомных органических молекулах.

При изучении вибранных спектров многоатомных органических молекул в [16] обнаружено явление локализации энергии электронно-колебательного возбуждения на определенных атомных группах. Это явление состоит в том, что перераспределение энергии по колебательным степеням свободы осуществляется в первую очередь по так называемым активным колебаниям молекулы (каковыми являются, например, колебания групп  $>C=O$ ,  $-O-N$  и т. п.). В последующем энергия активных колебаний перераспределяется по другим колебательным степеням свободы молекул исследуемого соединения и растворителя. Активные колебания в молекуле являются, в частности, теми каналами, по которым может осуществляться селективная фотодиссоциация молекулы [16]. В случае СПП активными колебаниями, по-видимому, являются колебания, затрагивающие гетероатом кислорода. Это предположение согласуется с тем, что возбуждение, например, асимметричных колебаний  $-C-O-C-$ , приводит с большей вероятностью к разрыву связи  $C(2)-O$ , чем возбуждение каких-либо других колебаний молекулы СПП в возбужденном состоянии [13].

Таким образом, можно представить механизм разрыва связи  $C(2)-O$  в следующем виде [38]: в результате возбуждения фотохимически активного перехода, локализованного в основном в бензопирановой части, в СПП происходит перераспределение электронной плотности, при которой в той или иной степени увеличивается положительный заряд на гетероатоме кислорода и связь  $C(2)-O$  поляризуется; в последующем процессе перераспределения электронной энергии возбуждения по колебательным степеням свободы (предпочтительно по активным колебаниям) происходит разрыв связи  $C(2)-O$ . Такой механизм разрыва связи  $C(2)-O$  может осуществляться не только для спиропиранов, но и для хромонов, которые, как известно [13, 45, 46], обладают фотохромизмом.

Как отмечалось во введении, разрыв связи  $C(2)-O$  приводит к образованию нестабильной конфигурации молекулы СПП, так называемому Х-изомеру, который для СПП с электроноакцепторным заместителем в бензопирановой части и для СП<sub>2</sub> наблюдается методом наносекундного лазерного фотолиза при комнатной температуре [9, 10] или методом низкотемпературной спектрофотометрии [8, 12]. Поскольку из состояния, соответствующего Х-изомеру, молекула может как вернуться в свое исходное (замкнутое) состояние, так и образовать относительно ста-

бильную окрашенную форму СПП, то величина  $\Phi_{\text{ЛВ}}$  СПП в общем случае будет не больше величины квантового выхода реакции разрыва связи С(2)—О (см. схему (2)). Эффективность превращения X-изомера в окрашенную форму В, по-видимому, так же как и эффективность разрыва связи С(2)—О, будет зависеть от вида и степени перераспределения электронной плотности при возбуждении электронного перехода в бензопирановой части СПП.

#### У. ЗАВИСИМОСТЬ КВАНТОВОГО ВЫХОДА РЕАКЦИИ ФОТООКРАШИВАНИЯ СПИРОПИРАНОВ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ

Представления о природе ФХА-перехода, развитые в работах [38, 39], позволяют объяснить зависимость эффективности реакции разрыва связи С(2)—О в спиропиранах от их структуры. Как было установлено в предыдущей главе, ФХА-переход в СПП есть переход с ВПЗ, и отвечающая ему полоса поглощения может быть охарактеризована как полоса переноса заряда (ППЗ) от гетероатома кислорода на бензопирановый цикл. Известно [40], что для переходов с ВПЗ величина дипольного момента перехода ( $|D|$ ) коррелирует с величиной изменения дипольного момента молекулы при этом переходе, т. е. справедливо соотношение [40]:

$$|D| \sim |\Delta\mu|. \quad (7)$$

Поскольку величина  $|D|$  характеризует вероятность электронного перехода и может быть определена по интенсивности полосы поглощения, отвечающей данному переходу, то в силу соотношения (7) можно сопоставить интенсивность длинноволновой полосы поглощения исходной формы СПП с величиной положительного заряда на гетероатоме кислорода и, следовательно, с эффективностью реакции фотоокрашивания СПП.

Для выявления связи интенсивности длинноволновой полосы поглощения исходной формы СПП с их структурой можно привлечь известные данные по зависимости интенсивности ППЗ от структуры ароматических соединений с электроноакцепторными заместителями.

1. Присоединение электроноакцепторного заместителя ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$  и т. п.) к ароматической системе приводит к возникновению в спектре поглощения полосы, соответствующей переносу заряда с ароматического ядра или с сопряженной с ним электронодонорной группы на электроноакцепторный заместитель [16, 47].

2. Переход, к которому относится ППЗ в ароматических соединениях с нитрогруппой, поляризован вдоль связи  $\text{C}-\text{N}_{\text{нитро}}$  [47, 48].

3. Интенсивность ППЗ зависит от степени сопряжения электронных орбиталей электронодонорной и электроноакцепторной групп с  $\pi$ -системой ароматических ядер [16]. Степень сопряжения нитрогруппы с  $\pi$ -системой ароматических ядер может меняться в зависимости от пространственных и электронных (мезомерного и индуктивного) эффектов других заместителей [40, 47, 49]; соответственно этому будет меняться угол  $\theta$  между плоскостью нитрогруппы и плоскостью ароматических ядер [47, 49].

4. Спектры поглощения *о*- и *м*-нитрофенола близки друг к другу и существенно отличаются от спектра поглощения *п*-нитрофенола [40, 50] — их ППЗ сдвинуты в красную сторону [50, 51].

5. Наличие в полизамещенном бензоле двух электронодонорных заместителей при одном электроноакцепторном или одного электронодонорного заместителя при двух электроноакцепторных приводит к возникновению в спектре поглощения ППЗ, представляющей собой суперпозицию ППЗ с двух электронодонорных групп на один электроноакцеп-

торный заместитель или с одного электронодонорного заместителя на два электроноакцепторных [50, 52].

Воспользовавшись приведенными данными, попытаемся объяснить изменение  $\Phi_{AB}$  СПП (таблица) в зависимости от длины волны возбуждающего света и от структуры СПП. В первую очередь следует отметить, что в слабо полярных и неполярных растворителях величина  $\Phi_{AB}$  достигает своего максимального значения при облучении нитрозамещенных СПП светом длиной волны 365 и 405 нм, возбуждающим в основном переход  $\pi l - \pi^* \pi_n^*$  (для СП<sub>8</sub> в этилацетате при 293 К величина  $\Phi_{AB}^{405} = 0,45$  [38]). Значения  $\Phi_{AB}^{313}$  ниже соответствующих значений  $\Phi_{AB}^{365}$  (см. таблицу). Снижение величины  $\Phi_{AB}^{313}$  по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  может быть вызвано, по-видимому, тем, что свет  $\lambda = 313$  нм возбуждает помимо  $\pi l - \pi^* \pi_n^*$ -перехода еще  $\pi - \pi^*$ -переход в индолиновой части СПП. Возбуждение же индолиновой части СПП может приводить к диссипации энергии в процессе конформационных колебаний индолиновой части [22], и, следовательно, к снижению величины  $\Phi_{AB}$  СПП. Кроме того, снижение величины  $\Phi_{AB}^{313}$  для нитрозамещенных СПП по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  может объясняться тем, что свет с  $\lambda = 313$  нм начинает уже возбуждать в бензопирановой части СПП переход с энергией, большей чем энергия ФХА-перехода. На колебательных уровнях более высоких электронно-возбужденных состояний будет также происходить разрыв связи C(2)—O (об этом, например, свидетельствует сильная конкуренция фотохимических процессов с процессом внутренней конверсии в S<sub>2</sub>-состоянии хроменов и СП<sub>2</sub> [13], а также образование окрашенных форм СП<sub>3</sub> [9, 22] и 6'-метокси-СП<sub>1</sub> [9] под действием света 254 [22] и 265 нм [9, 22] — этот свет может возбуждать S<sub>0</sub>—S<sub>3</sub>-переход в бензопирановой части СПП [25]. Однако при возбуждении этих, не являющихся фотохимически активными переходов, не будет, по-видимому, происходить необходимого для стабилизации формы В перераспределения электронной плотности в молекуле, и поэтому эффективность образования окрашенной формы СПП из S<sub>2</sub>- и S<sub>3</sub>-состояний будет ниже, чем эффективность образования из ФХА-состояния S<sub>1</sub>. Этим, возможно, объясняется снижение величины  $\Phi_{AB}^{265}$  по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  для СП<sub>3</sub> в петролейном эфире [22]. Однако однозначные выводы делать сложно, поскольку, как отмечалось в гл. I, в этой области поглощает индолиновый фрагмент молекулы, что усложняет интерпретацию результатов.

Что касается СП<sub>2</sub>, то ФХА-переходом в нафтопирановой части может быть только переход  $\pi l - \pi^* (2p_2 - \pi^* [15])$ , причем относительный вклад его в возбуждение нафтопирановой части меньше, чем вклад соответствующего перехода в возбуждение бензопирановой части ввиду большей величины  $\pi$ -системы в первом случае [16]. Поэтому свет длины волны 313 и 365 нм возбуждает в основном в нафтопирановой части переходы  $\pi - \pi^*$  [13]. Этими причинами, по-видимому, и объясняется снижение величин  $\Phi_{AB}^{313}$  и  $\Phi_{AB}^{365}$  для СП<sub>2</sub> по сравнению с соответствующими величинами нитрозамещенных СПП и величиной  $\Phi_{AB}^{313}$  для СП<sub>1</sub> (см. таблицу).

Поскольку интенсивность переходов  $n - \pi^*$  на  $\sim 1-2$  порядка ниже интенсивности переходов  $\pi - \pi^*$  [36], то влияние переходов  $n - \pi^*$  на величину  $\Phi_{AB}$  может быть заметным только на «хвосте» полосы, отсвечивающей ФХА-переходу. По этой причине, вероятно, величина  $\Phi_{AB}^{365}$  для СП<sub>23</sub> существенно меньше, чем  $\Phi_{AB}^{313}$ . Действительно, частота  $n - \pi^*$ -перехода, обусловленного группой СНО, не зависит от величины ароматической  $\pi$ -системы и равна 27 000 см<sup>-1</sup> (370 нм) [53], причем коэффициент экстинкции в максимуме полосы, обусловленной  $n - \pi^*$ -переходом, для

бензальдегида равен 50—60 л/моль см [47], т. е. составляет половину значения коэффициента экстинкции  $СП_{23}$  при 365 нм. В то же время свет  $\lambda=313$  нм возбуждает в основном ФХА-переход в  $СП_{23}$ , и поэтому значение  $\Phi_{AB}^{313}$  для  $СП_{23}$  оказывается сравнимым с  $\Phi_{AB}^{313}$  для СПП типа  $СП_3$  (см. таблицу и рис. 1).

Таким образом, на примере СПП различных структур видно, что для успешного образования окрашенной формы СПП под действием света необходимо возбуждение ФХА-перехода типа  $\pi l - \pi^* \pi_n$ .

Изменение величины  $\Phi_{AB}^{365}$  в ряду нитрозамещенных СПП можно объяснить, используя известные закономерности изменения интенсивности ППЗ в ароматических соединениях от их структуры, которые приведены в начале данной главы. Принимая во внимание эти данные, разобьем все нитрозамещенные СПП, не имеющие конденсированных колец в индолиновой части молекулы, на две группы. В первую группу попадут те СПП, в бензопирановой части которых можно выделить структуру, соответствующую замещенному *n*-нитрофенолу (таблица,  $СП_3$ — $СП_{16}$ ). Вторая группа — это СПП, бензопирановые части которых можно смоделировать замещенными *m*- и *o*-нитрофенолом ( $СП_{17}$ — $СП_{20}$ ). Согласно приведенным выше данным, наибольшая интенсивность ППЗ от гетероатома кислорода на нитрогруппу будет у СПП первой группы; это подтверждается спектрами поглощения, приведенными на рис. 1. Соответственно величина  $\Phi_{AB}^{365}$  для этой группы оказывается большей, чем  $\Phi_{AB}^{365}$  для второй группы.

Изменение значения  $\Phi_{AB}^{365}$  внутри групп можно также объяснить на основании изложенного выше. Введение, например, в 8'-положение группы  $ОСН_3$  ( $СП_8$ ,  $СП_9$ ) должно привести к снижению вероятности перехода с ВПЗ от гетероатома кислорода на нитрогруппу и, следовательно, к снижению  $\Phi_{AB}^{365}$  по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  для  $СП_3$ , поскольку возможен конкурирующий перенос заряда от электронодонорной группы  $ОСН_3$  на нитрогруппу. Помимо этого фактора, приводящего к снижению  $\Phi_{AB}^{365}$ , при введении в 7'-положение группы  $ОСН_3$  или  $ОС_2Н_7$  ( $СП_5$ ,  $СП_6$ ,  $СП_7$ ) проявится еще и стерический эффект заместителей, который приведет к повороту нитрогруппы относительно плоскости бензольного кольца, и, следовательно, к снижению интенсивности ФХА-перехода и принадлежащей ему полосы, т. е. к дополнительному снижению значения  $\Phi_{AB}^{365}$  (см. рис. 1 и таблицу).

Введение в 8'-положение заместителей со слабо выраженным электронным эффектом не должно заметным образом влиять на ППЗ. С этим согласуется незначительное изменение ППЗ для  $СП_{11}$  по сравнению с ППЗ для  $СП_3$  (см. рис. 1); а также незначительное уменьшение  $\Phi_{AB}^{365}$  для  $СП_{11}$ ,  $СП_{12}$ ,  $СП_{13}$  по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  для  $СП_3$  (см. таблицу). Заметное снижение  $\Phi_{AB}^{365}$  для  $СП_{14}$  при введении в 8'-положение атома брома по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  для  $СП_3$  вызвано, по-видимому, влиянием тяжелого атома, каковым является бром. Присутствие тяжелого атома, как известно [54, 55], может сказываться на эффективности как интеркомбинационной конверсии, так и безызлучательной дезактивации триплетных состояний молекулы. Смещение длинноволновых полос поглощения СПП в красную сторону при введении в 7'- или 8'-положения заместителей, обладающих заметным электронным эффектом, согласуется с известными данными (см. выше).

Уменьшение  $\Phi_{AB}^{365}$  для  $СП_{20}$  более чем в два раза по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  для  $СП_{18}$  при малом различии интенсивностей ППЗ этих спиропиранов (см. рис. 1) связано, возможно, с тем, что в случае  $СП_{20}$  на ППЗ с гете-



роатома кислорода на нитрогруппу накладывается ППЗ от атома хлора на нитрогруппу.

Из данных рентгеноструктурного анализа монокристалла СП<sub>18</sub> известно [5], что угол  $\theta$  (см. стр. 582) в этом СПП равен 54°. Поскольку коэффициент экстинкции в максимуме ППЗ с ароматических ядер на нитрогруппу пропорционален  $\cos^2 \theta$  [47, 49], то, исходя из величины  $\theta$  для СП<sub>18</sub> и значений коэффициентов экстинкции в максимумах ППЗ для СП<sub>3</sub> и СП<sub>18</sub>, можно оценить величину  $\theta$  для СП<sub>3</sub>. Оценка дает значение  $\theta$ , близкое к нулю. Полученный результат согласуется с известными данными по влиянию различных заместителей в нитробензоле [47, 49] на величину  $\theta$ . В частности, при отсутствии заместителей угол  $\theta$  в нитробензоле равен нулю, а полоса переноса заряда от бензольного кольца на нитрогруппу имеет максимальную интенсивность [47, 49]. Уменьшение  $\Phi_{AB}^{365}$  для СП<sub>18</sub> в диоксане почти вдвое по сравнению с  $\Phi_{AB}^{365}$  для СП<sub>8</sub> вызвано, по-видимому, взаимным стерическим влиянием нитрогрупп в 5'- и 6'-положениях.

Снижение значений  $\Phi_{AB}^{365}$  для СП<sub>21</sub>, СП<sub>22</sub> более чем на порядок по сравнению со значением  $\Phi_{AB}^{365}$  для СП<sub>3</sub> вызвано, вероятно, тем, что по мере конденсации бензольного кольца в индолиновой части энергетические уровни последней снижаются настолько, что, во-первых, она начинает поглощать свет  $\lambda=365$  нм (т. е. осуществляется ситуация, которая наблюдается при облучении СПП типа СП<sub>3</sub> светом  $\lambda=313$  нм), а, во-вторых, становится возможным процесс дезактивации возбужденных состояний бензопирановой части за счет переноса энергии на индолиновую часть.

Таким образом, удовлетворительная корреляция  $\Phi_{AB}$  СПП и интенсивности длинноволновой полосы поглощения СПП с изменением их структуры свидетельствует о правильности сделанного в работах [38, 39] отнесения длинноволновой полосы поглощения исходной формы СПП к полосе с ВПЗ, обусловленной ФХА-переходом типа  $\pi/\pi^*$  и о справедливости основанного на этом механизме реакции фотоокрашивания СПП.

## VI. МЕХАНИЗМ РАДИАЦИОННОГО ОКРАШИВАНИЯ СПИРОПИРАНОВ

Впервые исследования радиолиза спиропиранов в замороженных растворах были проведены Хиршбергом [56, 57]. Им было установлено, что образующаяся при облучении быстрыми электронами окрашенная форма СПП идентична форме В, которая возникает при облучении этого СПП УФ-светом [56]. Дальнейшие исследования радиолиза СПП в полимерах (в полистироле, в полиметилметакрилате и в поливинилкарбозоле [22, 29, 39, 58] и в растворе бензола [7, 59, 60] показали, что окрашивание СПП при радиолизе осуществляется в основном за счет энергии электронного возбуждения, передаваемой от матрицы на СПП посредством триплет-триплетного переноса энергии.

Этот результат позволяет сделать вывод, что окрашивание СПП при радиолизе идет в основном через химически активное триплетное состояние, которым, как было показано в гл. IV, является  $T_{\pi, \pi^* \pi_n^*}$ -состояние. Таким образом, внутримолекулярная реакция разрыва связи C(2)—O и образования окрашенной формы СПП при радиолизе по своей сути должна быть той же самой, что и в случае фотовозбуждения СПП, и ее эффективность поэтому будет тем больше, чем эффективней заселение химически активного состояния СПП. В пользу данного пред-

положения свидетельствует тот факт, что зависимость радиационного выхода окрашенных форм СПП ( $G_B$ ) под действием  $\gamma$ -лучей при 77 К оказалась подобной аналогичной зависимости  $\Phi_{AB}$  СПП (см. таблицу). Следовательно, для объяснения зависимости эффективности радиационного окрашивания СПП от их структуры можно, по-видимому, использовать представления, развитые в гл. IV и V.

Действительно, как следует из сравнения спектров поглощения исходных форм СПП в полистироле (см. рис. 3), между интенсивностью

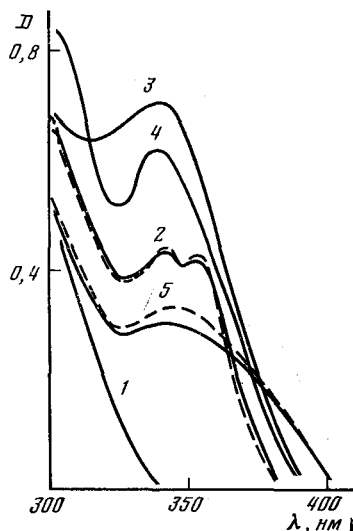


Рис. 3. Спектры поглощения полистирольных пленок одинаковой толщины с добавками спиропиранов в равных концентрациях при комнатной температуре (сплошная линия) и при 77 К (пунктир); 1 — СП<sub>1</sub>, 2 — СП<sub>2</sub>, 3 — СП<sub>3</sub>, 4 — СП<sub>4</sub>, 5 — СП<sub>18</sub>

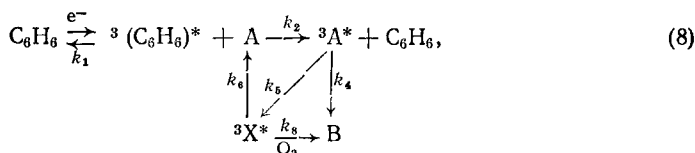
полосы ВПЗ и величиной радиационного выхода формы В спиропиранов имеет место корреляция, аналогичная корреляции интенсивности полосы ВПЗ в растворе этилацетата с величиной радиационного выхода фотоокрашивания ( $G_B$ ).

Влияние заместителей на эффективность заселения триплетного химически активного состояния СПП при радиоллизе можно проследить на примере СП<sub>8</sub>. Согласно изложенному в гл. V, помимо химически активного перехода с переносом заряда от гетероатома кислорода на нитрогруппу ( $\pi l - \pi^* \pi_n^*$ -переход), в этом СПП возможен аналогичный переход с ВПЗ от электронодонорной группы ОСН<sub>3</sub> на нитрогруппу ( $\pi l' - \pi^* \pi_n^*$ -переход), который должен быть сдвинут в красную сторону относительно  $\pi l - \pi^* \pi_n^*$ -перехода. Величина сдвига, как следует из спектров поглощения СПП, представленных на рис. 1, должна быть  $\sim 2000$  см<sup>-1</sup>. Вследствие того, что переходы  $\pi l - \pi^* \pi_n^*$  и  $\pi l' - \pi^* \pi_n^*$  одинаковы по своей электронной природе, можно полагать, что величины  $S_1 - T_0$ -расщепления для этих переходов будут также близки друг к другу [15, 16, 36]. Тогда для СП<sub>8</sub> последовательность расположения низших электронных уровней будет следующей:  $S_0$ ,  $T_{\pi l', \pi^* \pi_n^*}$ ,  $T_{\pi l, \pi^* \pi_n^*}$  и т. д. Такое расположе-

ние триплетных уровней будет приводить к эффективной дезактивации химически активного уровня  $T_{\pi l, \pi^* \pi_n^*}$  и, следовательно, к значительно-

му снижению  $G_B$  СП<sub>8</sub> по сравнению с  $G_B$  СП<sub>8</sub>. Действительно, проведенные нами оценки величин радиационных выходов форм В показали, что в случае СП<sub>8</sub> значение  $G_B$  почти на порядок меньше, чем для СП<sub>8</sub> (см. таблицу).

Аналогичные результаты по зависимости эффективности радиационного окрашивания СПП от их структуры были получены при исследовании импульсного радиолиза бензольных растворов индолиновых СПП — соединений  $СП_3^*$ ,  $СП_8^*$ ,  $СП_{14}^*$ , имеющих бензопирановые части, подобные бензопирановым частям  $СП_3$ ,  $СП_8$ ,  $СП_{14}$  соответственно [7, 58, 59, 60]. В работе [60] приводится схема, по которой осуществляется окрашивание СПП при радиолизе

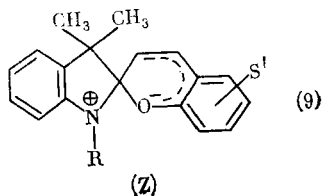


где  ${}^3\text{X}^*$  — триплетное состояние X-изомера СПП. Значения констант реакций образования формы В в растворе, продутном гелием, равны ( $\text{с}^{-1}$ ):  $k_4 \geq 10^8$ ,  $k_3 \cong 10^4$ , а в присутствии кислорода:  $k_4 \geq 10^8$ ,  $k_3 \cong 1,5 \cdot 10^6$  [59, 60]. В работах [59, 60] отмечается, что соотношение быстрой и медленной стадий, реакции образования формы В сильно зависит от структуры СПП. Так, например, отношение оптических плотностей поглощения формы В в максимуме ее длинноволновой полосы поглощения  $D_{\lambda_{\text{макс}}}^1/D_{\lambda_{\text{макс}}}^2$  ( $D_{\lambda_{\text{макс}}}^1$  измерена сразу после импульса длительностью в 40 нс,  $D_{\lambda_{\text{макс}}}^2$  — через 1 мкс) для  $СП_3^*$  равно 0,6, для  $СП_{14}^*$  — 0,3 и 0 для  $СП_8$  [60]. Отсутствие быстрой стадии реакции образования формы В для  $СП_8$  может быть объяснено тем, что химически активное состояние  $T_{\pi, \pi^*, \pi_n^*}$  ( ${}^3\text{A}^*$ ) эффективно дезактивируется вследствие внутренней конверсии его в состояние  $T_{\pi', \pi^*, \pi_n^*}$ , которое не является химически активным.

В работе [60] отмечается предпочтительность метода импульсного радиолиза для исследования механизма образования окрашенной формы СПП из триплетных состояний исходной формы СПП по сравнению с методом сенсibilизированного фотоокрашивания СПП ввиду того, что введение в высоких концентрациях добавок доноров триплетной энергии вносит неопределенность в интерпретацию происходящих в системе процессов.

В работе [59] выявлена короткоживущая полоса поглощения в области 450 нм, которая отнесена к триплет-триплетному переходу промежуточного продукта, по своей природе являющегося *цис*-циссоидным изомером СПП (X-изомер) в триплетном состоянии. В то же время основное состояние X-изомера не проявлялось оптически в области длин волн от 450 до 650 нм [59] (полоса поглощения, обусловленная  $S_0 \rightarrow S_1$ -переходом X-изомера лежит в области 440—460 нм [6, 9—11]).

В [61, 62] методом ЭПР наблюдали образование триплетных состояний исходных форм СПП при фотолизе монокристаллов нитрозамещенных СПП при низких температурах. Автор [61] наблюдающиеся сигналы ЭПР приписал спектру ЭПР радикальной пары со средним расстоянием между парамагнитными центрами, равным 0,26 нм. В работе [29, 61] высказано предположение, что данные радикальные пары образуются в результате внутримолекулярного фотопереноса электрона из индолиновой части СПП в его бензопирановую часть и могут быть представлены в виде схемы:



Расстояние между гетероатомами азота и кислорода индолиновой и бензопирановой частей, определенное с помощью рентгеноструктурного анализа [5], равно 2,3 Å. Если учесть, что различие между этой величиной и средним расстоянием между парамагнитными центрами в триплетной радикальной паре может быть обусловлено пространственной делокализацией взаимодействующих электронов и неточностью описания их взаимодействия моделью точечных диполей [63], то, по-видимому, механизм образования этих пар, предложенный в [29], действительно может иметь место. Следует отметить, что в работах [15, 29] высказывается также предположение об участии промежуточного продукта Z в реакции фотоокрашивания СПП. Укажем, что, вообще говоря, триплетное состояние X-изомера, триплет-триплетному поглощению которого авторы [59, 60] приписывают короткоживущую полосу при 450 нм, по своей природе может быть близко к Z.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bertelson R. C. In: Photochromism, N. Y.: Wiley — Intersci., 1971, ch. 2.
2. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.
3. Барачевский В. А., Козенков В. М., Герулайтис Ю. Н. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1974, т. 19, с. 161.
4. Барачевский В. А., Гальберштам М. А., Герасименко Ю. Е., Герулайтис Ю. Н. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 14, с. 85.
5. Шибаева Р. П., Розенберг Л. П., Холманский А. С., Зубков А. В. ДАН СССР, 1976, т. 226, с. 1374.
6. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Кузьмин С. Г., Барачевский В. А. Оптика и спектр., 1974, т. 37, с. 378.
7. Крюков А. Ю., Ванников А. В., Бешенко С. И., Ермакова В. Д., Лукин Л. Ф., Черкашин М. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 323.
8. Bergovici T., Heiligman-Rim R., Fisher E. Mol. Photochem., 1969, v. 1, p. 23.
9. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектр., 1974, т. 37, с. 1174; 1978, т. 45, с. 399.
10. Барачевский В. А. В кн.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах, Л.: Наука, 1977, с. 182.
11. Кузьмин В. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, М.: Ин-т химической физики, 1978.
12. Heiligman-Rim R., Hirschberg Y., Fisher E. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2465, 2470.
13. Tyer N. W., Becker R. S. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1289, 1295.
14. Becker R. S., Dolan E., Balke D. E. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 239.
15. Шигорин Д. Н. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, с. 2681.
16. Шигорин Д. Н. Там же, 1977, т. 51, с. 1894.
17. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектр., 1976, т. 40, с. 1084.
18. Лашков Г. И., Севостьянова М. К., Шабля А. В., Шахвердов Т. А. В кн.: Молекулярная фотоника, Л.: Наука, 1970, с. 299.
19. Мурин В. А., Манджиков В. Ф., Барачевский В. А. Оптика и спектр., 1977, т. 42, с. 79.
20. Reeves D. A., Wilkinson F. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1973, v. 9, p. 1381.
21. Bach H., Kalvert J. G. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2609.
22. Лашков Г. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, Л.: Государственный оптический институт, 1971.
23. Шахвердов Т. А., Шабля А. В. Оптика и спектр., 1968, т. 24, с. 619.
24. Шахвердов Т. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1968, т. 32, с. 1564.
25. Appiou P., Giglielmetty R., Garhier F. J. Photochem., 1978, v. 8, p. 145.

26. Белайц И. Л., Платонова Т. Д. Оптика и спектр, 1973, т. 35, с. 218.
27. Bercošić T., Fisher E. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5687.
28. Лашков Г. И., Ермолаев В. Л., Шабля А. В. Оптика и спектр., 1966, т. 21, с. 546.
29. Зубков А. В., Холманский А. С. ДАН СССР, 1976, т. 239, с. 377.
30. Зубков А. В., Холманский А. С., Корицкий А. Т. Химия выс. энергий, 1977, т. 11, с. 381.
31. Холманский А. С., Зубков А. В. Высокомолекуляр. соед., 1979, т. 21 А, с. 1999.
32. Гришина А. Д., Ермакова В. Д. Там же, 1978, т. 20 А, с. 2559.
33. Холманский А. С., Зубков А. В., Пармон В. Н., Дюмаев К. М. Химия выс. энергий, 1979, т. 13, с. 236.
34. Appriou P., Brelivert J., Trebaue C., Giglielmetty R. J. Photochem., 1976, v. 6, p. 47.
35. Appriou P., Giglielmetty R., Botrell A., Le Benze A. Ibid., 1978, v. 8, p. 73.
36. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
37. Appriou P., Trebaul C., Brelivert J., Garnier F., Giglielmetty R. Bull. Soc. chim., France, 1976, p. 2039.
38. Холманский А. С., Зубков А. В. ДАН СССР, 1978, т. 239, с. 908.
39. Холманский А. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, М.: Ин-т химической физики, 1979.
40. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
41. Le Benze A., Botrel A., Samat A., Giglielmetty R. J. Mol. Struct., 1977, v. 40, p. 77.
42. Suppan P. J. Mol. Spectr., 1969, v. 30, p. 17.
43. Dandel R. Adv. in Quantum Chem., 1967, v. 3, p. 161.
44. Welleben J., Testa A. C. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 429.
45. Kole J., Becker R. S. Ibid., 1967, v. 71, p. 4045.
46. Becker R. S., Miche J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5931.
47. Suzuki H. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules, N. Y., 1967.
48. Kojima M., Tanaka J., Nagakura S. Teor. Chim. Acta, 1965, v. 3, p. 432.
49. Свєрдлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Наука, 1973.
50. Murrelli J. N. The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. London — N. Y., 1964.
51. Sakini V. E., Keplinger E., Hellibrand M. Revue Roumaine de Chimie, 1967, v. 12, p. 361.
52. Миллиареси Е. Е., Ручкин В. Е. ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 108.
53. Нурмухаметов Р. Н. Оптика и спектр., 1967, т. 23, с. 389.
54. Мак-Глин С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972.
55. Багдасарьян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976.
56. Hirshberg Y. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 758.
57. Hirshberg Y. Bull. Res. Council Israel, 1958, v. 7A, p. 228.
58. Крюков А. Ю., Ванников А. В., Ермакова А. Д., Бешенко С. И., Черкашин М. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1916.
59. Ванников А. В., Крюков А. Ю. Химия выс. энергий, 1978, т. 12, с. 234.
60. Крюков А. Ю., Ванников А. В. Там же, 1978, т. 12, с. 504.
61. Зубков А. В. ДАН СССР, 1974, т. 216, с. 1059.
62. McBride J. M., Evans G. T. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 36, p. 41.
63. Пармон В. Н., Кокорин А. Н., Жидомиров Г. М. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 132.

Научно-исследовательский  
институт органических  
полупродуктов и красителей, Москва