

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1981 г.

ТОМ 1

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 535.37 : 541.143

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Чибисов А. К.

Обсуждены современные представления о механизме переноса электрона в фотохимических реакциях в растворе. Рассмотрены тушение возбужденного состояния по механизму переноса электрона, промежуточные состояния и роль среды в реакции образования ион-радикалов, реакционная способность возбужденных состояний в реакции переноса электрона, а также энергетика этой реакции.

Библиография — 203 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1169
II. Энергетика реакций переноса электрона	1170
III. Тушение возбужденного состояния как результат переноса электрона	1174
IV. Природа возбужденного состояния молекул, участвующих в реакции переноса электрона	1178
V. Реакционная способность возбужденного состояния в реакции переноса электрона	1184
VI. Промежуточные состояния в реакции образования ион-радикалов	1187
VII. Роль среды в процессах переноса электрона	1190

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди различных типов фотохимических превращений реакция переноса электрона — одна из наиболее распространенных. Процессы переноса электрона лежат в основе многих реакций органической фотохимии (например, гетеролитического замещения [1—4]) и фотохимии координационных соединений [5—8], фотохимических способов регистрации информации [9, 10] и прежде всего спектральной сенсибилизации в фотографии [11—14], процессов фотодеструкции красителей [15], а также многих фотобиологических процессов, например, фотосинтеза [16, 17]. Широко исследуются фотохимические окислительно-восстановительные реакции с участием ароматических, карбонильных и гетероциклических соединений [4, 18], красителей различных классов [15, 19—21], пигментов [22—25], а также координационных соединений [5—8] и неорганических ионов [26—28].

В последние годы в этой области изучения фотохимических реакций были достигнуты определенные успехи, обусловленные главным образом прогрессом в развитии техники эксперимента. Применениеnano- и pi-

косекундных лазеров позволило подробно изучить механизм переноса электрона и исследовать свойства промежуточных продуктов окислительно-восстановительных фотопереакций. За последнее время опубликовано много работ, ставивших своей целью установление корреляции между эффективностью переноса электрона и свойствами реагирующих молекул, а также посвященных изучению энергетики и кинетики реакций переноса электрона, выяснению роли среды и т. д.

В данном обзоре рассмотрены существующие в настоящее время представления о механизмах переноса электрона в фотохимических реакциях, протекающих в растворах. Современные взгляды на механизм окислительно-восстановительных фотопереакций в известной мере основаны на имеющихся теориях переноса электрона [29—32], а также на особенностях поведения возбужденных молекул.

II. ЭНЕРГЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Фотохимическая реакция (в том числе переноса электрона) начинается с поглощения молекулярной системой света, что приводит к образованию электронно-возбужденных состояний. Свойства молекул в возбужденном состоянии могут существенно отличаться от свойств молекул в основном (невозбужденном) состоянии, что проявляется в изменениях дипольного момента, поляризуемости и геометрии молекулы, в изменениях положения кислотно-основного равновесия, а также значений потенциалов ионизации и сродства к электрону и др. [1, 4, 21, 25, 33—37].

Для реакции переноса электрона, протекающей в газовой фазе между молекулами донора Δ и акцептора A , изменение свободной энергии ΔG достаточно точно определяется соотношением

$$\Delta G = I_{\Delta} - E_A, \quad (1)$$

где I_{Δ} — потенциал ионизации донора, E_A — сродство акцептора к электрону.

При фотовозбуждении потенциал ионизации I_{Δ} уменьшается на величину энергии возбуждения донора $E(^{1,3}\Delta^*)$ ¹, а сродство к электрону E_A увеличивается на величину энергии возбуждения акцептора $E(^{1,3}A^*)$ [33]. Таким образом, для реакции фотохимического переноса электрона, например, между $^{1,3}A^*$ и Δ



изменение свободной энергии ΔG определяется соотношением

$$\Delta G = I_{\Delta} - [E_A + E(^{1,3}A^*)]. \quad (2)$$

Если фотопереакция протекает между электронейтральными молекулами, то в результате переноса электрона происходит образование ион-радикальной пары $A^{\pm}\Delta^{\mp}$, стабилизируемой кулоновским взаимодействием



В этом случае изменение свободной энергии равно

$$\Delta G = I_{\Delta} - [E_A + E(^{1,3}A^*)] - e^2/R, \quad (3)$$

¹ Индекс 1,3 означает мультиплетность состояния (синглет, триплет).

где e — заряд электрона и R — расстояние между центрами молекул А и Д. Перенос электрона в реакциях (I) и (II) становится возможным при условии $\Delta G < 0$.

При рассмотрении энергетики фотопереакции, протекающей в растворе, необходимо учитывать энергию переноса молекул $^{1,3}\text{A}^*(^{1,3}\text{D}^*)$, А(Д), ион-радикалов A^\cdotD^+ и ион-радикальной пары A^\cdotD^+ из газовой фазы в конденсированную. Энергия переноса (сольватации) ионов (ион-радикалов) из вакуума в среду с диэлектрической постоянной ϵ определяется по Борну выражением:

$$\Delta G(\text{A}^\cdot) + \Delta G(\text{D}^+) = -\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{R_{\text{A}^\cdot}} + \frac{1}{R_{\text{D}^+}} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (4)$$

где R_{A^\cdot} и R_{D^+} — радиусы ион-радикалов A^\cdot и D^+ соответственно. Следовательно, для реакции фотохимического переноса электрона в растворе, приводящей к образованию сольватированных ион-радикалов как конечных продуктов (реакция, аналогичная (I)), изменение свободной энергии равно

$$\Delta G = I_\text{d} - [E_\text{A} + E(^{1,3}\text{A}^*)] - \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{R_{\text{A}^\cdot}} + \frac{1}{R_{\text{D}^+}} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right). \quad (5)$$

Энергия переноса ионной (ион-радикальной) пары, имеющей эффективный радиус r и дипольный момент μ , из вакуума в среду с диэлектрической постоянной ϵ определяется по Кирквуду выражением [38]:

$$\Delta G(\text{A}^-\text{D}^+) \approx -\frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right). \quad (6)$$

Если в результате фотопереакции переноса электрона в качестве конечного продукта происходит образование сольватированной ион-радикальной пары (эксплекса), то изменение свободной энергии реакции, аналогичной (II), равно

$$\Delta G = I_\text{d} - [E_\text{A} + E(^{1,3}\text{A}^*)] - \frac{e^2}{R} - \frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right). \quad (7)$$

Для реакции переноса электрона, протекающей в растворе, удобно перейти от значений I_d и E_A , известных для газовой фазы, к значениям потенциалов полуволн полярографического окисления донора $E_{1/2}(\text{D}/\text{D}^+)$ и полярографического восстановления акцептора $E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A})$ [39—42]:

$$I_\text{d} = E_{1/2}(\text{D}/\text{D}^+) - \Delta G(\text{D}^+) + \text{const}, \quad (8)$$

$$E_\text{A} = E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A}) + \Delta G(\text{A}^-) + \text{const}. \quad (9)$$

Значения потенциалов полуволн известны для многих ароматических углеводородов [43—48], неорганических соединений [49—52], красителей [53, 54] и пигментов [25]. Изменение свободной энергии переноса электрона в фотохимической реакции, аналогичной (I), записанное через потенциалы $E_{1/2}$ имеет вид

$$\Delta G = E_{1/2}(\text{D}/\text{D}^+) - [E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A}) + E(^{1,3}\text{A}^*)], \quad (10)$$

а для фотохимической реакции переноса электрона, аналогичной (II),

$$\begin{aligned} \Delta G &= E_{1/2}(\text{D}/\text{D}^+) - [E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A}) + E(^{1,3}\text{A}^*)] + \\ &+ \frac{e^2}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{R_{\text{D}^+}} + \frac{1}{R_{\text{A}^\cdot}} \right) - \frac{e^2}{R} - \frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Значения электрохимических потенциалов молекул в основном, синглетно-возбужденном и триплетном состояниях

Вещество	$E_{1/2}(\text{Д}/\text{Д}^+)$, B	$-E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A})$, B	${}^1E^*$, эВ	${}^3E^*$, эВ	$-\frac{[E_{1/2}(\text{Д}/\text{Д}^+)]}{-[E({}^1\text{Д}^*)]}_B$	$-\frac{[E_{1/2}(\text{Д}/\text{Д}^+)]}{-[E({}^3\text{Д}^*)]}_B$	$\frac{E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A})}{E({}^1\text{A}^*)}_B +$	$\frac{E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A})}{E({}^3\text{A}^*)}_B +$
Дифенил	—	2,65 [48]	4,09 [15]	2,82 [15]	—	—	1,44	0,17
Нафталин	—	2,58 [48]	3,93 [15]	2,62 [15]	—	—	1,35	0,04
Фенантрен	—	2,51 [48]	3,58 [15]	2,68 [15]	—	—	1,07	0,17
Антрацен	—	1,96 [48]	3,26 [15]	1,85 [15]	—	—	1,30	-0,11
Тетрацен	—	1,53 [48]	2,62 [15]	1,27 [15]	—	—	1,09	-0,26
Хлорофилл <i>a</i>	0,54 [25]	1,11 [25]	1,85 [25]	1,33 [25]	1,31	0,79	0,74	0,22
Хлорофилл <i>b</i>	0,65 [25]	1,05 [25]	1,91 [25]	1,39 [25]	1,26	0,74	0,86	0,34
Феофитин <i>a</i>	0,92 [25]	0,84 [25]	1,84 [25]	1,33 [25]	0,92	0,41	1,00	0,49
Бактериохлоро- филл	0,40 [25]	1,08 [25]	1,58 [25]	1,00 [25]	1,18	0,60	0,50	-0,08
Порфин	0,93 [25]	1,18 [25]	2,02 [25]	1,56 [25]	1,09	0,63	0,84	0,38
Рибофлавин	—	0,61 [25]	2,50 [25]	2,02 [25]	—	—	1,89	1,41
Индол	1,26 [25]	—	4,28 [25]	3,09 [25]	3,02	1,83	—	—
Эозин	0,89 [53]	1,09 [53]	2,33 [53]	1,84 [15]	1,44	0,95	1,24	0,75
Акридиновый оранжевый	1,04 [53]	1,13 [53]	2,52 [53]	2,07 [15]	1,48	1,03	1,39	0,94
Тионин	1,27 [53]	0,43 [53]	2,05 [53]	1,69 [55]	0,78	0,42	1,62	1,26
Феносафранин	1,32 [53]	0,67 [53]	2,34 [53]	1,77 [22]	1,02	0,45	1,67	1,10
Ru(dipy) ₃ ⁺	1,29 [25]	1,33 [25]	—	2,10 [25]	—	0,81	—	0,77

Из (10), в частности, следует, что потенциал полярографического восстановления увеличивается (потенциал полярографического окисления уменьшается) на величину энергии электронного возбуждения. В таблице приведены значения $E_{1/2}$ и $E({}^1\text{A}^*, {}^3\text{A}^*)$ для ряда соединений. Таким образом, условием протекания реакции (I) в растворе является выполнение неравенства

$$E_{1/2}(\text{Д}/\text{Д}^+) - E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A}) - E({}^1\text{A}^*) < 0. \quad (12)$$

Использование соотношения (12) удобно для оценки возможности протекания реакции переноса электрона в конкретной системе ${}^1\text{A}^* - \text{Д}$.

Эффективность образования конечных продуктов реакции переноса электрона определяется в основном энергетикой промежуточных стадий. На рис. 1 представлена обобщенная энергетическая схема переноса электрона между молекулами акцептора ${}^1\text{A}^*$ и донора Д^2 . Процесс переноса электрона с образованием сольватированных ион-радикалов включает последовательность следующих стадий.

1. Образование комплекса встреч $({}^1\text{A}^*\text{Д})$ между синглетно-возбужденной молекулой ${}^1\text{A}^*$ и молекулой Д в основном состоянии в результате диффузионных встреч ${}^1\text{A}^*$ и Д :



Реакция (III) конкурирует с процессом интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние ${}^3\text{A}^*$, а также с процессами флуоресценции и внутренней конверсии. Изменение свободной энергии реакции (III) составляет

$$\Delta G = -RT \ln \Delta V, \quad (13)$$

² Рассуждения остаются теми же при рассмотрении реакции переноса электрона между ${}^1\text{D}^*$ и A .

где ΔV — относительное изменение объема при образовании комплекса [48].

2. Адиабатический перенос электрона в комплексе $(^1A^*\Delta)$ с образованием колебательно-возбужденного состояния переноса заряда ${}^1(A^-D^+)_{\text{ФК}}$ (франк-кондоносовское состояние).

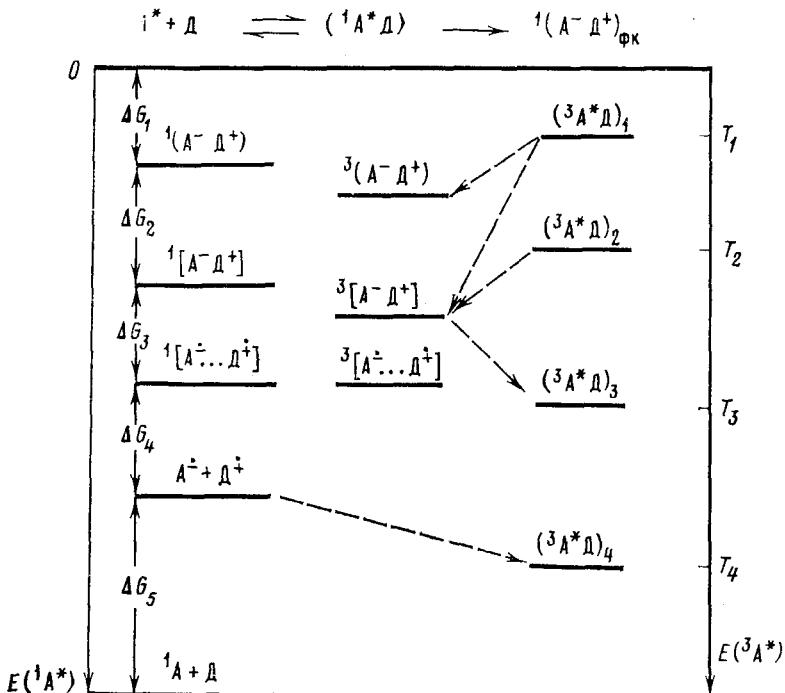


Рис. 1. Энергетическая схема переноса электрона в фотохимической реакции между акцептором A^* и донором D (объяснение в тексте)

3. Колебательная релаксация из ${}^1(A^-D^+)_{\text{ФК}}$ в термолизованное состояние ${}^1(A^-D^+)$, происходящая за 10^{-12} с, с сохранением первоначальной ориентации молекул растворителя. Образование термолизованной ион-радикальной пары в триплетном состоянии ${}^3(A^-D^+)$ может происходить при следующих условиях: 1) переход в триплетное состояние T_1 , эффективно конкурирует с тушением флуоресценции ${}^1A^*$ молекулами донора D , 2) триплетный уровень T_1 , расположен выше уровня, отвечающего состоянию переноса заряда ${}^3(A^-D^+)$. Изменение свободной энергии ΔG_1 (см. рис. 1) равно

$$\Delta G_1 = E_{1/2}(D/D^+) - [E_{1/2}(A^-/A) + E({}^1A^*)] + \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{R_{D^+}} + \frac{1}{R_{A^-}} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) - \frac{e^2}{R} - \frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right), \quad (14)$$

где n — показатель преломления среды. Таким образом, необходимым условием тушения флуоресценции (или триплетного состояния) акцептора донором электрона является $\Delta G_1 < 0$.

4. Переориентация молекул растворителя вокруг ион-радикальной пары ${}^1(A^-D^+)$ за время 10^{-11} — 10^{-10} с с образованием стабилизированной молекулами растворителя ион-радикальной пары ${}^1[A^-D^+]$ (эксплекса). Ион-радикальная пара ${}^3[A^-D^+]$ может образоваться через

триплетное состояние, при этом энергетически возможны пути с участием как $(^3\text{A}^*\text{D})_1$, так и $(^3\text{A}^*\text{D})_2$. Однако перенос электрона через T_2 -состояние менее вероятен, так как требует определенной ориентации молекул растворителя вокруг ион-радикальной пары $[A^-D^+]$. Процесс сольватации может приводить к образованию сольватно-разделенной ион-радикальной пары $[A^\cdot \dots D^\cdot]$ и $[A^\cdot \dots D^\cdot]$, стабилизируемой кулоновским взаимодействием, возникающим между ион-радикалами А и Д. Изменения свободной энергии ΔG_2 и ΔG_3 составляют

$$\Delta G_2 = -\frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right), \quad (15)$$

$$\Delta G_3 = -\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{R_{D^\cdot}} + \frac{1}{R_{A^\cdot}} \right) \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \right) - \frac{e^2}{\varepsilon a} + \frac{e^2}{R} + \frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right), \quad (16)$$

где a — расстояние между A^\cdot и D^\cdot в сольватно-разделенной ион-радикальной паре.

5. В полярных средах происходит диссоциация сольватно-разделенной ион-радикальной пары на сольвированные ион-радикалы; при этом изменение свободной энергии реакции равно

$$\Delta G_4 = e^2/\varepsilon a. \quad (17)$$

6. Образование ион-радикальных пар в триплетном состоянии $[A^-D^+]$ и $[A^\cdot \dots D^\cdot]$ из триплетного состояния T_3 энергетически маловероятно и требует энергии активации.

7. В результате рекомбинации ион-радикалов может происходить заселение триплетного уровня T_4 при условии, что

$$E_{1/2}(D/D^+) - E_{1/2}(A^-/A) > T_4. \quad (18)$$

Приведенные выше соотношения (14) — (18) позволяют найти величины изменений свободной энергии соответствующих процессов и, следовательно, сделать вывод о возможности их протекания.

III. ТУШЕНИЕ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ КАК РЕЗУЛЬТАТ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Перенос электрона в фотохимических реакциях между молекулами, например, акцептора ${}^{1,3}\text{A}^*$ и донора Д может происходить как в результате диффузионных встреч ${}^{1,3}\text{A}^*$ и Д, так и внутри возбужденного комплекса, предварительно образованного невозбужденными молекулами А и Д. Ниже рассмотрен механизм реакций переноса электрона, протекающей в результате диффузионных встреч ${}^{1,3}\text{A}^*$ и Д; предполагается, что комплекс между А и Д не образуется.

Перенос электрона в фотохимической реакции органических соединений может протекать как через синглетно-возбужденное, так и триплетное состояние партнеров. Взаимодействие между ${}^{1,3}\text{A}^*$ и Д с неизбежностью приводит к появлению дополнительного пути деградации энергии возбуждения молекулы ${}^{1,3}\text{A}^*$, и вследствие переноса электрона происходит сокращение времени жизни возбужденных молекул в присутствии тушащей добавки. Для реакции между синглетно-возбужденными молекулами акцептора ${}^1\text{A}^*$ и невозбужденными молекулами донора Д



сокращение времени жизни молекул ${}^1\text{A}^*$ в присутствии Д следует уравнению Штерна — Фольмера (19)

$$\tau_s^0/\tau_s = 1 + k_q^S \tau_s^0 [\text{Д}], \quad (19)$$

где τ_s^0 и τ_s — время жизни синглетно-возбужденных молекул ${}^1\text{A}^*$ в отсутствие и присутствии молекул донора соответственно. Для реакции между триплетными молекулами акцептора ${}^3\text{A}^*$ и невозбужденными молекулами донора Д

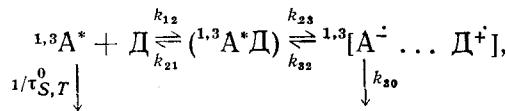


сокращение времени жизни триплетных молекул акцептора в присутствии тушащей добавки Д описывается уравнением, аналогичным (19), k_q^S и k_q^T — константы скоростей тушения соответствующих состояний.

Таким образом, экспериментальное обнаружение линейной зависимости относительного уменьшения времени жизни возбужденных молекул от концентрации тушащей добавки непосредственно указывает на возможность переноса электрона. Следует, однако, отметить, что не всякий процесс тушения возбужденного состояния ${}^1,{}^3\text{A}^*$ под действием добавки Д , количественно описываемый зависимостью (19), обусловлен реакцией переноса электрона (IV) или (V). Зависимость типа Штерна — Фольмера выполняется и для многих других процессов, например, для триплет-триплетного переноса энергии между акцептором и донором и для реакции переноса атома водорода между ${}^1,{}^3\text{A}^*$ и Д . Для реакции переноса электрона характерны, во-первых, образование эксплекса (в малополярных средах), во-вторых, образование сольватированных ион-радикалов (в полярных средах) и, в-третьих, существование корреляции между эффективностью тушения возбужденного состояния и электронодонорными (акцепторными) свойствами тушителя.

Между константами скоростей тушения k_q^S (k_q^T) и электронодонорными свойствами тушителя может быть установлена определенная зависимость. В полярных средах перенос электрона, осуществляемый в комплексе встреч между возбужденной молекулой акцептора и молекулой тушителя-донора, приводит к образованию сольватно-разделенной ион-радикальной пары и описывается схемой 1 [56].

Схема 1



где k_{12} , k_{21} , k_{23} , k_{32} и k_{30} — константы скоростей соответствующих процессов.

Из схемы 1 следует, что

$$k_q^S \text{ (или } k_q^T) = \frac{k_{12}}{1 + (1 + k_{32}/k_{30}) k_{21}/k_{23}}, \quad (20)$$

Выражение (20) может быть записано в следующем виде:

$$k_q^S, k_q^T = k_{12}/\left[1 + \frac{k_{12}}{K_p k_{30}} \left(e^{\Delta G_{23}^{\ddagger}/RT} + e^{\Delta G_{23}/RT} \right) \right], \quad (21)$$

где ΔG_{23}^{\ddagger} — свободная энергия активации, ΔG_{23} — изменение свободной энергии при переносе электрона в комплексе встреч, $K_p = k_{12}/k_{21}$ — константа равновесия.

Между ΔG_{23}^{\ddagger} и ΔG_{23} существует соотношение:

$$\Delta G_{23}^{\ddagger} = \Delta G_{23}/2 + [(\Delta G_{23}/2)^2 + (\Delta G_{23}^{\ddagger}(0))^2]^{1/2}, \quad (22)$$

где $\Delta G_{23}^{\ddagger}(0)$ — свободная энергия активации для $\Delta G_{23}=0$.

Выражение (21) может быть упрощено в следующих двух случаях.

1. $\Delta G_{23} \ll 0$ и $\Delta G_{23}^{\ddagger} \approx 0$, тогда

$$k_q^S \text{ (или } k_q^T) = k_{12}/(1 + k_{21}/k_{30}). \quad (23)$$

В этом случае значения констант скоростей тушения k_q^S и k_q^T постоянны и не зависят от природы донора-тушителя. Из работы [56] следует, что для реакции переноса электрона между синглетно-возбужденными молекулами ряда ароматических углеводородов (антрацен, 3,4-бензакридин и др.) и молекулами донора электрона (тетраметил-*n*-фенилендиамин, диэтиланилин, дифенилметиламин и др.) отношение $k_{21}/k_{30} < 1$, и в соответствии с (23) константа скорости тушения флуоресценции практически совпадает с константой k_{12} , определяемой диффузией реагирующих молекул.

2. $\Delta G_{23} \gg 0$ и $\Delta G_{23}^{\ddagger} \approx \Delta G_{23}$, тогда

$$k_q^S \text{ (или } k_q^T) = \frac{K_p k_{30}}{2} e^{-\Delta G_{23}/RT}; \quad (24)$$

в соответствии с (24) между $\ln k_q^S$, $\ln k_q^T$ и ΔG_{23} должна существовать линейная зависимость. На рис. 2а и б приведены зависимости значений k_q^S от ΔG_{23} для реакции между ароматическими углеводородами и донорами электрона [56] и k_q^T/k_{12} от ΔG_{23} для реакции между тионином и донорами электрона [57]. Из рис. 2 видно, во-первых, что значения k_q^S и k_q^T постоянны в широком диапазоне значений ΔG_{23} , начиная с $\Delta G_{23} < 10$ ккал/моль и, во-вторых, что значения $\ln k_q^S$ и $\ln k_q^T$ прямо пропорциональны ΔG_{23} , начиная с $\Delta G_{23} > 3$ ккал/моль. Таким образом, рисунок 2 иллюстрирует хорошее согласие экспериментальных данных с результатами теоретического рассмотрения соотношений (21)–(24).

Зависимости, подобные приведенным на рис. 2, получены также при тушении флуоресценции пирена и антрацена рядом акцепторов электрона [58], рубицена и акридина некоторыми аминами [59, 60], замещенных нафтилина диенами [61], ароматических углеводородов и азастильбенов неорганическими анионами [49, 52, 62], дипиридиловых комплексов рутения нитросоединениями [63] и органическими донорами электрона [64], ионов уранила катионами металлов [65] и др. Тушение триплетных состояний по механизму переноса электрона (в соответствии с зависимостями (23) и (24)) показано на примерах 2-нафтола [66], бензофенона [67], дурохинона [68], метиленового голубого [69, 70], ряда ароматических углеводородов и карбонильных соединений [71], а также хлорофилла [72, 73].

В неполярных средах перенос электрона также осуществляется в комплексе встреч между возбужденной молекулой, например, акцептора, и невозбужденной молекулой донора и приводит к образованию сольватированной ион-радикальной пары (эксплекса). Схема переноса электрона в этом случае аналогична схеме 1 (различие состоит в замене сольватно-разделенной ион-радикальной пары на эксплекс), а выражения для констант скоростей тушения синглетно-возбужденного и триплетного состояний аналогичны выражениям (20), (21), (23) и (24). Зависимости $\ln k_q^S$ и $\ln k_q^T$ от $\Delta G'_{23}$ ($\Delta G'_{23}$ — изменение свободной эн-

гии в реакции переноса электрона в комплексе встреч с образованием эксиплекса) подобны приведенным на рис. 2 [73—75].

Величина ΔG_{23} может быть выражена через потенциалы полярографического окисления донора и восстановления акцептора

$$\Delta G_{23} = E_{1/2}(D/D^+) - E_{1/2}(A^-/A) - E(^{1,3}A^*) - e^2/ea. \quad (25)$$

Ход зависимости константы скорости тушения от потенциала окисления донора (или восстановления акцептора для реакции фотохимического окисления донора) аналогичен приведенному на рис. 2.

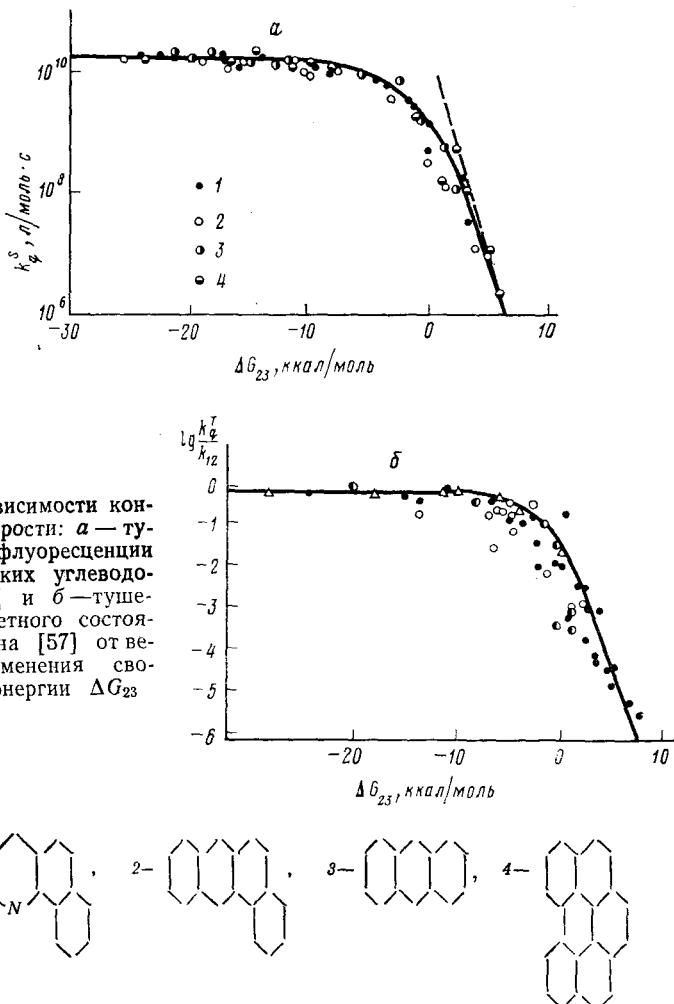


Рис. 2. Зависимости константы скорости: *α* — тушения флуоресценции ароматических углеводородов [56] и *β* — тушения триплетного состояния тионина [57] от величины изменения свободной энергии ΔG_{23}

Необходимо отметить два следствия, вытекающих из рассмотренных соотношений (23) и (24). Во-первых, в соответствии с (23), значения k_q^s и k_q^t могут различаться между собой вследствие отличия констант скорости гибели синглетной и триплетной ион-радикальных пар (k_{so}). Для триплетной пары значение k_{so} должно быть заметно меньше, чем для синглетной пары вследствие запрещенности перехода из триплетной пары в основное состояние исходных продуктов реакции [76—78]. Во-вторых, из (24) следует, что значения k_q^s и k_q^t должны различаться

между собой вследствие различия в ΔG_{23} для реакции, протекающей через синглетно-возбужденное и триплетное состояние соответственно:

$$\ln(k_q^S/k_q^T) = \ln(k_{30}^S/k_{30}^T) + \frac{1}{RT} [E(^1A^*) - E(^3A^*)]. \quad (26)$$

Таким образом, рассмотрение кинетики и термодинамики процесса переноса электрона в фотохимических реакциях позволяет обосновать процесс тушения возбужденного состояния донорами и акцепторами как следствие переноса электрона и находить значения потенциалов окисления (восстановления) молекул-тушителей по величине константы скорости тушения возбужденного состояния.

IV. ПРИРОДА ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ, УЧАСТВУЮЩИХ В РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Перенос электрона энергетически возможен с участием как синглетно-возбужденного, так и триплетного состояний молекул.

1. Перенос электрона с участием триплетного состояния

В жидкких растворах перенос электрона осуществляется в результате диффузионных встреч возбужденной молекулы с молекулой-партнером реакции. Число «удачных» встреч определяется числом столкновений партнеров реакции за время жизни возбужденного состояния. На примере реакций



(где k_r — эффективная константа скорости переноса электрона и k_0 — константа скорости дезактивации возбужденного состояния ${}^{1,3}A^*$) может быть установлена связь между относительным выходом продукта реакции переноса электрона, временем жизни возбужденного состояния и концентрацией партнера D .

Если время жизни продукта существенно превосходит время протекания реакции переноса электрона, то между начальной концентрацией возбужденных молекул $[{}^{1,3}A^*]_0$ и максимальной концентрацией $[A^\cdot]_{\max}$ существует соотношение

$$[A^\cdot]_{\max} = [{}^{1,3}A^*]_0 (1 + k_0/k_r [D])^{-1}, \quad (27)$$

из которого следует, что максимальная концентрация A^\cdot имеет наибольшую величину при условии $k_0 \ll k_r [D]$ и наименьшую при $k_0 \gg \gg k_r [D]$. Для синглетно-возбужденных состояний молекул многих органических веществ типичными значениями констант скоростей являются $k_r \approx 10^9$ л/моль·с и $k_0 \approx 2 \cdot 10^8$ с⁻¹. В этом случае максимальный выход продукта реакции переноса электрона достигается при концентрациях тушителя $[D] > 1$ моль/л. Для триплетных состояний молекул типичными значениями констант являются $k_r \approx 10^8$ л/моль·с и $k_0 \approx 10^3$ с⁻¹; при таких значениях максимальный выход A^\cdot (или D^\cdot) достигается при концентрациях донора $[D] > 10^{-4}$ моль/л [15, 21].

Таким образом, из приведенных данных следует, что вследствие существенного различия во временах жизни синглетно-возбужденных и триплетных молекул перенос электрона при низких концентрациях ту-

шителя может протекать только через триплетное состояние. Доказательства участия триплетного состояния в реакции переноса электрона основываются на ряде экспериментальных данных.

1. Тушение T -состояния акцепторами (донорами) электрона. В известной мере величина константы скорости тушения отражает реакционную способность триплетных состояний. Значение константы находят по данным о затухании триплет-триплетного поглощения.

2. Сравнение времен излучения импульсного источника фотовозбуждения и накопления продуктов переноса электрона. Если реакция проходит через триплетное состояние и по условиям эксперимента время импульсного фотовозбуждения ($\tau_{всп}$) существенно меньше времени жизни триплетного состояния (τ_T), то время достижения максимальной концентрации ($\tau_{макс}$) ион-радикалов при условии низких концентраций тушителя (донор или акцептор электрона) должно удовлетворять условию

$$\tau_{всп} < \tau_{макс} \leq \tau_T. \quad (28)$$

Если образование ион-радикалов происходит с участием синглетно-возбужденного состояния, то максимальная концентрация ион-радикалов будет достигнута за время действия фотоимпульса ($\tau_{макс} \approx \tau_{всп}$).

3. Конкурентное тушение триплетного состояния. Из (VI) и (VII) следует, что в присутствии конкурентного тушителя T -состояния квантовый выход ион-радикалов $\Phi_{A^{\pm}, d^{\pm}}$ падает в соответствии с уравнением

$$\Phi_{A^{\pm}, d^{\pm}} = \Phi_{A^{\pm}, d^{\pm}}^0 (1 + k_Q \tau_T^0 [Q])^{-1}, \quad (29)$$

где $\Phi_{A^{\pm}, d^{\pm}}^0$ — величины, определяемые в отсутствие конкурентного тушителя Q . В качестве конкурентного тушителя могут быть использованы соединения с тяжелыми атомами, а также соединения, являющиеся акцепторами энергии триплетного возбуждения, например кислород и др. [79].

В настоящее время накоплен большой фактический материал, убедительно доказывающий, что перенос электрона происходит через триплетное состояние молекул многих органических соединений. Участие триплетного состояния показано в реакциях восстановления пирена анион-радикалами ($CO_2^{\cdot-}$, $CH_2O^{\cdot-}$, $CH_3CHO^{\cdot-}$) [80], 2-нафтола и 1-антрола хинолином и 4-метилпиридином [81], 4-нитропиридина изопропанолом [82], бензофенона и 2-нафтальдегида аминами [83—86], хинолов аминами и Fe^{2+} [87, 88], а также в реакции фотоокисления фенатиазина нитробензолом [89] и Eu^{3+} [90]. Важная роль триплетного состояния доказана также в реакциях одноэлектронного восстановления и окисления красителей и фотосинтетических пигментов: тионина [91—95], метиленового голубого [60, 69, 96—104], флуоресцина [105—108], эозина [109—111], эритрозина [21], сафранина T [112] и феноасфанина [113], оксонина [114], акридинового оранжевого [115], родамина 6Ж [116—118], полиметиновых красителей [119, 120], хлорофилла [22], [121—130], феофитина [131], Mg -фталоцианина [132], порфиринов [133] и др.

Приведенные выше примеры иллюстрируют реакцию переноса электрона, протекающую в результате диффузионных встреч между триплетной молекулой донора (акцептора) и невозбужденной молекулой партнера (экзогенный акцептор или соответственно донор электрона). Вместе с тем перенос электрона может происходить с участием триплетных состояний молекул также в отсутствие посторонних молекул доноров или акцепторов электрона. В этом случае партнером реакции

может быть молекула в триплетном состоянии (случай триплет-триплетного взаимодействия) или в невозбужденном состоянии (случай концентрационного тушения).



Измерения скорости накопления ион-радикалов, образующихся по реакциям (VIII) и (IX), показали, что константы скорости накопления \bar{A}^\pm всегда меньше, чем константы скорости тушения триплетного состояния в результате триплет-триплетного взаимодействия и концентрационного тушения [19, 21, 111]. Следовательно, наряду с реакциями переноса электрона (VIII) и (IX) протекают процессы «физической» дезактивации триплетных состояний:



Оценка возможности переноса электрона по реакциям (VIII) и (IX) может быть проведена с помощью соотношений:

$$E_{1/2}(A/A^+) - E_{1/2}(\bar{A}/A) - 2E({}^3A^*) < 0, \quad (30)$$

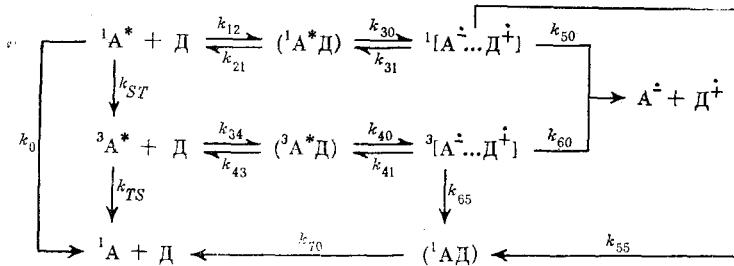
$$E_{1/2}(A/A^+) - E_{1/2}(A^-/A) - E({}^3A^*) < 0. \quad (31)$$

Например, для хлорофилла *a* значения потенциалов полярографического окисления и восстановления составляют соответственно +0,76 и -0,99 В; при этом для триплетного состояния ${}^3E^* = 1,33$ эВ (см. таблицу). Таким образом, в соответствии с (30) и (31) перенос электрона может происходить только при взаимодействии двух триплетных молекул хлорофилла *a*. Обнаружение ион-радикалов пигмента подтверждено в работе [134] измерениями кратковременной проводимости, возникающей при импульсном фотовозбуждении растворов хлорофилла. Перенос электрона по реакциям (VIII) и (IX) установлен для флуоресцеина [105], эозина [135], родамина 6Ж [116, 118] тиазиновых [97, 111] и полиметиновых красителей [120, 136].

2. Кинетический анализ схемы реакции переноса электрона

С увеличением концентрации тушащей добавки возрастает число «удачных» встреч не только между триплетными молекулами и молекулами тушителя, но и между синглетно-возбужденными молекулами и молекулами тушителя. Следовательно, при определенных концентрациях тушителя возможен перенос электрона с участием синглетно-возбужденных состояний молекул, приводящий к образованию ион-радикалов. Образование ион-радикалов в результате реакции переноса электрона между возбужденной молекулой, например, акцептора и невозбужденной молекулой донора происходит только в полярных средах. Ниже приведен анализ зависимости квантового выхода образования ион-радикалов от концентрации партнера-тушителя в реакции переноса электрона, протекающей соответственно через синглетно-возбужденное и триплетное состояния акцептора в соответствии со схемой 2.

Схема 2



Предполагается, что комплекса между невозбужденными молекулами акцептора и донора не образуется; k_0 и k_{ST} — константы скоростей флуоресценции (включая внутреннюю конверсию) и интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние соответственно; k_{TS} — константа скорости интеркомбинационной деградации.

Для реакции, протекающей только через синглетно-возбужденное состояние, существует линейная зависимость между обратной величиной квантового выхода образования сольватированных ион-радикалов (A^\cdot или Д^\cdot) и обратной величиной концентрации донора:

$$\frac{1}{\Phi_{\text{A}^\cdot, \text{Д}^\cdot}^S} = 1 + \frac{k_{55}}{k_{50}} + \left(1 + \frac{k_{55}}{k_{50}}\right) \frac{1}{k_q^S \tau_S^0 [\text{Д}]}, \quad (32)$$

где

$$k_q^S = k_{12} / \left[1 + \frac{k_{21}}{k_{30}} \left(1 + \frac{k_{31}}{k_{50} + k_{55}} \right) \right], \quad (33)$$

$$\tau_S^0 = (k_0 + k_{ST})^{-1}. \quad (34)$$

Для реакции, протекающей только через триплетное состояние (при отсутствии тушения синглетно-возбужденного состояния) зависимость обратной величины квантового выхода образования сольватированных ион-радикалов (A^\cdot или Д^\cdot) от $1/[\text{Д}]$ проходит через минимум в соответствии с соотношением:

$$1/\Phi_{\text{A}^\cdot, \text{Д}^\cdot}^{(T)} = \left(\frac{1 + k_{65}/k_{60}}{\Phi_T} \right) \left(1 + \frac{k_q^S \tau_S^0}{k_q^T \tau_T^0} + k_q^S \tau_S^0 [\text{Д}] + \frac{1}{k_q^T \tau_T^0 [\text{Д}]} \right). \quad (35)$$

где

$$k_q^T = k_{34} / \left[1 + \frac{k_{43}}{k_{40}} \left(1 + \frac{k_{41}}{k_{60} + k_{65}} \right) \right], \quad (36)$$

$$k_q^S = k_{12} / \left[1 + \frac{k_{21}}{k_{30}} \left(1 + \frac{k_{31}}{k_{55}} \right) \right], \quad (37)$$

$$\Phi_T = \frac{k_{ST}}{k_0 + k_{ST}}, \quad (38)$$

$$\tau_T^0 = k_{TS}^{-1}. \quad (39)$$

Зависимости (32) и (35) получены для реакции переноса электрона между возбужденной молекулой акцептора и невозбужденной молекулой донора. Точно такие же выражения для обратных величин квантового выхода образования ион-радикалов могут быть получены для реак-

ции переноса электрона между возбужденной молекулой донора и невозбужденной молекулой акцептора. На рис. 3 приведены ожидаемые в соответствии с (32) и (35) зависимости $1/\phi_{A^{\pm}, D^{\pm}}^{(S,T)}$ от $1/[D]$ для типичных для красителей и пигментов значений $\phi_T \approx 0,5$; $k_q^S \approx 10^{10}$ л/моль·с; $k_q^T \approx \approx 10^9$ л/моль·с (предполагается, что $\Delta G_{30,40} \ll 0$); $\tau_S \approx 10^{-9}$ с; $\tau_T \approx \approx 10^{-4}$ с; $k_{65}/k_{60} \approx 1$ и $k_{55}/k_{50} \approx 10-10^2$. На рис. 3 приведены также экспериментальные данные, полученные для реакции фотоокисления хлорофилла *a* нитробензолом. Из сопоставления экспериментально полученных

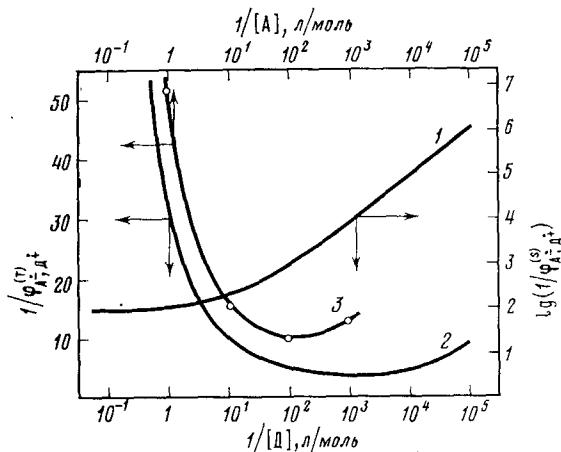


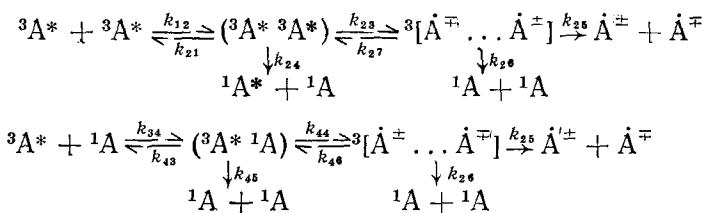
Рис. 3. Зависимости обратной величины квантового выхода образования ион-радикалов от обратной концентрации тушителя возбужденного состояния; 1 и 2 — в соответствии с (32) и (35), 3 — экспериментальные данные для реакции фотоокисления хлорофилла *a* нитробензолом [128]

ной зависимости с зависимостями (32) и (35) следует, что образование ион-радикалов происходит только через триплетное состояние.

Таким образом, вывод о важной роли триплетного состояния в реакции образования продуктов переноса электрона сделан на основании кинетического анализа схемы реакции, предполагающей тушение как синглетно-возбужденного, так и триплетного состояний. Этот вывод нашел подтверждение в прямых экспериментах по переносу электрона между возбужденной молекулой бактериофеофитина и *n*-бензохиноном, выполненных методом пикосекундной спектрофотометрии [137].

Как было указано выше, перенос электрона может происходить в результате взаимодействия как двух триплетных молекул между собой, так и триплетной молекулы с невозбужденной. Реакции переноса электрона и конкурирующие с ним процессы представлены на схеме 3.

Схема 3



Измерения констант скоростей тушения триплетного состояния в результате триплет-триплетного взаимодействия ($k_q^{(T-T)}$) и концентрационного тушения к ($k_q^{(T-S)}$) показывают, что $k_q^{(T-T)}$ превышает $k_q^{(T-S)}$: по порядку величины $k_q^{(T-T)} \approx 10^9$ л/моль·с и $k_q^{(T-S)} \approx 10^7-10^8$ л/моль·с [19, 21, 111, 118, 120]. Различия между $k_q^{(T-T)}$ и $k_q^{(T-S)}$ можно объяснить,

воспользовавшись схемой 3, из которой следует, что

$$k_q^{T-T} \approx k_{12}/(1 + k_{21}/k_{23}) + k_{12}/2(1 + k_{23}/k_{21}). \quad (40)$$

Выражение (40) получено в предположении, что $k_{27} < (k_{25} + k_{26})$, так как $\Delta G_{23} < -20$ ккал/моль (в соответствии с данными таблицы и соотношением (30)) и $k_{24} < k_{23}$, k_{21} .

Из схемы 3 также следует, что

$$k_q^{(T-S)} \approx \frac{k_{34}}{2k_{43}/k_{44}} + \frac{k_{34}}{k_{43}/k_{45}}. \quad (41)$$

Выражение (41) получено в предположении, что $k_{46} \approx k_{25} + k_{26}$ ($\Delta G_{44} > -2-5$ ккал/моль в соответствии с данными таблицы и соотношением (31)) и $k_{43} > k_{45}$, k_{44} . Поскольку $k_{12} = k_{34}$ и $k_{21} = k_{43}$, то различия между $k_q^{(T-T)}$ и $k_q^{(T-S)}$ обусловлены тем, что $k_{44} < k_{23}$. Измерения констант скоростей переноса электрона в результате триплет-триплетного взаимодействия ($k_r^{(T-T)}$) и концентрационного тушения ($k_r^{(T-S)}$) показывают, что $k_r^{(T-T)}$ превышает $k_r^{(T-S)}$ [21, 118, 120]. Объяснение этого факта следует из рассмотрения схемы 3.

С учетом введенных выше допущений из схемы 3 следует, что

$$k_r^{(T-T)} = \frac{k_{12}}{(1 + k_{21}/k_{23})(1 + k_{26}/k_{25})}, \quad (42)$$

$$k_r^{(T-S)} = \frac{k_{34}}{2(k_{43}/k_{44})(1 + k_{26}/k_{25})}. \quad (43)$$

Таким образом, эффективность переноса электрона по механизмам триплет-триплетного взаимодействия и концентрационного тушения определяется процессами, протекающими в ион-радикальных парах.

Образование ион-радикалов в реакции переноса электрона (схема 2) протекает исключительно через триплетное состояние. Объяснение важной роли триплетного состояния заключается в различиях скоростей процессов рекомбинации, протекающих в синглетной и триплетной ион-радикальных парах соответственно. Согласно схеме 2, перенос электрона происходит в комплексах встреч, образованных молекулой донора с синглетно-возбужденной или с триплетной молекулами акцептора. В результате происходит образование ион-радикальных пар в синглетном и триплетном состояниях соответственно. Вероятность диссоциации ион-радикальной пары на сольватированные ион-радикалы определяется отношениями $k_{50}/(k_{31} + k_{50} + k_{55})$ (для пары в синглетном состоянии) и $k_{60}/(k_{41} + k_{60} + k_{65})$ (для пары в триплетном состоянии). Для экзотермических реакций переноса электрона ($\Delta G < -10$ ккал/моль) значения k_{31} и k_{41} вносят малый вклад в суммарную константу скорости гибели ион-радикальных пар и, кроме того, очевидно, что $k_{50} \approx k_{60}$.

Таким образом, отношение вероятностей диссоциации синглетной и триплетной ион-радикальных пар на ион-радикалы равно $(k_{60} + k_{65})/(k_{50} + k_{55})$. Вследствие запрещенности переходов между состояниями различной мультиплетности следует ожидать, что $k_{55} \gg k_{65}$ и, кроме того, $k_{50} < k_{55}$, так как диссоциация ионной пары на ион-радикалы связана с преодолением сил кулоновского взаимодействия. Следовательно, процесс рекомбинации, эффективно протекающий в синглетной паре, существенно подавляет процесс диссоциации синглетной пары в отличие от пары в триплетном состоянии. Так, согласно данным работы [77], образование ион-радикалов в реакции фотохимического окисления бакте-

риофеофитина *n*-бензохиноном действительно происходит исключительно через триплетное состояние, что находит подтверждение при рассмотрении констант скоростей процессов: $k_{55} \approx 10^{12}$, $k_{50} \approx k_{60} \approx 4 \cdot 10^9$ и $k_{65} \ll 4 \cdot 10^9$ с⁻¹.

V. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Образование ион-радикалов в фотохимической реакции переноса электрона — многостадийный процесс. Перенос электрона происходит в комплексе встреч, образованном возбужденной молекулой с невозбужденной молекулой-партнером, и приводит к образованию ион-радикальной пары. Мерой реакционной способности возбужденного состояния в реакции переноса электрона может служить константа скорости k_{23} в схеме 1.

Ниже сравнены реакционные способности синглетно-возбужденного и триплетного состояний. Согласно схеме 2, константа скорости переноса электрона может быть выражена в виде

$$k_{30} \sim \exp(-\Delta G_{30}^\ddagger/RT), \quad (44)$$

$$k_{40} \sim \exp(-\Delta G_{40}^\ddagger/RT), \quad (45)$$

где $\Delta G_{30,40}^\ddagger$ — свободная энергия активации для реакции переноса электрона через синглетно-возбужденное и триплетное состояние соответственно.

Из (44) и (45) следует, что для эндотермических реакций ($\Delta G_{30,40} \gg 0$) с учетом соотношения (22), когда $\Delta G_{30,40}^\ddagger \approx \Delta G_{30,40}$, справедливо выражение:

$$\ln(k_{30}/k_{40}) = (\Delta G_{40} - \Delta G_{30})/RT. \quad (46)$$

Поскольку

$$(\Delta G_{40} - \Delta G_{30}) = E(^1A^*) - E(^3A^*) \equiv \Delta E, \quad (47)$$

то

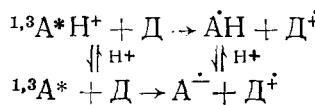
$$\ln(k_{30}/k_{40}) = \Delta E/RT. \quad (48)$$

Таким образом, большая энергия синглетно-возбужденного состояния молекулы по сравнению с энергией триплетного состояния обуславливает большую реакционную способность синглетно-возбужденных молекул. Для экзотермической реакции, когда $\Delta G_{30,40} \ll 0$ и $\Delta G_{30,40}^\ddagger \approx 0$, различие между k_{30} и k_{40} существенно уменьшается.

1. Протонирование возбужденного состояния и сравнительная реакционная способность

Перенос электрона может происходить с участием как протонированных (например, ${}^1, {}^3A^*H^+$), так и депротонированных (${}^1, {}^3A^*$) молекул. Константа скорости тушения возбужденного состояния связана с величиной изменения свободной энергии реакции; следовательно, существует зависимость между изменением свободной энергии реакции переноса электрона и константой протолитического равновесия молекул в возбужденном состоянии. На схеме 4 приведены реакции переноса электрона, протекающие с участием депротонированных и протонированных возбужденных молекул.

Схема 4



Выражения для изменения свободной энергии реакции переноса электрона имеют вид:

$$\Delta G_b = E_{1/2}(\text{D}/\text{D}^+) - [E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A}) + E({}^{1,3}\text{A}^*)], \quad (49)$$

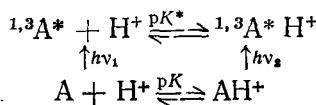
$$\Delta G_a = E_{1/2}(\text{D}/\text{D}^+) - [E_{1/2}(\text{AH}/\text{AH}^+) + E({}^{1,3}\text{A}^* \text{H}^*)]; \quad (50)$$

(индексами *a* и *b* обозначены соответственно протонированное и депротонированное состояния молекул акцептора. Из (49) и (50) следует, что

$$\begin{aligned} \Delta \Delta G = (\Delta G_b - \Delta G_a) &= [E_{1/2}(\text{AH}/\text{AH}^+) - E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A})] + \\ &+ [E({}^{1,3}\text{A}^* \text{H}^+) - E({}^{1,3}\text{A}^*)]. \end{aligned} \quad (51)$$

Из схемы 5 (цикл Ферстера):

Схема 5

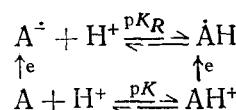


следует соотношение

$$E({}^{1,3}\text{A}^* \text{H}^+) - E({}^{1,3}\text{A}^*) = 2,3RT(pK - pK^*), \quad (52)$$

где *pK* и *pK** относятся к кислотно-основному равновесию для невозбужденных и возбужденных (синглетных и триплетных) молекул (согласно схеме 5 [15]). Из схемы 6

Схема 6



также следует, что

$$E_{1/2}(\text{AH}/\text{AH}^+) - E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A}) = 2,3RT(pK_R - pK); \quad (53)$$

окончательно имеем:

$$\Delta \Delta G = 2,3RT(pK_R - pK^*). \quad (54)$$

Таким образом, из (54) следует, что возрастание константы скорости тушения возбужденного состояния протонированных молекул акцептора молекулами донора электрона определяется условием $pK_R > pK^*$. Для реакции фотохимического восстановления тионина ароматическими углеводородами [57] константа скорости тушения триплетного состояния тионина выше в кислой среде, что находится в соответствии с выводом, следующим из (54), так как для тионина значения $pK_R = 10,4$ и $pK^* = 7,0$.

Вместе с тем, согласно (44) и (45), константа скорости переноса электрона внутри комплекса встречается через изменения свободной энергии активации. Для случая эндотермической реакции переноса электрона отношение константы скорости переноса для реакции протонированных ($k_{30,40}^a$) и депротонированных ($k_{30,40}^b$) возбужденных

молекул выражается через pK_R и pK^* следующим образом:

$$\ln \frac{k_{30,40}^a}{k_{30,40}^b} = 2,3(pK_R - pK^*). \quad (55)$$

Следовательно, вывод о сравнительной реакционной способности протонированных и депротонированных возбужденных молекул может быть сделан на основании значений pK_R и pK^* .

2. Связь между реакционной способностью и характером электронного возбуждения

Для фотохимических реакций переноса электрона наибольший интерес представляют электронно-возбужденные n,π^* - и π,π^* -состояния. Состояние n,π^* заселяется в результате $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, при котором n -электроны гетероатома переходят на разрыхляющую π -орбиталь. Наибольшая информация об участии T_{n,π^*} -состояний в фотохимических реакциях получена на примере карбонилсодержащих соединений [34, 138, 139]. Высокая реакционная способность T_{n,π^*} -состояний в реакции переноса электрона обусловлена появлением дефицита электронной плотности на атоме кислорода карбонильной группы в результате $n \rightarrow \pi$ -перехода. Так, в работе [140] исследована реакция фотовосстановления бензофенона и ацетофенона в водных растворах в результате переноса электрона от карбонат-иона.

Высокая реакционная способность триплетных n,π^* -состояний наблюдается также для ароматических хинонов (бензо-, нафто- и антрахиноны) с низким T_{n,π^*} -уровнем. Известен ряд работ [140—146], в которых образование семихинонных радикалов происходит в результате переноса электрона от ряда неорганических анионов (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , SCN^- , PO_4^{3-} , OH^- и др.). Количественные измерения константы скорости переноса электрона в реакциях фотовосстановления выполнены для антрахинонов в водных растворах [145, 147, 148] методом конкурентных реакций. Значения константы скорости переноса электрона на T_{n,π^*} -состояние 2,6- SO_3 -антрахинона составляют $1,8 \cdot 10^6$ л/моль·с для HCO_3^- и $7,1 \cdot 10^6$ л/моль·с для OH^- .

Как показано выше, мерой реакционной способности возбужденного состояния является константа скорости переноса электрона в комплексе соударений, однако далеко не всегда она может быть определена или оценена. Относительной мерой реакционной способности может быть также квантовый выход продуктов переноса электрона (γ). В работе [140] выполнены измерения γ образования CO_3^{2-} в реакции фотоокисления карбоната различными производными хинонов. Из результатов работы следует, что нафто- и антрахиноны могут быть разделены на две группы: окисляющие карбонат с квантовым выходом γ , близким к единице (нафтохинон-1,4, 8- CH_3 -нафтохинон-1,4, сульфоантрахиноны) и не окисляющие карбонат ($\gamma < 10^{-3}$; гидрокси- и аминопроизводные нафто- и антрахинона).

Такое различие в реакционной способности может быть связано с различным расположением триплетных n,π^* - и π,π^* -уровней в молекулах антрахинонов [149, 150]. Значительно более низкая реакционная способность триплетных π,π^* -состояний по сравнению с n,π^* -состояниями ароматических карбонильных соединений связана с отсутствием дефицита электронной плотности на атоме кислорода в карбонильной группе. Отсутствие данных по значениям констант скорости переноса электрона с участием карбонильных T_{π,π^*} -состояний затрудняет коли-

чественную оценку реакционной способности T_{π,π^*} -состояний. Основные выводы в этом направлении сделаны на основании сравнения значений γ продуктов фотовосстановления карбонильных соединений с различным расположением триплетных n,π^* - и π,π^* -уровней.

Несмотря на значительные различия реакционной способности T_{π,π^*} и T_{π,π^*} -состояний, отмечено, что производные ацетофенона, имеющие нижний T_{π,π^*} -уровень, способны к фотовосстановлению с заметным выходом [151, 152]. Для исследованных фенилалкилкетонов известно, что: а) $\Delta E \approx 1000 \text{ см}^{-1}$ и б) волновая функция T_{π,π^*} -состояния «примешивается» к T_{π,π^*} -состоянию. Таким образом, реакция фотовосстановления фенилкетонов протекает через нижнее триплетное π,π^* -состояние, имеющее частично n,π^* -характер, что и обусловливает заметный квантовый выход реакции. Реакция может протекать также через верхнее T_{π,π^*} -состояние (T_{π,π^*} — нижнее), заселяемое при термическом возбуждении [153].

Таким образом, из рассмотрения приведенных данных видно существенное различие в реакционной способности молекул карбонильных соединений и хинонов, находящихся в T_{π,π^*} -состоянии (по сравнению с T_{π,π^*}) в реакции переноса электрона.

VI. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОН-РАДИКАЛОВ

Как указывалось выше, образование сольватированных ион-радикалов в фотопереакции переноса электрона между молекулами донора и акцептора происходит через ряд промежуточных состояний, включающих эксиплекс и сольватно-разделенную ион-радикальную пару.

Образование эксиплекса, или комплекса в возбужденном состоянии, происходит в результате взаимодействия возбужденной (синглетной, триплетной) молекулы донора (акцептора) с невозбужденной молекулой акцептора (донора [154—158]). Образование эксиплекса наблюдают в неполярных (малополярных) средах по возникновению бесструктурной полосы люминесценции или по возникновению кратковременного поглощения [159, 160]. Существование синглетных эксиплексов надежно установлено для ароматических углеводородов [48, 161—171], аминопиридина [172], флуорена [173], комплексов переходных металлов [174] и др. Триплетные эксиплексы изучены менее подробно, что обусловлено главным образом крайне низкими квантовыми выходами фосфоресценции в жидких растворах. Поэтому существование триплетных эксиплексов устанавливают по возникновению кратковременного поглощения. Триплетные эксиплексы обнаружены между металлопорфиринаами и нитроароматическими соединениями [175—177], хлорофиллом и *n*-бензохиноном [178], феофитином и *n*-бензохиноном [179], бензолом (и его метилпроизводными) и тетрацианбензолом [180] и др. Образование триплетных эксиплексов предполагалось также в ряде работ, посвященных изучению механизма тушения триплетного состояния тиазиновых [94, 95] и полиметиновых красителей [120].

Измерения спектров поглощения эксиплексов, выполненные методом лазерного фотолиза [160], показали, что эксиплексы во многих случаях имеют структуры ионной пары [164—167, 181]. Вместе с тем из спектральных и термодинамических данных также следует, что триплетные эксиплексы ряда металлопорфиринов и хлорофилла имеют структуру ионной пары с частичным переносом заряда [177, 178]. Волновая функция эксиплекса может быть представлена в виде комбинаций волновых функций состояний с полным переносом заряда и состоя-

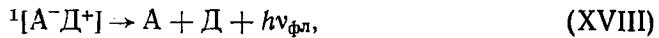
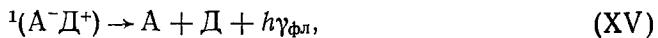
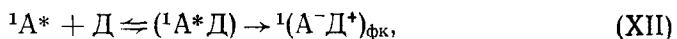
ний с возбуждением, локализованным на одном из компонентов комплекса [61, 182]:

$$\psi_{\text{экс}} = \alpha\psi_1(\bar{A}\bar{D}^+) + \beta\psi_2(A^*\bar{D}) + \gamma\psi_3(A\bar{D}^*). \quad (56)$$

Для синглетных эксиплексов между ароматическими углеводородами и аминами, а также между гетероциклическими соединениями и аминами, имеющими ионную структуру A^-D^+ , измерены дипольные моменты μ , теплоты образования ΔH и молекулярные объемы ΔV . Так, для эксиплекса между 3,4-бензакридином и диэтиланилином $\mu=13,3\pm1,7$ Д [170]. Теплоты образования ($-\Delta H$) изменяются от 6,6 до 10,2 ккал/моль при переходе от эксиплекса между дифенилом и диэтиланилином к эксиплексу между антраценом и диэтиланилином [48]. Изменение молекулярного объема при образовании эксиплекса по сравнению с исходными компонентами составляет $-\Delta V=15,5$ см³·л/моль для пары пирен — диэтиланилин [170].

Как указывалось выше, образование эксиплексов в отличие от комплексов с переносом заряда происходит только в возбужденном состоянии, приводит к тушению флуоресценции исходных молекул (для синглетных эксиплексов) или к тушению триплет-триплетного поглощения (для триплетных эксиплексов) и сопровождается возникновением нового свечения или кратковременного поглощения. Схема реакций переноса электрона, приводящих к образованию эксиплекса, в общих чертах аналогична схеме 1. Применение пикосекундного лазерного возбуждения позволило получить ряд данных по кинетике образования эксиплексов [183—185]. На примере эксиплекса между антраценом и диэтиланилином показано, что константа скорости образования эксиплекса равна диффузионной $(10\pm1)\cdot10^{10}$ л/моль·с. Образование эксиплекса между антраценом и диэтиланилином в чистом диэтиланилине происходит медленнее, чем в гексане, так как лимитирующей стадией реакции является ориентационная релаксация, время которой больше в диэтиланилине, чем в гексане.

В неполярных и малополярных средах образования сольватированных ион-радикалов обычно не наблюдается, и деградация энергии эксиплексов происходит в результате совокупности излучательного и безизлучательных процессов. Образование сольватированных ион-радикалов в неполярных средах может происходить в результате двух квантовых реакций, в которых второй квант поглощается эксиплексом [160]. Безизлучательные процессы, протекающие в синглетных эксиплексах, могут быть представлены в виде совокупности следующих реакций [186—188]:

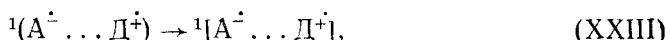
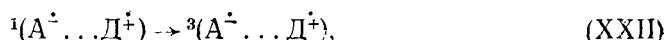


Перенос электрона происходит в комплексе встреч и приводит к образованию франк-кондоновского состояния эксиплекса (XII), за которым следует процесс колебательной релаксации (XIII). С переходом эксиплекса в термолизованное состояние конкурирует «быстрый» интеркомбинационный переход в триплетное состояние (XIV). Последующие процессы дезактивации включают флуоресценцию, происходящую из колебательно-релаксированного состояния (XV), «медленный» интеркомбинированный переход в триплетное состояния (XVI) и переход в полностью релаксированное состояние в результате переориентации молекул растворителя (XVII), за которым следуют процессы флуоресценции (XVIII) и рекомбинации (XIX). Согласно данным [163—165, 189], отношение константы скорости излучательной дезактивации эксиплекса к суммарной константе скорости процесса безызлучательной дезактивации лежит в интервале 0,01—1,5 для комплексов перилен — диметиланилин, 1,12-бензперилен — *n*-хлордиметиланилин и др.

В полярных средах происходит сокращение времени жизни эксиплекса, сопровождающееся падением выхода флуоресценции и появлением сольватированных ион-радикалов. В работе [190] на примере эксиплекса между антраценом и диэтиланилином показано, что образование сольватированных ион-радикалов может происходить через эксиплекс. По данным работы [191], выполненной методом лазерного фотолиза, увеличение диэлектрической постоянной среды приводит к изменению электронной структуры эксиплекса.

В малополярных и полярных средах промежуточным продуктом реакции образования сольватированных ион-радикалов является сольватно-разделенная ион-радикальная пара. Образование сольватно-разделенной ион-радикальной пары показано в работе [192] по спектрам поглощения, измеренным через 50 нс после лазерного возбуждения пирена в присутствии акцептора электрона — дицианбензола в дихлорметане. Параллельные измерения фотопроводимости показали отсутствие сольватированных ион-радикалов в течение ≈ 50 нс после фотовозбуждения.

Процессы, протекающие в синглетных ион-радикальных парах, могут быть представлены в виде следующих реакций:



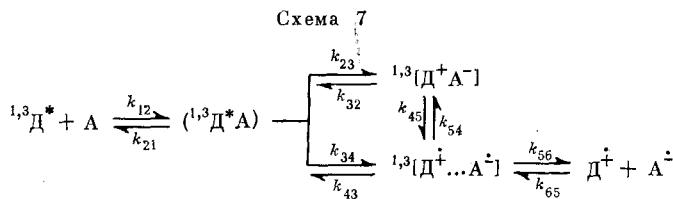
Перенос электрона происходит в комплексе встреч и приводит к образованию «первичной» ион-радикальной пары ${}^1(\text{A}^\cdot \dots \text{D}^\cdot)$ (XX), по-видимому, подобной франк-кондоновскому состоянию эксиплекса [193]. Диссоциации сольватно-разделенной ион-радикальной пары ${}^1[\text{A}^\cdot \dots \text{D}^\cdot]$ на сольватированные ион-радикалы (XXIV) предшествуют процессы рекомбинации (XXI), интеркомбинационной конверсии (XXII) и ориентационной релаксации растворителя (XXIII), протекающие в паре ${}^1(\text{A}^\cdot \dots \text{D}^\cdot)$ [193—195]. Согласно работам [195—197], процесс рекомбинации происходит за ≈ 10 нс. Интеркомбинационный переход может быть весьма эффективным вследствие взаимодействия между спинами

электронов и ядер и может происходить в течение нескольких наносекунд [197—199].

Процессы в триплетных ион-радикальных парах принципиально аналогичны процессам, протекающим в синглетных парах. Основное различие состоит во временах процессов рекомбинации. Так, согласно данным работы [77], время рекомбинации в синглетной ион-радикальной паре, образованной бактериофеофитином и *n*-бензохиноном, составляет 5 пс, тогда как время рекомбинации в триплетной паре существенно больше, чем 230 пс. Различие во временах рекомбинации обусловливает различие в значениях квантовых выходов образования сольватированных ион-радикалов через синглетно-возбужденное и триплетное состояния.

VII. РОЛЬ СРЕДЫ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

Как упоминалось выше, образование сольватированных ион-радикалов как конечных продуктов переноса электрона в фотохимических реакциях происходит только в полярных средах, что экспериментально проявляется в кратковременном поглощении ион-радикалов или кратковременной проводимости раствора. В неполярных средах фотоиндуцированное поглощение, так же как и фотоиндуцированная проводимость, отсутствуют. Исследования механизма переноса электрона [25, 69—71], выполненные в средах различной полярности, показали взаимосвязь между промежуточными состояниями переноса электрона. На схеме 7 приведены основные процессы в реакции фотохимического окисления донора ${}^{1,3}\text{D}^*$.



За направлением протекания реакций переноса электрона можно проследить по величинам изменений свободной энергии в зависимости от диэлектрической постоянной среды [200]. Изменение свободной энергии образования эксиплекса ΔG_{23} (обозначения по схеме 7) в соответствии с (14) и (15) и согласно [48] равно

$$\Delta G_{23} = \Delta G_{23}(\text{гексан}) - \frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0,186 \right). \quad (57)$$

Изменение свободной энергии образования сольватно-разделенной ион-радикальной пары ΔG_{34} в соответствии с (14)—(16) равно

$$\Delta G_{34} = [E_{1/2}(\text{D}/\text{D}^+) - E_{1/2}(\text{A}^-/\text{A})]_{\varepsilon_0} - \frac{e^2}{\varepsilon a} + \Delta G_{\text{сольв}} - E({}^{1,3}\text{D}^*), \quad (58)$$

где

$$\Delta G_{\text{сольв}} = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{R_{\text{D}^+}} + \frac{1}{R_{\text{A}^-}} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad (59)$$

есть изменение свободной энергии сольватации при переходе от среды с диэлектрической постоянной ε_0 (при которой проводятся измерения

потенциалов полярографического окисления — восстановления) к среде со значением диэлектрической постоянной ϵ . Изменение свободной энергии образования сольватированных ион-радикалов $\Delta G_{34} + \Delta G_{56}$ описывается выражением, аналогичным (10).

На рис. 4 приведены зависимости изменения свободной энергии образования эксиплекса, ион-радикальной пары и сольватированных ион-радикалов, построенные по данным [201]. Из рассмотрения зависимостей рис. 4 следует, во-первых, что в неполярных средах величины ΔG_{34}

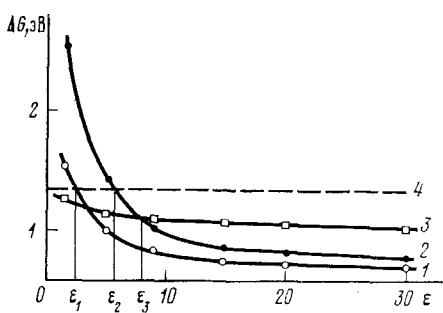


Рис. 4

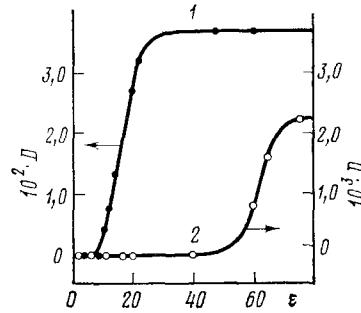


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии ΔG образования сольватно-разделенной ион-радикальной пары (1), сольватированных ион-радикалов (2) и эксиплекса (3) для системы хлорофилл *a* — *n*-бензохинон от диэлектрической постоянной среды ϵ ; 4 — положение триплетного уровня хлорофилла *a* [201]

Рис. 5. Зависимости оптической плотности (D) катион-радикала хлорофилла *a* от диэлектрической постоянной среды в присутствии *n*-бензохинона (1) и нитробензола (2) [202]

и $\Delta G_{34} + \Delta G_{56}$ существенно положительны по отношению к энергии возбуждения донора, в то время как величина ΔG_{23} отрицательна. Этим объясняется возможность образования только эксиплекса и, следовательно, отсутствие сольватированных ион-радикалов. Во-вторых, с увеличением ϵ среды происходит уменьшение значений как ΔG_{34} , так и $\Delta G_{34} + \Delta G_{56}$, изменяющих знак при значениях диэлектрической постоянной, равных ϵ_1 и ϵ_2 соответственно. Следовательно, при $\epsilon > \epsilon_2$ происходит образование ион-радикалов. В-третьих, при $\epsilon > \epsilon_3$ величина ΔG_{34} становится более отрицательной, чем величина ΔG_{23} , вследствие чего происходит эффективное образование ион-радикальной пары непосредственно через комплекс встреч.

Результаты исследования зависимости выхода ион-радикалов от значения ϵ среды показали, что она описывается типичной S-образной кривой [202, 203]. Ход этой зависимости можно понять, воспользовавшись рис. 5 и 6. При низких значениях ϵ среды выход ион-радикалов практически равен нулю, что связано с энергетически невыгодным процессом переноса электрона в комплексе встреч, а также необходимостью преодоления сил кулоновского взаимодействия в ион-радикальной паре при ее диссоциации на ион-радикалы. С возрастанием диэлектрической постоянной среды наблюдается монотонный рост концентрации ион-радикалов, достигающий максимального значения. При больших значениях ϵ среды величины $\Delta G_e'$ и $\Delta G_e''$ становятся существенно отрицательными; кроме того, энергия кулоновского взаимодействия в ионной паре уменьшается, что существенно облегчает ее диссоциацию на сольватированные ион-радикалы.

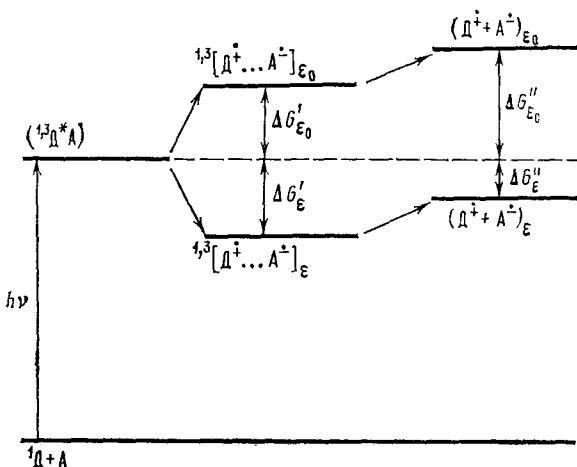


Рис. 6. Схема расположения энергетических уровней промежуточных состояний при низких (ϵ_0) и высоких (ϵ) значениях диэлектрической постоянной среды

Количественное выражение зависимости квантового выхода образования ион-радикалов от диэлектрической постоянной среды может быть получено следующим образом. Предполагается, что можно пренебречь тушением флуоресценции акцептора донором электрона. Тогда из (35) следует:

$$\Phi_{A^-, D^+} = \Phi_T \left(\frac{k_{60}}{k_{60} + k_{65}} \right) \left(\frac{k_q T^0 [D]}{1 + k_q T^0 [D]} \right). \quad (60)$$

Зависимость Φ_{A^-, D^+} от ϵ определяется зависимостями $k_{60}(\epsilon)$ и $k_q T(\epsilon)$. Выражение для $k_{60}(\epsilon)$ дается в виде [203]:

$$k_{60}(\epsilon) = \frac{\text{const}}{\eta \epsilon^{3/2}} \exp \left(-\frac{e^2}{\epsilon a R T} \right), \quad (61)$$

где η — вязкость растворителя.

Зависимость $k_q T$ от ϵ определяется согласно (36) зависимостями $k_{40}(\epsilon)$, $k_{41}(\epsilon)$ и $k_{60}(\epsilon)$. Для случая, когда $\Delta G_{40} \ll 0$ (схема 2), константа скорости тушения $k_q T(\epsilon)$ может быть представлена в виде, аналогичном (23):

$$k_q T(\epsilon) = k_{34} / [1 + k_{43} / (k_{65} + k_{60}(\epsilon))]. \quad (62)$$

Для случая, когда $\Delta G_{40} > 0$, выражение для $k_q T(\epsilon)$ аналогично (24):

$$k_q T(\epsilon) = \frac{k_{34} (k_{65} + k_{60}(\epsilon))}{2k_{43}} \exp \left(-\frac{\Delta G_{40}(\epsilon)}{RT} \right), \quad (63)$$

а выражение для $\Delta G_{40}(\epsilon)$ аналогично выражению (58).

Образование промежуточных продуктов переноса электрона и их дальнейшие превращения существенно зависят от соотношения энергий возбуждения одного из партнеров, потенциалов электрохимического окисления — восстановления и значения диэлектрической постоянной среды. Варьируя эти параметры, удается изменять эффективность образования промежуточных продуктов реакции переноса электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин М. Г., Иванов В. Л. В сб.: Молекулярная фотоника, Л.: Наука, 1970, с. 283.
2. Кузьмин М. Г. Тр. Московского общества испытателей природы. М.: Наука, 1973, т. 49, с. 79.

3. Шютц Р. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МГУ, 1978.
4. Барлтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
5. Balzani V., Carasatty B. Photochemistry of Coordination Compounds, N. Y.: Wiley Intersci., 1970.
6. Шагисултанова Г. А. В сб.: Реакционная способность координационных соединений. М.: Наука, 1976, с. 91.
7. Balzani V., Moggi L., Manfrin M. F., Bolletta F., Laurence G. S. Coord. Chem., Rev., 1975, v. 15, p. 321.
8. Stasicka Z., Marchaj A. Ibid., 1977, v. 23, p. 131.
9. Барацевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение, М.: Химия, 1977.
10. Успехи научной фотографии, т. 19. Ред. Чубисова К. В. М.: Наука, 1978.
11. Миз К., Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1973.
12. Успехи научной фотографии, т. 17. Ред. Чубисова К. В. М.: Наука, 1976.
13. Carroll B. H. Photogr. Sci. Engin., 1977, v. 21, p. 151.
14. Шапиро Б. И. Ж. научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр., 1977, т. 22, с. 143.
15. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
16. Witt H. T. Quart. Rev. Biophys., 1971, v. 4, p. 365.
17. Биофизика фотосинтеза. Ред. Рубина А. Б., М.: Изд-во МГУ, 1975.
18. Введение в фотохимию органических соединений. Ред. Беккер Г. О., Ельцов А. В. Л.: Химия, 1976.
19. Чубисов А. К., Калякин А. В. В сб.: Молекулярная фотоника, Л.: Наука, 1970, с. 231.
20. Meier H. In: The Chemistry of Synthetic Dyes, v. 4, N. Y.: Wiley Intersci., 1971, p. 389.
21. Чубисов А. К. Химия высок. энергий, 1976, т. 10, с. 3.
22. Калякин А. В., Чубисов А. К. В сб.: Элементарные фотопроцессы в молекулах. М.—Л.: Наука, 1966, с. 296.
23. Chubisov A. K. Photochem. Photobiol., 1969, v. 10, p. 331.
24. Seely G. R. In: Current Topics in Bioenergetics, v. 7, N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 3.
25. Seely G. R. Photochem. Photobiol., 1978, v. 27, p. 639.
26. Burrows H. D., Formosinho S. T., Miguel M. de Graca, Pinto Coelho F. J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 1976, v. 72, p. 163.
27. Moriyasu M., Yokoyama Y., Ikeda S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 2205.
28. Blasse G. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 409.
29. Levich V. G., Dogonadze R. R. Coll. Czech. Chem. Commun., 1961, v. 26, p. 193.
30. Догонадзе Р. Р. ДАН СССР, 1962, т. 142, с. 1108.
31. Marcus R. A. Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, v. 15, p. 155.
32. Schmidt P. P. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1684.
33. Leonhardt H., Weller A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1963, B. 67, S. 791.
34. Turro M. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967, с. 100.
35. Hoffmann R., Swenson J. R. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 415.
36. Barker J. W., Noe L. J. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3035.
37. Kawski A., Gryszynski I. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1976, B. 80, S. 222.
38. Глэстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948, с. 387.
39. Seely G. R. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2779.
40. Seely G. R. The Chlorophylls, N. Y.: Acad. Press, 1966.
41. Knibbe H., Rehm D., Weller A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, B. 72, S. 257.
42. Beens H., Weller A. Acta Phys. Polon., 1968, v. 34, p. 593.
43. Bergmann I. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, p. 829.
44. Streitwieser A., Schwager I. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 2316.
45. Santhanam K. S. V., Bard A. J. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 2669.
46. Peover M. E. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 3535.
47. Zweig A., Maurer A. H., Roberts B. G. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1322.
48. Knibbe H. Chaege Transfer Complex Formation in the Excited States. Dissertation. Amsterdam, 1969.
49. Watkins A. R. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2555.
50. Creutz C., Sutin N. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 496.
51. Anderson C. P., Salmon D. J., Meyer T. J., Young R. C. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1980.
52. Shizuka H., Saito T., Morita T. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 519.
53. Loutfy R. O., Sharp J. H. Photogr. Sci. Engin., 1976, v. 20, p. 165.
54. Leubner I. H. Ibid., 1978, v. 22, p. 270.
55. Kramer H. E. A., Hafner M. Naturforsch., 1969, B. 24b, S. 452.
56. Rehm D., Weller A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, B. 73, S. 834.
57. Vogelmann E., Schreiner S., Rauscher W., Kramer H. E. A. Z. Phys. Chem., 1976, B. 101, S. 321.

58. Nakajima A., Akamatu H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 1961.
 59. Nakajima A., Akamatu H. Ibid., 1969, v. 42, p. 3030.
 60. Evans T. R. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2081.
 61. Labianca D. A., Taylor G. N., Hammond G. S. Ibid., 1972, v. 94, p. 3679.
 62. Bortolus P., Bartocci G., Mazzucato V. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 21.
 63. Bock C. B., Meyer T. J., Whitten D. G. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 2909.
 64. Maestri M., Gratzel M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977, B. 81, S. 504.
 65. Marcantonatos M. D. Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 24, p. 53.
 66. Yamamoto S., Kikuchi K., Kokubun H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 69, p. 2950.
 67. Guttenplan T. B., Cohen S. G. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 4040.
 68. Amouyal E., Bensasson R. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 1561.
 69. Kayser R. H., Young R. H. Photochem. Photobiol., 1976, v. 24, p. 395.
 70. Kikuchi K., Tamura S., Iwanaga C., Kokubun H. Z. Phys. Chem., 1977, B. 106, S. 17.
 71. Treinin A., Hayon E. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3884.
 72. Tollin G., Castelli F., Cheddar G., Rizzuto F. Photochem. Photobiol., 1979, v. 29, p. 147.
 73. Андреева Н. Е., Барашков Б. И., Захарова Г. В., Шубин В. В., Чибисов А. К. Биофизика, 1978, т. 23, с. 565.
 74. Davies A. K., Gee G. A., McKellar T. F., Phillips G. O. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1742.
 75. Соболева И. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МГУ, 1979.
 76. Grellman K. H., Watkins A. R., Weller A. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 3132.
 77. Gouterman M., Holten D. Photochem. Photobiol., 1977, v. 25, p. 85.
 78. Holten D., Windsor M. W., Parson W. W., Gouterman M. Ibid., 1978, v. 28, p. 951.
 79. Bonneau R., Joussot-Dubien J. Z. Phys. Chem., 1976, B. 101, S. 225.
 80. Frank A. T., Gratzel M., Henglein A., Janata E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1976, B. 80, S. 294.
 81. Yamamoto S., Kijuchi K., Kokubun J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 2950.
 82. Cu A., Testa A. C. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1963.
 83. Bartholomeiw R. F., Davidson R. S., Lambeth P. F., McKellar T. F., Turner P. H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 577.
 84. Davidson R. S., Lambeth P. F., Santhanam M. Ibid., 1972, 2351.
 85. Arimitsu S., Masuhara H., Mataga N., Tsubomura H. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1255.
 86. Cohen S. G., Davis G. A., Clark W. D. K. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 869.
 87. Scheerer R., Gratzel M. Ibid., 1977, v. 99, p. 865.
 88. King Wong S. Ibid., 1978, v. 100, p. 5488.
 89. Iwaoka T., Kokubun H., Koizumi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 73.
 90. Alkaitis S. A., Beck G., Gratzel M. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5723.
 91. Kramer H. E. A., Maute A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1968, B. 72, S. 1092.
 92. Kramer H. E. A., Maute A. Photochem. Photobiol., 1972, v. 15, p. 7.
 93. Steiner V., Hafner M., Schreiner S., Kramer H. E. A. Ibid., 1974, v. 19, p. 119.
 94. Steiner V., Winter G., Kramer H. E. A. Z. Naturforsch., 1976, B. 31a, S. 1019.
 95. Vogelmann E., Schmidt H., Steiner U., Kramer H. E. A. Z. Phys. Chem., 1975, B. 94, S. 101.
 96. Чибисов А. К., Ройтман Г. П., Калякин А. В. Химия высок. энергий, 1970, т. 4, с. 273.
 97. Ройтман Г. П., Чибисов А. К. Теор. и эксперим. химия, 1971, т. 7, с. 54.
 98. Ройтман Г. П., Чибисов А. К., Калякин А. В. ДАН СССР, 1970, т. 194, с. 1104.
 99. Knowles A. Photochem. Photobiol., 1971, v. 13, p. 473.
 100. Knowles A., Gurnani S. Ibid., 1972, v. 16, p. 95.
 101. Obi K., Makino H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 717.
 102. Bonneau R., Joussot-Dubien J. Photochem. Photobiol., 1973, v. 17, p. 313.
 103. Kikuchi K., Kokubun H., Kikuchi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, p. 1378.
 104. Wildes P. D., Lichin N. N., Hoffman M. Z., Andrews L., Linschitz H. Photochem. Photobiol., 1977, v. 25, p. 21.
 105. Lindqvist L. Arkiv Kemi, 1960, v. 16, p. 79.
 106. Kasche V., Lindqvist L. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 817.
 107. Lindqvist L. Acta Chem. Scand., 1966, v. 20, p. 2067.
 108. Krüger V., Memming R. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1974. B. 78, S. 670.
 109. Kasche V. Photochem. Photobiol., 1967, v. 6, p. 643.
 110. Kepka A. G., Grossweiner L. I. Ibid., 1971, v. 14, p. 621.
 111. Koizumi M., Usui Y. Mol. Photochem., 1972, v. 4, p. 57.
 112. Чибисов А. К., Калякин А. В., Скворцов Б. В., Швендт Н. Н. Химия высок. энергий, 1968, т. 2, с. 3.
 113. Чибисов А. К., Скворцов Б. В., Калякин А. В., Рыгалов Л. Н. Там же, 1969, т. 3, с. 210.
 114. Bonneau R. Photochem. Photobiol., 1977, v. 25, p. 129.
 115. Kellmann A. Ibid., 1971, v. 14, p. 85.

116. Коробов В. Е., Чубисов А. К. Химия высок. энергий, 1976, т. 10, с. 177.
117. Korobov V. E., Shubin V. V., Chibisov A. K. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 45, p. 498.
118. Korobov V. E., Chibisov A. K. J. Photochem., 1978, v. 9, p. 411.
119. Лифанов Ю. И., Коробов В. Е., Каракин А. В., Чубисов А. К. Химия высок. энергий, 1975, т. 9, с. 265.
120. Chibisov A. K. J. Photochem., 1977, v. 6, p. 199.
121. Чубисов А. К., Каракин А. В., Евстигнеев В. Б. Биофизика, 1966, т. 11, с. 983.
122. Чубисов А. К., Каракин А. В., Зубрилина М. Е. Биофизика, 1969, т. 14, с. 925.
123. Чубисов А. К., Каракин А. В., Дроздова Н. Н., Красновский А. А. ДАН СССР, 1967, т. 175, ч. 737.
124. Chibisov A. K., Karyakin A. V. In: Progress in Photosynthesis Research, v. 2. Tübingen, 1969, p. 757.
125. Chibisov A. K. Photochem. Photobiol., 1969, v. 10, p. 331.
126. Барашков Б. И., Чубисов А. К. Биофизика, 1972, т. 17, с. 775.
127. Барашков Б. И., Чубисов А. К. Там же, 1973, т. 18, с. 747.
128. Чубисов А. К. ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 142.
129. Андреева Н. Е., Барашков Б. И., Захарова Г. В., Шубин В. В., Чубисов А. К. Биофизика, 1977, т. 22, с. 761.
130. Andreeva N. E., Zakharova G. V., Shubin V. V., Chibisov A. K. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 53, p. 317.
131. Чубисов А. К., Каракин А. В., Евстигнеев В. Б., Назарова И. Г. Биофизика, 1965, т. 10, с. 1098.
132. Шахвердов П. А., Теренин А. Н. ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1141.
133. Whitten D. G., Yan T. C., Carroll F. A. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2291.
134. Imamura T., Furutsuka T., Kawabe K. Photochem. Photobiol., 1975, v. 22, p. 129.
135. Kasche V., Lindqvist I. Ibid., 1965, v. 4, p. 923.
136. Лифанов Ю. И., Чубисов А. К. Химия высок. энергий, 1974, т. 8, с. 418.
137. Holten D., Gouterman M., Parson W. W., Windsor M. W., Pockley M. G. Photochem. Photobiol., 1976, v. 23, p. 415.
138. Wagner P. J., Hammond S. G. Adv. Photochem., 1968, v. 5, p. 21.
139. Dalton J. C., Turro N. J. Ann. Rev. Phys. Chem., 1970, v. 21, p. 499.
140. Кузьмин В. А., Чубисов А. К. Теор. и эксперим. химия, 1971, т. 7, с. 403.
141. Brodbent A. D. Chem. Commun., 1967, 382.
142. Шолина С. И., Фомин Г. В., Блюменфельд Л. А. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, с. 800.
143. Щеголева И. С., Гликман Г. С. Химия высок. энергий, 1971, т. 5, с. 144.
144. Чубисов А. К., Кузьмин В. А., Виноградов А. П. ДАН СССР, 1969, т. 187, с. 142.
145. Kuzmin V. A., Chibisov A. K. Chem. Commun., 197°, 1269.
146. Блюменфельд Л. А., Каракин А. В., Кузьмин В. А., Фомин Г. В., Чубисов А. К., Шолина С. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2615.
147. Кузьмин В. А., Каракин А. В., Чубисов А. К. Химия высок. энергий, 1972, т. 6, с. 502.
148. Kuzmin V. A., Chibisov A. K., Karyakin A. V. Int. J. Chem. Kinetics, 1972, v. 14, p. 639.
149. Schulte-Frohlinde D., Sonntag C. Z. Phys. Chem., 1965, B. 44, S. 314.
150. Pullman B., Dinner S. J. Chem. Phys., 1958, v. 55, p. 212.
151. Jang N. C., Dusenberg R. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5900.
152. Wagner P. J., Kemppainen A. E. Ibid., 1968, v. 90, p. 5898.
153. Wagner P. J., Kemppainen A. E., Schott H. N. Ibid., 1970, v. 92, p. 5280.
154. Walker M. S., Bednar T. W., Lumry R. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3455.
155. Stevens B. Adv. Photochem., 1971, v. 8, p. 161.
156. Weller A. Pure Appl. Chem., 1968, v. 16, p. 115.
157. Stephenson L. M., Hammond G. S. Angew. Chemie, 1969, B. 8, S. 260.
158. Rehm D., Weller A. Israel J. Chem., 1970, v. 8, p. 259.
159. Potashnik R., Goldschmidt C. R., Ottolenghi M. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5344.
160. Ottolenghi M. Acc. Chem. Res., 1973, v. 6, p. 153.
161. Pollmann P., Rehm D., Weller A. Berl. Bunsenges. Phys. Chem., 1975, B. 79, S. 692.
162. Кузьмин М. Г., Гусева Л. М. ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 375.
163. Watkins A. R. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 43, p. 299.
164. Itoh M., Mimura T. Ibid., 1974, v. 24, p. 551.
165. Itoh M. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7390.
166. Masuhara H., Tsujino N., Mataga N. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 12, p. 481.
167. Gaweda E., Prochorow J. Ibid., 1975, v. 30, p. 155.
168. Itoh M., Kumano Y., Okamoto T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 42.
169. Davidson R. S., Lewis A. Chem. Commun., 1973, 262.
170. Rehm D. Z. Naturforsch., 1970, B. 25a, S. 1442.
171. Соболева И. В., Садовский Н. А., Кузьмин М. Г. ДАН СССР, 1977, т. 233, с. 635.

172. Wolleben J., Testa A. C. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1137.
 173. Aloisi G. G., Masetti F., Mazzuctao U. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 29, p. 502.
 174. Ballardini R., Varani G., Moggi I., Balzani V. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7123.
 175. Lopp I. G., Hendren R. W., Wildes P. D., Whitten D. G. Ibid., 1970, v. 92, p. 6440.
 176. Roy J. K., Whitten D. G. Ibid., 1972, v. 94, p. 7162.
 177. Roy J. K., Carroll F. A., Whitten D. G. Ibid., 1974, v. 96, p. 6349.
 178. Андреева Н. Е., Чибисов А. К. Биофизика, 1976, т. 21, с. 24.
 179. Castelli F., Cheddar G., Rezzuto F., Tollin G. Photochem. Photobiol., 1979, v. 29, p. 153.
 180. Hayashi H., Nagakura S., Iwata S. In: Molecular luminescence. N. Y.: Wiley Intersci., 1969, p. 351.
 181. Beens H., Knibbe H., Weller A. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1182.
 182. Mataga N., Tanimoto O. Theor. Chim. Acta, 1969, v. 15, p. 111.
 183. Chuang T. J., Cox R. J., Eisenthal K. B. J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6828.
 184. Chuang T. J., Eisenthal K. B. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 2213.
 185. Gnädig K., Eisenthal K. B. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 46, p. 339.
 186. Orbach N., Potashnik R., Ottolenghi M. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 1133.
 187. Orbach N., Novros J., Ottolenghi M. Ibid., 1973, v. 77, p. 2831.
 188. Nishimura T., Nakashima N., Mataga N. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 46, p. 334.
 189. Mataga N., Okada T., Ezumi K. Mol. Phys., 1966, v. 10, p. 203.
 190. Knibbe H., Rollig K., Schäfer F. P., Weller A. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1184.
 191. Orbach N., Ottolenghi M. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 175.
 192. Hino T., Masuhara H., Mataga N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 49, p. 394.
 193. Hino T., Akazawa H., Mataga N. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 33.
 194. Irie M., Masuhara H., Hayashi K., Mataga N. Ibid., 1974, v. 78, p. 341.
 195. Schomburg H., Staerk H., Weller A., Werner H. J. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 56, p. 399.
 196. Schulten Z., Schulten K. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4616.
 197. Werner H. J., Schulten Z., Schulten K. Ibid., 1977, v. 67, p. 646.
 198. Schulten K., Staerk H., Weller A., Werner H. J., Nickel B. Z. Phys. Chem., 1976, B. 101, S. 371.
 199. Brocklehurst J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 1869.
 200. Okada T., Matsui H., Ochari M., Matsumoto H., Mataga N. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4717.
 201. Андреева Н. Е., Чибисов А. К. ДАН СССР, 1979, т. 248, с. 1253.
 202. Чибисов А. К., Барашков Б. И. Там же, 1972, т. 204, с. 1182.
 203. Гудков Н. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ. мат. наук, Пущино: Институт биофизики АН СССР, 1979.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва