

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1985

ТОМ LIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.14

ФОТОХИМИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.

Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства и фотохимические превращения аминов алифатического и ароматического рядов в жидких и твердых растворах. Особое внимание удалено фотохимическим превращениям ароматических аминов — производных анилина — в жидких растворах. Обсуждены механизм фотодиссоциации связей азот — водород и углерод — азот и зависимость спектрально-люминесцентных свойств аминов от их структуры и расположения их уровней энергий низших электронно-возбужденных состояний.

Библиография — 151 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1761
II. Алифатические амины	1762
III. Ароматические амины	1769

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучению механизмов фотохимических процессов с участием алифатических и ароматических аминов в последнее время уделяется много внимания, что обусловлено не только интенсивным развитием фундаментальных работ в фотохимии, но и многочисленными исследованиями в смежных областях науки и техники (фотобиология, фотодеструкция и светостабилизация полимеров, теория фотографических процессов, лазеры на органических соединениях). Полосы поглощения аминов расположены, как правило, в УФ-области; кроме того, амины имеют низкий потенциал окисления; эти свойства делают алифатические и ароматические амины удобной моделью для исследования механизмов фотохимических процессов, в частности, тушения флуоресценции путем переноса электрона, или для изучения донорно-акцепторных взаимодействий в эксилексах.

Необходимость подробного описания реакционной способности органических соединений по классам вызваны тем обстоятельством, что обычно классификацию фотохимического поведения проводят по типам реакций: рассматривают фотодиссоциацию (фоторасщепление), фотозамещение, фотоприсоединение, фотоизомеризацию и фотоперегруппировки, а также окислительно-восстановительные реакции (фотоперенос электрона). Однако для понимания реакционной способности соединений разных типов такого рассмотрения недостаточно, тем более, что на практике часто встает обратная задача: необходимо знать фотохимические свойства соединений определенного класса, чтобы предусмотреть все возможные в данных условиях реакции.

Цель настоящего обзора — рассмотреть и суммировать результаты изучения фотохимических и спектрально-люминесцентных свойств ароматических и алифатических аминов. Для этого предложена классификация фотохимических свойств аминов, исходя из представлений об эле-

ментарных фотохимических процессах, построена схема расположения низших электронно-возбужденных состояний для конкретных систем. На основе данных по кинетике элементарных процессов обсуждается природа электронно-возбужденного состояния, через которое происходит фотохимическая реакция.

Образование эксиплексов в процессе деградации энергии электронного возбуждения исследовано чрезвычайно подробно [1—3]. В данном обзоре рассмотрен только механизм фотохимических превращений молекул аминов в растворах (механизм твердофазных превращений этих соединений изучен достаточно полно в [4—13]). Данные по фотолизу и, в особенности, по люминесценции аминов в газовой фазе, систематизированные в монографии [7], привлекаются лишь постольку, поскольку это нужно для понимания фотопроцессов в конденсированной фазе.

II. АЛИФАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

1. Спектры поглощения

В УФ-спектрах поглощения простейших алифатических аминов (метил-, этиламины) наблюдаются полосы средней интенсивности с максимумом при (~ 200 нм, табл. 1). Ранее считалось установленным, что

Таблица 1
Спектрально-люминесцентные свойства алифатических аминов

Амин	Растворитель	$\lambda_{\text{погл.}}^{\text{макс.}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс.}}$, л/моль·см	$\lambda_{\text{фл.}}^{\text{макс.}}$, нм	$\Phi_{\text{фл.}}$	$\tau_{\text{фл.}}$, нс	Ссылки
Триметиламин	—	198	3720	287	0,97	45	[31]
Метилдиэтиламин	гексан	—	—	292	0,64	26,0	[33]
То же	тетрагидрофуран	—	—	308	0,44	42	[33]
То же	эфир	—	—	340	0,14	48	[33]
Триэтиламин	гексан	—	—	286	0,69	—	[33]
То же	тетрагидрофуран	—	—	340	—	—	[38]
То же	эфир	—	—	310	—	—	[38]
4-Метилпиперидин	—	207	5500	290	0,95	60	[37]
4, N-Диметилпиперидин	—	—	—	—	1,0	50	[37]
N-Метилморфолин	—	204	4150	274	0,78	66	[37]

Обозначения: $\lambda_{\text{погл.}}^{\text{макс.}}$ — максимум спектра поглощения и коэффициент экстинкции, $\lambda_{\text{фл.}}^{\text{макс.}}$ — максимум спектра флуоресценции, $\Phi_{\text{фл.}}$ — квантовый выход и время жизни флуоресценции.

длинноволновая полоса поглощения алифатических аминов соответствует переходу $n \rightarrow \sigma^*$ и поэтому отсутствует в спектрах кислых растворов, так как атом азота в катионе не имеет несвязывающих n -электронов [14—21]. В рамках подобного объяснения на основании квантовохимических расчетов предполагалось [14], что неподеленная пара электронов в молекуле амиака и алкиламинах находится на sp -гибридной атомной орбитали (АО), расположенной вдоль оси симметрии молекулы. Отвечающая переходу $n \rightarrow \sigma^*$ полоса в спектрах поглощения таких молекул должна обладать довольно значительной интенсивностью [22—31].

Проведенные в последнее время расчеты [19—23] показали, что все низшие электронно-возбужденные состояния амиака и первичных аминов являются ридберговскими (табл. 2) (приписывание длинноволновых полос поглощения переходам $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ в алкиламинах является ошибочным [31]). Простей-

Таблица 2
Переходы для ABCO и ABCU [39]

Переход	n	Орбиталь *
ABCU		
$S_1 \leftarrow S_0$	3	3s
$S_2 \leftarrow S_0$	3	3p
$S_3 \leftarrow S_0$	3	3d
$S_3 \leftarrow S_0$	4	4s
$S_4 \leftarrow S_0$	4	4p
ABCO		
$S_1 \leftarrow S_0$	3	3s
$S_2 \leftarrow S_0$	3	3p
$S_3 \leftarrow S_0$	4	4s

* Приведены только ридберговские орбитали.

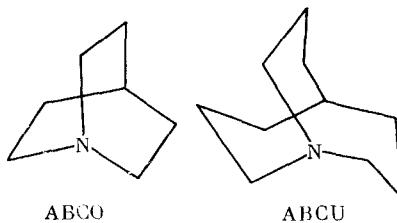
шие первичные амины — метиламин и этиламин — обладают низшим ридберговским n , $3s$ -состоянием, из этого состояния происходит предисоцвативный распад связи N—H [23].

2. Люминесцентные свойства

Третичные алифатические амины флуоресцируют в газовой фазе и в растворе [12, 32, 33], а первичные и вторичные не флуоресцируют. Флуоресценция простейших третичных аминов — trimетиламина и *трет*-пропиламина под действием света с длиной волнами 206,2 нм происходит из σ^* или ридберговского состояния [32]. Отсутствие флуоресценции первичных и вторичных аминов в газе связано с их эффективной дезактивацией путем предисоцватии, протекающей только у соединений, в молекулах которых водород (или дейтерий) соединен непосредственно с азотом [32—42].

Для насыщенных третичных аминов (у которых роль хромофора играет неподеленная пара электронов азота) в отсутствие стерических возмущений, конфигурация молекулы в равновесном синглетном возбужденном состоянии плоская (а не тетраэдрическая, как в основном состоянии) [39].

Для симметричных аминов 1-азабицикло[2,2,2]октана (АВСО) и 1-азабицикло[3,3,3]ундекана (АВСИ) на основании величины квантового дефекта определили природу атомных орбиталей, на которые происходит возбуждение n -электронов при облучении (см. табл. 2); оказалось, что все три длинноволновые полосы являются для этих веществ ридберговскими [39—42].



Для всех алифатических аминов характерен сильный батохромный сдвиг спектров флуоресценции при увеличении полярности растворителя (см. табл. 2); при этом длинноволновые полосы спектров возбуждения флуоресценции и поглощения остаются без изменения (при 77 К в замороженной матрице такого сдвига не наблюдается) [42]. Этот сдвиг связан, по мнению авторов [42], с изменением природы низшего электронно-возбужденного состояния аминов от франк-кондоновского состояния, соответствующего первой полосе поглощения σ^* -типа, к ридберговскому $3s$ -состоянию, которое существенно стабилизируется под действием растворителя в результате ион-дипольного взаимодействия катионного ядра в ридберговском $3s$ -состоянии с молекулами растворителя. Именно на основании данных о флуоресценции алифатических аминов разработана модель сольватированного ридберговского состояния [42], в которой орбита возбужденного электрона амина проходит через близлежащие молекулы растворителя. Таким образом, сольватированное ридберговское состояние представляет собой, по мнению авторов [43], катион-электронную пару, связанную кулоновскими силами.

Роль сольватированного ридберговского состояния в появлении батохромного сдвига спектра флуоресценции метилдиэталамина в полярном растворителе отмечается и в недавно опубликованной работе [33].

Квантохимический расчет методом *ab initio* энергий низших электронных переходов в trimетиламине, АВСО и диазабицикло[2,2,2]октане (DABC0) показал [34], что все эти состояния являются полностью ридберговскими (валентных состояний с энергией ниже 6,4 эВ не найдено), хотя ранее считалось [41], что две длинноволновые полосы

спектра поглощения диалкиламинов принадлежат $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу. Отмечено также, что в случае насыщенных аминов не может происходить смещения возбужденных валентных состояний с ридберговскими (по крайней мере для тех аминов, у которых при возбуждении происходит незначительное изменение геометрии молекулы [34]).

3. Фотохимические свойства

а) Первичные амины

Фотохимические свойства всех алифатических аминов, кроме третичных, определяются лабильностью их связей N—H. Под действием света с $\lambda < 240$ нм алифатические амины в гексане разлагаются с образованием газообразных продуктов и гексена-1. Первичным актом фотолиза является разрыв связи N—H [15]:



Квантовые выходы фоторазложения аминов в гексане представлены в табл. 3; они слабо зависят от концентрации аминов и незначительно увеличиваются с повышением температуры.

В полярных растворителях (например, в воде) в силу значительной сольватации молекул аминов гомолитический разрыв связи N—H затруднен [16, 17], и поэтому становится возможным процесс разрыва связи C—N:



При этом квантовый выход фоторазложения оказывается меньше, чем в гексане (табл. 4), а продуктами фотолиза являются аммиак и спирты. В воде выход фоторазложения аминов резко увеличивается с увеличением pH.

Наиболее подробно механизм жидкофазного фотолиза алифатических аминов изучен на примере растворов циклогексил- и циклопентиламинов в циклогексане и цикlopентане, а также *n*-гексиламина в гексане [18]. Продуктами фотолиза циклогексиламина являются циклогек-

Таблица 3
Квантовые выходы фоторазложения аминов в гексане (Φ_1) и воде (Φ_2)*

Амин	Φ_1	Φ_2	Амин	Φ_1	Φ_2
Изопропиламин	0,100	0,049	<i>n</i> -Амиламин	0,052	0,037
<i>n</i> -Пропиламин	0,079	0,039	<i>n</i> -Гексиламин	0,064	0,038
Изобутиламин	0,092	0,046	<i>n</i> -Гептиламин	0,036	0,025
<i>n</i> -Бутиламин	0,082	0,042	<i>n</i> -Октиламин	0,039	0,027
Изоамиламин	0,086	0,050			

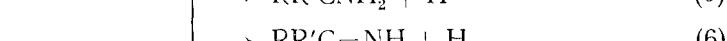
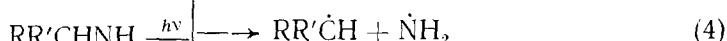
* Концентрация аминов 10^{-3} М, облучение при длине волны 230—240 нм.

Таблица 4
Энергии уровней E (эВ), силы осцилляторов (f) и волновые функции для молекулы анилина (по данным [47])

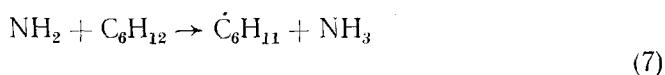
Уровень	$E_{\text{расч}}$ (газовая фаза)	$E_{\text{эксп}}$ (газовая фаза)	$E_{\text{эксп}}$ (в гексане)	$f_{\text{расч}}$	$f_{\text{эксп}}^*$ (в гексане)
W_1	4,72	4,40	4,32	0,021	0,028
W_2	5,42	5,39	5,31	0,174	0,144
W_3	6,42	6,40	6,32	0,416	0,510
W_4	6,86	6,88	7,06	0,505	0,570
W_5	8,04	7,87	—	0,745	0,68
W_6	8,05	7,87	—	0,416	0,68

* Данные работы [55].

силиклогексан и амиак, а циклопентиламина — циклопентилциклогептан, N-циклопентилиденциклогептиламин и дициклопентиламин. Схему происходящих при этом первичных процессов можно представить следующим образом:



Относительный вклад процессов (3) — (6) для каждого соединения определяется стабильностью соответствующих алкильных радикалов. Для циклогексиламина основным первичным фотохимическим процессом является разрыв связи C—NH₂ (процесс (4)), после чего происходит взаимодействие с растворителем:



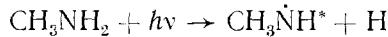
В случае циклопентиламина основную роль играет разрыв связи N—H — процесс (3). При фотооблучении *n*-гексиламина в циклогексане основным продуктом является N-1-(гексилиден)-*n*-гексиламин, а также дициклогексил и циклогексиламин; здесь также первичным фотохимическим процессом является реакция (3) — отщепление атома водорода [18].

Следует отметить практически полное отсутствие данных по квантовым выходам первичных фотохимических процессов при фотолизе алифатических аминов в жидкой фазе, что связано, по-видимому, с трудностью количественного определения выхода образующихся аминильных радикалов.

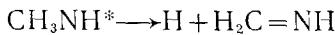
Природа первичных процессов в растворах, в отличие от процессов в газовой фазе, изучена слабо: практически ни для одной системы не установлено, например, какая из связей в молекуле разрывается и какова вероятность этого процесса; не известны также и другие пути излучательной и безызлучательной диссипации энергии электронного возбуждения в растворах алифатических аминов. В настоящее время для алифатических аминов в растворе весьма подробно изучены вторичные фотохимические реакции, т. е. дальнейшие превращения возникающих в процессах (3) — (6) соединений, с образованием стабильных конечных продуктов. Современный уровень знаний таков, что для любого алифатического амина в обычных растворителях можно предсказать природу конечных фотопродуктов и их относительные выходы.

При фотолизе аминов в газовой фазе квантовые выходы образования продуктов измерены для ряда первичных фотохимических процессов [44—46] (следует иметь в виду, что измерялись только выходы образования конечных продуктов, а об эффективности первичных фотохимических процессов судили только на основании косвенных данных).

Например, предполагается [44], что под действием излучения $\lambda = 184,9$ нм происходит фотодиссоциация метиламина

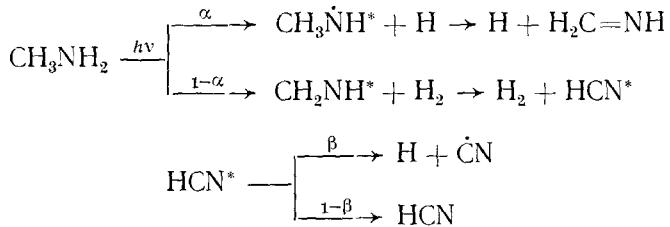


с квантовым выходом, равным единице, причем образующийся аминильный радикал находится в электронно-возбужденном состоянии и далее распадается по схеме:



Это приводит к тому, что квантовый выход образования водорода при фотолизе газообразного CH₃NH₂ превосходит единицу.

Квантовые выходы фотопревращения CH_3NH_2 в газовой фазе обнаруживают сильную зависимость от длины волны возбуждения [44], при возбуждении молекулы метиламина в S_3 -состояние происходит образование CN и HCN по механизму:



где $\alpha = 0,59$ и $\beta = 0,44$.

Что касается фотолиза аминов в твердой фазе, то известно лишь сообщение [40] об эжекции атомов водорода в газовую фазу при фотолизе замороженного метиламина.

Первые попытки теоретически осмыслить накопленный экспериментальный материал по фотохимическим превращениям алифатических аминов и ответить на важный вопрос: почему для газообразных аминов наиболее вероятен разрыв связи $\text{N}-\text{H}$, а не $\text{C}-\text{N}$, появились лишь в последнее время [23]. На основании неэмпирических расчетов авторам работы [23] удалось показать, что извшее синглетное возбужденное состояние метиламина (ридберговское n , $3s$ -состояние) способно неадиабатически переходить в валентные состояния радикальных продуктов ($\text{CH}_3\text{NH}^+ + \text{H}$ или $\text{CH}_3 + \text{NH}_2$). При этом (как и для NH_2) $3s$ -орбитали теряют ридберговский характер и локализуются на атоме H (что приводит к разрыву связи $\text{N}-\text{H}$). В общем процесс перехода к неридберговским состояниям выглядит так: $3s \rightarrow 3s, \sigma^* \rightarrow 1s$.

Процесс разрыва связи в подобных системах происходит таким образом, что $n,3s$ -состояния превращаются в n,σ^* -состояния (σ^* здесь относится к связям $\text{N}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{N}$) в некоторой точке при движении по координате реакции (т. е. при «растяжении» связи $\text{N}-\text{H}$ или $\text{C}-\text{N}$). Поверхность потенциальной энергии молекулы в $n,3s$ -состоянии для такого разрыва обладает неглубоким минимумом или вообще его не имеет. Однако более высоколежащие ридберговские состояния (например, $n,3p$) обладают более глубокими минимумами и должны коррелировать с более высокими (обычно ридберговскими) состояниями продуктов. Поэтому поведение молекул в $n,3s$ -состояниях в процессе разрыва связи должно отличаться от их поведения в более высокорасположенных ридберговских состояниях, для которых возможен процесс элиминирования H_2 .

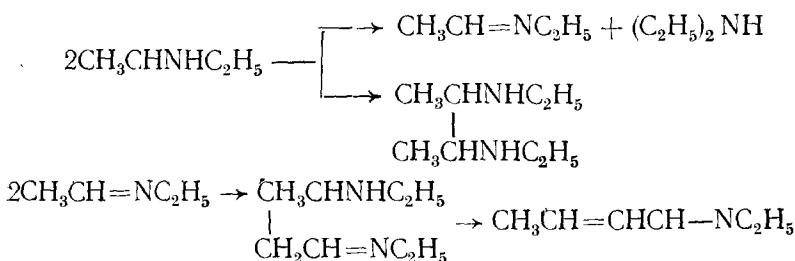
Поверхности потенциальной энергии для разрыва связей $\text{N}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{N}$ в $n,3s$ -состоянии для CH_3NH_2 обладают минимумом в районе франк-кондоновской геометрии; поэтому разрыв связи $\text{N}-\text{H}$ происходит из того состояния, в которое происходит возбуждение.

Энергия разрыва связи $\text{C}-\text{N}$ в метиламине в два раза больше, чем для разрыва связи $\text{N}-\text{H}$ [13]. Однако даже при одинаковом энергетическом барьере связь $\text{N}-\text{H}$ должна была бы разрываться гораздо легче, поскольку этот процесс достаточно эффективно может осуществляться путем туннелирования (что осуществимо как раз для таких неглубоких минимумов, как в $n,3s$ -состоянии). Именно этим и объясняется тот факт, что для метиламина (и для многих других первичных аминов) первичным фотохимическим процессом в газовой фазе является разрыв связи $\text{N}-\text{H}$, и поэтому триэтиламин (и другие третичные амины) относительно стабильны при возбуждении излучением с длиной волны в районе 0—0-полосы спектра поглощения.

б) Вторичные амины

При фотолизе этилметиламина в углеводородных растворителях основными продуктами являются водород, ненасыщенные соединения, небольшие количества метана и азотсодержащий полимер [59].

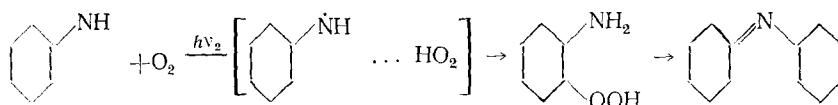
Фотолиз чистого жидкого диэтиламина под действием излучения ртутной лампы высокого давления в отсутствие кислорода приводит к образованию главным образом N-бутенилиден-2-этилбутан-2-этиламина (выход выше 70%), а также смеси мезо-рацематов N,N-диэтилбутан-2,3-диамина, тетраэтилгидразина и 1,3-диэтил-2,4,5-триметилимидазолина [20, 21]. Механизм реакции включает фотодиссоциацию α -атома водорода и образование радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCN}\text{C}_2\text{H}_5$. Диспропорционирование этого радикала приводит к образованию N-этилиденамина, а димеризация — к N,N-диэтилбутан-2,3-диамину; взаимодействие этих двух продуктов дает 1,3-диэтил-2,4,5-триметилимидазолин:



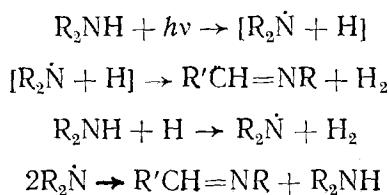
Наличие гидразина среди продуктов реакции означает, что первичным актом фотолиза является отрыв водорода от азота, т. е. разрыв связи N—H.

Следует отметить, что нельзя говорить о фотодиссоциации при фотооблучении чистого соединения, как это делают авторы работы [20], поскольку при такой концентрации вещества в принципе невозможно различить истинную фотодиссоциацию и процессы, происходящие при самотушении.

Фотооблучение растворов аминов в присутствии кислорода приводит к разнообразным продуктам, которые получаются при разложении первоначально образовавшейся гидроперекиси [21]. На первой стадии фотолиза происходит образование возбужденного состояния контактного комплекса с переносом заряда между амином и кислородом [24–28], который затем распадается с образованием гидроперекиси, превращающейся в конечные продукты.

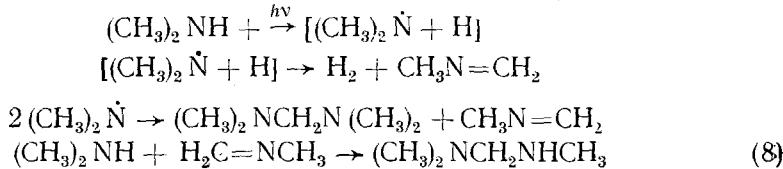


Фотооблучение растворов ди- η -гексиламина, дициклогексиламина и η -гексилциклогексиламина в циклогексане (10^{-2} M) в отсутствие кислорода при 18°С приводит к образованию соответствующих иминов с препаративными выходами 89—91% [28, 29] (для первого соединения это N- η -гексилиден- η -гексиламин, а также циклогексилциклогексан и η -гексиламин, для второго — N-циклогексилиденциклогексиламин, а также циклогексилциклогексан и циклогексиламин). Весь процесс фотопревращения включает следующие процессы:

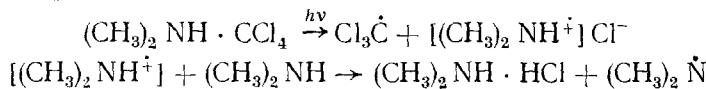


В обзоре [12] образование водорода и иминов при фотолизе дигексиламинов ошибочно приписано реакции элиминирования H_2 .

Фотооблучение раствора диметиламина в *n*-нонане (концентрация более 1 М) при 35°C в отсутствие кислорода приводит к образованию главным образом N,N,N',N'-тетраметилметандиамина [23]. Кроме того, образуется небольшое количество метиламина и микроколичества N,N,N-триметилметандиамина, а также тетраметилгидразин. Полная схема процесса включает следующие стадии:



Фотооблучение растворов диметиламина в хлороформе и других хлорорганических растворителях также приводит к образованию аминильных радикалов, но не в результате прямой фотодиссоциации, а в результате фотодиссоциации промежуточного комплекса с переносом заряда [24—26]:



Возникающий аминиевый катион-радикал отрывает атом H от исходного соединения с образованием $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}$. В результате здесь также в качестве продуктов образуются димер $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и метиламин, но по другому механизму.

Таким образом, в отличие от фотолиза диметиламина в газовой фазе [17, 24—26], в органических растворителях рекомбинация аминильных радикалов с образованием производных гидразина происходит в крайне незначительной степени. Почти полное отсутствие N,N-диметилметандиамина среди продуктов фотолиза означает, по мнению авторов работы [24], что механизм фотолиза диметиламина иной, чем предполагался в [20] и не включает стадию образования С-центрированного радикала (кроме того, образующийся α -аминоалкильный радикал проявляет склонность к рекомбинации, а не к диспропорционированию). Следует отметить, что по данным [23], полученным при фотолизе 1 М раствора диметиламина, продукты фотолиза не содержат имина структуры R'HC=NR, а по данным [30], именно эти имины являются основным конечным продуктом фотолиза.

Это расхождение связано, по-видимому, с тем, что при достаточно высоких концентрациях имины эффективно превращаются в результате реакции с исходным амином (реакция (8)), а также с тем, что те имины, которые изучены в работе [30], менее активны в реакции нуклеофильного присоединения аминов вследствие стерических затруднений, вносимых объемным гексильным заместителем.

Протекание реакции фотодиссоциации связи N—H и образования аминильного радикала $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}$ при фотолизе диметиламина подтверждено прямым обнаружением этого радикала методом ЭПР при 77 K [31, 32] (радикал $\text{CH}_3\text{NH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ при этом обнаружен не был).

При фотолизе растворов первичных и вторичных аминов в неполярных растворителях разрыв связи N—H является основным процессом для *n*-алкильных производных; при этом состав стабильных продуктов определяется реакционной способностью образующегося аминильного радикала и концентрацией амина (т. е. соотношением скоростей процессов диспропорционирования и рекомбинации радикалов, а также взаимодействием радикалов с самим амином). Для фотолиза циклических аминов в более полярных растворителях увеличивается вероятность разрыва связи C—N, что приводит к появлению продуктов типа аммиака и дициклогексила (для циклогексиламина).

в) Третичные амины

Фотолиз чистого триэтиламина под действием света ртутной лампы среднего давления в отсутствие кислорода приводит к образованию мезо-рацемической смеси N,N,N',N'-тетраэтилбутан-2,3-диамина и N,N-диэтилбутан-2,3-диамина [20], а также небольших количеств 1,3-диэтил-2,4,5-триметилимидазолина и тетраэтилгидразина. По мнению авторов, первичными фотохимическими актами здесь являются как разрыв связи C—H и образование радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, так и разрыв связи C—N с образованием радикала $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\dot{\text{N}}$, который путем отрыва водорода превращается в диэтиламин; последний, в свою очередь, претерпевает описанное выше (см. с. 1767) фоторазложение.

III. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

1. Спектры поглощения

Спектры поглощения в УФ-области для простейших ароматических аминов — анилина и его производных как в газовой фазе, так и в растворе изучены довольно подробно [47—55]. В спектрах поглощения паров анилина в УФ-области отчетливо проявляются пять полос, три из которых соответствуют полосам поглощения бензола; по крайней мере две полосы из этих пяти обусловлены внутримолекулярным переносом заряда от аминогруппы к кольцу [47].

Квантовохимические расчеты позволяют детально интерпретировать спектры поглощения анилина (табл. 4). Для построения волновых функций для возбужденных состояний анилина в методе ППДП/S использованы однократно возбужденные электронные конфигурации π, π^* -арomaticской части молекулы анилина и конфигурации с переносом заряда с орбиталей неподеленной пары атома азота на антисвязывающие орбитали ароматического кольца (эти конфигурации отвечают $l \rightarrow a_{\pi}$ -переходу по терминологии Каша [47, 50]).

Для построения волновых функций Ψ_0 — Ψ_b использованы семь электронных конфигураций: основного состояния, двух состояний с переносом заряда и четырех локально-возбужденных состояний, соответствующих переходам $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$, $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ и $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ в молекуле бензола. Как следует из этих расчетов, у анилина переход в S_1 -состояние отвечает переходу в B_{2u} -состояние бензольного кольца; вклад в это S_1 -состояние конфигураций с переносом заряда составляет для анилина 22%, для N,N-диметиланилина 36%. Вклад конфигурации с переносом заряда в состояние W_2 анилина составляет уже более 50% (см. табл. 4); таким образом, переходы в молекуле анилина нельзя рассматривать как просто возмущенные под действием присоединенной аминогруппы переходы бензола [56].

По мнению авторов работ [47—49, 55], все интенсивные полосы поглощения анилина и его простейших производных: N-метиланилина, N-этиланилина, N,N-диметиланилина, N,N-диэтиланилина и N-*n*-бутиланилина с энергией ниже 6,2 эВ обусловлены $\pi - \pi^*$ -переходами (табл. 5). Дополнительные полосы в районе 230 нм для N-метил-, N-этил- и N-бутиланилина предположительно [99] обусловлены $n \rightarrow \sigma^*$ -переходом, поскольку полосы, отвечающие $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам, характерны для насыщенных алифатических аминов как раз в области ~ 200 нм [57] (см. ниже обсуждение этой проблемы). Несмотря на убедительное согласие рассчитанных значений энергий переходов с измеренными [47, 55] (табл. 4 и 5), однозначная интерпретация электронных состояний аминов остается недостижимой из-за невозможности полного разделения вкладов σ - и π -орбиталей, поскольку молекулы аминов неплоские [58].

В работе [49] на основании расчетов методом ППДП с учетом конфигурационного взаимодействия (на примере анилина, β -нафтиламина, β -аминоантрацена, виниламина, бутадиениламина) показано, что возбужденные состояния ряда ароматических и ненасыщенных аминов не

Таблица 5

Рассчитанные и экспериментальные значения энергий (E) и сил осцилляторов (f) для длинноволновых переходов производных анилина [47, 55]

Переход	E , эВ		f	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
N-Метиланилин				
$W_0 \rightarrow W_1$	4,66	4,37	0,024	0,031
$W_0 \rightarrow W_2$	5,28	5,20	0,179	0,190
$W_0 \rightarrow W_3$	6,32	6,31	0,330	0,478
$W_0 \rightarrow W_4$	6,85	6,88	0,440	0,556
$W_0 \rightarrow W_5$	7,95	7,80	0,826	0,71
$W_0 \rightarrow W_6$	7,97		0,472	
N-Этиланилин				
$W_0 \rightarrow W_1$	4,63	4,34	0,025	0,048
$W_0 \rightarrow W_2$	5,22	5,17	0,181	0,230
$W_0 \rightarrow W_3$	6,28	6,28	0,34	0,450
$W_0 \rightarrow W_4$	6,85	6,88	0,426	0,530
$W_0 \rightarrow W_5$	7,92	7,75	0,850	0,77
$W_0 \rightarrow W_6$	7,95		0,475	
N,N-Диметиланилин				
$W_0 \rightarrow W_1$	4,61	4,30	0,026	0,044
$W_0 \rightarrow W_2$	5,17	5,15	0,182	0,256
$W_0 \rightarrow W_3$	6,25	6,25	0,279	0,350
$W_0 \rightarrow W_4$	6,85	6,88	0,409	0,575
$W_0 \rightarrow W_5$	7,90	7,68	0,875	0,81
$W_0 \rightarrow W_6$	7,93		0,497	
N,N-Диэтиланилин				
$W_0 \rightarrow W_1$	4,55	4,21	0,027	0,051
$W_0 \rightarrow W_2$	5,06	5,00	0,186	0,280
$W_0 \rightarrow W_3$	6,18	6,25	0,233	0,318
$W_0 \rightarrow W_4$	6,84	6,88	0,377	0,535
$W_0 \rightarrow W_5$	7,86	7,62	0,920	0,88
$W_0 \rightarrow W_6$	7,89		0,525	

могут быть классифицированы как «чистые» π , π^* - или l , a_{π} -состояния, а являются смешанными (их предложено обозначать $S(\pi l, \pi^*)$ и $T(\pi l \pi)$). При увеличении длины связи $\text{Ar}-\text{NH}_2$ среди возбужденных состояний этих аминов могут появляться и «чистые» l , a_{π} -состояния¹.

Увеличение π -системы сопровождается уменьшением вклада l , a_{π} -состояния в волновые функции низших возбужденных состояний, поэтому в спектрах поглощения аминов с развитой системой π -связей четче выявляется колебательная структура.

Кроме того, из сравнения вращательных констант для S_1 -состояния анилина и других производных бензола [68] можно весьма точно установить, что в молекуле анилина S_1 -состоянии связь C—N на 0,08 Å короче, чем в S_0 -состоянии в результате того, что сопряжение между неподеленной парой электронов $2p_{\pi}$ -орбитали и π -электронами кольца в S_1 -состоянии сильнее.

В работе [52] путем измерения спектров поглощения и магнитного кругового дихроизма анилина и N,N-диэтиланилина в растворе и газовой фазе удалось установить, что полосы поглощения этих соединений, лежащие в области 46 000—60 000 cm^{-1} , соответствуют ридберговским переходам.

Спектр поглощения паров анилина содержит 0—0-полосу, соответствующую переходу $S_1 \leftarrow S_0$ и расположенному при 46 530 cm^{-1} и колебательную прогрессию при 490 cm^{-1} . Эти полосы отсутствуют в спектрах раствора и пленок при 77 K; на этом основании они приписаны ридбер-

¹ Именно участие l , a_{π} -состояния в формировании возбужденных состояний объясняет размытие полос поглощения аминов (по сравнению с полосами в спектре углеводородов, обладающими колебательной структурой), поскольку с этими состояниями связано изменение длины связи C=N при возбуждении.

говским переходам, так же как и полосы при 53 270 и 56 660 см⁻¹. Все эти полосы описываются формулой Ридберга:

$$\hbar\nu = 62\,170 - R/(n - \delta)^2$$

где 62 170 см⁻¹ — первый (адиабатический) потенциал ионизации анилина. Квантовый дефект, равный $\delta = 0,53$, указывает на то, что эти полосы принадлежат *p*-серии.

В отличие от анилина, для N,N-диэтиланилина четко наблюдаются ридберговские переходы не только *p*-, но и *s*-типа (соответствующие первому потенциальному ионизации), что связано с тем, что у N,N-диэтиланилина иной характер высшей занятой орбитали — это, в основном, *n*-орбиталя заместителя (аминогруппы).

Таким образом, ридберговские переходы проявляются при 47 180 см⁻¹ в спектре анилина и при ~36 520, 38 880 и 42 000 см⁻¹ у N,N-диэтиланилина [52]; следовательно, у производных анилина с донорными заместителями можно ожидать (особенно в растворе) появления низколежащих ридберговских состояний, обусловленных изменением природы высших занятых молекулярных орбиталей.

Для диалкилзамещенных анилинов ранее считалось установленным [59], что величина сил осцилляторов, соответствующих четырем длинноволновым полосам спектра поглощения, пропорциональна $\cos^2\alpha$, где α — угол между плоскостью аминогруппы и плоскостью бензольного кольца (так называемый «закон \cos^2 »). Это положение получено Платтом на основании гипотезы о том, что дипольный момент перехода пропорционален энергии резонанса, которая, в свою очередь, пропорциональна интегралу перекрывания орбиталей аминогруппы и кольца, а следовательно, и углу α . Однако для 5-нитрил-N-метилиндолина и всех других изученных производных индолина энергия резонанса много выше, чем для метил- или диэтиланилина, хотя сила осциллятора длинноволнового перехода для производных индолина значительно меньше [59—61].

Причина этого несоответствия, по мнению авторов [62], заключается в смешении для этих соединений низших состояний с переносом заряда с локально-возбужденными состояниями: показано, что энергия низшего состояния анилина практически не смешается при «скручивании» молекулы [63], а наблюдаемый батохромный сдвиг полосы поглощения есть следствие понижения энергии переходов с переносом заряда. Для малых значений α смешение мало и наблюдается обычная зависимость $f \sim \cos^2\alpha$; для больших α наблюдаются отклонения от нее, обусловленные вкладом состояния с переносом заряда.

По данным [63], закон $f \sim \cos^2\alpha$ справедлив лишь в некотором диапазоне значений α , приблизительно 30—90°; для меньших углов необходимо пользоваться формулой:

$$(\epsilon_{\text{корр}} - \epsilon_{\text{мин}})/(\epsilon_0 - \epsilon_{\text{мин}}) = \cos^2\alpha$$

где $\epsilon_{\text{корр}}$ — коэффициент экстинкции в максимуме, скорректированный на нестериическое влияние заместителей, а ϵ_0 и $\epsilon_{\text{мин}}$ — максимальное и минимальное значения ϵ соответственно.

2. Люминесцентные свойства

Все ароматические амины флуоресцируют в жидких растворах и практически все фосфоресцируют в замороженных матрицах [62—91]; примеры приведены в табл. 6.

Для анилина детально изучена зависимость спектров флуоресценции от полярности растворителя; показано, что с увеличением полярности растворителя максимум спектра флуоресценции сдвигается от 315 нм в циклогексане до 342 нм в воде [53]. Для гидроксилсодержащих растворителей наблюдается образование комплекса состава 1 : 1 с водородной связью между водородом гидроксила и неподеленной парой электронов анилина; увеличение полярности растворителя приводит к «блокировке» неподеленной пары электронов азота, в результате люминесцентный

Таблица 5

Спектрально-люминесцентные свойства аминов

Амин	Растворитель	$\nu_{\text{погл.}}$, см $^{-1}$	$\varepsilon_{\text{макс}}$	$\nu_{\text{фл.}}$, см $^{-1}$	$\Phi_{\text{фл}}$	$\tau_{\text{фл.}}$, нс	E_{0-0} , см $^{-1}$	$\Phi_{\text{ИК}}$	Ссылки
Анилин	циклогексан	34 800	1 760	31 750	0,17	3,9	32 937	0,75	[64]
То же	то же	34 602	1 800	30 580	0,14	—	—	—	[64]
»	этанол	35 210	1 480	29 411	0,10	2,7	32 062	0,90	[64]
N-Метиланилин	циклогексан	33 900	—	—	—	—	—	—	[99]
N,N-Диметиланилин	то же	33 444	—	—	—	—	—	—	[99]
β -Нафтиламин	»	—	5 600	—	0,33	6,9	—	—	[148]
То же	этанол	—	—	—	0,46	16,6	—	—	[148]
α -Нафтиламин	циклогексан	31 250	2 000	26 670	0,46	6	—	—	[148]
То же	этанол	—	—	—	0,57	19,5	—	—	[148]
1-Аминонафталин-сульфокислота	ДМФА	28 490	—	21 690	0,82	27,3	—	—	[148]
То же	ацетонитрил	20 070	—	21 690	0,82	28,5	—	—	[148]
»	метанол	29 325	—	20 620	0,24	17,3	—	—	[148]
1-Аминоантрацен	вода-этанол	—	4 000	—	—	—	21 650	—	[87]
2-Аминоантрацен	то же	—	4 000	—	—	14	22 100	—	[87]
9-Аминоантрацен	»	—	4 000	—	—	—	21 500	—	[87]
2-Аминонафталин-сульфокислота-1	метанол	29 000	—	25 060	0,39	4,46	—	—	[87]
То же	вода	29 411	—	24 900	0,21	2,03	—	—	[87]
σ -Аминобензойная кислота	циклогексан	29 800	—	25 800	—	—	—	—	[151]
То же	бензол	29 600	—	25 200	—	—	—	—	[151]
»	этанол	29 800	—	24 200	—	—	—	—	[151]
m -Аминобензойная кислота	циклогексан	31 000	—	26 000	—	—	—	—	[151]
То же	этанол	31 300	—	22 700	—	—	—	—	[151]
»	ацетонитрил	31 000	—	24 600	—	—	—	—	[151]
n -Аминобензойная кислота	бензол	35 100	—	30 700	—	—	—	—	[151]
То же	этанол	34 600	—	29 000	—	—	—	—	[151]
»	ацетонитрил	35 100	—	29 900	—	—	—	—	[151]
N-Метилдифениламин	циклогексан	34 245	12 500	—	0,042	—	24 600	0,89	[136]
Дифениламин	то же	35 460	17 400	—	0,05	3,2	25 200	0,38	[136]
Трифениламин	»	33 333	23 700	—	0,072	—	24 500	0,88	[136]
То же	толуол	—	—	—	0,045	—	—	1,05	[111]
N,N-Диметил-1-аминонафталин	циклогексан	31 850	—	26 320	0,011	0,13	—	—	[147]
То же	ацетонитрил	31 850	—	23 670	—	—	—	—	[147]
»	ТГХ	32 050	—	24 540	0,12	1,58	—	—	[147]
2,2,4-Триметил-1,2-дигидрохинолин	циклогексан	29 070	3 200	—	0,31	6,78	—	0,02	[123]
6-Этокси-ДГХ	то же	27 030	3 000	—	0,33	8,44	—	0,014	[123]
6-Окси-ДГХ	»	28 090	3 600	—	0,39	8,80	—	0,017	[123]
N-Ацетокси-2,2,4-триметилдигидрохинолин	»	32 258	5 000	—	—	—	—	—	[120]
2,2,4-Триметил-ТГХ	»	—	—	—	0,17	2,79	—	—	[53]
4-Фенил-ТГХ	бензол	—	—	—	0,09	2,33	—	—	[53]
6-Аминохризен	циклогексан	29 600	21 880	25 100	0,28	—	—	—	[150]
То же	этанол	29 500	19 050	22 935	0,25	—	—	—	[150]
»	вода	29 410	—	21 280	0,16	—	—	—	[150]

Обозначения: $\nu_{\text{погл.}}$, $\varepsilon_{\text{макс}}$, $\nu_{\text{фл.}}$ — длинноволновые максимумы спектра поглощения, коэффициент экстинкции в максимуме и максимум спектра флуоресценции соответственно; ФИКК — квантовый выход интеркомбинационной конверсии; ДГХ и ТГХ — 1,2-дигидрохинолин и 1,2,3,4-тетрагидрохинолин соответственно; остальные обозначения см. примечание к табл. 1.

переход становится близким к $n \rightarrow \pi^*$ -типу, и квантовый выход флуоресценции соответственно понижается [65].

Флуоресцентное состояние молекулы β -нафтиламина соответствует ' L_b -состоянию нафталина. Полоса поглощения, отвечающая этому переходу, лежит на 6000 см $^{-1}$ ниже полосы, соответствующей ' L_a -состоянию [148] (см. табл. 6).

В спектре α -нафтиламина первая полоса поглощения состоит из двух неразрешенных полос, соответствующих переходам в модифицированные

$'L_a$ - и $'L_b$ -состояния нафтиламина. Плечо в районе $30\,000\text{ см}^{-1}$ в спектре поглощения его раствора в циклогексане соответствует переходу в $'L_b$ -состояние.

Для люминесцентных свойств нафтиламинов характерны две особенности: значительный батохромный сдвиг спектров флуоресценции в полярных растворителях при неизменном спектре возбуждения флуоресценции, и существенное расхождение между рассчитанными и экспериментально определенными временами жизни флуоресценции [148]. Обнаружено, что при возбуждении β -нафтиламина дипольный момент молекулы увеличивается на $3,5\text{ \AA}$, в то время как для α -нафтиламина дипольный момент увеличивается на $1,9$ — $2,5\text{ \AA}$. Увеличение дипольного момента при возбуждении происходит в результате переноса заряда от азота аминогруппы на кольцо; при этом аминогруппа изменяет свою конформацию от тетраэдрической sp^3 в основном состоянии до тригональной sp^2 в возбужденном [148]. Равновесное возбужденное состояние характеризуется большей величиной переноса заряда, чем франк-кондоносское, поэтому вероятность перехода из этого состояния больше, чем вероятность, рассчитанная из спектров поглощения. Именно поэтому экспериментально определенные времена жизни флуоресценции $\tau = \tau_{\text{фл}}/\varphi$ малы по сравнению с рассчитанными из спектра поглощения.

Аналогичные результаты для α -нафтиламина повторно получены недавно и совершенно независимо в работе [147]. Авторы изучили кинетику гибели и сдвиг полосы флуоресценции в зависимости от полярности растворителя и сделали вывод об инверсии $'L_a$ - и $'L_b$ -состояний α -нафтиламина в полярных растворителях. По мнению авторов [147], аномальный батохромный сдвиг спектров флуоресценции α -нафтиламина в полярных растворителях (даже в замороженных стеклах) связан с двумя механизмами релаксации франк-кондоносского состояния: изменением конформации аминогруппы и релаксацией диполя растворителя относительно увеличившегося диполя амина в возбужденном состоянии, приводящей к увеличению доли $'L_a$ -состояния с переносом заряда в полярных растворителях. Включением механизма релаксации диполей растворителя объясняется наблюдаемая зависимость величины батохромного сдвига от вязкости растворителя и температуры.

Характерной особенностью всех ароматических аминов, приводящей к изменению их спектров поглощения и к тушению флуоресценции, является образование водородных связей с акцепторами протонов [67]. В основном состоянии водородная связь между аминами и акцепторами протонов часто бывает очень слабой (например, константа равновесия для комплекса с водородной связью между 1-аминопиреном и пиридином в гексане составляет 3 л/моль); в полярных растворителях водородные связи еще слабее в силу сольватации молекул амина и акцептора. В S_1 -состоянии амины образуют водородные связи гораздо более активно; образование комплекса проявляется в батохромном сдвиге спектров поглощения.

Методом пикосекундного лазерного фотолиза установлено [114], что возбуждение таких комплексов с водородной связью приводит к переносу заряда между донором и акцептором, причем равновесие между локально возбужденным донором и комплексом с переносом заряда (КПЗ) ($\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$ и $\text{D}^+-\text{H}\cdots\text{A}^-$) устанавливается менее чем за 6 ps .

По мнению авторов работы [114], тушение флуоресценции аминов в комплексах с водородной связью с пиридином происходит в результате образования короткоживущих не обладающих нефлуоресценцией КПЗ при возбуждении связанный водородной связью пары донор (амин)—акцептор (пиридин).

а) Кислотно-основные свойства в основном и возбужденном состояниях

Люминесцентные свойства ароматических аминов тесно связаны с их кислотно-основными свойствами, а именно, все ароматические амины являются слабыми основаниями. При протонировании анилина и амино-

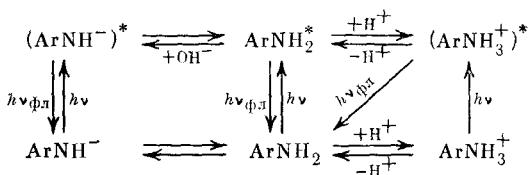
антраценов возмущающее влияние аминогруппы на ароматическое кольцо сводится к минимуму, поэтому спектр поглощения иона $C_6H_5NH_3^+$ в спирте практически совпадает со спектром бензола [69], а спектры катионов аминоантраценов — со спектрами антрацена.

Ион анилина флуоресцирует и фосфоресцирует в ЭПА (ЭПА — смесь эфир — изопентан — этанол) при 80 К и при комнатной температуре [22]; положения максимумов 0—0-полосы при 80 К в ЭПА показаны ниже:

	Анилин	Ион анилина
Поглощение	35 502	37 497
Флуоресценция	29 620	37 580
Фосфоресценция	24 535	29 470

В S_1 -состоянии основные свойства анилина ослабляются, и ион анилина адиабатически диссоциирует в возбужденном состоянии при комнатной температуре; при этом наблюдается флуоресценция самого анилина [69].

В случае аминоантраценов и 1,2-дигидрохинолинов в возбужденном состоянии происходит диссоциация по кислотному типу: в сильнощелочных растворах появляется более длинноволновая полоса флуоресценции, соответствующая испусканию антрамид-аниона [87] или соответствующего аниона для 1,2-дигидрохинолинов [88].



Таким образом, общим для всех ароматических аминов является ослабление основных и усиление кислотных свойств при возбуждении их в S_1 -состояние. Это приводит к эффективному тушению флуоресценции аминов донорами протонов [70—74].

Механизм диссипации энергии электронного возбуждения при фотопереносе протона детально изучен в работах [70—72]. На примере водных и спиртовых растворов β -нафтиламина, 3-аминопирена и 2-аминоантрацена показано, что в сильно кислых растворах аминов происходит эффективная индуцированная дезактивация возбужденных состояний аминов протонами [70, 71]. Этот процесс представляет собой, по-видимому, протонирование ароматических аминов по ароматическому ядру. При концентрациях кислоты 2—5 М авторы [71] наблюдали появление в области 550—580 нм третьей полосы испускания аминов (помимо полос флуоресценции нейтрального амина и катиона), которая обусловлена флуоресценцией карбониевого иона. Это значит, что процесс протонирования протекает адиабатически без потери возбуждения.

Авторы работы [74] также отметили возможность индуцированной дезактивации протоном возбужденных состояний 1- и 2-нафтиламинов, образующихся в результате диссоциации катионов этих аминов в возбужденном состоянии, но приписывали это неадиабатической дезактивации.

Значения pK аминов в основном и возбужденном состоянии приведены в обзоре [73] и здесь не приводятся.

б) Люминесцентные свойства молекул аминов со «скрученным внутримолекулярным состоянием переноса заряда»

Особое место среди производных анилина занимают *n*-цианзамещенные диалкиланилины (и вообще анилины с электронодонорными и электроакцепторными заместителями в *пара*-положении) [62, 75—86]. Характерной особенностью этих соединений является наличие двухкомпо-

нентной флуоресценции их растворов в полярных растворителях (рис. 1) [75]. В неполярном растворителе (метилциклогексан) существует лишь одна «обычная» полоса флуоресценции *n*-цианзамещенных N,N-диалкиланилинов, а в более полярных — две компоненты *a* и *b*, причем интенсивность и батохромный сдвиг длинноволновой компоненты *a* увеличивается с увеличением полярности растворителя.

На основании подробного рассмотрения люминесцентных [76—78], спектрально-люминесцентных [79, 80] и фотохимических [85] свойств указанных соединений сделан вывод о существовании у них неизвестного до сих пор типа возбужденных состояний (рис. 2) — «скрученных»

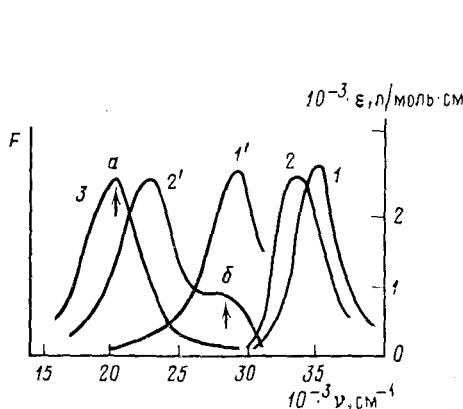


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции 3-метил-*n*-циано-*N,N*-диметиланилина [75, 81]: 1, 1' — метилциклогексан, 2, 2' — дихлорметан, 3 — ацетонитрил (для ацетонитрила спектр поглощения близок к спектру в метилциклогексане и здесь не приведен)

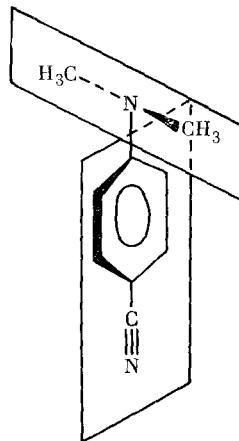
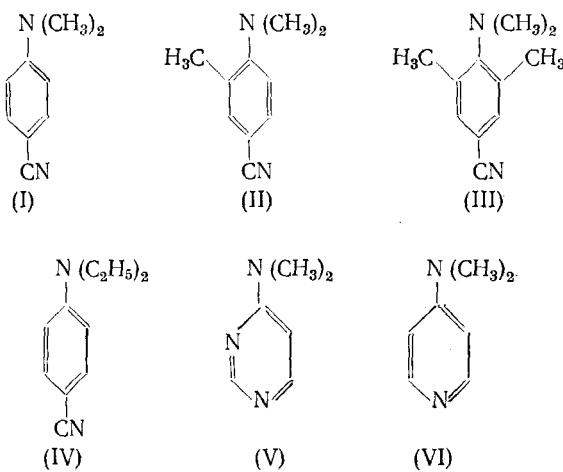


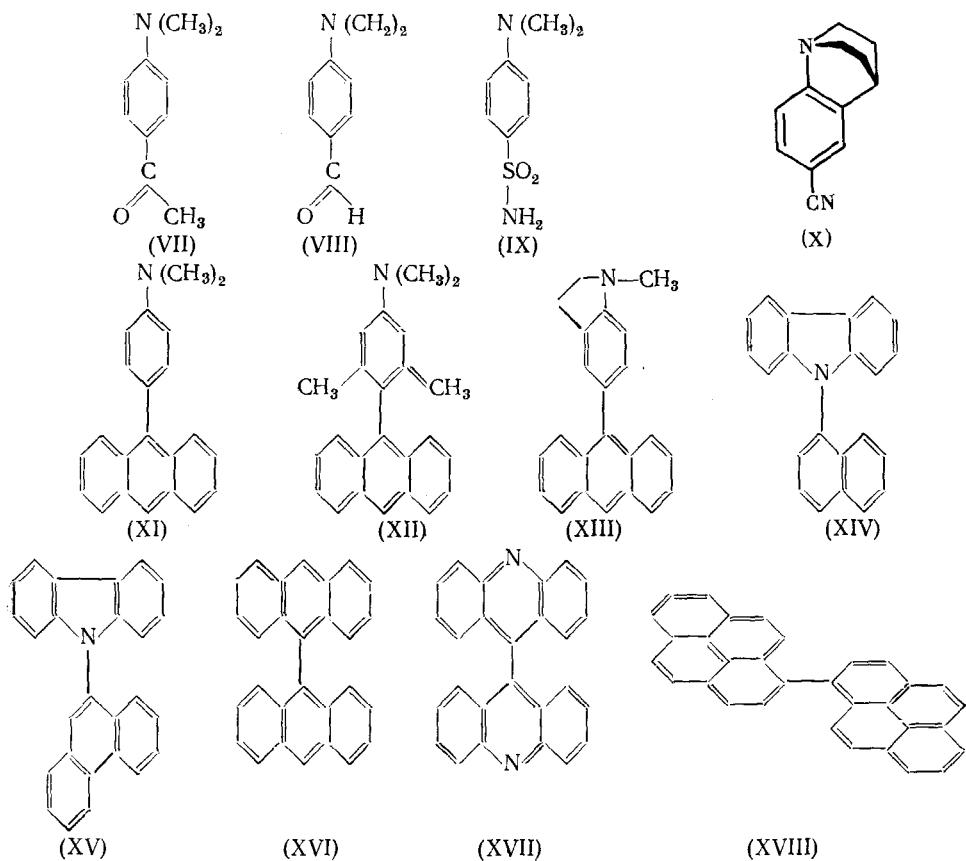
Рис. 2

Рис. 2. «Скрученное состояние для *n*-циано-*N,N*-диметиланилина»

состояний с внутримолекулярным переносом заряда» (twisted intramolecular charge transfer, TICT, по терминологии, принятой в [75]). Квантовохимический расчет показал, что у таких соединений возможен полный внутримолекулярный перенос заряда от неподеленной пары группы N(CH₃)₂ на π*-орбиталь заместителя CN [81], в конформации, когда угол α между плоскостями донора и акцептора составляет 90°.

Ниже приведены формулы всех соединений, для которых предполагается образование TICT [75].





Таким образом, при облучении *n*-цианзамещенных диалкиланилинов первоначально возбуждается обычное делокализованное π,π^* -состояние, как и во всех других производных анилина. В неполярных растворителях это состояние обладает обычной флуоресценцией (полоса b); однако в полярных растворителях происходит быстрая релаксация $b^*\rightarrow a^*$ и испускание происходит уже из этого TICT-состояния (полоса a). В растворителях умеренной полярности имеет место равновесие $b^*\rightleftharpoons a^*$ и проявляются обе полосы флуоресценции.

Методом пикосекундного лазерного фотолиза удалось непосредственно наблюдать кинетику сольватации спиртом TICT-состояния *n*-(диметиламино)бензонитрила [82]. Из результатов этих измерений следует, что равновесие между плоским и TICT-состояниями в пропаноле устанавливается за ~ 20 пс; оценена константа этого равновесия (не менее 30 в пропаноле и не менее 25 в бутаноле).

Из кинетики тушения кислородом двухкомпонентной флуоресценции *n*-(диметиламино)бензонитрила в ацетонитриле определено другое значение времени образования TICT-состояния, равное 11 пс, [75, 81], причем по этим данным скорость образования TICT-состояния не зависит существенно от вязкости.

Наиболее убедительное доказательство роли TICT-состояний в испускании аномальной полосы флуоресценции представили структурные исследования [75, 81]. Авторы подробно изучили спектрально-люминесцентные свойства различных пространственно-затрудненных анилинов и показали, что для соединений (II) и (III) с метильными группами в *ортого*-положении к аминогруппе (в которых как бы «закреплена» скрученная структура), наблюдается только полоса a , в то время как соединение (I) испускает обе полосы.

Флуоресценция соединений (I)–(III) из состояния TICT должна быть строго запрещена как пространственно (из-за минимального перекрывания вовлеченных в переход орбиталей при «скрученной» конфор-

Таблица 7

Квантовые выходы флуоресценции ($\Phi_{\text{фл}}$) и фосфоресценции ($\Phi_{\text{фосф}}$)
n-диметиламинонбензальдегида (ДАБ) и *n*-диметиламиноацетофенона (ДАА) [84]

Амин	Растворитель	$\Phi_{\text{фл}}$		$\Phi_{\text{фосф}}$
		$\lambda_{\text{возб}} = 338 \text{ нм}$	$\lambda_{\text{возб}} = 357 \text{ нм}$	
ДАБ	метил — ТГФ	—	0,09	0,20±0,015
ДАБ	пропанол	0,56	0,93	0,07±0,017
ДАБ	метанол — вода	0,98	—	0,014
ДАА	метил — ТГФ	<0,01	—	0,44±0,05
ДАА	пропанол	0,32	—	0,04

мации), так и по симметрии ($A_2 \leftarrow A_1$ -переход в точечной группе C_{2v}). Однако получены крайне малые значения энергии активации для температурной зависимости константы скорости испускания: $k_b = k_0 + k_1 \exp(-hcE/kT)$, $E \approx 120-200 \text{ см}^{-1}$. Столь малые значения E связаны с наличием торсионных колебаний, которые увеличивают перекрывание между орбиталями донора и акцептора и, таким образом, увеличивают вероятность излучательного перехода.

Еще более сложный характер имеют люминесцентные свойства *n*-диметиламинонбензальдегида (VII) и его производного (XVI) [77]. В спектрах этих соединений помимо полос испускания a и b , связанных с наличием TICT, наблюдаются полосы, обусловленные агрегатами и эксимерами.

В неполярных растворителях мономер *n*-диметиламинонбензальдегида вообще не флуоресцирует из низшего $S_1(n\pi^*)$ -состояния, наблюдается лишь фосфоресценция из $T_1(\pi,\pi^*)$ -состояния; в полярных растворителях наблюдается полоса флуоресценции b из $S_1(\pi, \pi^*)$ -состояния. С увеличением полярности растворителя наблюдается батохромный сдвиг полосы, отвечающей испусканию из TICT-состояния.

Квантовый выход флуоресценции *n*-диметиламинонбензальдегида и *n*-диметиламиноацетофенона в метилтетрагидрофуране зависит от длины волны возбуждения (табл. 7) [84].

Из несовпадения спектров возбуждения флуоресценции соединений (I) и (II) и их спектров поглощения следует существование нескольких конформеров (I) и (II) в основном состоянии. Квантовый выход флуоресценции (I) и (II) значительно увеличивается с понижением температуры: при 77 К он на два порядка выше, чем при комнатной температуре. Это связано, по мнению авторов [84], с наличием конформеров и в TICT-состоянии, причем процесс релаксации первоначально заселяемого плоского состояния в TICT-состояние контролируется диффузией.

Расчеты по методу ППДП/S подтверждают существование целого ряда конформеров соединений (I) в основном и возбужденном состояниях, которые характеризуются различным углом поворота групп $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и $-\text{CHO}$ относительно плоскости кольца и различной степенью гибридизации атома азота, что и определяет наличие зависимости спектров флуоресценции и фосфоресценции от длины волны возбуждения [86].

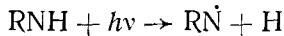
3. Фотохимические свойства

Фотохимические свойства ароматических аминов классифицированы в данном разделе по типу первичных процессов, которые претерпевают амины. Рассмотрены четыре возможных процесса: фотодиссоциация связи N—H, фотоионизация и образование эксиплексов, фотодиссоциация связи C—N и фотоперегруппировки в ароматических кольцах.

а) Фотодиссоциация связи N—H

Фотооблучение растворов первичных и вторичных ароматических аминов в неполярных растворителях приводит к разрыву связи N—H и

образованию атомов водорода и аминильных радикалов:



Аминильные радикалы обнаружены методом импульсного фотолиза при фотооблучении анилина и N-метиланилина [89, 94], 1,2-дигидрохинолинов [90—92], 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов (рис. 3) [93], индололов [94, 96], 7-азаиндолинов [97, 98] и индолинов [100]. Для анилина и 1,2-дигидрохинолинов масс-спектрометрически и хроматографически доказано также образование водорода при фотолизе [89, 101].

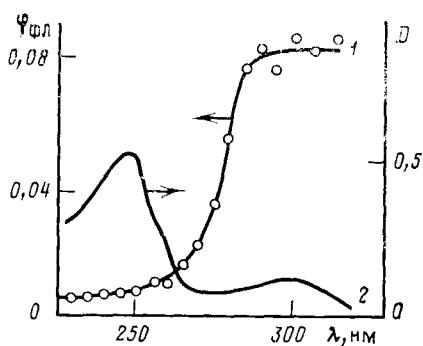


Рис. 3

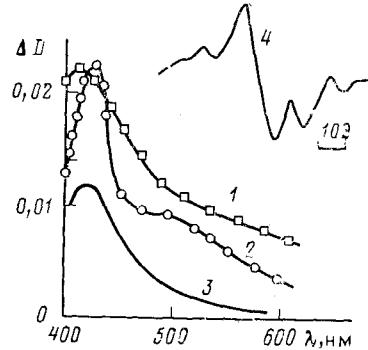


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость квантового выхода флуоресценции раствора 1,2,3,4-тетрагидрохинолина от длины волны возбуждения (1), и спектр поглощения его раствора в гептане (2)

Рис. 4. Спектры поглощения короткоожижающих промежуточных продуктов в гептане, образовавшихся при фотолизе 1,2,3,4-тетрагидрохинолина (1 — соединение (XIX), 2 — соединение (XX)); спектр поглощения (3) и спектр ЭПР (4) для аминильных радикалов, образовавшихся при фотолизе соединений (XIX) в стеклообразной матрице 3-метилпентана при 77 K

Квантовые выходы фотодиссоциации и коэффициенты экстинкции образующихся аминильных радикалов представлены в табл. 8.

Таблица 8

Квантовые выходы для процесса фотодиссоциации связи N—H и коэффициенты экстинкции для образующихся аминильных радикалов

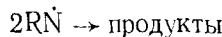
Амин	Растворитель	Радикал		$\lambda_{\text{возб.}}, \text{ нм}$	Φ	Ссылки
		$\lambda_{\text{макс.}}, \text{ нм}$	$\kappa, \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$			
Анилин	циклогексан	400	670*	276	10^{-3}	[89]
То же	то же	308	4700**	254	$0,07 \pm 0,02$	[99]
N-Метиланилин	»	314	—	—	—	—
То же	»	400	—	254	0,0054	[99]
Фенилэттиламин	»	—	—	254	0,01	[99]
То же	»	—	—	214	0,045	[99]
2,2,4-Триметил-1,2-дигидрохинолин	бензол	420	7500**	340—360	0,041	[123]
То же	то же	—	—	200—280	0,030	[123]
6-Окси ДГХ	»	—	—	200—280	0,42	[123]
6-Метил ДГХ	»	400	5000**	200—280	0,016	[123]
8-Метил-ДГХ	»	400	3000**	200—280	0,47	[123]
То же	»	—	—	340—360	0,012	[123]
4-Метил-7-азаиндолин	гексан	400	457***	340—360	0,24	[97]
4,6-Диметил-7-азаиндолин	гексан	400	457***	340—360	0,36	[97]
4,6-Дихлор-7-азаиндолин	гексан	400	457***	340—360	0,22	[97]

* Коэффициент экстинкции определен путем сравнения со спектром стабильного 2,4,6-ди-*трет*-бутиламинорадикалом.

** Коэффициент экстинкции определен путем одновременного определения спектров поглощения анилиновых радикалов при 77 K в 3-метилпентане и определения с помощью спектров ЭПР количества радикалов в этом образце [123].

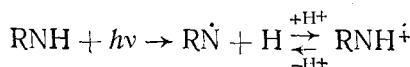
*** Коэффициент экстинкции определен по методу работы [98] путем сравнения количества аминильных радикалов, образующихся при прямом и при сенсибилизированном бензофеноном фотолизе.

В неполярных растворителях нейтральные аминильные радикалы в отсутствие кислорода гибнут как правило по реакции второго порядка в результате диспропорционирования или рекомбинации:

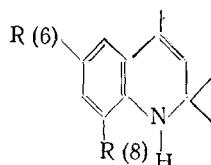


Константа скорости этого процесса для анилино-радикалов составляет $1,5 \cdot 10^9$ л/моль·с в гексане [89], а для радикалов 1,2-дигидрохинолина $8,9 \cdot 10^7$ л/моль·с [101].

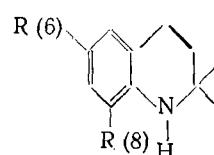
В работах [88, 102] экспериментально и на основе квантовохимических расчетов показано, что аминильные радикалы являются гораздо более сильными основаниями, чем исходные амины. Поэтому в водных и водно-спиртовых растворах даже при нейтральных рН при фотолизе аминов происходит образование катион-радикалов:



Например, рK для равновесия $C_6H_5NH + H^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_2^+$ составляет $7,0 \pm 0,1$ [88]; для 1,2-дигидрохинолинов значения рK, как правило, выше (табл. 9).



(XIX): R (6)=R (8)=H
(XX): R (6)=H, R (8)=OH
(XXI): R (6)=CH₃, R (8)=H
(XXII): R (6)=H, R (8)=CH₃



(XXIII): R (6)=R (8)=H
(XXIV): R (6)=OH, R (8)=H

Образующиеся при фотолизе катион-радикалы анилина гибнут в воде по реакции второго порядка с константой скорости $1,5 \cdot 10^9$ л/моль·с, по-видимому, в результате образования димерных комплексов [89].

О механизме фотодиссоциации ароматических аминов, в частности о природе электронно-возбужденного состояния, из которого происходит фотодиссоциация, известно пока немного. Основным источником трудности установления механизма является отсутствие количественной информации об эффективности фотодиссоциации, обусловленное сложностью количественного определения образующихся при фотолизе аминов аминильных радикалов и атомов водорода.

Впервые природа фотохимически активного возбужденного состояния в подобных реакциях изучена лишь недавно: в работах [90, 93, 99].

Таблица 9

Избыточная электронная плотность на атоме азота в амине или в аминильном радикале (q_N) и значения рK катион-радикала (по данным [88, 102])

Амин	q_N		рK	
	молекула	радикал	молекула	радикал*
(XIX)	-0,2089	-0,2141	4,7	10,8
(XX)	-0,2021	-0,2026	4,8	—
(XXI)	-0,2087	-0,2156	3,6	10,3
(XXII)	—	—	3,7	9,4
(XXIII)	-0,2140	-0,2091	4,55	13,0
(XXIV)	-0,2101	-0,1992	4,8	—
Анилин	—	—	4,58	7,0

* Значения рK определены в водном растворе этанола в точке появления спектра поглощения нейтрального радикала.

для анилинов, 1,2-дигидро- и 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов нами обнаружена зависимость квантовых выходов флуоресценции (рис. 4) и фотодиссоциации от длины волны возбуждения, что позволило сделать вывод о том, что при возбуждении на длине волны, отвечающей длинноволновой полосе спектра поглощения, фотодиссоциация протекает из низшего синглетного (низшего триплетного для тетрагидрохинолинов) состояния, а при увеличении энергии возбуждения открывается новый канал фотодиссоциации — через высшие возбужденные состояния.

Для анилина квантовый выход фоторазложения при фотовозбуждении светом с $\lambda = 254$ нм, равен 0,1, что близко к квантовому выходу выделения H_2 . Это доказывает, что при фотолизе анилина в циклогексане другие процессы, отличные от разрыва связи N—H, практически не происходят [99].

В настоящее время остается неясным, только ли процесс разрыва связи N—H из высших возбужденных состояний является ответственным за наблюдаемую зависимость квантового выхода флуоресценции анилина и других аминов от длины волны. Очевидно, что другие фотохимические процессы (например, обратимая фотоизомеризация в бензольном кольце — образование дьюаровского бензола) не могут вызвать этот процесс, поскольку квантовый выход флуоресценции N,N-диметиланилина практически не зависит от длины волны возбуждения [99]. Зависимость квантовых выходов флуоресценции и фоторазложения анилинов и гидрированных хинолинов от длины волны возбуждения наблюдается только в неполярных растворителях и воде, в то время как в спиртах такой зависимости нет, что обусловлено, по-видимому, недавно обнаруженным комплексообразованием аминов со спиртами [103].

Многие амины обнаруживают, по данным работ [99, 104], низколежащие ридберговские $n,3s$ -состояния в районе $40\,000\text{ см}^{-1}$. Представляется вероятным, что при возбуждении в S_2 -состояние анилин (и вообще все первичные и вторичные амины) претерпевают переход на ридберговскую потенциальную поверхность, на которой и происходит разрыв связи. Проведенный в работе [105] расчет энергий возбужденных состояний 1,2-дигидрохинолинов по методу ППДП/S с учетом 40 возбужденных конфигураций показал, что резкое увеличение квантового выхода фотодиссоциации происходит в области $T_s(\sigma, \pi^*)$ -состояния, локализованного на фрагменте NH (рис. 5).

Как показал расчет, все электронно-возбужденные состояния дигидрохинолинов с энергией менее $56\,000\text{ см}^{-1}$ являются делокализованными по всей молекуле. Поэтому возникает вопрос, каким образом энергия возбуждения всей π -системы приводит к разрыву связи N—H.

Существуют два различных механизма такого процесса, в принципе реализуемого для молекул ароматических аминов [106, 107]: фотодиссоциация из связанного состояния (неадиабатическая фотодиссоциация) и предиссоциация. В первом случае электронная энергия возбуждения, делокализованная по всей молекуле, превращается в колебательную энергию отдельной связи N—H, а во втором случае — в электронную энергию этой связи. Убедительных доказательств того или иного пути фотодиссоциации в конденсированной фазе для сколько-нибудь сложных молекул в настоящее время нет (за исключением фотодиссоциации трифенилметана [107]). Для молекул дигидрохинолинов можно предположить, что при энергиях возбуждения ниже $42\,000\text{ см}^{-1}$ разрыв связи N—H происходит из связанного состояния по неадиабатическому механизму (см. рис. 6). Поскольку энергия разрыва связи N—H составляет $3,46\text{ эВ}$ ($27\,890\text{ см}^{-1}$) (анилин), то скорость фотодиссоциации по неадиабатическому механизму должна быть достаточно малой (для связи C—H с той же прочностью константа скорости фотодиссоциации под действием излучения с энергией $54\,000\text{ см}^{-1}$ не превосходит 10^6 [106]), что подтверждается малым выходом диссоциации при возбуждении на длине волны, отвечающей длинноволновой полосе поглощения (см. табл. 10).

Когда энергия возбуждения превышает $42\,000\text{ см}^{-1}$, становится возможным переход молекулы на отталкивательный терм связи N—H и

протекание фотодиссоциации по механизму предиссоциации. В работе [106] показано, что отталкивательный терм связи C—H (и вообще R—H) является триплетным, т. е. диссоциация связи N—H может осуществляться с заметным выходом только из триплетного состояния.

Таким образом, при малых энергиях возбуждения (менее 42 000 см⁻¹) фотодиссоциация связи N—H происходит по неадиабатическому механизму с малым квантовым выходом (<0,01). При энергиях свыше 42 000 см⁻¹ появляется новый канал для разрыва связи N—H путем предиссоциации, что приводит к увеличению эффективности суммарного

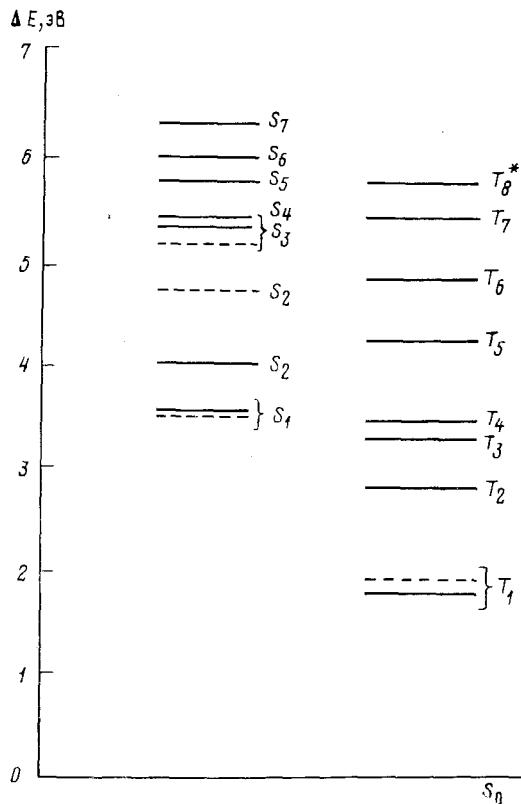


Рис. 5. Энергетическая диаграмма электронно-возбужденных состояний 2,2,4- trimetil-1,2-dигидрохинолина (сплошная линия — расчет, пунктир — эксперимент). Звездочкой отмечены σ , π^* -состояния, остальные π , π^* -состояния

процесса. Аналогичную природу, заключающуюся в наличии двух механизмов фотодиссоциации, имеет, возможно, и обнаруженное в цикле работ [94, 95, 99, 109] увеличение квантового выхода разрыва связей N—H и O—H при фотооблучении индолов и фенолов.

б) Фотоионизация

Под фотоионизацией мы понимаем непосредственный переход электрона под действием света в конденсированную фазу с образованием сольватированного электрона [4]. Фотоионизация свойственна соединениям с низким потенциалом ионизации (*n*-фенилендиамин и его метилпроизводные), тогда как фотодиссоциация превалирует для аминов с относительно высоким потенциалом (практически все остальные амины).

Энергетический порог ионизации J определяется выражением:

$$J = J_r - P_+ - V_0$$

где J_r — энергия ионизации в газе, P_+ — энергия ионизации среды катионом (катион-радикалом), V_0 — энергия взаимодействия избыточного электрона со средой.

Из данных табл. 10 следует, что фотоионизация ароматических аминов в жидкой фазе может происходить как по одноквантовому, так и по двухквантовому механизму. В неполярных растворителях различия в энергии одноквантовой фотоионизации тетраметилфенилендиамина (ТМФД) определяются величиной V_0 (V_0 для неполярных жидкостей изменяется в пределах от +0,6 эВ для тетраметилсилана до -0,1 эВ для π -гексана) [4—6], а абсолютная величина порога фотоионизации ТМФД находится в пределах от 4,3 эВ в тетраметилсилане до 4,99 эВ в π -гексане [4]. Поэтому при фотовозбуждении ароматических аминов в неполярных растворителях (кроме ТМФД) на длине волны, отвечающей длинноволновой полосе спектра поглощения, фотоионизация должна протекать крайне неэффективно.

Таблица 10
Энергии ионизации в вакууме (J_r)
для наиболее распространенных
аминов

Амин	J_r , эВ	Ссылки
Трифениламин	6,68	[4]
Дифениламин	7,25	[4]
Тетраметилфе- нилендиамин	6,2	[4]
Анилин	6,60	[4]
Индол	7,14	[6]
Карbazол	7,20	[151]

Недавно в работе [113] было обнаружено, что фотоионизация ТМФД при облучении светом с энергией 42 000—62 000 см^{-1} в малополярных растворителях (тетраметилсилан, 2,2-диметилбутан, изооктан, циклогексан, π -гексан) приводит к образованию геминальной ионной пары электрон — катион, которая либо диссоциирует на свободные ионы, либо (с существенно большей вероятностью) рекомбинирует с образованием возбужденного ТМФД, который испускает рекомбинационную флуоресценцию.

В полярных растворителях фотоионизация осуществляется в общем гораздо эффективнее. Фотоионизация 2,7-бис(диметиламино)-4,5,9,10-дигидропирена в ацетонитриле происходит из флуоресцентного S_1 -состояния, которое гибнет с образованием ион-радикальной пары: катион-радикал амина — анион-радикал ацетонитрила; эта пара далее диссоциирует на свободные ионы (за 9 нс) [114]. Это же соединение в бензонитриле образует эксиплекс с растворителем, и здесь ионная фотодиссоциация происходит непосредственно из эксиплекса с растворителем [115].

В то же время в работе [116] показано, что одноквантовая ионизация N,N,N',N'-тетраметил-1,6-пирендиамина в ацетонитриле происходит через промежуточное образование долгоживущей (несколько мкс) ионной пары: катион-радикал амина — сольватированный электрон, которая далее диссоциирует на свободные ионы.

В детальном исследовании [117] обнаружено, что фотодиссоциация N,N,N',N'-тетраметилбензидина (ТМБ) в ацетонитриле, бензонитриле и пиридине осуществляется через эксиплекс с растворителем, из которого образуется ион-радикальная пара (в случае ацетонитрила это ионная пара катион-радикал амина — анион-радикал димера ацетонитрила), причем в отличие от ионных пар, образуемых 2,7-бис(диметиламино)-4,5,9,10-дигидропиреном, эта ионная пара настолько долгоживущая, что успевает до диссоциации вступить в реакцию с ацетонитрилом с образованием полимерной ионной пары $\text{TMB}^+ \dots (\text{CH}_3\text{CN})^-$. Таким образом, образование эксиплексов с растворителем является достаточно общим механизмом для одноквантовой фотоионизации ароматических аминов в таких полярных растворителях как ацетонитрил, бенzonитрил, диметилформамид и пиридин.

в) Разрыв связи C—N в ароматических аминах

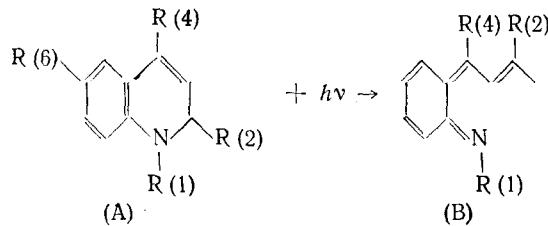
В отличие от алифатических аминов, где разрыв связи C—N происходит достаточно часто и надежно идентифицирован, точных доказательств протекания разрыва связи C—N в ароматических аминах очень мало. В работе [118] методом ЭПР обнаружено, что фотооблучение ТМФД в пердейтерированном 3-метилпентане при 77 К приводит к обра-

зованию единственного продукта — метильного радикала, образующегося в результате двухквантовой реакции разрыва связи C—N в ТМФД.

В работе [119] спектрофотометрически удалось показать, что УФ-облучение замороженных растворов N,N-диметиланилина в ЭПА и 3-метилпентане при 77 К приводит к образованию анилино-радикала $C_6H_5\dot{N}CH_3$ (максимумы спектра поглощения при 314,0 и 400,0 нм). Эти полосы обычно перекрываются полосами поглощения катион-радикала диметиланилина. Однако ИК-облучение предварительно облученного УФ-светом при 77 К раствора позволяет удалить катион-радикалы (вследствие высвобождения сольватированных электронов из ловушек и их рекомбинации с катион-радикалом) и получить спектр поглощения анилино-радикала. Таким образом, для N,N-диметиланилина предполагается гомохитическая фотодиссоциация связи C—N в качестве первичной фотопреакции.

Разрыв связи C—N с образованием анилино-радикала возможен и в жидкой фазе [89]; так, анилино-радикалы появляются при фотолизе N,N-диметиланилина в бензоле, хотя вероятность этого процесса значительно меньше, чем вероятность разрыва связи N—H [89].

Наиболее подробно процесс фотодиссоциации связи C—N в ароматических аминах изучен на примере раскрытия цикла 1,2-дигидрохинолинов [120—126]. Фотооблучение растворов 1,2-дигидрохинолинов в ЭПА при 77 К приводит к разрыву связи C—N и образованию ярко окрашенных продуктов хинональдиновой структуры

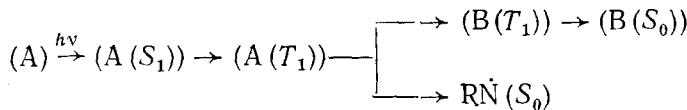


идентифицируемых по спектрам поглощения (рис. 6). В темноте происходит обратная термическая реакция.

Механизм реакции образования хинональдиновой формы, по-видимому, аналогичен механизму раскрытия пиранового цикла в пиранах, хроменах и спиропиранах [127—129], т. е. при возбуждении происходит разрыв связи C—N, изменение гибридизации атома азота и поворот обеих частей молекулы вокруг связи C(3)—C(4) с образованием почти плоской хинональдиновой структуры. Вероятность разрыва связи C—N определяется природой заместителей в положениях R(1) и R(2) и осуществляется только для дигидрохинолинов с акцепторными группами у атома азота.

В стеклообразных растворах при 77 К все дигидрохинолины фотохимически стабильны. В работе [122] обнаружено, что раскрытие цикла в дигидрохинолинах сенсибилизируется донорами триплетной энергии и осуществляется через низшее $T_1(\pi, \pi^*)$ -состояние закрытой, или циклической формы. В отличие от фотохромных хроменов и спиропиранов, никаких количественных данных об эффективности раскрытия цикла дигидрохинолинов при УФ-облучении не существует.

Следует отметить, что дигидрохинолины, содержащие при азоте в качестве заместителя лишь атом водорода, не претерпевают при фотооблучении реакции раскрытия цикла, а испытывают лишь разрыв связи N—H [120—121]. На основе квантовохимических расчетов по методу ППП построены диаграммы уровней для исходного соединения и продуктов для реакций разрыва связей N—H и C—N в дигидрохинолинах [126], позволяющие предложить следующую схему реакций:



Расчеты энергий переходов, зарядов на атомах, индексов Виберга для низших синглетных и триплетных переходов N-ацилзамещенного и незамещенного дигидрохинолинов показали, что электроноакцепторный заместитель при атоме азота ослабляет связь C—N; к такому же эффекту приводит фотовозбуждение молекул дигидрохинолинов. Для дигидрохинолинов, не содержащих заместителей при атоме азота, появляется новый канал деградации энергии возбуждения — разрыв связи N—H, который осуществляется гораздо эффективнее, чем разрыв связи C—N.

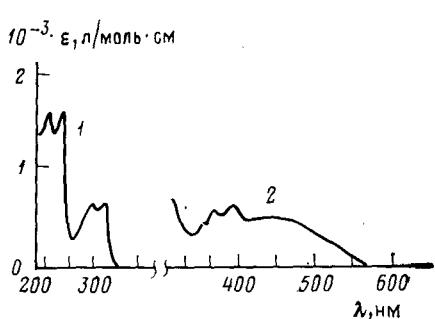


Рис. 6

Рис. 6. Спектры поглощения 1-циано-2-окси-1,2-дигидрохинолина в ЭПА при 77 К: 1 — до облучения УФ-светом, 2 — после облучения УФ-светом

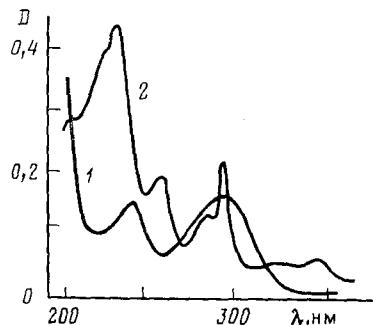


Рис. 7

Рис. 7. Превращение N-метилдифениламина в карбазол: 1 — спектр поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М раствора в гексане до облучения, 2 — после облучения УФ-светом

В работах [129—135] подробно изучены люминесцентные свойства 1,2-дигидрохинолинов и 1,2,3,4-тетрагидрохинолинов, содержащих в качестве заместителя при атоме азот водород. Обнаружено, что первая и вторая полосы поглощения в спектре дигидрохинолинов смешаются под действием растворителя в разные стороны [133], что свидетельствует об их различной природе.

Методом ИК-спектроскопии показано, что ди- и тетрагидрохинолины образуют комплексы с хлорсодержащими растворителями в основном состоянии. В водно-спиртовых растворах при введении KI наблюдаются полосы $T_1 \leftarrow S_0$ -переходов [129]. Определенные из этих спектров энергии T_1 -состояний дигидрохинолинов соответствуют величинам, полученным из спектров фосфоресценции [123].

4. Фотоперегруппировки

Наиболее важной и хорошо изученной реакцией ароматических аминов, происходящей в бензольном кольце, является фотоциклизация дифениламинов в карбазолы [136—142].

Известно, что фотооблучение производных дифениламина практически во всех растворителях приводит к почти количественному образованию карбазолов (рис. 7) [136—138].

Из экспериментов по тушению флуоресценции и по сенсибилизации процесса фотоциклизации дифениламинов и трифениламина в гексане следует, что циклизация происходит из T_1 -состояния аминов через промежуточное образование короткоживущего промежуточного продукта (E) (табл. 11). Карбазол образуется из (E) в результате термической реакции элиминирования двух атомов водорода (специально показано, что количество выделившегося H_2 соответствует количеству образовавшегося карбазола [139]).

Значительное увеличение квантового выхода реакции в присутствии кислорода обусловлено тем, что кислород значительно ускоряет реакцию элиминирования водорода из (E) с образованием HO_2 или H_2O_2 .

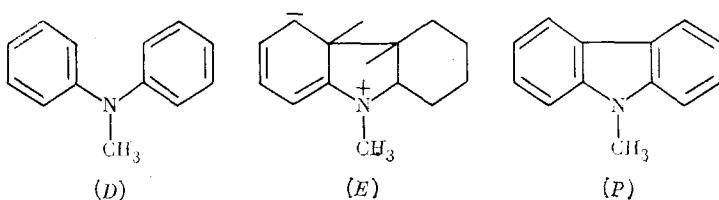
Таблица 11

Квантовые выходы образования карбазола (Φ_1) и расходования дифениламина (Φ_2) при облучении светом с $\lambda = 253,7$ нм [138, 139]

Растворитель	Присутствие кислорода *	Φ_1	Φ_2
N-Метилдифениламин			
Циклогексан	+	0,67	0,67
Циклогексан	-	0,06	0,06
Метилциклогексан	+	0,67	0,67
Метилциклогексан	-	0,06	-
н-Гексан	+	0,62	0,62
н-Гексан	-	0,06	-
Этанол	+	0,57	-
Дифениламин			
Циклогексан	+	0,06	0,07
Циклогексан	-	0,40	-
Метилциклогексан	+	0,06	-
н-Гексан	-	0,05	-
Этанол	-	0,40	-
Трифениламин			
Циклогексан	+	0,12	0,12
Циклогексан	-	0,003	-

* Знаки «+» и «-» отвечают присутствию и отсутствию кислорода соответственно.

Определены времена жизни T_1 -состояния N-метилдифениламина и трифениламина в циклогексане при 20°C , равные соответственно $1,36 \cdot 10^{-8}$ и $8,16 \cdot 10^{-8}$ с [139]. Методом импульсного фотолиза удалось непосредственно показать [141], что из T_1 -состояния N-метилдифениламина (D) образуется N-метил-4a,4b-гидрокарбазол (E) с максимумом спектра поглощения при 610 нм, который затем превращается в карбазол (P) путем элиминирования атома водорода.



Из зависимости выхода образования карбазола и N-метил-4a,4b-гидрокарбазола от концентрации кислорода при импульсном и постоянном облучении оценены квантовые выходы образования 4a,4b-гидрокарбазола из T_1 -состояния N-метилдифениламина; они составляют 0,89, т. е. T_1 -состояние дезактивируется почти исключительно путем превращения в (E) [142].

Необычное влияние кислорода на выход образования карбазола (зависимость проходит через максимум при концентрации O_2 , равной $6 \cdot 10^{-4}$ М для N-метилдифениламина и $2 \cdot 10^{-5}$ М для дифениламина в гексане) связано с двойственной ролью кислорода: с одной стороны, он дезактивирует T_1 -состояние дифениламинов, с другой — ускоряет реакцию превращения 4a,4b-дигидрокарбазолов в карбазолы [142].

Для раствора N-метилдифениламина в циклогексане при 20°C получена полная количественная информация о путях диссиляции энергии электронного возбуждения [141, 142], полностью подтверждающая предложенный механизм превращения дифениламинов в карбазолы через промежуточный продукт (E).

Фотонике растворов аминов присущи общие черты, характерные как для ароматических, так и для алифатических аминов, что позволяет (несмотря на многообразие структур и фотохимических свойств) рассматривать их в рамках одного класса соединений. Для всех аминов в низших электронно-возбужденных состояниях происходит значительная перестройка геометрии молекулы и изменение ее электронной конфигурации, связанные с внутримолекулярным переносом заряда при возбуждении и (или) с включением ридберговских состояний фрагмента $\text{RN}\langle$.

Это приводит к значительному стоксовому сдвигу полос в спектрах флуоресценции в полярных растворителях, характерному в большей или меньшей степени для всех аминов, начиная от простейших алифатических и кончая индолом. Основным фотохимическим процессом для аминов является перенос электрона и фотодиссоциация связи $\text{N}-\text{H}$. Гомолитическая фотодиссоциация связи $\text{N}-\text{H}$ является доминирующим процессом для всех первичных и вторичных аминов в отсутствие особых условий для переноса электрона (полярные растворители и акцепторы электрона).

Необходимо отметить, что если спектрально-люминесцентные свойства аминов в конденсированной фазе изучены достаточно подробно и построена достаточно стройная теория, связывающая электронную структуру аминов с их спектрально-люминесцентными свойствами, то механизм фотохимических превращений этих же аминов изучен совершенно недостаточно. Отсутствие количественных данных по эффективности процесса разрыва связи $\text{N}-\text{H}$ не позволяет проследить закономерности влияния структуры молекулы на механизм ее фотопревращений. Именно поэтому больше всего трудностей при изучении многочисленных процессов, происходящих при поглощении света молекулами аминов, наблюдается в тех случаях, когда возможны процессы фотодиссоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mataga N., Ottolenghi M. In: Molecular Association, v. 2, N. Y.: Acad. Press, 1979.
2. The Exciplex/Ed. by Gordon M. N. Y.: Acad. Press, 1975.
3. Чубисов А. К. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 1169.
4. Багдасарян Х. С. Двухквантовая фотохимия. М.: Наука, 1976.
5. Алфимов М. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1972.
6. Шигорин Д. Н. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971.
7. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.
8. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1961, с. 195.
9. Барлтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.
10. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981.
11. Turro N. Modern Molecular Photochemistry. N. Y.: Acad. Press, 1978.
12. von Sonntag C., Schuchman H.-P. In: Advances in Photochemistry, v. 10, N. Y.: John Wiley, 1977, p. 59.
13. Organic Photochemistry/Ed. by Birks J. N. Y.: John Wiley, 1973.
14. Tsubomura H., Kimura K., Kaga K., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan., 1964, v. 37, p. 417.
15. Pouyet B. Bull. Soc. chim. France, 1964, p. 2582.
16. Pouyet B. Ibid., 1965, p. 90.
17. Pouyet B. Compt. rend., 1964, v. 258, p. 2317.
18. Stenberg V. J., Kulevsky N., Niu Chien-hua. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 1227.
19. Buener R. J., Peyerimhoff S. D. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 29, p. 253.
20. Allan L. T., Swan G. A. J. Chem. Soc., 1965, p. 4822.
21. Kulevsky N. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 1154.
22. Pfardte K. P., Leuschner G. Annalen, 1961, B. 646, S. 25.
23. Kissab E., Gleghorn J. T., Evleth E. M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 146.
24. Hancock K. G., Dickinson D. A. J. Chem. Commins., 1973, p. 783.
25. Hancock K. G., Dickinson D. A. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 331.
26. Watson I. S. J. Chem. Soc., 1956, p. 3677.
27. Bamford C. H. Ibid., 1939, p. 17.
28. Jones P. W., Gesser H. D. J. Chem. Soc., B, 1971, p. 1873.
29. Niu C.-H., Stenberg V. G. Chem. Commins., 1971, p. 1430.
30. Hadley S. G., Volman D. H. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 85, p. 1035.
31. Hatano K., Shimamoto N., Katsu T. Bull. Chem. Soc. Japan., 1974, v. 47, p. 4.
32. Freedman C. G., McEwan M. C., Phillips L. F. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 8, p. 77.

33. Halpern A. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1682.
 34. Avouris P., Rossi A. R. Ibid., 1981, v. 85, p. 2340.
 35. Salahub D. R. Theor. Chim. Acta, 1971, v. 22, p. 325.
 36. Thomson R. J., Duncan A. B. F. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 573.
 37. Halpern A. M., Lyons A. L. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3242.
 38. Vanderauweraer M., De Schoyer F. C., Gillert A. Bull. Soc. Chim. Belg., 1979, v. 88, p. 227.
 39. Halpern A. M. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7655.
 40. Nishi N., Shinohara H. Annual Review Institute for Molecular Science (Myodaiji, Okazaki, Japan). 1981, p. 76.
 41. Bruesch P., Gunthard Hs. H. Spectrochim. Acta, 1966, v. 22, p. 877.
 42. Muto Y., Nakato Y., Tsubomura H. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 9, p. 597.
 43. Nakato Y., Ozaki M., Tsubomura H. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 2105.
 44. Gardner E. R., McNesby J. R. Ibid., 1982, v. 86, p. 2646.
 45. Magenheimer J. J., Varneirin K., Timmons R. B. Ibid., 1969, v. 73, p. 3904.
 46. Kawasaki M., Tanaka I. J. Chem. Phys., 1974, v. 78, p. 1784.
 47. Kinura K., Tsubomura H., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 1336.
 48. Del-Bene J., Jaffe H. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 1221.
 49. Кошаров В. М., Плотников В. Г. Теор. эксперим. химия, 1974, т. 10, с. 62.
 50. Kaseha M., Rawls H. R. Photochem. Photobiol., 1968, v. 7, p. 561.
 51. Murrell J. N. Proc. Roy. Soc., 1955, v. A68, p. 969.
 52. Fuke K., Nagakura S. J. Mol. Spectr., 1977, v. 64, p. 139.
 53. Perichet G. J. Photochem., 1980, v. 13, p. 67.
 54. Christoffersen J., Hollas J. N., Kirby G. H. Mol. Phys., 1969, v. 16, p. 441.
 55. Kinura K., Nagakura S. Ibid., 1965, v. 9, p. 117.
 56. Stevenson P. E. J. Mol. Spectr., 1961, v. 15, p. 220.
 57. Klevens H. B., Platt J. R. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 1714.
 58. Brand J. C., Williams D. R., Cook T. J. J. Mol. Spectr., 1966, v. 20, p. 359.
 59. Booth G. H., Horriss G. W. J. Chem. Soc., 1952, p. 188.
 60. Wepster B. M. Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1953, v. 72, p. 661.
 61. Remington W. R. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1838.
 62. Rettig W., Rotkiewicz K., Rubaszewska W. Spectrochim. Acta, 1984, v. 40A, p. 241.
 63. Frolen J., Goodman L. J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 3405.
 64. Hancock K. G., Dickinson D. A. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 969.
 65. Blais J., Gauthier M. J. Photochem., 1978, v. 9, p. 529.
 66. Forberg W. F. Canad. J. Chem., 1960, v. 38, p. 896.
 67. Ikeda N., Miyasaka H., Okada T., Mataga N. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 5206.
 68. Cvitas T., Hollas S. M., Kirby G. H. Mol. Phys., 1970, v. 19, p. 305.
 69. Joshi J. C., Pant D. D. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 59, p. 529.
 70. Зайцев Н. К., Демяшевич А. Б., Иванов В. Л., Кузьмин М. Г. Журн. прикл. спектр., 1978, т. 29, с. 496.
 71. Демяшевич А. Б., Зайцев Н. К., Кузьмин М. Г. Там же, 1978, т. 29, с. 318.
 72. Förster T. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 17, p. 309.
 73. Мартынов И. Ю., Демяшевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 3.
 74. Hujner F., Wörner J., Steiner V., Hauser R. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 63, p. 139.
 75. Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Siemianczuk A., Cowley D., Baumann W. Nouv. J. Chim., 1979, v. 3, p. 443.
 76. Grabowski Z. R., Rotkiewicz K., Rubaszewska W., Kirkor-Kaminska E. Acta Phys. Polon., 1978, v. A54, p. 767.
 77. Dähne S., Freyer W., Teuchner K., Dobkowski J., Grabowski Z. R. J. Lumin., 1980, v. 22, p. 37.
 78. Lippert E., Lüder W., Boos H. In: Advances in Molecular Spectroscopy. Oxford, 1962, p. 443.
 79. Nakashima N., Inoue H., Mataga N., Yamanaka C. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2288.
 80. Struve G. W. S., Rentzepis P. M., Jortner J. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 5014.
 81. Rotkiewicz K., Grellmann K. H., Grabowski Z. R. Chem. Phys. Letters, 1973, v. 19, p. 515.
 82. Wang Y., Eisenenthal K. B. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 6076.
 83. Visser R. S., Varma C. A. G., Konijnenberg J., Bergner P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1983, v. 79, p. 347.
 84. Dobkowski J., Kirkor-Kaminska E., Koput J., Siemianczuk A. J. Lumin., 1981/1983, v. 27, p. 339.
 85. Kłos R., Grabowski Z. R. J. Mol. Struct., 1982, v. 84, p. 251.
 86. Siemianczuk A., Koput J., Pohorille A. Z. Naturforsch., 1982, B. A37, S. 598.
 87. Rotkiewicz K., Grabowski Z. R. Trans. Faraday Soc. I, 1969, v. 65, p. 3263.
 88. Пирогов Н. О., Малкин Я. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2009.
 89. Porter G. L., Land R. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2027.
 90. Малкин Я. Н., Некипелова Т. Д. В сб.: Кинетика физико-химических реакций, Черноголовка, 1980, с. 26.
 91. Малкин Я. Н., Пирогов Н. О., Кузьмин В. А., Иванов Ю. В., Покровская И. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2008.
 92. Malkin Ya. N., Pigorov N. O., Kasaikina O. T., Kuzmin V. A. Oxid. Commins, 1984, v. 6, p. 293.

93. Малкин Я. Н., Пирогов Н. О., Покровская И. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2199.
94. Köhler G., Zechner J., Getoff N., Tatischeff J. J. Photochem. 1978, v. 9, p. 304.
95. Zechner J., Köhler G., Getoff N., Tatischeff J. Photochem. Photobiol., 1981, v. 34, p. 163.
96. Tatischeff J., Klein R. Ibid., 1975, v. 22, p. 221.
97. Дворников А. С., Малкин Я. Н., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2717.
98. Малкин Я. Н., Дворников А. С., Кузьмин В. А. Химич. физика, 1983, с. 1357.
99. Köhler G., Getoff N. J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 1980, v. 76, p. 1576.
100. Кузьмин В. А., Дворников А. С., Малкин Я. Н. Тезисы докл. X Сибирского совещания по спектроскопии. Томск, 1981, с. 196.
101. Некипелова Т. Д., Малкин Я. Н., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 80.
102. Малкин Я. Н., Пирогов Н. О., Копытина М. В. Там же, 1984, с. 1866.
103. Skalski B., Rayner D. M. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 70, p. 587.
104. Robin M. B. Higher Excited States of Polyatomic Molecules, v. 1, N. Y.: Acad. Press, 1974, p. 208.
105. Малкин Я. Н., Макаров С. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 1282.
106. Плотников В. Г., Овчинников А. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 444.
107. Смирнов В. А., Алфимов М. В. Успехи научн. фотограф., 1978, т. 19, с. 166.
108. Левин П. П., Кокрашвили Т. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1234.
109. Zechner J., Köhler G., Getoff N. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 37, p. 297.
110. Shizuka H., Takayama Y., Inoue H., Tanaka J., Morita T. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 1215.
111. Свешникова Е. Б., Снегов М. И. Опт. спектр., 1976, т. 29, с. 496.
112. Holtryad R. A., Russel R. L. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2128.
113. Lipsky S., Lee K. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 1985.
114. Hirata Y., Mataga N., Sakata Y. Ibid., 1982, v. 86, v. 1508.
115. Hirata Y., Takimoto M., Mataga N., Sakata Y. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 92, p. 76.
116. Nogami T., Mizuhara T., Kobayashi N. Bull. Chem. Soc. Japan., 1981, v. 54, p. 1559.
117. Hirata Y., Mataga N., Takimoto T. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 97, p. 569.
118. Bekowles P. J., Albrecht A. C. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 431.
119. Arimitsu S., Kimura K., Tsubomura H. Bull. Chem. Soc. Japan., 1969, v. 42, p. 1858.
120. Kolc J., Becker R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6513.
121. Kolc J., Becker R. S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972 p. 17.
122. Волбушко Н. Б., Княжанский М. И., Минкин В. Й., Шейкман А. К. Изв. Сев.-Кавказ. центра высшей школы, 1976, с. 57.
123. Malkin Ya. N., Pirogov N. O., Kuzmin V. A. J. Photochem., 1984, v. 26, p. 193.
124. Kellmann A., Lindqvist L., Monti S., Guglielmetti R. J. Photochem., 1983, v. 21, p. 223.
125. Becker R. S., Dolan E., Balke D. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 239.
126. Макаров С. П., Малкин Я. Н. В кн.: Успехи химии азотистых гетероциклов. Ростов/на/Д: Изд-во Ростовского гос. ун-та, 1983, с. 202.
127. Kuzmin V. A., Malkin Ya. N., Zakhs E. R. Photogr. Sci. Eng., 1979, v. 23, p. 20.
128. Дворников А. С., Малкин Я. Н., Красная Ж. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 390.
129. Воробьева Р. П., Залукаев Л. П., Иванова Е. Н., Олейникова Т. А. Ж. прикл. спектр., 1971, т. 14, с. 436.
130. Копытина М. В., Мелешина А. М. Там же, 1971, т. 14, с. 1063.
131. Залукаев Л. П., Воробьева Р. П. Там же, 1968, т. 8, с. 315.
132. Воробьева Р. П., Залукаев Л. П., Иванова Е. Н. Там же, 1967, т. 6, с. 366.
133. Залукаев Л. П., Воробьева Р. П. Химия гетероциклов. соед., 1968, с. 293.
134. Залукаев Л. П. и др. Ж. прикл. спектр., 1971, т. 15, с. 234.
135. Ikeda M., Matsugahita S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 2587.
136. Shizuka H. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 7270.
137. Parker C. A., Barnes W. J. Analyst (London), 1957, v. 82, p. 606.
138. Bowen E. J., Eland J. H. D. Proc. Chem. Soc., 1963, p. 202.
139. Linschitz H., Grellmann K. H. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 303.
140. Grellmann K. H. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1881.
141. Förster T., Grellmann K. H. Ibid., 1972, v. 94, p. 634.
142. Fischer G. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 6267.
143. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. N. Y.: Acad. Press, 1971.
144. Eveleth E. M., Kassab E. Theor. Chim. Acta, 1982, p. 385.
145. Halpern A. M., Weiss K. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 1348.
146. Goodfrey J., Murrell J. N. Proc. Roy. Soc., 1964, v. A278, p. 71.
147. Meech S. R. et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1983, v. 79, p. 1563.
148. El-Bayomi M. A., Dalle J.-P., Dwyer M. F. J. Lumin., 1970, p. 716.
149. Okamura T., Sulitani M., Yoshikura K. Ch. Phys. Letters, 1983, v. 94, p. 339.
150. Mishra A. K., Dogru S. K. J. Photochem., 1983, v. 23, p. 163.
151. Matga N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, p. 654.

Институт химической физики
АН СССР, Москва