

УДК 541.65+543.422.6+547.1

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Сенников П. Г., Егорочкин А. Н.

Рассмотрено применение электронной спектроскопии поглощения и испускания межмолекулярных донорно-акцепторных комплексов (комплексы с переносом заряда) для изучения внутримолекулярных эффектов заместителей в органических и элементоорганических соединениях.

Библиография — 176 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	561
II. Электронные спектры поглощения КПЗ	562
III. Перспективы применения электронной спектроскопии испускания КПЗ	578

I. ВВЕДЕНИЕ

При взаимодействии молекул донора (Д) и акцептора (А) с частичным переносом электронной плотности образуется донорно-акцепторный комплекс (комплекс с переносом заряда, КПЗ):



Теория КПЗ и их роль в физических и химических процессах рассмотрены в [1—10]. Остается практически не систематизированным материал по применению электронных спектров межмолекулярных КПЗ для изучения внутримолекулярных взаимодействий в молекулах Д и А, особенно в случае элементоорганических доноров.

Появление согласно (1) дробных зарядов у Д и А сопровождается перераспределением электронной плотности в молекулах. Однако для основного состояния (ОС) слабых π, π - и π, σ -комплексов (которые и являются предметом дальнейшего обсуждения) такое перераспределение невелико вследствие малого переноса заряда от донора к акцептору [1, 3]. В ОС указанных комплексов вклад валентных (донорно-акцепторных) взаимодействий не является определяющим в общем балансе межмолекулярных сил (см. например, [6]). При переходе комплекса в возбужденное состояние электронные конфигурации партнеров, даже в случае слабых Д—А-связей, претерпевают изменение, а степень переноса заряда от Д к А резко возрастает. Поэтому, основываясь на теории Малликена [3], можно говорить о новом энергетическом состоянии компонентов комплекса — состоянии с переносом заряда (СПЗ). Информацию об этом состоянии несут, в частности, параметры электронных спектров слабых КПЗ. Ниже показано, что внутримолекулярные взаимодействия в ОС и СПЗ, как правило, принципиально не отличаются друг от друга, но многие тонкие эффекты в СПЗ проявляются более отчетливо. Поэтому возбужденное состояние КПЗ является удобной моделью для изучения разнообразных проблем, связанных с распределением электронной плотности в компонентах КПЗ.

В данном обзоре проанализированы основные работы последних лет, посвященные изучению внутримолекулярных взаимодействий в молекулах π -доноров (производные бензола, нафталина, некоторые гетероциклические соединения и т. п.) методом электронной спектроскопии слабых КПЗ. Особое внимание уделено элементоорганическим π -донорам.

II. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КПЗ

1. Основы применения спектроскопии КПЗ для изучения внутримолекулярных взаимодействий

Для изучения характера распределения электронной плотности в молекулах Д может быть использована частота переноса заряда $\nu_{ПЗ}$ (наиболее легко определяемый из эксперимента параметр, пропорциональный энергии перехода с переносом заряда) и интенсивность полосы переноса заряда в электронном спектре поглощения КПЗ [3]. На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма слабого КПЗ, из кото-

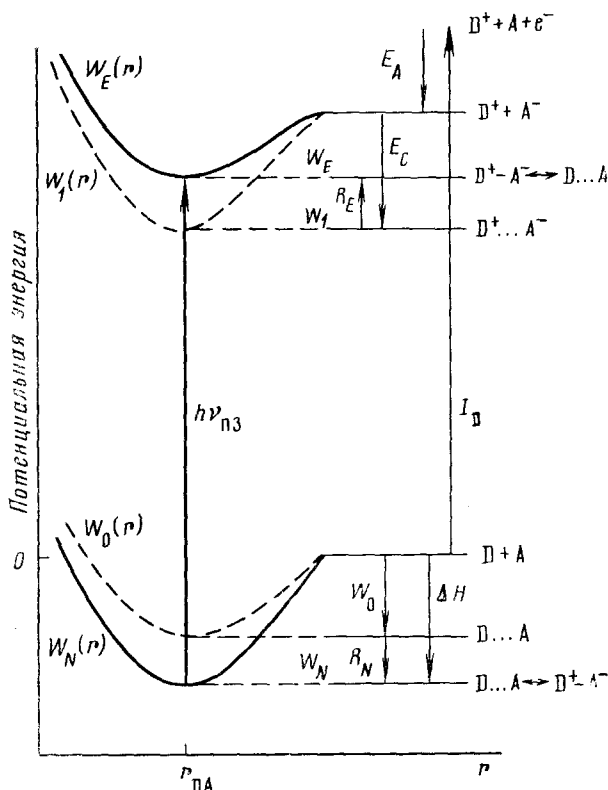


Рис. 1. Энергетическая диаграмма слабого комплекса с переносом заряда

рой непосредственно следует, что энергия электронного перехода с ПЗ определяется равенством:

$$h\nu_{ПЗ} = W_E - W_N = W_E - \Delta H = I_D - E_A + E_C + R_E - W_N \quad (2)$$

где W_E и W_N — энергии возбужденного и основного состояний КПЗ соответственно; $W_N = \Delta H$ — энтальпия образования КПЗ (для слабых комплексов $|\Delta H| < 10$ ккал/моль); I_D — «адиабатический» потенциал ионизации молекулы донора, равный энергии электронного перехода с нижнего колебательного уровня основного состояния нейтральной молекулы на нижний колебательный уровень иона D^+ ; E_A — «адиабатическое» значение средства к электрону акцептора А; E_C — кулоновская энергия, выделение которой стабилизирует комплекс в возбужденном состоянии; R_E — энергия дестабилизации возбужденного комплекса за счет вклада структуры $D \dots A$, взаимодействие в которой носит вандер-ваальсовый характер. Вклад такой структуры в основное состояние КПЗ является определяющим [3], система стабилизируется за счет «энергии переноса заряда» R_N .

Количественная зависимость между энергией перехода с переносом заряда $h\nu_{ПЗ}$, потенциалом ионизации донора I_D и средством к электрону

акцептора E_A имеет вид [1]:

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = I_D - (E_A - E_C + W_0) + (\beta_0^2 + \beta_1^2) / [I_D - (E_A - E_C + W_0)] \quad (3)$$

где W_0 — сумма членов, характеризующих ван-дер-ваальсовое взаимодействие в основном состоянии; β_0 и β_1 — матричные элементы, равные $\beta_0 = H_{01} - W_0 S$ и $\beta_1 = H_{01} - W_1 S$, причем $H_{01} = \int \psi_0 H \psi_1 d\tau$; $S = \int \psi_0 \psi_1 d\tau$, ψ_0 и ψ_1 — волновые функции структур Д...А и Д⁺А⁻ соответственно.

Для слабых комплексов π, π - и π, σ -типа в серии однотипных доноров с постоянным акцептором получена [1] параболическая зависимость между $h\nu_{\text{ПЗ}}$ и I_D :

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = I_D - C_1 + C_2 / (I_D - C_1) \quad (4)$$

где C_1 и C_2 — константы, смысл которых ясен из сопоставления (3) и (4). Для доноров с потенциалами ионизации $7 < I_D < 9$ эВ зависимость (3) хорошо аппроксимируется линейным соотношением [11]:

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = aI_D + b \quad (5)$$

где a и b — константы. Для КПЗ π -доноров с иодом $a = 0,87$; $b = -0,36$ [1].

Уравнение (5) определяет зависимость частоты $\nu_{\text{ПЗ}}$ от влияния заместителей и Д, так как I_D отражает изменение донорно-акцепторных свойств молекулы донора при замещении. Это следует, например, из теоремы Купманса [12], согласно которой потенциал ионизации i -го энергетического уровня молекулы приближенно равен энергии соответствующей молекулярной орбитали (МО), взятой с обратным знаком.

С другой стороны, для оценки эффектов заместителей в физической органической химии традиционно используются σ -константы Гаммета. Критерием применимости того или иного параметра (в том числе и спектроскопического) для установления зависимости реакционной способности от структуры может являться линейная взаимосвязь между величиной этого параметра и σ -константами [13, 14]. Необходимо также, чтобы коррелируемый параметр имел смысл свободной энергии Гиббса для рассматриваемого процесса. Литературные данные (например, [15—17]) свидетельствуют о применимости к слабым донорно-акцепторным взаимодействиям соотношений Гаммета, т. е. для π, π - и π, σ - (а также n, σ [5]) комплексов в основном состоянии выполняется линейная зависимость:

$$\ln \frac{K_x}{K_0} = \rho_{\text{ПЗ}} \sigma \quad (6)$$

где K_x и K_0 — константы равновесия процессов комплексообразования в случае замещенных (K_x) и незамещенных (K_0) доноров; $\rho_{\text{ПЗ}}$ — реакционная константа (отвечающая уравнению (1)), зависящая только от типа процесса и характеризующая чувствительность реакционного центра к влиянию заместителей; σ — постоянная заместителя, определяемая его типом и положением в молекуле.

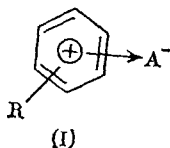
Как и в случае обычных химических процессов [13, 14], применимость соотношения (6) к образованию КПЗ подробнее исследована для производных бензола. Для трех акцепторов, существенно отличающихся по значению сродства к электрону (значение E_A [19] приведено в скобках) величины $\rho_{\text{ПЗ}}$ (кал/моль) равны [18]: $-0,41$ для 1,3-динитробензола (0,9); $-0,59$ для *пара*-хлоранила (2,0); $-0,98$ для тетрацианэтилена (2,3). Небольшие величины $\rho_{\text{ПЗ}}$ указывают на невысокую степень переноса заряда в слабых КПЗ в основном состоянии и свидетельствуют о невысокой чувствительности ОС производных бензола (Д) к электронному влиянию заместителей в процессах типа (1). При переходе КПЗ в возбужденное состояние степень ПЗ резко возрастает (для возбужденного состояния комплекса гексаметилбензол — тетрацианэтилен она равна $\sim 0,8$ по сравнению с $0,05$ — $0,1$ для ОС [1]).

Значения $\rho_{\text{ПЗ}}^*$ (кал/моль) в СПЗ производных бензола (комплексы с тетрацианэтиленом) составляют от -10 [20] до -19 [21]. Это указывает, во-первых, на высокую чувствительность состояния с переносом заряда π -доноров к электронным эффектам заместителей и, во-вторых, на перспективность использования возбужденного состояния КПЗ в качестве модели для изучения механизмов протекания некоторых реакций электрофильного присоединения, поскольку указанные значения $\rho_{\text{ПЗ}}^*$ близки к величинам ρ многих реакций, характеризующихся ионным переходным состоянием. Из принципа линейности свободных энергий [13] следует [21, 18]:

$$(h\nu_{\text{ПЗ},x} - h\nu_{\text{ПЗ},0}) / (2,3RT) = \rho_{\text{ПЗ}}^* \sigma \quad (7)$$

где $h\nu_{\text{ПЗ},x}$ и $h\nu_{\text{ПЗ},0}$, кал — энергии перехода с переносом заряда замещенных и незамещенных молекул-доноров соответственно кал/моль-град; R — универсальная газовая постоянная; T , К — абсолютная температура; $\rho_{\text{ПЗ}}^*$, кал/моль — реакционная константа, относящаяся к процессу образования возбужденного КПЗ. Энергия перехода с ПЗ и σ — константы заместителей в этом случае определяются в жидком растворе, т. е. с учетом эффекта сольватации.

Строение возбужденного состояния КПЗ для производных бензола обычно представляется в виде схемы (I)



Поэтому можно предположить, что соотношение (7) должно наилучшим образом выполняться при использовании шкалы электрофильных σ^+ -констант Брауна — Окамото [22], учитывающей наличие положительного заряда на реакционном центре (по отношению к π -акцептору таковым является бензольное кольцо).

Соотношения (5) и (7) служат основой для количественного изучения влияния заместителей на реакционную способность π -доноров в состоянии с переносом заряда. Возникновение в СПЗ положительного

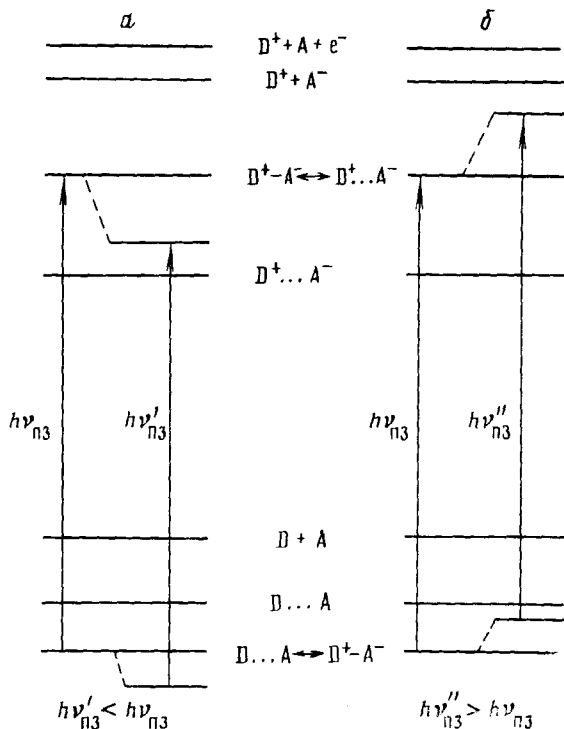


Рис. 2. Влияние электронодонорного (а) и электроноакцепторного (б) заместителя X на положение энергетических уровней основного и возбужденного состояний КПЗ на примере производных бензола вида



а — $+I$ - или $+M$ -эффект заместителя, б — $-I$ - или $-M$ -эффект заместителя

заряда на донорном центре не приводит к существенному уменьшению ароматического характера π -доноров. Напротив, для производных этилена (см. ниже), где положительный заряд локализован на связи $C=C$, ее кратность в СПЗ резко уменьшается [23].

Наглядно влияние заместителей на величину $\nu_{\text{ПЗ}}$ (в случае КПЗ производных бензола) иллюстрирует энергетическая схема КПЗ на рис. 2. Введение электронодонорного заместителя повышает электронную плотность на кольце по индуктивному ($-I$) или конъюгационному ($-M$) механизму, что стабилизирует ОС и СПЗ комплекса. Однако ввиду уже рассмотренной большей чувствительности СПЗ к электронным эффектам, энергия СПЗ уменьшается при введении такого заместителя в большей степени. Следствием этого является понижение энергии перехода с ПЗ ($h\nu'_{\text{ПЗ}}$) молекулы-донора и смещение полосы ПЗ в электронном спектре в длинноволновую область. Введение электроноакцепторного заместителя (обладающего $-I$ - или $-M$ -эффектом), наоборот, дестабилизирует комплекс, повышая энергию ОС и СПЗ, причем последнего — в большей степени. В результате энергия перехода с ПЗ возрастает ($h\nu_{\text{ПЗ}}$), что проявляется в гипсохромном смещении полосы ПЗ. Рассмотренный характер влияния электронной природы заместителя на энергию перехода с ПЗ следует и из молекулярно-орбитального рассмотрения образования КПЗ [24].

2. Производные бензола

Комплексы с переносом заряда производных бензола служат модельными соединениями для изучения многих аспектов комплексообразования [25]. Сравнение результатов исследования КПЗ электронной спектроскопией с данными независимых методов позволяет получить сведения о механизме внутримолекулярных взаимодействий в различных электронных состояниях.

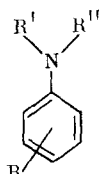
Такой сравнительный анализ для серии производных бензола проведен, например, в [26]. Для оценки величины электронной плотности на донорном центре в СПЗ использовалась частота $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах комплексов с тетрацианэтиленом (ТЦЭ), а в основном состоянии — величина $\Delta\nu$, представляющая собой сдвиг частоты валентного колебания связи $O-H$ фенола в ИК-спектре при образовании водородной связи $O-H \cdots \pi$ между фенолом и производными бензола. Значения $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{ПЗ}}$ для ряда соединений связаны эмпирической линейной зависимостью¹

$$\Delta\nu = -0,0074 \nu_{\text{ПЗ}} + 237 \quad (8)$$

которая свидетельствует о том, что эффекты заместителей в ОС и СПЗ принципиально не отличаются друг от друга. Однако экспериментальные точки для соединений, имеющих заместители с неподеленной электронной парой (НЭП) (типа $-OCH_3-SCH_3$, $-N(CH_3)_2$ и т. д.) или склонных к поляризации в СПЗ ($-I$, $-CH=CH_2$ и т. д.), отклоняются от зависимости (8) в сторону меньших значений $\nu_{\text{ПЗ}}$; отклонения δ (ккал/моль) $= \nu_{\text{ПЗ}}^{\text{эксп}} - \nu_{\text{ПЗ}}^{\text{выч}}$ составляют от 10 до 20 ккал/моль. Причиной этого является как проявление электромерного $+E$ -эффекта в СПЗ (увеличение n , σ^- ; σ, π - и π, π -сопряжения вследствие наличия дефицита электронной плотности на бензольном кольце), так и существенный вклад НЭП гетероатома в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) соответствующих соединений.

Рассмотрим подробнее внутримолекулярные взаимодействия в СПЗ соединений указанного типа.

¹ Здесь и далее по статье приведены значения $\Delta\nu$ и $\nu_{\text{ПЗ}}$ в см^{-1} .



(II)

$$R' = R'' = H, CH_3$$

Частоты $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ ароматических аминов (II) с ТЦЭ связаны с основностью pK линейной зависимостью [27]:

$$pK = -0,449 \cdot 10^{-3} \nu_{\text{ПЗ}} + 11,05 \quad (9)$$

орто-Галогенанилины не подчиняются этой зависимости. Несмотря на π, π -характер комплексов анилинов с ТЦЭ, при наличии в *орто*-положении галогенов возможно прямое перекрывание p -орбиталей атома галогена и π -орбиталей молекулы ТЦЭ.

Тетрацианэтилен может реагировать с ароматическими аминами [27]; поэтому предпочтительно использование более слабых π -акцепторов, например, 1,3,5-тринитробензола (ТНБ) [28]. Среди заместителей, рассмотренных в работе [28], был ряд ртутьорганических, поэтому из данных по $\nu_{\text{ПЗ}}$ получена информация о донорно-акцепторных свойствах фрагмента $Hg-X$. Для КПЗ органических производных диметиланилина с ТНБ выполняется соотношение:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 2130\sigma_p^* + 20490; \rho_{\text{ПЗ}}^* = -4,49^2 \quad (10)$$

которое использовано для вычисления σ_p^* -констант заместителей [28]. При введении ртутьорганических заместителей в кольцо полоса ПЗ смещается гипсохромно, что указывает на электроноакцепторные свойства таких заместителей. Для α -замещенных N,N -диметил- n -толуидинов имеет место линейная зависимость $\nu_{\text{ПЗ}}$ от индуктивных σ_I -констант заместителей в метильной группе:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 3120\sigma_I + 19550; \rho_{\text{ПЗ}}^* = -6,58 (r = 0,971) \quad (11)$$

что свидетельствует о преимущественно индуктивном взаимодействии заместителя с ароматическим кольцом. Аналогичная корреляция получена для ртутьорганических заместителей вида HgX с варьируемым X :

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 2880\sigma_I + 19960; \rho_{\text{ПЗ}}^* = -6,07 (r = 0,991) \quad (12)$$

Из (11) и (12) следует, что трансмиссионные свойства атома ртути меньше, чем метиленового звена.

Достаточно подробно изучены спектры КПЗ соединений типа $C_6H_5-ЭCH_3$ ($Э=O, S, Se, Te$) (III). Электронодонорные свойства (III) увеличиваются при переходе от $Э=O$ к $Э=Te$ [29], по-видимому, главным образом в результате возрастающего n -характера высшей занятой молекулярной орбитали. Действительно, потенциалы ионизации n -электронов серы, селена и теллура меньше величины первого потенциала ионизации бензола, и, следовательно, основной вклад в ВЗМО тио- и селеноанизолов вносит орбиталь гетероатома. В молекуле анизола характер ВЗМО определяет симметричная π_s -орбиталь кольца, поскольку потенциал ионизации n -электронов атома кислорода больше первого потенциала ионизаций бензола. Тем не менее все соединения вида (III) являются донорами π -типа.

Электронодонорные свойства соединений $XC_6H_4-ЭCH_3$ (IV) уменьшаются при изменении X в ряду *пара*->*орто*->*мета*- [29]. В *орто*-замещенных соединениях (IV) из-за стерических взаимодействий возможно нарушение копланарности заместителя X и остальной части мо-

² Здесь и далее $\rho_{\text{ПЗ}}^*$ — кал/моль — угловой коэффициент зависимостей $\nu_{\text{ПЗ}} = f(\sigma)$ (см. (7)).

лекулы, приводящее к изменению донорной способности соединения в целом [29, 30]. Электрофильные σ^+ -константы, как и следовало ожидать, оказались предпочтительнее обычных σ -констант Гаммета для описания корреляции с $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ (IV) [31, 32]. Чувствительность ВЗМО к замещению в ядре (IV) уменьшается в ряду заместителей $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$ вследствие увеличивающейся локализации ВЗМО на гетероатоме и значительных конформационных неоднородностей (см. также [34]).

Заместители сложным образом влияют на $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ типа $\text{C}_6\text{H}_5-\text{ЭR}$ (V) [33]. При $\text{Э}=\text{O}$ значения $\nu_{\text{ПЗ}}$ изменяются в следующем ряду $\text{R} : \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{изо-C}_3\text{H}_7 \ll \text{трет-C}_4\text{H}_9$. Для сульфидов и селенидов наблюдается ряд $\text{R} = \text{CH}_3 \approx \text{C}_2\text{H}_5 < \text{изо-C}_3\text{H}_7 \ll \text{трет-C}_4\text{H}_9$. Конформация молекулы (V) зависит от природы Э. При $\text{Э}=\text{O}$ реализуются плоские конформеры, в которых R влияет на сопряженную систему главным образом индуктивно, и лишь при $\text{R}=\text{трет-C}_4\text{H}_9$ возможна неплоская конфигурация и обусловленное этим стерическое ингибирование сопряжения. При $\text{Э}=\text{S}, \text{Se}$ стерические эффекты радикалов R выражены сильнее и наблюдается монотонное понижение энергии ВЗМО с увеличением объема R.

Варьирование объема группы R изменяет соотношение интенсивностей длинноволновой и коротковолновой полос в электронных спектрах поглощения КПЗ вида (V) [34], как и в других производных бензола [36, 37]. Объемистые заместители (типа *трет-C}_4\text{H}_9*) уменьшают интенсивность длинноволновой полосы как за счет падения донорной силы заместителя вследствие уменьшения n, π -сопряжения, так и за счет увеличения вклада «поперечной» ориентации комплекса по стерическим причинам [35].

В отличие от изоличных анизолов внутримолекулярные взаимодействия в СПЗ производных фенола изучены в меньшей степени. Для производных фенола установлены следующие линейные корреляции между $\nu_{\text{ПЗ}}$ и σ^+ -константами:

а) монозамещенные фенолы [38]:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 5000\sigma_p^+ + 20500; \rho_{\text{ПЗ}}^+ = -10,0 \quad (r = 0,998) \quad (13)$$

б) пара-замещенные 2,6-ди-трет-бутилфенолы [39]:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 2830\sigma_p^+ + 17400; \rho_{\text{ПЗ}}^* = -5,9 \quad (r = 0,992) \quad (14)$$

Для монозамещенных фенолов выполняется [38] линейная зависимость между $\nu_{\text{ПЗ}}$ и величиной $\Delta\nu$ (свойство основного состояния). В отличие от производных бензола (см. стр. 565), $\Delta\nu$ здесь обозначен сдвиг частоты валентного колебания связи $\text{O}-\text{H}$ в ИК-спектрах фенолов при образовании ими межмолекулярной водородной связи с тетрагидрофураном (характеристика кислотности фенолов). Точки, отвечающие соединениям, содержащим гетероатом O или S, отклоняются от зависимости

$$\Delta\nu = 0,0194 \nu_{\text{ПЗ}} - 90 \quad (r = 0,970) \quad (15)$$

в сторону меньших значений $\nu_{\text{ПЗ}}$. Причина отклонения та же, что и для рассмотренных выше производных бензола — усиление степени n, π -сопряжения донорных заместителей при переходе из ОС (+M-эффект) в СПЗ (+E-эффект) и увеличение n -характера ВЗМО. Наличие уже одного объемистого заместителя в орто-положении по отношению к группе OH изменяет характер внутримолекулярных взаимодействий в производных фенола [40].

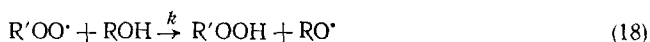
Качество корреляций $\nu_{\text{ПЗ}} = f(\sigma^+)$ несколько улучшается при совместном использовании σ^+ - и σ_0 -констант; для более чем 30 тризамещенных фенолов с двумя орто-заместителями по данным [39] имеется зависимость:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 3840\Sigma(\sigma^+ + \sigma_0) + 18900 \quad (16)$$

На значительную роль пространственных эффектов в СПЗ указывает также отсутствие простой зависимости типа (15) для *орто*-замещенных фенолов [40]. Существенное уменьшение абсолютной величины константы $\rho_{\text{ПЗ}}^*$ в случае экранированных фенолов (ср. уравнения (13) и (14)) означает уменьшение чувствительности ВЗМО 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов к структурным изменениям в молекуле в СПЗ, обусловленное, очевидно, главным образом пространственными эффектами двух *трет*-бутильных групп. На отсутствие принципиальных изменений во влиянии *пара*-заместителя при переходе молекул 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов из ОС в СПЗ указывает линейная зависимость между $\nu_{\text{ПЗ}}$ и интегральной интенсивностью $A^{1/2}$ полосы ν (O—H) в ИК-спектрах фенолов [39]:

$$A^{1/2} (\text{моль}^{-1/2} \text{д}^{1/2} \text{см}^{-1}) = 0,69 \cdot 10^{-4} \nu_{\text{ПЗ}} + 0,056 \quad (r = 0,980) \quad (17)$$

Важное в практическом отношении свойство производных фенола — антиокислительная способность, количественно характеризуемая величиной константы скорости k реакции обрыва цепи радикального окисления углеводов (18) или какими-либо другими величинами [43], связана линейной зависимостью с энергией ВЗМО фенолов [41, 42].



Это позволило авторам работы [44, 45] сопоставить величины $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ фенолов с ТЦЭ с данными по антиокислительной активности. Наблюдается симбатное изменение $\nu_{\text{ПЗ}}$ и остаточного напряжения полимеров, характеризующего степень их деструкции [44]. Установлена также количественная взаимосвязь [45] между логарифмом константы скорости реакции (18) (R' — стирол) и $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ *мета*- и *пара*-замещенных неэкранированных фенолов и *пара*-замещенных 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов:

$$\ln k \cdot 10^{-3} = -7,67 \cdot 10^{-4} \nu_{\text{ПЗ}} + 16,70 \quad (r = 0,999) \quad (19)$$

$$\ln k \cdot 10^{-3} = -10,13 \cdot 10^{-4} \nu_{\text{ПЗ}} + 18,80 \quad (r = 0,996) \quad (20)$$

Эти результаты позволяют рассматривать $\nu_{\text{ПЗ}}$ как характеристику ингибирующей способности фенольных антиоксидантов.

Изучение внутримолекулярных взаимодействий в СПЗ эфиров $\text{XC}_6\text{H}_4\text{OR}$ (R — постоянный фрагмент, способный к сопряжению с гетероатомом) позволяет получить информацию об участии гетероатома (кислород) в передаче эффектов сопряжения. Природа конъюгационных эффектов в молекулах *пара*-замещенных фенилвиниловых и фенил-изобутиленовых эфиров $\text{XC}_6\text{H}_4\text{—O—CH=CH—C(CH}_3)_2$ (VI) рассматривалась методами квантовой химии, спектроскопии КПЗ с ТЦЗ и кинетики [46, 47]. Из расчетов электронной структуры в основном состоянии фенилвиниловых эфиров [47] следует линейная зависимость между энергией ВЗМО и σ_p^+ -константами заместителей в бензольном кольце:

$$E_{\text{ВЗМО}} = 0,58\sigma_p^+ + 10,92 \quad (21)$$

Эта молекулярная орбиталь локализована в основном на атоме кислорода и алкеновых атомах углерода. Для соединений (VI) выполняется линейная корреляция между $h\nu_{\text{ПЗ}}$ и σ_p^+ -константами³:

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = 0,56\sigma_p^+ + 2,39; \rho_{\text{ПЗ}}^* = -9,4 \quad (r = 0,990) \quad (22)$$

Близкие значения угловых коэффициентов в зависимостях (21) и (22), по мнению авторов работы [46], подтверждают наличие общей системы сопряжения в молекулах фенил-изобутиленовых эфиров (VI) (отметим, что корреляция (22) относится, по-видимому, не к основному состоянию молекулы (VI), как считают авторы [46], а к СПЗ). Квантовохимические расчеты аналогичных молекул, выполненные в [29], также указывают на наличие единой сопряженной системы аро-

³ Здесь и далее приведены значения $h\nu_{\text{ПЗ}}$ в эВ.

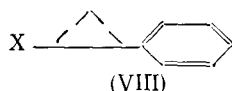
матическое кольцо — гетероатом — двойная связь, в которой характер ВЗМО определяется взаимодействием гетероатома не только с кольцом, но и с α , β -двойной связью (в отличие, например, от аллилпроизводных, когда влияние расположенной в β , γ -положении к гетероатому двойной связи имеет подчиненное значение). Однако вклад гетероатома в ВЗМО (т. е. его участие в передаче конъюгационных эффектов) становится существенным лишь в случае $\Theta = S$ и Se . Для эфиров, как уже упоминалось, преобладает вклад симметричных π_s -орбиталей кольца. Подтверждением этому служит ухудшение корреляции между $\nu_{\text{ПЗ}}$ и σ^+ -константами при переходе от эфиров к селенидам. В той же последовательности возрастает роль конформационных эффектов [31]. В связи с этим высокая точность корреляции (22) свидетельствует о преимущественной координации молекулы ТЦЭ по бензольному кольцу.

Изучены внутримолекулярные взаимодействия в СПЗ для бензилариловых эфиров $C_6H_5CH_2O-C_6H_4X$ (VII) [48]. Корреляция между $h\nu_{\text{ПЗ}}$ и σ^+ в данном случае имеет вид:

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = 0,45\sigma_p^a + 2,40; \rho_{\text{ПЗ}}^+ = -7,66 (r = 0,970) \quad (23)$$

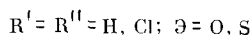
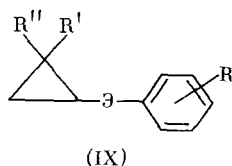
К сожалению, нам не известны работы, посвященные изучению комплексов производных дифенилового эфира с ТЦЭ. Сопоставление таких данных с результатами [48] позволило бы выяснить роль метиленового звена в передаче электронных эффектов в СПЗ.

Авторы работы [49] рассмотрели внутримолекулярные взаимодействия в СПЗ 2-замещенных фенилциклопропанов (VIII)



Из данных электронной спектроскопии КПЗ этих соединений с ТЦЭ следует, что циклопропильная группа значительно более сильный электронодонор по сравнению, например, с этильной. Авторы [49] относят это за счет эффекта σ , π -сопряжения циклопропанового и бензольного фрагментов. Однако заместители X в 2-положении трехчленного кольца (например метоксигруппа) практически не влияют на донорно-акцепторные свойства молекулы (VIII) в СПЗ. Из этого можно заключить, что способность циклопропильной группы к передаче π -электронных эффектов в СПЗ пренебрежимо мала, что подтверждают результаты работы [50].

Эффекты сопряжения в системе трехчленное кольцо — гетероатом — бензольное кольцо рассмотрены на примере циклопропилариловых и *гем*-дихлорциклопропилариловых эфиров и сульфидов (IX) [51, 52].



Данные по $\nu_{\text{ПЗ}}$ комплексов (IX) с ТЦЭ (отнесенных к π, π -типу) указывают на электроноакцепторные свойства циклопропанового фрагмента молекулы (IX) в СПЗ, определяемые как индуктивным ($-I$), так и конъюгационным эффектами.

В серии работ [53—56, 59] изучены внутримолекулярные взаимодействия в различных по сложности фенильных производных элементов VIa группы (при этом использовались данные по $\nu_{\text{ПЗ}}$ и константам равновесия K_c комплексов с π - и σ -акцепторами). Показано, что электронодонорные свойства диариловых эфиров, сульфидов и селенидов, а также стабильность их комплексов с иодом (КПЗ π , σ -типа) возраста-

ют в ряду: O ($K_c = 0,39$ л/моль; $\nu_{\text{ПЗ}} = 29\,000$ см $^{-1}$) $< S$ (3,90; 28 600) $< Se$ (27,8; 28 200) [54]. Увеличение стабильности селеновых комплексов по сравнению с серосодержащими аналогами обусловлено высокой основностью и большим размером атома селена [53, 54]. Константы равновесия КПЗ замещенных дифенилсульфидов возрастают с уменьшением $\nu_{\text{ПЗ}}$, т. е. с увеличением донорных свойств сульфидов [54]. Величина $\rho_{\text{ПЗ}}$ корреляции $\lg K_c \sim \sigma$ для дифенилсульфидов ($-0,54$) несколько меньше соответствующей величины для тиофенолов ($-1,11$) [53]. Это связано с уменьшением степени изменения электронной плотности на атоме серы под влиянием заместителей вследствие конъюгационной внутримолекулярной передачи электронных эффектов между двумя фенильными группами через мостиковый атом серы. Другая причина уменьшения чувствительности дифенилсульфидов к структурным изменениям связана, по-видимому, со стерическими препятствиями со стороны фенильных групп по отношению к подходу σ -акцептора к реакционному центру (атом серы).

Способность селенового мостика к передаче электронных эффектов между двумя ароматическими системами значительно меньше, чем серосодержащего, что видно из большего значения $\rho = -2,1$ дифенилселенидов, указывающего на высокую чувствительность электронной плотности на атоме селена к внешним возмущениям. Введение метиленового фрагмента между гетероатомом и бензольным кольцом (КПЗ арилбензилсульфидов с иодом [54, 57]) нарушает описанную передачу электронных эффектов. При изучении спектров КПЗ дифенилсульфидов с ТЦЭ показано [55, 56], что наибольшими электронодонорными свойствами обладают *пара*-замещенные сульфиды вследствие отмеченного выше для тио- и селеноанизолов прямого полярного сопряжения НЭП гетероатома с *пара*-заместителями (Cl , OSN_3 и др.) через π -электронную систему. Аномально низкие электронодонорные свойства тетра-*орто*-метилдифенилсульфида (сравнимые с таковыми для алкилсульфидов) авторы [55] рассматривают как результат нарушения сопряжения НЭП атома серы с двумя бензольными кольцами. Сильные конформационные изменения в таких соединениях подтверждаются данными независимых методов [58]. Корреляция между $\lg K_c$ и σ -константами для процесса комплексообразования монозамещенных сульфидов с ТЦЭ характеризуется значением $\rho = -0,74$, что близко к величине $\rho = -0,64$, полученной для КПЗ тех же сульфидов с иодом [54]. Такой результат позволяет предположить однотипный характер ВЗМО в тех и других комплексах.

Известно [1], что для типичных π -доноров значения K_c комплексов с ТЦЭ выше, чем для КПЗ с $1/2$. По мере увеличения n -донорного характера значения K_c комплексов с иодом возрастают и для чистых n -доноров они значительно выше, чем K_c комплексов с ТЦЭ. Для дифенилсульфидов [55] значения K_c иодидных комплексов несколько выше таковых для комплексов с ТЦЭ. Это свидетельствует о смешанном n , π -характере ВЗМО дифенилсульфидов.

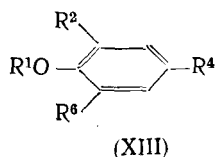
Более подробно этот вопрос рассмотрен на примере арилдифенилметилсульфидов $X^1C_6H_4(X^2C_6H_4)CHSC_6H_4Y$ (X) [56, 59]. Потенциальными донорными центрами здесь являются два фенильных фрагмента и тиофенильная система. Анализ значений $\nu_{\text{ПЗ}}$ и K_c комплексов (X) с ТЦЭ и иодом указывает на то, что электрофильная атака атома иода предпочтительно идет по атому серы (ВЗМО n , π -типа), а не по дифенилметильной системе. Действие заместителя X определяется индуктивным механизмом и чувствительность процесса комплексообразования с I_2 к влиянию заместителя низка ввиду большого расстояния между ним и атомом серы. Фрагмент Y воздействует на атом серы как по индуктивному, так и по резонансному механизму, и результирующий эффект приблизительно в четыре раза выше. Взаимодействие (X) с π -акцептором (ТЦЭ) заметно сложнее по своей природе: ТЦЭ взаимодействует как с фенилтиосистемой, так и с дифенилметильной группой.

В [60] исследованы внутримолекулярные взаимодействия в широких рядах дисульфидов и диселенидов вида $X-C_6H_4-E-E-C_6H_4-X$ ($E=S, Se$ (XI)). В то время как КПЗ ароматических дисульфидов с 1/2 спектрофотометрически не были обнаружены [53], комплексы диарилдиселенидов поглощают в области 270—390 нм. Линейная зависимость $\nu_{пз}$ от σ^+ характеризуется величиной $\rho^*_{пз} = -2,0$. По мнению авторов работы [60], в образовании комплексов в случае соединений (XI) принимает участие единая МО, включающая не только центральный фрагмент $-C_6H_4-Se-Se-C_6H_4-$ исследуемых молекул, но и заместители X. Так же как и в моносульфидах и селенидах, в ароматических дисульфидах и диселенидах внутримолекулярные взаимодействия сильнее проявляются между заместителями, находящимися в *пара*-положении бензольных колец. Резкое отличие в донорных свойствах диарилдисульфидов и диарилдиселенидов по отношению к иоду объясняется тем, что НЭП атомов серы в молекулах $(XC_6H_4)_2S_2$ в большей степени включены в π -систему сопряженных кратных связей по сравнению с молекулами $(XC_6H_4)_2Se_2$. Сравнение значений реакционной константы для КПЗ (XI) с ТЦЭ ($\rho^*_{пз} = -2,89$ для сульфидов и $-2,04$ для селенидов) указывает на несколько большую чувствительность к электронным эффектам заместителей в случае серусодержащих соединений (аналогичная зависимость наблюдалась и для тио- и селеноанизолов). Чувствительность дисульфидов значительно возрастает ($\rho^*_{пз} = -7,32$) при замене одной из фенильных групп в (XI) на метильную.

Рассмотрим внутримолекулярные взаимодействия в СПЗ арилпроизводных элементов IVб группы. На основании меньшей электроотрицательности атома кремния (1, 9) по сравнению с углеродом (2, 6) [61] и высокого значения индуктивной константы триметилсилильной группы ($\sigma^* = -0,9$ по сравнению с $\sigma^* = -0,3$ для $C(CH_3)_3$ [63]) можно ожидать возрастания электронодонорных свойств кремнийорганических производных по сравнению с углеродными аналогами. Однако результаты спектрофотометрии КПЗ соединений C_6H_5-X (XII) указывают на обратную ситуацию [62]. Данный факт объясняется проявлением известного эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, обусловленного частичным переносом π -электронной плотности от бензольного кольца на вакантные 3d-орбитали кремния и действующего в направлении, противоположном $+I$ -эффекту силильных групп.

Различные аспекты этого эффекта рассмотрены в [64]. Группа $CH_2Si(CH_3)_3$ обладает более высокими донорными свойствами, чем триметилсилильная. Таким образом, наблюдается следующий ряд изменения электронодонорных свойств соединений (XII) в зависимости от X: $CH_2Si(CH_3)_3 > CH_3 > Si(CH_3)_3$, который справедлив и для соединений, содержащих несколько заместителей в кольце [62].

Различные стороны эффектов $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия и σ , π -сопряжения в состоянии с переносом заряда рассмотрены в [65—67].



Анализ значений $\nu_{пз}$ в кремнийорганических пространственно-затрудненных фенолах и эфирах (XIII) показывает [68], что замена группы $(CH_3)_3C$ на $Si(CH_3)_3$ приводит к возрастанию $\nu_{пз}$ и, следовательно, электроноакцепторных свойств фенолов (на примере более широкого ряда кремний- и германийорганических фенолов этот вопрос рассмотрен в [39]). Аналогичная закономерность наблюдается и для кремнийорганических эфиров ($R^1 = Si(CH_3)_3$), сопоставление значений $\nu_{пз}$ которых с $\nu_{пз}$ фенолов указывает на то, что триметилсилильная группа фрагмента $Ar-O-Si(CH_3)_3$ является более сильным электроноакцептором, чем $C(CH_3)_3$ или атом водорода.

Следовательно, эффект $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия не сохраняется неизменным, а существенно зависит от природы и заместителя X в фрагменте $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{X}$. Это наблюдение подтверждается изучением КПЗ пара-замещенных кремнийорганических эфиров $n\text{-XSi(CH}_3)_3\text{-O-Y}$ (XIV) (в сравнении с анизолами) [69, 70]. Если при $\text{Y}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ соединения (XIV) проявляют меньшие электронодонорные свойства по сравнению с анизолами, то при $\text{Y}=\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ наблюдается значительное повышение π -донорных свойств. Разделение атомов кислорода и кремния группой $-\text{CH}_2-$ приводит к нарушению $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия НЭП атома кислорода с $3d$ -орбиталями кремния [71]. Это проявляется в меньшей чувствительности ВЗМО молекулы (XIV) при $\text{Y}=\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ к электронным эффектам заместителей по сравнению с (XIV) при $\text{Y}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Анализ донорно-акцепторных свойств кремнийорганических эфиров с группами $\text{O}-\text{Si} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, $\text{O}-\text{Si}-\text{Si} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ и $\text{O}-\text{CH}_2-\text{Si} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ [71] приводит к выводу о взаимодействии n -орбитали атома кислорода с π -орбиталью бензольного кольца. Влияние органического заместителя R в $\text{C}_6\text{H}_5\text{OR}$ мало сказывается на характере ВЗМО и передается в основном по индуктивному механизму. Для эфиров с $\text{R}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_5$ (с учетом данных фотоэлектронной спектроскопии) авторы [71] считают необходимым учитывать взаимодействие НЭП атома кислорода с σ -орбиталями соседних связей $\text{C}-\text{Si}$ или $\text{Si}-\text{Si}$.

Электронные спектры поглощения КПЗ более 70 кремний- и германийорганических производных бензола с ТЦЭ рассмотрены в [65—67], где проведено также сравнение электронных эффектов элементоорганических заместителей в ОС и СПЗ. Для характеристики донорно-акцепторных свойств соединений в ОС использовалась величина $\Delta\nu$ (см. стр. 565). Точки, отвечающие соединениям с заместителями, степень сопряжения которых с кольцом существенно не изменяется при переходе из ОС в СПЗ, принадлежат приведенной выше зависимости (8). К этим заместителям относятся и фрагменты со связью $\text{M}-\text{Ag}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}$), что говорит о неизменности проявления $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия в основном состоянии в состоянии с переносом заряда. Точки, отвечающие бензильным производным кремния и германия, отклоняются от корреляции (8) в сторону меньших $\nu_{\text{ПЗ}}$ (аналогично производным бензола с заместителями, содержащими гетероатом с НЭП). Аномально высокие электронодонорные свойства бензильных производных объясняются эффектом σ , π -сопряжения связи $\text{C}-\text{M}$ с бензольным кольцом в СПЗ [65]. Для бензильных производных кремния и германия σ , π -сопряжение существует уже в основном состоянии, но при переходе к СПЗ оно резко возрастает [67]. Эффект σ , π -сопряжения нарушается при введении в молекулу второй метиленовой группы (соединения типа $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MR}_3$) [72]. Степень σ , π -сопряжения уменьшается при усилении акцепторных свойств заместителей у атома M [73].

Специфические электронные эффекты имеют место в случае кремнийорганических производных бензола со связью $\text{Si}-\text{Si}$. В последнее время взаимодействия σ -связи $\text{Si}-\text{Si}$ с ненасыщенными фрагментами изучается различными физическими методами, в том числе и спектрофотометрией КПЗ [62, 74—78]. Анализ полосы ПЗ в электронных спектрах комплексов производных бензола, содержащих группы SiR_2SiR_3 и CH_2SiR_3 , показывает [62], что значения $\nu_{\text{ПЗ}}$ длинноволновых полос, отвечающих этим соединениям, равны 20 200 и 20 400 cm^{-1} соответственно. Таким образом, дисиланильный заместитель проявляет такие же σ -донорные свойства, как и триметилсилилметильный, причем они превышают электроноакцепторные свойства того же фрагмента, обусловленные $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействием. Последующие работы [74—78] подтвердили наличие $\sigma(\text{Si}-\text{Si})-\pi$ -сопряжения в фенилполисиланах. Акцепторные свойства фрагментов, содержащих поликремниевую цепочку, определяются, по-видимому, тем из атомов кремния, который наиболее близок к бензольному кольцу [78].

Дискуссионным вопросом при изучении внутримолекулярных взаимодействий в π -комплексах металлов (данные по КПЗ цикlopентадиенильных производных железа, кобальта и никеля см. в [4, 79]) было установление центра координации π -акцептора (ТЦЭ): является ли таким центром цикlopентадиенильное кольцо или атом металла [80, 81]. Авторы обзоров [4, 79] считают наиболее вероятным образование новыми соединениями комплексов π , π -типа. Этот вопрос изучался и для арентрикарбонильных соединений хрома, молибдена и вольфрама вида $\text{XC}_6\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (XV) [82–86]. В работах [83, 84] сделан вывод о наличии двух центров координации в аренметаллтрикарбонилах — бензольного кольца в случае комплексов с ТНБ и атома металла для комплексов с ТЦЭ. Однако в [85, 86] данные по спектрам КПЗ интерпретированы с позиций координации обоих π -акцепторов только по ароматическому кольцу.

Для процессов комплексообразования аренхромтрикарбониллов с ТНБ (слабый π -акцептор) и ТЦЭ (сильный π -акцептор) получены следующие соотношения [86]:

$$\text{ТНБ: } \nu_{\text{ПЗ}} = 1060 \Sigma \sigma^+ + 20700; \rho_{\text{ПЗ}}^* = -2,23 (r = 0,870) \quad (24)$$

$$\text{ТЦЭ: } \nu_{\text{ПЗ}} = -1550 \Sigma \sigma^+ + 13300; \rho_{\text{ПЗ}}^* = +3,27 (r = 0,950) \quad (25)$$

Обращение знака реакционной константы $\rho_{\text{ПЗ}}^*$ при переходе от комплексов с ТНБ к комплексам с ТЦЭ свидетельствует об изменении механизма передачи электронных эффектов. Это изменение связано с возможностью группы $\text{Cr}(\text{CO})_3$ проявлять акцепторные свойства при достаточно малом положительном заряде на кольце (комплексы с ТНБ, $\rho_{\text{ПЗ}}^* < 0$) и электронодонорные — при большом дефиците электронной плотности на донорном центре (комплексы с ТЦЭ, $\rho_{\text{ПЗ}}^* > 0$). Для КПЗ с *пара*-хлоранилом, *пара*-броманилом, тринитрофенолом, значения E_A которых промежуточны, корреляция между $\nu_{\text{ПЗ}}$ и σ^+ -константами нарушается, что означает плавное изменение механизма передачи электронных эффектов в системе «группа $\text{Cr}(\text{CO})_3$ — бензольное кольцо — π -акцептор». По данным спектрофотометрии КПЗ (XV) с ТЦЭ [86], получен следующий ряд увеличения электроноакцепторных свойств аренметаллтрикарбониллов: $\text{Cr} < \text{Mo} \ll \text{W}$.

Соотношения типа $\nu_{\text{ПЗ}} = f(\sigma)$ позволяют применить спектрофотометрию КПЗ для вычисления σ -констант заместителей. Как следует из введения к данному обзору, наибольшей эффективности данного метода следует ожидать в случае расчета σ^+ -констант. В то же время в [87, 88] показана возможность использования этого же метода и для определения σ -констант по уравнению:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 10\,000 \Sigma \sigma + 23\,900 \quad (26)$$

Уравнение (26) выполняется лишь для производных бензола, не содержащих заместителей, электронное влияние которых резко возрастает при переходе из ОС в СПЗ. В противном случае следует пользоваться или уравнением [21]:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 9200 \sigma_p^+ + 26200 \quad (27)$$

или, по данным [65]:

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 5260 \sigma_p^+ + 24800 \quad (28)$$

Существенное отличие друг от друга угловых коэффициентов зависимостей (27) и (28) объясняется разными способами их получения. Уравнение (27) выведено для нескольких производных бензола, содержащих заместители с известными σ^+ -константами в интервале $0 \div -1,4$. Соотношение (28) получено путем комбинирования двух уравнений [87, 88]:

$$I_{\text{Д}} (\text{эВ}) = 0,80 \sigma_p^+ + 9,67 \quad (29)$$

$$\nu_{\text{ПЗ}} = 7500 I_{\text{Д}} - 41\,000, \quad (30)$$

причем (29) справедливо только для моно- и дизамещенных бензолов. При использовании вместо (29) уравнения для большей серии полизамещенных бензолов [89] численные значения параметров в уравнении (28) приближаются к таковым в (27). Несмотря на эти недостатки, уравнения (27) и (28) используются для вычисления σ_p^+ -констант различных заместителей, в том числе элементоорганических [21, 65, 90].

В [91] по данным спектрофотометрии КПЗ предпринята попытка вычисления индуктивных σ_I -констант заместителей типа CH_2CR_3 .

3. Производные нафталина

Имеется ряд обзоров по КПЗ производных нафталина [1, 2, 4], но данные по внутримолекулярным взаимодействиям в СПЗ этих соединений отрывочны. В отличие от производных бензола [92, 93] в электронных спектрах поглощения КПЗ замещенных нафталинов появляются три полосы (что находится в соответствии с теорией МО [62], причем третья, наиболее коротковолновая, обладает очень малой интенсивностью. Влияние заместителей на первую и вторую полосы ПЗ аналогично таковому для бензолов, однако чувствительность к нему энергий переходов с ПЗ, соответствующих этим полосам, зависит от типа замещения (см., например, [94]). Введение как группы $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, так и $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, повышает энергию ВЗМО нафталинов (по сравнению с незамещенными) вследствие индуктивного $+I$ -эффекта (чему соответствует bathochromное смещение обеих полос в спектре) [94]. Однако несмотря на большой $+I$ -эффект триметилсилильной группы для кремнийорганических производных не наблюдается большего bathochromного сдвига полос ПЗ, что является следствием эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в силилпроизводных нафталина.

Анализ данных по $\chi_{\text{ПЗ}}$ показывает также, что для 1-, 1,4- и 1,5-замещенных производных более чувствительной к электронному влиянию заместителей является первая (длинноволновая) полоса, а для 2-, 2,6- и 2,7-производных — вторая (коротковолновая). Эффект $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия в производных нафталина изучался также в [95]; обнаружено, что 1-замещенные производные обладают более высокими электронодонорными свойствами по сравнению с 2-замещенными, что согласуется с данными [94]. Группы NH_2 —, OCH_3 — и OH -являются по отношению к атому водорода существенно более сильными электронодонорами, чем группа $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, что вновь указывает на наличие $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия между $3d$ -орбиталями атома кремния и нафталинового кольца.

При изучении внутримолекулярных взаимодействий в СПЗ 1-замещенных нафтилполисиланов [78] установлен следующий ряд повышения электронодонорных свойств заместителей: $\text{H} < \text{Si}(\text{CH}_3)_3 < \text{CH}_3 < < \text{Si}_2(\text{CH}_3)_5 < n\text{-Si}_3(\text{CH}_3)_7 < \text{изо-Si}_3(\text{CH}_3)_7 < \text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$. В отличие от бензольных поликремниевых соединений потенциал ионизации нафтильной системы (8, 12 эВ) ниже, чем потенциал ионизации σ -системы заместителей, включая полисиланы 8,69 эВ: для $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$; 8,19 эВ для $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [78]. Поэтому при перекрывании σ - и π -МО в нафтилполисиланах ВЗМО носит преимущественно π -характер. Данные по спектрам КПЗ 1- и 2-замещенных нафтилполисиланов обсуждены в [96] с позиций σ , π -сопряжения связи Si-Si с π -системой нафталинового кольца, причем авторы безосновательно пренебрегают $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействием.

4. Производные этилена и циклопропана, насыщенные соединения

При изучении спектров КПЗ алкилвиниловых эфиров $\text{CH}_2=\text{CH-OR}$ (XVI) с ТЦЭ установлено [97], что электронодонорные свойства (XVI) в СПЗ увеличиваются в ряду $\text{R} : \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{изо-C}_3\text{H}_7 < \text{изо-C}_4\text{H}_9 < \text{трет-C}_4\text{H}_9$, что согласуется с данными по реакционной способности [97]. Отметим, что для формальных аналогов (XVI) — соединений (V) — наблюдалась несколько иная зависимость. Мнение авторов [97]

о том, что для алкилвиниловых эфиров (в отличие от ароматических аналогов) эффекты сопряжения алкоксигруппы с двойной связью играют второстепенную роль, с точки зрения данной работы [98] представляется недостаточно доказательным.

Сопоставление частот $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ с ТЦЭ алкенильных производных кремния типа $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}_3$ (XVII) ($n=1, 2$) и родственных соединений углерода по данным 99 не исключает в СПЗ возможности взаимодействия типа $d_\pi-p_\pi$ связи $\text{Si}-\text{C}$ с $\text{C}=\text{C}$ связью при $n=1$. В действительности же этим взаимодействием, очевидно, является обычное σ , π -сопряжение. Сравнительное изучение внутримолекулярных эффектов алкенильных производных углерода, кремния, германия и олова в ОС и СПЗ проведено в [98]. Электронное влияние заместителей в ОС, как и в случае бензолов [26], характеризовалось величиной $\Delta\nu$ — сдвига частоты валентного колебания связи $\text{O}-\text{H}$ в ИК-спектре фенола (электроноакцептор) при образовании им водородной связи с π -системой производных этилена. Электронные эффекты в СПЗ характеризует величина $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ с иодом.


Данные [98] указывают на важную роль в ОС и СПЗ эффектов $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия и σ , π -сопряжения. Для ряда соединений электронные эффекты в ОС и СПЗ связаны линейной зависимостью:

$$\Delta\nu = -0,00806 \nu_{\text{ПЗ}} + 342 \quad (r=0,980) \quad (31)$$

В отличие от бензильных производных кремния и германия экспериментальные точки для алкилпроизводных принадлежат зависимости (31), что указывает на отсутствие резкого увеличения эффекта σ , π -сопряжения в аллильных производных элементов подгруппы кремния при переходе из ОС в СПЗ. Для производных этилена наблюдается ряд особенностей, не отмечавшихся для производных бензола [26], что связано [98] с более низкой кратностью связи углерод—углерод по сравнению с π -системой бензольного кольца в СПЗ. Заместитель $(\text{CH}_3)_3\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2$ участвует в двух противоположно направленных эффектах сопряжения с кратной связью: $d_\pi-p_\pi$ -эффект (электроноакцепторный) и σ , π -эффект (электронодонорный) [98]. Влияние второго эффекта в соответствии с [77, 78] преобладает.

Циклопропан и его органические и кремнийорганические производные также образуют КПЗ с иодом [1, 99]. При увеличении электроноакцепторных свойств заместителя у атома кремния, связанного с циклопропановым кольцом, наблюдается гипсохромный сдвиг полосы ПЗ. Введение метильной группы в циклопропановый фрагмент сопровождается уменьшением $\nu_{\text{ПЗ}}$, а при наличии электроноакцепторных атомов фтора в трехчленном кольце $\nu_{\text{ПЗ}}$ возрастает. Следовательно, несмотря на специфическое электронное строение циклопропана и его производных [100], характер влияния заместителей в циклопропановом фрагменте (не содержащем бензольного кольца — этот случай рассмотрен выше) на положение полос в спектрах КПЗ этих соединений тот же, что и для типичных π -доноров (производные бензола, нафталина и этилена).

Подобные закономерности установлены и в случае взаимодействия с π - и σ -акцепторами насыщенных соединений металлов IVб группы: перметилполисиланов [74—78], полигерманов [101], гексаметилдистантанов [101—103] тетраалкильных производных германия, олова и свинца [101, 104, 105]. Насыщенные тетраалкилмоносиланы не образуют комплексов с ТЦЭ, по-видимому, вследствие достаточно высокого значения потенциала ионизации связи $\text{Si}-\text{C}$. Однако, как показано в [106], сильное искажение валентных углов атомов, образующих малые циклы с участием атомов кремния, ведет к значительному снижению потенциалов ионизации соответствующих моносиланов (потенциал ионизации 1,1-диметил-1-силациклобутана равен 9,4 эВ по сравнению с 10,5 эВ для тетраметилсилана [107]. Образующиеся силациклобутаны

— SiRR' дают КПЗ с ТЦЭ, причем имеет место линейная зависи-

мость между $\nu_{\text{ПЗ}}$ и суммой индуктивных констант заместителей R и R' у атома кремния:

$$h\nu_{\text{ПЗ}} = 2,38 \sum \sigma_{\text{IR}, R'} + 3,56 \quad (32)$$

Информация о $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействии получена при изучении комплексов насыщенных кремнийсодержащих сульфидов $R-S-R'$ (XVIII) с ТЦЭ [108]. Присоединение кремния к атому серы снижает энергию орбитали, занимаемой НЭП серы, что проявляется в гипсохромном смещении полосы ПЗ и свидетельствует об эффекте $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия. Это взаимодействие нарушается при разделении атомов кремния и серы фрагментом $-CH_2-$.

Электронная спектроскопия поглощения КПЗ применялась также для изучения электронной структуры силатранов $RSi(\overline{OCH_2CH_2})_3N$ (XIX) [109—112].

5. Гетероциклические соединения

В отличие от производных бензола электронные эффекты в СПЗ гетероароматических π -избыточных [113] соединений изучены в меньшей степени (см. обзор по КПЗ производных пиррола [114]). При сравнительном изучении КПЗ пятичленных гетероциклов с различными π -акцепторами [115, 116] установлено, что их π -донорная способность понижается в ряду пиррол > фуран \geq тиофен, причем все гетероциклы — более сильные электронодоноры по сравнению с бензолом. В то же время прочность КПЗ последнего с ТЦЭ (константа K_c) выше, по-видимому, вследствие более благоприятных условий для взаимного перекрывания орбиталей.

Анализ значений $\nu_{\text{ПЗ}}$ и K_c тию-, селено- и теллуорофена [117, 118], а также данные фотоэлектронной спектроскопии (потенциалы ионизации) однозначно указывают на π -характер ВЗМО тиофенов. Доказательством π , σ -характера КПЗ тиофенов с иодом служит различный характер изменения K_c метилзамещенных тиофенов и пирролов. Для последних K_c уменьшается в ряду заместителей $3-CH_3 > 2-CH_3 > H > 2,6\text{-ди-}CH_3$, что согласуется с увеличением стерических препятствий около реакционного центра (атом азота). Напротив, для серии тиофенов K_c в той же последовательности увеличивается, что отвечает превалированию электронных эффектов над стерическими. Об этом же свидетельствуют значительно отличающиеся друг от друга по величине константы равновесия процессов комплексобразования с I_2 тиофена ($K_c = 0,61$ моль $^{-1}$), пиридина ($K_c = 160$ моль $^{-1}$) и тетрагидрофурана ($K_c = 315$ моль $^{-1}$).

Установлено [118], что для КПЗ с ТЦЭ тиофенов и бензолов справедливо соотношение:

$$\lg K_c^T = 0,9 \lg K_c^6 + 0,2 \quad (33)$$

Близкая к единице величина углового коэффициента указывает на сходство ВЗМО соединений обоих классов. Установлена также линейная зависимость между $\lg K_c^T$ и σ -константами Гаммета [118] ($\rho_{\text{ПЗ}} = 1,6$). В КПЗ с ТЦЭ, иодом и хлоранилом ВЗМО носит смешанный n , π -характер [11]. При переходе к 5,5-диметил-2,2-бистиенилу КПЗ упрочняется из-за $+I$ -эффекта метильных групп. Из данных по K_c -бистиенила и метилтиофена следует, что сопряжение двух тиофеновых колец в 2,2-бистиениле увеличивает основность донора в большей степени, $+I$ -эффект двух метильных групп.

Отмечалось [120], что рассмотрение внутримолекулярных взаимодействий производных тиофена в СПЗ важно для понимания механизма адсорбции этих соединений на силохроме в экспериментах по газо-адсорбционной хроматографии. Производные фурана и тиофена в СПЗ обладают примерно одинаковыми донорными свойствами [115, 116, 118]. Тот факт, что 2-фенилфуран — более сильный электронодонор по сравнению с фураном, согласно [121], служит подтверждением образования КПЗ π , π -типа. Низкие значения $\nu_{\text{ПЗ}}$ указывают на существен-

ные конъюгационные эффекты в 2-фенилфуране, что косвенно подтверждает планарную структуру этой молекулы. Эффекты сопряжения усиливаются при переходе к 2,5-дифенилфурану, молекула которого, очевидно, также планарна. Вывод о квазижесткой структуре фенилфуранов, сделанный на основании данных электронной спектроскопии КПЗ [121], подтверждается и результатами квантовохимических расчетов.

Внутримолекулярные взаимодействия в СПЗ органических и элементоорганических производных тиафена и фурана систематически изучены в работах [122—124]. Замена метильной группы в метилтиофене на группу $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ приводит к значительному понижению электронодонорных свойств соединения. Таким образом, для производных тиафена, как и для рассмотренных выше производных бензола, нафталина, этилена характерно наличие эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, направленного противоположно $+I$ -эффекту силильных групп. Электронные эффекты заместителей в СПЗ производных тиафена сопоставлены с электронными эффектами в основном состоянии (изученными путем измерения химического сдвига τ по данным ЯМР) [123]. Для ряда соединений значения τ и $\nu_{\text{ПЗ}}$ связаны линейной зависимостью:

$$\tau(\text{м. д.}) = 6,30 - 0,00015 \nu_{\text{ПЗ}} \quad (34)$$

наличие которой указывает на то, что электронные эффекты заместителей принципиально не изменяются при переходе из ОС в СПЗ. Точки, отвечающие соединениям с тиенильными заместителями, отклоняются от зависимости (34) в сторону меньших значений $\nu_{\text{ПЗ}}$, что указывает на увеличение эффекта n, π -сопряжения этих заместителей с кольцом в СПЗ ($+E$ -эффект).

Найденные закономерности подобны рассмотренным выше для производных бензола [26]. В то же время в отличие от производных бензола для замещенных тиафенов наблюдается повышение в СПЗ степени $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия $3d$ -орбиталей атома кремния с π -электронами тиафенового кольца. Данный эффект проявляется только при наличии двух электроноакцепторных заместителей в тиафеновом кольце. Значения $\nu_{\text{ПЗ}}$ в спектрах КПЗ с ТЦЭ элементоорганических производных тиафена и фурана [122—124] указывают на уменьшение электроноакцепторных свойств элементов подгруппы кремния в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$, аналогичном таковому для производных бензола и определяемом эффектом $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, который ослабевает при переходе от кремния к олову.

Аналогия с производными бензола наблюдается также в резком усилении в СПЗ электронодонорных свойств производных, содержащих заместители типа $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, что является следствием σ, π -сопряжения. Частоты $\nu_{\text{ПЗ}}$ производных тиафена и фурана связаны линейной зависимостью [124]:

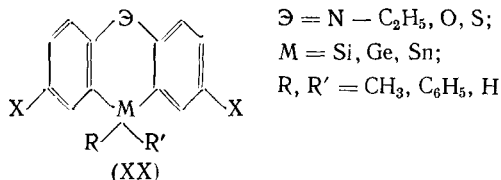
$$\nu_{\text{ПЗ}}^\tau = 0,46\nu_{\text{ПЗ}}^\phi + 11000 \quad (35)$$

которой описываются соединения как с органическими, так и с элементоорганическими заместителями. Несмотря на меньшее значение потенциала ионизации тиафена по сравнению с фураном [125], производные тиафена с электронодонорными заместителями ($\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$) имеют не меньшие, а большие значения $\nu_{\text{ПЗ}}$ по сравнению с их фурановыми аналогами. Причиной обращения величин $\nu_{\text{ПЗ}}$ в производных тиафена и фурана является большая чувствительность ВЗМО производных фурана к влиянию заместителей в кольце [124]. По данным [125, 126], чувствительность ВЗМО ароматических соединений к влиянию заместителей изменяется в ряду фуран > пиррол > тиафен > бензол.

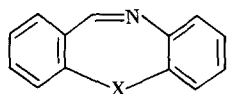
В последнее время значительный интерес привлекают производные тетратиафульвалена и тетратиатетрацена, а также некоторых других серусодержащих гетероциклов в связи с обнаруженными проводящими свойствами их кристаллических КПЗ и ион-радикальных солей [127—131]. В этих исследованиях установлено, в частности, [128], что для

тех соединений, в которых наблюдается максимальный перенос заряда от донора к акцептору (тетрацианхинодиметан) в жидком растворе, имеет место высокая проводимость кристаллических ион-радикальных солей. Следовательно, свойства молекулярных комплексов в жидком растворе определяют для данного ряда веществ проводящие свойства соединений, образованных на основе этих компонентов в твердой фазе.

В ряде работ [132—134] изучены спектры КПЗ гетероциклических антраценоподобных соединений типа (XX)

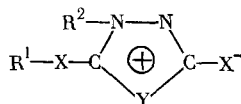


Совместный анализ данных по $\nu_{ПЗ}$ [133, 134] и потенциалам ионизации [135] и результатов рентгеноструктурного анализа [136, 137] этих соединений указывает на то, что увеличение донорных свойств симбатно увеличению двугранного угла между кольцами. Последнее отвечает приближению скелета молекулы к плоскостному строению и повышению степени сопряжения, которая возрастает в рядах $O < S < N$ и $Sn < Ge < Si$. Как уже отмечалось, сходные закономерности наблюдаются для фенилфуранов [121].



(XXI)

$X = CH_2, O, S, NCH_3, C=O$



(XXII)

$X = O, S, NCO^+, NCSR^2,$

$Y = O, S, NR^2, NH_2$

Линейная корреляция между $\nu_{ПЗ}$ и потенциалами ионизации (данные электронной спектроскопии КПЗ с ТЦЭ и фотоэлектронной спектроскопии [138])

$$\nu_{ПЗ} = (1,20 \pm 0,06) I_d - (6,3 \pm 0,5) \quad (36)$$

установлена для производных 11Н-добензо (b, f) азепина (XXI). Комплексы с переносом заряда некоторых мезоионных соединений типа (XXII) исследованы в [139, 140]. Анализ данных по $\nu_{ПЗ}$ позволил отнести КПЗ (XXII) с ТЦЭ к π, π -типу и оценить относительную донорную способность экзоциклических группировок мезоионных гетероциклов в СПЗ.

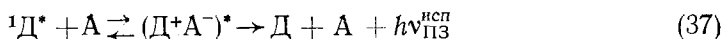
III. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИСПУСКАНИЯ КПЗ

Применение электронной спектроскопии поглощения КПЗ для изучения внутримолекулярных взаимодействий является эффективным лишь при образовании сравнительно прочных комплексов, имеющих достаточно интенсивную полосу ПЗ в электронном спектре. Высокая чувствительность метода электронной спектроскопии испускания обуславливает его важность для изучения также и слабых КПЗ. При этом представляются перспективными следующие направления.

1. Изучение электронных спектров испускания КПЗ, образующихся в основном состоянии (вариант, прямо противоположный электронной спектроскопии поглощения). Получаемая при этом информация является важной для понимания природы донорно-акцепторных связей [141—144]. Так, например, показано [141, 142], что для ряда произ-

водных бензола положение полосы испускания ПЗ непосредственно определяется потенциалами ионизации доноров (при одном и том же акцепторе). Однако в целом электронные спектры испускания КПЗ изучены и систематизированы в меньшей степени, чем электронные спектры поглощения, и поэтому данный метод пока не нашел широкого применения в физической органической химии.

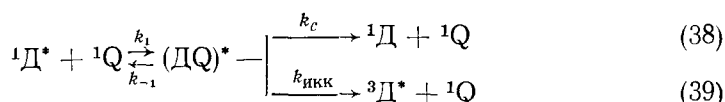
2. Изучению электронных спектров испускания КПЗ, образующихся только в возбужденном состоянии (эксиплексы) по схеме:



посвящено гораздо больше работ (см. например, обзоры [145—147]). Многочисленные экспериментальные данные, начиная с работ Леонарда и Веллера [148], позволили установить линейную взаимосвязь между энергией максимума флуоресценции эксиплекса ($h\nu_{экс}^{\Phi\eta}$), потенциалом ионизации донора I_D и сродством к электрону акцептора E_A , подобную соотношению (5).

Кроме этих двух методов важными являются и два следующих косвенных метода изучения слабых КПЗ, в которых рассматривается тушение люминесценции одного из компонентов комплекса, происходящее из-за комплексообразования в возбужденном или основном состоянии.

3. Изучение влияния образования нелюминесцирующих КПЗ в возбужденном состоянии на люминесценцию компонентов. Такой процесс динамического тушения (2-го рода [157]) соответствует схеме:



(39)

(где Q — молекула тушителя) и его кинетика описывается известным уравнением Штерна—Фольмера [145]:

$$\varphi_0/\varphi = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_q[Q] \quad (40)$$

Здесь φ_0 и φ — квантовые выходы люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя соответственно; τ_0 — длительность возбужденного состояния в отсутствие тушителя, с; $[Q]$ — концентрация тушителя, моль/л; k_q — наблюдаемая константа скорости тушения люминесценции, л/моль·с; $K_q = k_q\tau_0$ — константа тушения Штерна—Фольмера, л/моль; k_c — истинная константа скорости тушения в комплексе, л/моль·с; $k_{икк}$ — константа скорости возможного процесса интеркомбинационной конверсии, л/моль·с.

Для большинства систем в маловязких растворителях величина k_q имеет порядок 10^9 — 10^{10} л/моль·с, что близко к контролируемой диффузией константе $k_{диф} = 8 RT/300 \eta$, где R — универсальная газовая постоянная, Дж/град·моль; T — температура, К; η — вязкость, Пуаз. Можно показать [145], что для схемы (38) или (39) имеет место соотношение:

$$k_q = k_c k_1 / (k_c + k_{-1}) \quad (41)$$

Для сильных тушителей $k_c \gg k_{-1}$, и получаем

$$k_q \approx k_1 \approx k_{диф} \quad (42)$$

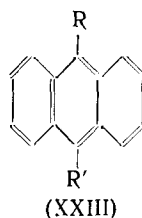
т. е. эффективность тушения определяется исключительно диффузией частиц, образующих промежуточный комплекс. Для слабого тушителя ($k_c \ll k_{-1}$)

$$k_q = k_c \cdot k_1 / k_{-1} = K_c k_c \quad (43)$$

где K_c — константа равновесия процесса образования комплекса. В этом случае величина K_q не зависит от вязкости раствора, а должна определяться донорно-акцепторными свойствами флуорофора и тушителя.

Имеется ряд работ, подтверждающих это предположение. Так, изучено тушение флуоресценции производных нафталина четыреххлористым углеродом и диметиланилином [149]. В первом случае константа тушения k_q уменьшается с $1,3 \cdot 10^{10}$ л/моль·с для 1-метоксинафталина до $1,3 \cdot 10^7$ л/моль·с для 1-цианонафталина; во втором, напротив, возрастает с $5,7 \cdot 10^7$ до $2,8 \cdot 10^9$ л/моль·с. Это указывает на различную донорно-акцепторную природу производных нафталина: они выступают как электрооакцепторы в комплексах с CCl_4 и как электронодоноры в комплексах с $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. Подобное обращение донорно-акцепторного характера механизма тушения наблюдалось в случае систем бензонитрилы — анизолы [150], бензофеноны — замещенные бензолы [151].

Подробно данный вопрос изучался на примере тушения 9- или 9,10-замещенных антраценов (Ан) различными веществами [152—155].



При тушении Ан общей формулы (XXIII) трифенилфосфином (Фф) установлены линейные корреляции между логарифмом k_q и σ -константами заместителей, причем для соединений с электрооакцепторными и электронодонорными заместителями значения ρ равняются соответственно 0,55 и 3,34. Положительный знак ρ указывает на то, что тушение происходит в комплексе $\text{Ан}^+\text{Фф}^-$ и процесс тушения более чувствителен к структурным изменениям в молекуле в случае более электронодонорных заместителей. Аналогичные данные получены и при использовании в качестве акцептора N, N-диметиланилина. При тушении антраценов (XXIII) трис(пентафторфенил)фосфином (ПФф) [155] наблюдается противоположная закономерность: гамметовские корреляции $\lg k_q \sim \sigma$ имеют отрицательные значения реакционной константы: $\rho = -1,15$ для соединений с акцепторными и $\rho = -0,78$ для соединений с донорными заместителями. Следовательно, тушение осуществляется через комплекс $\text{Ан}^+\text{ПФф}^-$. Если при тушении производных нафталина ацетилхлоридом в жидком растворе эффективность тушения (константа Штерна — Фольмера) возрастает с уменьшением потенциалов ионизации производных нафталина [158], то при тушении полициклических углеводов тетрацианэтиленом в жидком растворе процесс контролируется диффузией [159]. Тушение флуоресценции иона акридиния (акцептор) алкил- и арилбромидами и иодидами (доноры), вероятно [160], осуществляется через образование эксиплекса (см. схему (39)), т. е. представляет собой интеркомбинационную конверсию. При этом в случае тушителей с потенциалами ионизации I_d ниже 8,7 эВ процесс контролируется диффузией в соответствии с (42). При $I_d > 8,7$ эВ тушение осуществляется через комплекс с переносом заряда в соответствии с (43). Зависимость свободной энергии процесса образования эксиплексов от донорно-акцепторных свойств компонентов рассмотрены в [161, 162].

4. Изучение влияния образования нелюминесцирующих комплексов в основном состоянии на люминесценцию компонентов:



Для ряда задач физической органической химии (в частности, для изучения внутримолекулярных взаимодействий) этот случай (тушение 1-го рода [157]) представляет особый интерес. Литературные данные по рассматриваемому вопросу весьма ограничены и относятся главным образом к жидким растворам.

По Паркеру [163], тушение 1-го рода описывается уравнением Штерна—Фольмера, однако константа тушения K_Q представляет собой константу равновесия процесса комплексообразования (44). Экспериментально определяемые константы тушения в этом случае, как правило, превышают значения констант равновесия, определенных из спектров поглощения [164—170]. При этом наблюдаются положительные отклонения от линейной зависимости Штерна — Фольмера, и экспериментальная кривая хорошо описывается уравнением [164, 168—170]:

$$\varphi_0/\varphi = (1 + K_q[Q])(1 + K_Q[Q]) \quad (45)$$

где K_q — константа динамического процесса тушения (2-го рода); K_Q — константа тушения 1-го рода, т. е., по Паркеру, константа равновесия процесса комплексообразования.

Выполнение зависимости (45) означает, что в жидких растворах одновременно реализуются два механизма тушения — 1-го и 2-го рода. В [170] на примере тушения хлорофилла и его производных нитроароматическими соединениями показано, что вклад тушения 1-го рода возрастает при упрочнении донорно-акцепторных связей. Сложная картина описанного процесса тушения люминесценции с участием КПЗ затрудняет использование данного метода для изучения слабых комплексов в основном состоянии и внутримолекулярных взаимодействий. Однако такая возможность появляется при осуществлении процесса тушения люминесценции вследствие комплексообразования в ОС в низкотемпературной матрице, когда устраняется диффузия молекул и реализуется только механизм тушения 1-го рода. Этот случай рассмотрен в [171], где для тушения производных нафталина ТЦЭ при 77 К найдена линейная зависимость между логарифмом константы тушения Штерна — Фольмера и частотами переноса заряда в спектрах поглощения КПЗ:

$$\ln K_Q \cdot 10^{-4} = -7,40 \nu_{ПЗ} + 14 \quad (46)$$

Кроме того, между величинами K_Q и K_c (константа равновесия процесса комплексообразования производных нафталина с ТЦЭ при 298 К, метод Бенеси — Гильдебранда) также установлена линейная корреляция [172]:

$$K_Q \cdot 10^{-4} = (2,16 \pm 0,22) K_c + (0,49 \pm 0,33) \quad (47)$$

Тот факт, что при $K_c = 0$ (отсутствие комплексообразования в ОС) получается $K_Q \neq 0$, возможно, связан с присутствием в растворе контактных комплексов.

Описанный метод изучения комплексообразования, который можно назвать статическим тушением люминесценции 1-го рода, может быть применен, если а) выполняется линейная зависимость Штерна—Фольмера в рабочей области концентраций тушителя; и б) имеет место линейная зависимость между логарифмом константы тушения (или, в частном случае, значениями самих констант) и донорно-акцепторными характеристиками веществ — флуорофоров или тушителей (потенциалы ионизации, сродство к электрону, σ -константы, частоты переноса заряда и т. д.). С проверкой выполнения данных условий метод использовался для изучения комплексообразования в основном состоянии систем индиго — π -акцепторы [173] и металлоорганические соединения — кислород (или перекись третичного бутила) [174—176]. В последнем случае получена ценная информация о внутримолекулярных взаимодействиях в ртутьорганических соединениях.

* *
*

Таким образом, электронная спектроскопия поглощения и испускания — информативные методы изучения внутримолекулярных взаимодействий в молекулах партнеров комплексов с переносом заряда и закономерностей комплексообразования вообще. Получаемые при этом

сведения важны не только для изучения взаимного влияния атомов в органических и, особенно, элементоорганических соединениях (в данной области происходит интенсивное накопление и систематизация фактов), но и для установления эмпирических соотношений между строением и реакционной способностью соединений, а также для моделирования первичных реакций сложных химических превращений. В последнем аспекте (особенно для регистрации слабых комплексов элементоорганических соединений) весьма перспективна спектроскопия испускания в низкотемпературных матрицах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Briegleb G.* Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Berlin—New York: Springer Verlag, 1961.
2. *Эндрюс Л., Кифер Р.* Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
3. *Mulliken R. S., Person W. B.* Molecular Complexes. New York: Wiley, 1969.
4. *Foster R.* Organic Charge-Transfer Complexes. New York: Acad. Press, 1969.
5. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
6. *Molecular Complexes.* Ed. Foster R. London: Elec. Science Publ., v. 1, 1973, v. 2, 1975.
7. *Molecular Association.* Ed. Foster R. New York: Acad. Press, v. 1, 1975.
8. *Передереева С. И., Орлов И. Г., Черкашин М. И.* Успехи химии, 1975, т. 44, с. 602.
9. *Хидекель М. Л., Тодрес З. В.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 483.
10. *Гришина А. Д., Ванников А. В.* Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1393.
11. *McConnel H., Ham J. S., Platt J. R.* J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 66.
12. *Koortmans T.* Physica, 1933, v. 1, p. 104.
13. *Жданов Ю. А., Минкин В. И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд. Ростовского ун-та, 1966.
14. *Джонсон К.* Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977.
15. *Charlton M. J.* Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2991, 2996.
16. *Rosenberg H. M., Eimutis E. C., Halle D.* Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2859.
17. *Fueno T., Okuyama T., Deguchi T., Furukawa J.* J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 170.
18. *Bo-Long Poh.* Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 1418.
19. *Briegleb G.* Angew. Chem., 1964, B. 44, S. 326.
20. *Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Разуваев Г. А., Притула Н. А., Зуева Г. Я.* Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2439.
21. *Hanstein W., Berwin H. J., Treylor T. G.* J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 829.
22. *Brown H. C., Okamoto Y.* Ibid, 1958, v. 80, p. 4979.
23. *Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Лопатин М. А., Скобелева С. Е., Миронов В. Ф., Шелудяков В. А., Жунь В. И.* Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 111.
24. *Dewar M. J. S., Lepley A. R.* J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4560.
25. *Benesi H. A., Hildebrand J. H.* Ibid, 1949, v. 71, p. 2703.
26. *Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Разуваев Г. А., Скобелева С. Е., Притула Н. А.* Докл. АН СССР, 1974, т. 216, с. 812.
27. *Isaacs N. S.* J. Chem. Soc. (B), 1966, p. 1053.
28. *Кравцов Д. Н., Файнгор Б. А.* Изв. АН СССР, сер. хим. 1968, с. 289.
29. *Чмутова Г. А., Подковыркина Т. А.* Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 158.
30. *Bock H., Wagner G.* Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 119.
31. *Чмутова Г. А., Втюрина Н. Н., Бок Г.* Докл. АН СССР, 1979, т. 244, с. 1138.
32. *Чмутова Г. А., Втюрина Н. Н., Газизов И. Г.* Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 2546.
33. *Чмутова Г. А., Втюрина Н. Н., Салаватуллина Р. М.* Там же, 1976, т. 46, с. 933.
34. *Втюрина Н. Н., Чмутова Г. А.* Там же, 1978, т. 48, с. 2564.
35. *Voigt E. M.* J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3611.
36. *Holder D. D., Thompson C. C.* Chem. Commun., 1972, p. 277.
37. *Mobley M. J., Rieckhoff K. E., Voigt E. M.* J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 2005.
38. *Ермошкин А. Е., Кириличева В. Г., Скобелева С. Е., Кузнецов В. А., Косолапова И. Г., Егорочкин А. Н., Бортников Г. Н., Коренман Я. И.* Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1060.
39. *Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Косолапова И. Г., Коренман Я. И., Муслин Д. В.* Там же, 1981, т. 51, с. 442.
40. *Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Косолапова И. Г., Коренман Я. И.* Там же, 1981, т. 51, с. 1182.
41. *Fueno I., Ree T., Eyring H.* J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1940.
42. *Hodginson G. T., Kendall C. E.* IV Rubber Technol. Conference. London, 1962.
43. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. В.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, гл. 7.
44. *Lloyd D. G.* Austral. Plast. Rubber, 1973, v. 24, p. 36.
45. *Разуваев Г. А., Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н.* Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 629.
46. *Donnay R. H., Garnler F., Dubols J. E.* J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1406.
47. *Donnay R. H., Garnler F.* Ibid, 1974, v. 78, p. 440.

48. Weschke W., Timpe H. J., Just G. J. *prakt. Chem.*, 1979, B. 321, S. 605.
49. Brown R. S., Treylor T. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 8025.
50. Mancini V., Passini P., Santini S. *Chem. Commun.*, 1978, p. 100.
51. Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Шостаковский С. М., Ретинский А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2750.
52. Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Шостаковский С. М., Никольский Н. С., Амосова С. В. Там же, 1980, с. 2132.
53. Reichenbach G., Santini S., Mazzucato U. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1973, v. 69, p. 143.
54. Santini S., Reichenbach G., Mazzucato U. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 494.
55. Aloisi G. G., Santini S., Sorriso S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1974, v. 70, p. 1908.
56. Santini S., Reichenbach G., Sorriso S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1974, p. 287.
57. Mancini V., Piovesana O., Santini S. *Z. Naturforsch.*, 1974, B. 29, S. 815.
58. Montaudo G., Finocchiaro P. *J. Mol. Structure*, 1972, v. 14, p. 53.
59. Reichenbach G., Santini S., Aloisi G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1977, v. 73, p. 95.
60. Винокурова Р. И., Катаева Л. М., Сорокина Л. А., Катаев Е. Г., Мухаметгалеева Э. М. Деп. НИИТЭХим. (г. Черкассы), № 2741/79.
61. Бацапов С. С. *Успехи химии*, 1968, т. 37, с. 778.
62. Bock H., Alt H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 1569.
63. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я., Вязанкин Н. С., Гладышев Е. Н. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1969, с. 1863.
64. Егорочкин А. Н., Хоршев С. Я. *Успехи химии*, 1980, т. 49, с. 1688.
65. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Скобелева С. Е., Разуваев Г. А., Притула Н. А., Зуева Г. Я. *Ж. общ. химии*, 1975, т. 45, с. 2439.
66. Закомолдина Т. А., Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Рейхсфельд В. О. Там же, 1980, т. 50, с. 898.
67. Sennikov P. G., Skobeleva S. E., Kuznetsov V. A., Egorochkin A. N., Riviere P., Satgé J., Richelmé S. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 201, p. 213.
68. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Муслин Д. В., Василейская Н. С. *Докл. АН СССР*, 1973, т. 212, с. 1118.
69. Голованова Н. И., Страшикова Н. В., Шергина Н. И., Дубинская Э. И., Чернов Н. Ф., Сорокин М. С., Дьяков В. М., Воронков М. Г. Там же, 1977, т. 234, с. 625.
70. Голованова Н. И., Шергина Н. И., Чернов Н. Ф., Воронков М. Г. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, с. 107.
71. Княжевская В. Б., Травень В. Ф., Степанов Б. И. *Ж. общ. химии*, 1980, т. 50, с. 606.
72. Трейлор Т. Г., Бервин Г. Дж., Джеркуника Дж., Холл М. Л. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 1972, т. 17, с. 392.
73. Hanstein W., Berwin H. J., Treylor T. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, v. 92, p. 7476.
74. Traven V. F., West R. *Ibid*, 1973, v. 95, p. 6824.
75. Sakurai H., Kira M., Ushida T. *Ibid*, 1973, v. 95, p. 6826.
76. Sakurai H., Kira M. *Ibid*, 1975, v. 97, p. 879.
77. Травень В. Ф., Уэст Р., Донягина В. Ф., Степанов Б. И. *Ж. общ. химии*, 1974, т. 45, с. 824.
78. Pitt C. G., Carey R. N., Toren E. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 3806.
79. Леонова Н. В., Кочеткова Н. С. *Успехи химии*, 1973, т. 42, с. 615.
80. Rosenblum M., Fish R. W., Bennett C. J. *Am. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 5166.
81. Adman E., Rosenblum M., Sullivan S., Margulis T. N. *Ibid*, 1967, v. 89, p. 4540.
82. Huttner G., Fisher E. O. *J. Organometal. Chem.*, 1967, v. 8, p. 299.
83. Kobayashi H., Kobayashi M., Kaizu Y. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 3109.
84. Kobayashi H., Kobayashi M., Kaizu Y. *Ibid*, 1975, v. 48, p. 1222.
85. Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А., Артемов А. Н., Сироткин Н. И., Кириличева В. Г., Разуваев Г. А. *Докл. АН СССР*, 1976, т. 227, с. 878.
86. Sennikov P. G., Kuznetsov V. A., Egorochkin A. N., Sirotkin N. I., Nasarova R. G., Разуваев Г. А. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 190, p. 167.
87. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Разуваев Г. А. *Ж. прикл. спектроскопии*, 1975, т. 22, с. 952.
88. Кузнецов В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Горький: Ин-т химии АН СССР, 1975.
89. Gibson H. W. *Canad. J. Chem.*, 1973, v. 51, p. 3065.
90. Травень В. Ф., Королев Б. А., Пяткина Т. В., Степанов Б. И. *Ж. общ. химии*, 1975, т. 45, с. 954.
91. Sakurai H. *J. Phys. Chem.*, 1970, v. 35, p. 2807.
92. Lepley A. R., Thompson C. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 5523.
93. Lepley A. R. *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 2823.
94. Evans A. G., Jerome B., Rees N. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, p. 447.
95. Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Ховряков С. Ю., Муслин Д. В. *Ж. общ. химии*, 1974, т. 44, с. 1958.
96. Sakurai H., Kira M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 791.
97. Lewith A., Woods H. J. *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, p. 310.
98. Лопатин М. А., Егорочкин А. Н., Кузнецов В. А. *Ж. общ. химии*, 1981, т. 51, с. 1086.

99. Кузнецов В. А., Егоровичкин А. Н., Разуваев Г. А., Миронов В. Ф., Шелудяков В. А., Шербинин В. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 376.
100. Лукина М. Ю. Успехи химии, 1962, т. 31, с. 901.
101. Травень В. Ф., Уэст Р. Ж. общ. химии, 1974, т. 44, с. 1837.
102. Cornwell A. B., Harrison P. G., Richards J. A. J. Organometal. Chem., 1974, v. 67, p. 43.
103. Krusic P. J., Stoklosa H., Mauzer L. E., Meakin P. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 667.
104. Gardner H. C., Kochi J. K. Ibid, 1975, v. 97, p. 1855.
105. Gardner H. C., Kochi J. K. Ibid, 1975, v. 97, p. 5026.
106. Донягина В. Ф., Травень В. Ф., Бабищ Э. Д., Степанов Б. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1038.
107. Bock H., Eusslin W. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1971, v. 10, p. 404.
108. Травень В. Ф., Герман М. И., Степанов Б. И. Ж. общ. химии, 1975, т. 45, с. 707.
109. Daneshmandi A., Eaborn C., Walton D. R. M. J. Organometal. Chem., 1975, v. 85, p. 35.
110. Воронков М. Г., Шевченко С. Г., Бродская Э. И., Фролов Ю. Л., Барышник В. П., Дериглазов Н. М., Дериглазова Е. С., Дьяков В. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 627.
111. Пестунович В. А., Петухов Л. П., Вакульская Т. И., Барышник В. П., Турчанинов В. И., Фролов Ю. Л., Воронков М. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 1470.
112. Воронков М. Г., Сорокина М. С., Травень В. Ф., Герман М. И., Степанов Б. И. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, с. 926.
113. Пожарский А. Ф. Химия гетероцикл. соед., 1977, с. 723.
114. Домнина Е. С., Скворцова Г. Г., Воронков М. Г. Там же, 1977, с. 1155.
115. Cooper A. R., Crowne C. W. P., Farrell P. G. Trans. Faraday Soc. 1966, v. 62, p. 18.
116. Yoshida Z., Kobayashi T. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 267.
117. Aloisi G. L., Pignataro S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1973, v. 69, p. 534.
118. Aloisi G. L., Santini S., Savelli G. Ibid, 1975, v. 71, p. 2045.
119. Abu Eittah, Hamed M. M. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 3705.
120. Кузнецов В. А., Ермошкин А. Е., Егоровичкин А. Н., Скобелева С. Е., Бортников Г. Н., Чернышев Е. А., Савушкина В. И. Ж. общ. химии, 1979, т. 49, с. 1066.
121. Abu Eittah, Hamed M. M. Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 2337.
122. Кузнецов В. А., Егоровичкин А. Н., Чернышев Е. А., Савушкина В. А., Анисимова В. З. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 346.
123. Кузнецов В. А., Егоровичкин А. Н., Савин В. А., Лукевиц Э. Я., Ерчак Н. П. Там же, 1975, т. 221, с. 107.
124. Лопатин М. А., Кузнецов В. А., Егоровичкин А. Н., Пудова О. А., Ерчак Н. П., Лукевиц Э. Я. Там же, 1979, т. 246, с. 379.
125. Linda P., Marino G., Pignataro S. J. Chem. Soc. (B), 1971, p. 1585.
126. Exner O., Simon W. Coll. Czech. Chem. Commun., 1964, v. 29, p. 2016.
127. Schukart G., Le van Hinh, Fanghänel E. Z. Chem., 1976, S. 360.
128. Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егоровичкин А. Н., Хидекель М. Л., Любовская Р. Н., Еременко О. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 367.
129. Gleiter R., Kobayashi M., Spanget-Larsen J., Ferraris J. P., Bloch A. N., Beckgaard K., Cowan D. O. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1976, B. 79, S. 1218.
130. Peilstein J. H. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 1977.
131. Хидекель М. Л., Жилева Е. И. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 506.
132. Финогенов Ю. С., Кузнецов В. А., Егоровичкин А. Н., Рейхсфельд В. О. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, с. 2517.
133. Рейхсфельд В. О., Егоровичкин А. Н., Кузнецов В. А., Яковлев И. П., Сенников П. Г., Лопатин М. А., Саратов И. Е. Там же, 1980, т. 50, с. 1095.
134. Рейхсфельд В. О., Егоровичкин А. Н., Кузнецов В. А., Сенников П. Г., Саратов И. Е., Яковлев И. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 361.
135. Ricci A., Pietropaolo D., Distefano G., Macciatelli D., Colonna F. F. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, p. 689.
136. Удельнов А. И., Шкловер В. Е., Бокий Н. Г., Чернышев Е. А., Краснова Т. Л., Шипакова Е. Ф., Стручков Ю. Т. Ж. структ. химии, 1974, т. 15, с. 83.
137. Zolotov A. B., D'yachenko O. A., Atovmjan L. O., Jakovlev I. P., Reichsfeld V. O. J. Organometal. Chem., 1980, v. 190, p. 267.
138. Klasinc L., Sabljic K., Sunjic V. Abh. Akad. Wiss. DDR, Abt. Math. Naturwiss. Techn., 1978, S. 227.
139. Chinone A., Ohta M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 1032.
140. Кузнецов В. А., Егоровичкин А. Н., Лазарис А. Я. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 319.
141. Czekalla J., Briegleb G., Herre W. Z. Elektrochem., 1959, B. 63, S. 712.
142. Iwata S., Tanaka J., Nagakura S. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2203.
143. Prochorow J., Tramer A. Ibid, 1975, v. 47, p. 775.
144. Prochorow J. J. Luminescence, 1974, v. 9, p. 131.
145. Birks J. B. Photophysics of Aromatic Molecules. New York: Wiley, 1970, ch. 9.
146. Ware W. Pure Appl. Chem., 1975, v. 41, p. 635.
147. The Exciplex. Ed. Gourdin M., Ware W. New York: Acad. Press, 1975.
148. Leonhardt H., Weller A. Z. phys. Chem., 1961, B. 29, S. 277.
149. Schulte-Frohlinde D., Pfefferkorn R. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1968, B. 72, S. 330.
150. Schulte-Frohlinde D., Hermann H. Ibid, 1977, B. 81, S. 562.
151. Wolf M. W., Brown R. E., Singer L. A. J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 526.

152. Marcondes M. E. R., Toscano V. G., Weiss R. G. Tetrahedron Letters, 1974, p. 4053.
153. Marcondes M. E. R., Toscano V. G., Weiss R. G. J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4485.
154. Marcondes M. E. R., Toscano V. G., Weiss R. G. J. Photochem., 1979, v. 10, p. 315.
155. Marcondes M. E. R., Toscano V. G., Weiss R. G. Ibid, 1979, v. 10, p. 425.
156. Chapelon R., Perichet G., Pouget B. Ibid, 1976, v. 6, p. 43.
157. Вавилов С. И. Собр. соч. т. 1, М.: Изд. АН СССР, 1954.
158. Tamaki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 1031.
159. Siegmund M., Bendig J., Stösser R. J. prakt. Chem., 1977, B. 319, S. 755.
160. Bendig J., Siegmund H., Kreysig D. Ibid, 1977, B. 319, S. 807.
161. Evans T. R. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 2881.
162. White R. C., Buckles R. E. J. Photochem., 1977, v. 7, p. 359.
163. Паркер С. Фотоллюминесценция растворов. М.: Мир, 1972, с. 76.
164. McCartin P. J. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2021.
165. Schenk G. H., Radke N. Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 180.
166. Beaumont T. G., Davis K. M. R. J. Chem. Soc. (B), 1970, p. 456.
167. Owen E. D., Sultana Q. J. Appl. Chem. Biotechnol., 1972, v. 22, p. 1043.
168. Carper W. R., Buess C. M., Srivastana R. C. Spectrochim. Acta, 1973, v. 29A, p. 463.
169. Краснова С. И., Фофонова Р. М. Ж. прикл. спектр., 1970, т. 13, с. 379.
170. Бондарев С. М., Гуринович Г. П. Опт. и спектр., 1974, т. 36, с. 687.
171. Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 123.
172. Egorochkin A. N., Kuznetsov V. A., Shabanov A. V., Sennikov P. G. XIV Europ. Congr. on Molecular Spectroscopy, Abstracts. Frankfurt/Main, 1979, p. 185.
173. Сенников П. Г., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Чепайкин Е. Г., Хидекель М. Л. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 1137.
174. Razuvaev G. A., Egorochkin A. N., Kuznetsov V. A., Glushakova V. N., Shabanov A. V., Alexandrov Ju. A., Baryshnikov Ju. A. J. Organometal. Chem., 1978, v. 148, p. 147.
175. Шабанов А. В., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Жильцов С. Ф., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 617.
176. Шабанов А. В., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Жильцов С. Ф., Разуваев Г. А. Там же, 1979, т. 249, с. 623.

Институт химии Академии наук СССР, Горький