

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ РАДИКАЛОВ И БИРАДИКАЛОВ

Смирнов В. А., Плотников В. Г.

Рассмотрены спектрально-люминесцентные характеристики (параметры спектров поглощения и люминесценции, времена жизни и условия наблюдения люминесценции) радикальных продуктов фотолиза ароматических соединений: радикалов отрыва, гидрорадикалов, ион-радикалов и бирадикалов.

Библиография — 158 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1633
II. Общие закономерности люминесценции многоатомных молекулярных систем	1634
III. Бензильный радикал	1637
IV. Радикалы бензильного типа	1640
V. Гидрорадикалы	1647
VI. Гетерорадикалы	1649
VII. Ион-радикалы	1651
VIII. Бирадикалы	1658

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекулярных систем позволяет получить информацию о природе и закономерностях процессов эволюции электронно-возбужденных молекулярных состояний. Ряд практически важных задач придают особую актуальность этим исследованиям. Назовем среди них задачу подбора и создания активных сред для лазеров на растворах органических соединений, разработку методов синтеза эффективных органических люминофоров и сцинтиляторов, разработку систем фотохимической записи информации, создание фотостабильных и радиационно-химически стабильных систем и др.

К настоящему времени спектрально-люминесцентные свойства молекул органических соединений достаточно подробно и глубоко исследованы и установлены общие закономерности зависимости их от электронного строения молекул [1–5]. Главные этапы развития этих исследований связаны с созданием орбитальных представлений о природе электронно-возбужденных молекулярных состояний, с исследованием тонкой структуры электронно-колебательных, развитием теоретических представлений о природе и закономерностях процессов безызлучательной конверсии.

В значительно меньшей степени решена задача установления связи спектрально-люминесцентных свойств со строением радикалов и бирадикалов органических соединений, являющихся первичными продуктами их фотохимических и радиационно-химических превращений. Необходимость ее решения обусловлена уже тем, что люминесценция (наряду с методом ЭПР) является одним из главных методов регистрации образующихся продуктов распада исходных соединений. Кроме того, люминесцентный анализ позволяет определить, в каком электронном состоянии образуется продукт распада и тем самым понять механизм протекающего процесса. Отметим еще, что при глубоких степенях превращения в процессах фотолиза (или радиолиза) происходят превращения и самих

радикалов и бирадикалов, механизм которых не может быть понят без знания природы их электронных состояний.

В настоящем обзоре систематизированы данные спектрально-люминесцентных экспериментальных исследований радикалов, бирадикалов и ион-радикалов ароматических соединений и приведена их интерпретация, основанная на орбитальных представлениях о природе электронно-возбужденных состояний и на общих закономерностях процессов излучательной и безызлучательной эволюции. Поскольку эти представления и закономерности изложены в ряде обзоров последних лет [2, 4, 5], в данном обзоре мы ограничились лишь кратким изложением их.

II. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Электронные состояния радикалов и бирадикалов, так же как и молекул, могут быть классифицированы по мультиплетности состояния. В случае молекул и бирадикалов электронные состояния могут быть синглетными (S) и триплетными (T), поскольку эти системы содержат четное число электронов. Для подавляющего числа молекул основное состояние является синглетным (S_0), а электронно-возбужденное состояние с наименьшей энергией триплетно. Основное состояние большинства известных бирадикалов триплетно. В соответствии с тем, что радикалы содержат нечетное число электронов, их электронные состояния могут быть либо дублетными (D), либо квартетными (Q). Основным состоянием в известных радикалах органических соединений является дублетное (D_0). Низшим электронно-возбужденным состоянием в большинстве случаев является D -состояние, а Q -состояния имеют большую энергию.

Другой важнейшей характеристикой возбужденных состояний являются их орбитальная природа. Представления об орбитальной природе электронных переходов и электронно-возбужденных состояний, детально разработанные для случая плоских π -электронных молекул, могут без каких-либо изменений использоваться для плоских радикалов и бирадикалов. В соответствии с этим в бирадикалах возможны $S_{\pi\pi^*}$, $S_{n\pi^*}$, $T_{\pi\pi^*}$, $T_{n\pi^*}$ и др. состояния, а в радикалах $D_{\pi\pi^*}$, $D_{n\pi^*}$, $Q_{\pi\pi^*}$, $Q_{n\pi^*}$ и др. состояния. Для систем неплоского строения, строго говоря, состояния $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типов не разделяются уже в кондоновском приближении. Однако если отклонения геометрической структуры системы от плоскости невелики, или π - и n -орбитали разделены значительным энергетическим интервалом, низшие возбужденные состояния системы можно приближенно классифицировать как $\pi\pi^*$ -, $n\pi^*$ - и т. д. состояния [6]. Для основного состояния, как и в случае молекул, мы здесь оставим обозначения типа S_0 , T_0 , D_0 , поскольку они достаточны для описания спектрально-люминесцентных свойств (отметим, что они могут быть детализированы для целей метода ЭПР). Мы здесь не останавливаемся также на дифференциации $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний молекулярных систем, содержащих l - и v -орбитали [4].

Как известно, существует два основных канала распада электронно-возбужденных состояний фотостабильных многоатомных систем: процесс излучения фотона (люминесценция) и процессы безызлучательной конверсии, при которых энергия электронного возбуждения превращается в энергию колебаний ядер системы. Вероятность тех и других существенным образом определяется орбитальной природой и мультиплетностью комбинирующих состояний, и (особенно для процессов конверсии) энергией перехода. Общие закономерности, определяющие вероятности процессов излучения и безызлучательной конверсии в зависимости от структуры молекулярной системы для π -электронных молекул, в настоящее время в значительной степени выяснены. Часть из них может быть перенесена на случай многоатомных радикалов и бирадикалов без существенных изменений, а другие должны быть несколько видоизменены с учетом особенностей строения этих систем и вида их энергетическо-

го спектра. Мы здесь приведем краткое обсуждение этих закономерностей, подчеркивая общность и различия их в случае молекул, радикалов и бирадикалов.

а) Радиационные переходы

Вероятность радиационных переходов между состояниями одинаковой мультиплетности (флуоресценция в случае излучения) определяется орбитальной природой перехода. Поскольку выражения для вероятности радиационного перехода в молекулах, радикалах и бирадикалах содержат однотипные матричные элементы дипольного момента перехода, то закономерности, найденные для молекулярных систем, могут использоваться и для радикалов и бирадикалов. В случае разрешенных по симметрии $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов ($D_0 \rightarrow D_{\pi\pi^*}$, $T_0 \rightarrow T_{\pi\pi^*}$, $S_0 \rightarrow S_{\pi\pi^*}$) дипольный момент перехода $e\langle \pi | r | \pi^* \rangle$ (где r радиус-вектор электрона, а e — его заряд), составляет ~ 1 а. е., сила осциллятора f составляет $\sim 0,1$ — 1 , а радиационное время жизни (τ_r) возбужденного состояния равно $\sim 10^{-8}$ — 10^{-9} с. Если $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход запрещен по симметрии, его вероятность может быть получена отличной от нуля только при выходе за рамки кондонанского приближения. Значение силы осциллятора при этом понижается до величины $\sim 10^{-3}$ — 10^{-4} , а величина τ_r возрастает до значения $\sim 10^{-6}$ с [7].

Электронный $n \rightarrow \pi^*$ -переход разрешен в кондонаевском приближении только в случае, если n -орбиталь содержит примесь атомной s -орбитали. Сила осциллятора такого перехода составляет $\sim 10^{-3}$, а $\tau_r \sim 10^{-6}$ с [8]. Для запрещенных по симметрии $n \rightarrow \pi^*$ -переходов сила осциллятора составляет $\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} , а время жизни $\sim 10^{-5}$ с [9]. Отметим, что при отклонении пространственной структуры системы от плоскости происходит смешивание $n\pi^*$ - и $n\pi^*$ -состояний соответствующей плоской конфигурации и возрастание вероятности перехода, генетически связанного с $n \rightarrow \pi^*$ -переходом.

Вероятность запрещенных по мультиплетности переходов зависит от энергии спин-орбитального взаимодействия состояний различной мультиплетности, которая в свою очередь зависит от орбитальной природы взаимодействующих состояний. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия состояний одинаковой орбитальной природы плоских молекулярных систем малы, поскольку они содержат только трехцентровые одноэлектронные интегралы и двухэлектронные интегралы. Величина их оценивается равной $\sim 0,1$ см $^{-1}$ [10, 11]. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия электронных состояний различной орбитальной природы (например, $n\pi^*$ и $n\pi^*$) включают одноцентровые одноэлектронные интегралы, величина которых пропорциональна Z^4 , где Z — эффективный заряд ядра атома, имеющего n -электроны. Поэтому величина матричных элементов $|\langle S_{n\pi^*} | \hat{H}_{so} | T_{n\pi^*} \rangle|$ и $|\langle S_{n\pi^*} | \hat{H}_{so} | T_{\pi\pi^*} \rangle|$ относительно велика и составляет ~ 100 см $^{-1}$ [12]. Этого же порядка величины могут достигать значения матричных элементов $|\langle D_{n\pi^*} | \hat{H}_{so} | Q_{n\pi^*} \rangle|$ и $|\langle D_{\pi\pi^*} | \hat{H}_{so} | Q_{n\pi^*} \rangle|$. Такое большое различие величины энергии взаимодействия состояний одинаковой и различной орбитальной природы и различие вероятностей разрешенных по мультиплетности $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов приводит к существенным отличиям в вероятностях запрещенных по мультиплетности $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов.

Поскольку состояния $T_{n\pi^*}(Q_{n\pi^*})$ связаны сравнительно сильным спин-орбитальным взаимодействием с состояниями $S_{n\pi^*}(D_{n\pi^*})$ и вероятность переходов $S_0 \rightarrow S_{n\pi^*}$ ($D_0 \rightarrow D_{n\pi^*}$) велика, радиационное время жизни состояний $T_{n\pi^*}(Q_{n\pi^*})$ сравнительно мало. Для молекулярных систем оно составляет $\sim 10^{-1}$ — 10^{-3} с [1—4]. По понятным из сказанного выше причинам радиационное время жизни, отвечающее переходам $T_{n\pi^*} \rightarrow S_0$ и $Q_{n\pi^*} \rightarrow D_0$, напротив, велико и составляет 0,1—10 с [1—4].

б) Процессы безызлучательной конверсии

Под этими процессами понимают процессы перехода (полного или частичного) энергии электронного возбуждения системы в энергию ее

колебаний. В молекулярных системах выделяют два типа процессов конверсии: процессы внутренней конверсии ($S-S$ и $T-T$) и процессы интеркомбинационной конверсии: синглет-триплетной ($S-T$) и триплет-синглетной ($T-S_0$) (деградации). Процессы внутренней конверсии протекают вследствие неадиабатического взаимодействия, процессы интеркомбинационной конверсии возможны только при участии спин-орбитального взаимодействия.

Вероятность процессов внутренней конверсии экспоненциально уменьшается с возрастанием энергии перехода [13]. Если энергия перехода превышает $\sim 2,5$ эВ, вероятность этого процесса меньше вероятности излучения и интеркомбинационной конверсии. В таком случае вкладом процесса внутренней конверсии при описании эволюции электронно-возбужденного состояния можно пренебречь. Такая ситуация в действительности наблюдается для большого числа многоатомных ароматических молекул в случае перехода между низким возбужденным S_1 -состоянием и основным S_0 -состоянием [14]. В молекулах, содержащих сравнительно небольшое число атомов (например, в бензоле и его простейших производных), при электронном $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждении происходит заметное уменьшение длины связей С–Н, валентные колебания которых играют роль промотирующих колебаний в процессе внутренней конверсии. Это приводит к столь существенному возрастанию вероятности внутренней конверсии, что она становится близкой к вероятности излучения и $S-T$ -конверсии даже для переходов с энергией, превышающей $\sim 2,5$ эВ [13].

Если энергия перехода составляет $1,5 \div 2,5$ эВ, то вероятность внутренней конверсии для многоатомных и сравнительно малоатомных молекул по порядку величины близка или превышает вероятность излучения и $S-T$ -конверсии. В этом случае процесс внутренней конверсии конкурирует с другими процессами распада возбужденного состояния, и роль конверсии возрастает с уменьшением энергии перехода.

Наконец, если энергия перехода меньше ~ 1 эВ, главным путем распада возбужденного состояния является процесс внутренней конверсии, константа скорости которого превышает 10^{11} с^{-1} , и он подавляет процесс излучения. Такой энергетический интервал характерен для переходов между электронно-возбужденными состояниями молекулярных систем: этим обусловлены очень малые ($\sim 10^{-4}$) квантовые выходы флуоресценции из высших возбужденных состояний молекул (правило Каша [1]). Процесс внутренней конверсии характеризуется изотопическим (H/D) эффектом, величина которого резко (экспоненциально) возрастает с ростом энергии перехода. Если процесс конверсии конкурирует с процессом излучения, то изотопический эффект будет влиять и на выход флуоресценции [15].

Таким образом, поскольку для радикалов и бирадикалов, как показано ниже, энергия длинноволнового разрешенного по мультиплетности перехода значительно меньше, чем для молекул, то процесс внутренней конверсии (D_1-D_0 или T_1-T_0) в радикалах может конкурировать с процессом флуоресценции и квантовый выход флуоресценции должен быть чувствительным к изотопическому H/D замещению; такая ситуация действительно наблюдается на опыте. Так же, как и в случае молекул, выход флуоресценции из высших возбужденных состояний радикалов и бирадикалов не может быть высоким.

Вероятность процессов интеркомбинационной конверсии (деградации) существенным образом зависит от энергии спин-орбитального взаимодействия комбинирующих состояний и экспоненциально уменьшается с ростом энергии перехода. Поскольку энергия спин-орбитального взаимодействия состояний различной орбитальной природы относительно высока (см. выше), вероятность процессов конверсии $S_{\pi\pi^*} \rightsquigarrow T_{\pi\pi^*}$ и $S_{\pi\pi^*} \rightsquigarrow T_{\pi\pi^*}$ также высока и в случае молекул константа скорости составляет $\sim 10^{10} \div 10^{11} \text{ с}^{-1}$ [2, 4]. Если имеется возможность протекания процессов этого типа, квантовый выход флуоресценции очень мал ($\sim 10^{-3} \div 10^{-4}$). В соответствии с тем, что величина спин-орбиталь-

ного взаимодействия состояний одинаковой орбитальной природы мала, вероятность процессов конверсии $S_{\pi\pi^*} \rightleftharpoons T_{\pi\pi^*}$ и $S_{\pi\pi^*} \rightleftharpoons T_{\pi\pi^*}$ значительно ниже и составляет $\sim 10^7$ – 10^9 с⁻¹ [2, 4]. Такого типа процессы, следовательно, могут конкурировать с процессом флуоресценции, но не приводят к полному подавлению ее. Описанные соотношения процессов эволюции возбужденных состояний являются основой для систематизации молекул по их спектрально-люминесцентным свойствам [16, 17]. Эти закономерности без каких-либо изменений могут быть перенесены на случай $S \rightarrow T$ - и $T \rightarrow S$ -переходов в бирадикалах и $D \rightarrow Q$ -переходов в радикалах. В частности, ниже показано, что при возможности протекания интеркомбинационной конверсии между возбужденными состояниями различной орбитальной природы выход флуоресценции бирадикалов очень мал.

В случае интеркомбинационных безызлучательных переходов в основное состояние при сохранении зависимости вероятности перехода от величины спин-орбитального взаимодействия на первое место выступает зависимость вероятности перехода от энергии перехода, которая для молекулярных систем подробно исследована экспериментально и теоретически [2, 4, 18, 19]. Следствием этой зависимости является резкое уменьшение выхода фосфоресценции с уменьшением энергии $T \rightarrow S_0$ -перехода. Эта закономерность применима и в случае радикалов и бирадикалов.

Таким образом, можно ожидать, что поскольку энергии возбужденных состояний радикалов и бирадикалов относительно малы, то квантовый выход люминесценции их должен быть меньше, чем в случае молекул.

III. БЕНЗИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

Впервые люминесценцию радикалов бензильного типа (трифенилметильного радикала) наблюдали в 1944 г. [20]. Этот радикал образовался химически в растворе эфир – изопентан – спирт (ЭПС); при охлаждении раствора до 90 К регистрировали спектр поглощения и люминесценции этого радикала.

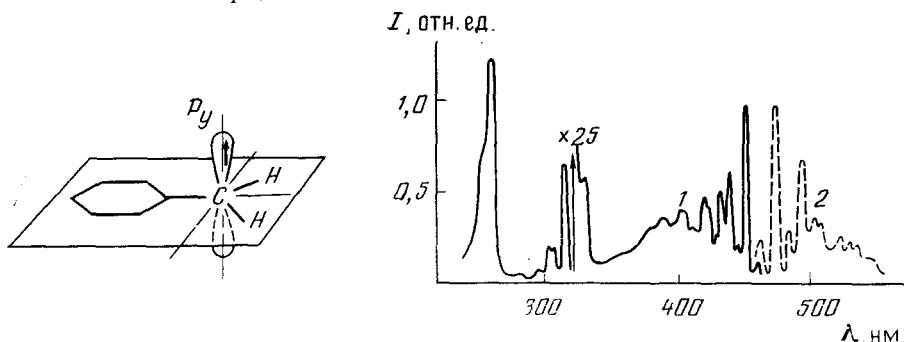


Рис. 1. а — Структура бензильного радикала, б — спектр возбуждения (1) и люминесценции (2) бензильного радикала в стеклообразном растворе при 77 К [41]

Бензильный радикал — наиболее простой нечетный альтернативный ароматический углеводород, и его строение хорошо изучено [21]. Структура бензильного радикала представлена на рис. 1, а. Три из четырех электронов метильного атома углерода располагаются на гибридных sp^2 -орбиталях, образующих две связи C–H и одну C–C; четвертый электрон участвует в π -сопряжении.

Многочисленные теоретические расчеты, выполненные различными методами [22–25], указывают на наличие запрещенных электронных переходов в области 400–500 нм (2,5–3 эВ) и разрешенных — в УФ-области спектра при 250–350 нм (3,5–5 эВ).

Спектр поглощения (возбуждения люминесценции) бензильного радикала (рис. 1) имеет три явно выраженные полосы в области 450, 320 и 250 нм, которые отвечают различным электронным переходам. Ха-

Таблица 1

Максимумы (λ , нм) и коэффициенты экстинкции (ε , л/моль·см) первой, второй и третьей полос поглощения бензильного радикала

Матрица	T, K	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2	λ_3	ε_3	Ссылки
Метанол	298	—	—	318	1 500	—	—	[27]
Вода	293	450	50	317,5	5 500	258	14 000	[28]
Спирты	298	—	—	318	1 100	—	—	[29]
Циклогексан	293	—	—	317	12 000	—	—	[30]
Газовая фаза	293	—	—	305,3	10^6	253	—	[31]
3-Метилпентан	77	453	30	318	1 100	—	—	[32]
3-Метилпентан	77	450	68	318	920	250	1 900	[33]
3-Метилпентан	77	—	—	318	1 000	258	*	[35]
3-Метилпентан	77	—	—	317,5	12 000	—	—	[37]
2-Метилтетрагидрофуран	77	420	400	320	18 000	—	—	[34]
Эфир — изопентан — спирт	77	—	—	318,2	19 200	—	—	[36]

* $\varepsilon_3/\varepsilon_2=4,5$.

Таблица 2

Энергия длинноволнового 0—0-перехода (E_{00}) в бензильном радикале

$E_{00}, \text{ см}^{-1}$	Растворитель	Состояние	T, K	Ссылки
21 805	—	газ	293	[38]
22 324	—	газ	293	[39]
22 001,7	—	газ	293	[46]
22 002	—	газ	293	[42]
22 001,5	—	газ	293	[41]
21 575	парафин	ст	77	[26]
21 552	3-МП	пк	77	[41]
21 647	МЦГ	пк	88	[43]
21 679	ЦП	пк	88	[43]
21 685	МЦП	пк	88	[43]
21 667	ЦГ	пк	77	[48]
21 662	ЦГ	пк	77	[42]
21 626	н-Пн	пк	77	[44]
22 007	неон	—	4,2	[45]

Обозначения: ст — стеклообразное, пк — поликристаллическое состояние; 3-МП — 3-метилпентан, МЦГ — метилциклогексан, ЦП — циклопентан, МЦП — метилцикlopентан, ЦГ — циклогексан, н-Пн — н-пентан.

рактеристики этих полос представлены в табл. 1. Наиболее вероятные значения коэффициентов экстинкции составляют: в длинноволновой полосе $\varepsilon_1 \approx 50$ л/моль·см, в области 320 нм $\varepsilon_2 \approx (1 \div 5) \cdot 10^3$ л/моль·см, а в коротковолновой области $\varepsilon_3 \approx 10^4$ л/моль·см. Слабую полосу поглощения в области 450 нм впервые удалось наблюдать при фотолизе толуола в стеклообразном растворе изопентан — метилциклогексан при 77 К [26]. В работе [27] отмечается, что коэффициент экстинкции бензильного радикала может меняться в зависимости от полярности растворителя: с увеличением полярности отношение $\varepsilon_{258}/\varepsilon_{318}$ уменьшается: при комнатной температуре оно равно 4,4 в циклогексане, 3,3 в спирте и 2,5 в воде.

Люминесценцию бензильного радикала впервые наблюдали в электрическом разряде в парах толуола [38, 39]. Позже люминесценцию бензильного радикала наблюдали в стеклообразных растворах [40, 41] и поликристаллических углеводородах [42—44] при 77 К, а также в матрице неона при гелиевой температуре [45]. В табл. 2 представлены энергии 0—0-переходов бензильных радикалов при различных условиях. В газообразной фазе наиболее достоверным является значение 22 002 см⁻¹ (454,5 нм). Такая же величина энергии перехода найдена и в матрице инертного газа (неона) при 4,2 К. В конденсированной фазе наблюдается сдвиг 0—0-перехода в область меньших энергий на 300—400 см⁻¹ (~10 нм). Действование радикала понижает энергию 0—0-перехода на 90—100 см⁻¹ как в газовой [48], так и в конденсированной [43] фазах.

Таблица 3

Времена жизни (мкс) флуоресценции бензильных радикалов в стеклообразных растворах при 77 К в газовой фазе

Радикал	Матрица					
	3-МП [33]	ЭПС [43]	3-МП [54]	метанол [54]	3-МГ [54]	газ [56]
	1,44	1,28	1,45	1,5	1,18	0,88
	—	—	1,80	—	—	—
	—	—	1,52	—	—	—
	—	—	1,54	—	—	—
	1,73	—	1,26	—	—	—
	3,21	—	—	—	—	—
	3,26	—	3,22	—	—	—
	3,93	2,97	3,65	3,69	—	1,34

Обозначения: ЭПС — эфир — изопентан — спирт, 3-МГ — 3-метилгексан; остальные обозначения см. в сносках к табл. 2.

Согласно теоретическим расчетам, в длинноволновой области спектра должны находиться полосы, отвечающие двум электронным $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, которые близки по энергии, но соответствуют возбужденным электронным уровням различной симметрии A_2 и B_2 ; при этом по некоторым расчетам низший возбужденный уровень имеет симметрию A_2 [49, 50], в других же работах низшее возбужденное состояние имеет симметрию B_2 [24].

Расчет, проведенный в [23] с учетом лишь однократно возбужденных конфигураций, приводит к выводу, что это состояние имеет симметрию B_2 ; учет двукратно возбужденных конфигураций делает состояние симметрии A_2 более низким по энергии. В настоящее время считается установленным, что низшее возбужденное состояние имеет симметрию A_2 как в твердых растворах [51], так и в газовой фазе [47, 52], причем величина расщепления между возбужденными состояниями 1^2A_2 и 2^2B_2 составляет $430\text{--}485\text{ см}^{-1}$ для бензильного и $355\text{--}370\text{ см}^{-1}$ для пердейтеробензильного радикала.

Таким образом, за флуоресценцию бензильного радикала ответствен оптический переход $1^2A_2 \rightarrow 1^2B_2$. Этот переход запрещен по симметрии и коэффициент экстинкции составляет $\sim 50\text{ л/моль}\cdot\text{см}$ (табл. 1), а если учесть, что энергия этого перехода $\sim 2,5\text{ эВ}$ и радикал сравнительно малоатомный, то можно ожидать конкуренции между процессами внутренней конверсии и флуоресценции $D_1 \rightarrow D_0$. Экспериментальные данные подтверждают это: квантовый выход флуоресценции бензильного радикала равен 0,39, а дейтерирование увеличивает его до значения 0,47 [53].

В табл. 3 приведены времена жизни флуоресценции бензильного радикала и его дейтерированных аналогов в стеклообразных растворите-

лях при 77 К. Эти времена имеют порядок 10^{-6} с, что соответствует запрещенному по симметрии $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Оценка силы осциллятора по формуле $f = 1,5 \tau_{\pi}^{-1} v^{-2}$, где $v = 22\ 600 \text{ см}^{-1}$ — средняя частота перехода, дает значение $f = 8 \cdot 10^{-4}$ [54]; коэффициент экстинкции, оцененный из этой величины силы осциллятора, составляет 68 л/моль·см [33].

Квартетные состояния бензильного радикала расположены выше низших дублетных возбужденных состояний. Теоретические расчеты приводят к следующим значениям энергий низших квартетных состояний бензильного радикала: 3,65 эВ ($29\ 450 \text{ см}^{-1}$) [23], 3,92 эВ ($31\ 630 \text{ см}^{-1}$) [24], 3,89 эВ ($31\ 380 \text{ см}^{-1}$) [25], в то время как энергия дублет-дублетного перехода составляет 2,67 эВ ($21\ 550 \text{ см}^{-1}$). Интеркомбинационная дублет-квартетная конверсия $D_{\pi\pi^*} - Q_{\pi\pi}$ в бензильном радикале не может конкурировать с процессом внутренней конверсии $D-D$, константа скорости которого при энергии перехода между состояниями менее 1 эВ превышает 10^{11} с^{-1} ; поэтому $Q-D$ -фосфоресценции бензильного радикала не наблюдается.

IV. РАДИКАЛЫ БЕНЗИЛЬНОГО ТИПА

В этом разделе рассмотрены свойства ароматических радикалов, содержащих неспаренный электрон на α -атоме углерода алифатического заместителя. К ним относятся радикалы, возникающие при распаде алкилпроизводных бензола и его гомологов, радикалы дифенил- и трифенилметанового ряда. Спектрально-люминесцентные характеристики их приведены в табл. 4. Неспаренный электрон этих радикалов принимает участие в π -сопряжении, и низшие электронно-возбужденные состояния их являются $\pi\pi^*$ -состояниями, хотя и имеют примесь $\sigma\pi^*$ -составляющей в случае неплоских систем.

Из табл. 4 видно, что введение алкильных заместителей в ароматическое кольцо бензильного радикала приводит к понижению энергии первого возбужденного $D_{\pi\pi^*}$ -состояния; для гексаметилбензола это понижение составляет 2760 см^{-1} . Вероятность излучательного перехода возрастает с увеличением числа алифатических заместителей вследствие снятия запрета по симметрии. Это приводит к возрастанию квантового выхода флуоресценции [33] и уменьшению времени жизни возбужденного состояния. Так же, как и в случае бензильного радикала, процесс внутренней конверсии $D_1 - D_0$ конкурирует с процессом излучения, чем обусловлено влияние изотопического замещения на время жизни флуоресценции.

При фотолизе некоторых соединений (пентаметилбензол, метил- этилбензолы) в твердых растворах возникают неэквивалентные радикалы, и в спектре люминесценции проявляются по крайней мере два набора колебательных полос, а 0–0-переход соответствует дублет с расщеплением $100–200 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 4). Однако в газовом разряде проявляется лишь один набор колебательных полос независимо от того, каков второй алкильный заместитель [62]. Это говорит о том, что в разряде радикал образуется путем разрыва C–H-связи с минимальной энергией. Такой же результат наблюдается и в конденсированной фазе [63]. На примере реакций отрыва атома галогена при захвате электрона в γ -облученных замороженных растворах [61] показано, что, если вначале образуется радикал с неспаренной валентностью на β -атоме углерода алкильного заместителя, то он перестраивается в более стабильный радикал путем разрыва α -C–H-связи даже в стеклообразном растворе.

Интересный эффект влияния диссоциированного иона галогена на спектрально-люминесцентные свойства радикалов бензильного типа обнаружен в работах [55, 57, 61, 76]. Ион галогена, находящийся рядом с радикалом, вызывает сдвиг спектра в длинноволновую область (в случае Cl^- на 140 см^{-1}), изменения в колебательной структуре спектра флуоресценции радикала и уменьшает время жизни флуоресценции. В спектре поглощения появляются новые полосы, которые принадлежат комплексу с переносом заряда радикал – ион галогена, и лежат в

Таблица 4

Энергии 0—0-переходов и времена жизни флуоресценции (τ_f) радикалов
бензильного типа

№ п/п	Радикал или исходная молекула	E_{00} , см ⁻¹	τ_f , мкс	Растворитель	Состояние *	Ссылки
1		22 002 21 662 — —	— — 1,45 1,44	ЦГ 3-МП Эт	газ пк ст ст	[42] [42] [54] [60]
2		21 368 21 322 21 345 — — —	— — — 1,19 1,21 1,33	Эт 3-МП н-Гс 3-МП ЭПС Эт	ст ст пк ст ст ст	[57] [41] [58] [53] [53] [60]
3	$D_0\cdot$	—	2,85	3-МП	ст	[33]
4		20 964 20 942 — — —	— — 0,79 0,87 0,87	н-Гс Эс ЭПС 3-МП Эт	пк ст ст ст ст	[58] [57] [53] [33] [60]
5	$D_0\cdot$	—	1,02	3-МП	ст	[33]
6		21 053 21 008 — — —	— — 0,79 0,8 0,75	н-Гс Эт 3-МП Эт ЭПС	пк ст ст ст ст	[58] [57] [33] [60] [53]
7		20 963 20 202 —	— — 0,62	н-Гс Эт 3-МП	пк ст ст	[58] [57] [33]
8		20 222	—	н-Гс	пк	[58]
9		21 231 21 008	— —	н-Гс Эт	пк ст	[58] [57]
10		20 144 20 121	— —	н-Гс Эт	пк ст	[58] [57]
11		21 008 21 231	— —	н-Гс Эт	пк ст	[58] [57]
12		20 408 20 408 20 408 — —	— 0,54 — 0,56 0,62	н-Гс 3-МП Эт ЭПС Эт	пк ст ст ст ст	[58] [33] [57] [52] [60]

Таблица 4 (продолжение)

№/π	Радикал или исходная молекула	E_{00} , см ⁻¹	τ_f , мкс	Растворитель	Состояние *	Ссылки
13		20 471 20 367 20 416 — — —	— 0,5 — 0,53 0,52 0,48	κ-Гс 3-МП пк Эт ЭПС 3-МП	пк ст пк ст ст ст	[58] [33] [59] [60] [53] [54]
14	D_{13}^{\cdot}	—	0,59	3-МП	ст	[33]
15		20 964	—	κ-Гс	пк	[58]
16		20 450	—	κ-Гс	пк	[58]
17		19 493	—	κ-Гс	пк	[58]
18		20 450	—	κ-Гс	пк	[58]
19		19 399	—	κ-Гс	пк	[58]
20		19 861 } 19 646 }	— 0,35 0,16	κ-Гс ИП Эт	пк ст ст	[58] [60] [60]
21		18 921 18 762 —	— 0,24 0,16	κ-Гс 3-МП Эт	пк ст ст	[58] [33] [60]
22		21 400	—	3-МГ	ст	[61]
23**		21 689	—	—	газ	[62]
24**		21 460	—	—	газ	[62]
25**		21 325	—	—	газ	[62]
26		21 395 21 400 21 395 21 377	— — — —	ЦП ЦГ МЦП МЦГ	пк пк пк пк	[63] [63] [63] [63]
27		21 144 21 155	—	ЦП ЦГ	пк пк	[63] [63]

Таблица 4 (продолжение)

№ п/п	Радикал или исходная молекула	E_{00} , см ⁻¹	τ_f , мкс	Растворитель	Состояние *	Ссылки
27		21 310 21 207 21 155 21 366 21 252	— — — — —	МЦП МЦГ	пк пк	[63] [63]
28		21 415 21 105 21 162 21 070	— — — —	ЦП ЦГ МЦП	пк пк пк	[63] [63] [63]
29		20 960 20 940 20 880 20 910 20 803 20 980 20 979	— — — — — — —	МЦП МЦГ ЦП κ -Гс κ -Гп 2,2,4-ТМП пк	пк пк пк пк пк пк пк	[64] [64] [64] [64] [64] [64] [64]
30		21 354 21 320	— —	МЦП МЦГ	пк пк	[64] [64]
31		21 491 21 269 21 200 21 167 21 165 21 172	— — — — — —	МЦП МЦГ ЦГ κ -Гс κ -Гп 2,2,4-ТМП	пк пк пк пк пк пк	[64] [64] [64] [64] [64] [64]
32		20 835	—	3-МГ	ст	[65]
33		21 053	—	3-МГ	ст	[65]
34		24 096	—	3-МГ	ст	[65]
35		20 120	—	Эт	ст	[66]
36		19 050	—	Эт	ст	[66]
37		21 500	—	МЦГ	ст	[67]
38		19 120 — —	— 0,44 0,41	Эт Эт ИП	ст ст ст	[68] [60] [60]
39		19 474 19 410 19 455 19 400	— — — —	МЦГ+ИП ЭПС Эт Тол+ТЭА	ст ст ст пк	[69] [20] [68] [70]

Таблица 4 (продолжение)

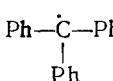
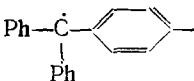
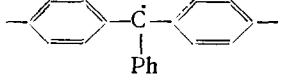
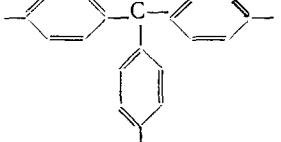
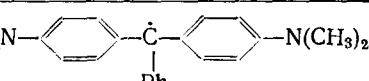
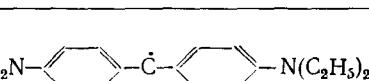
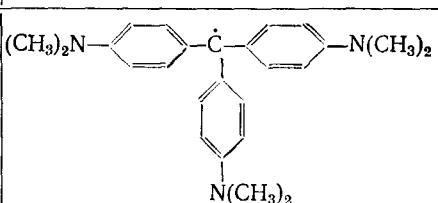
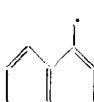
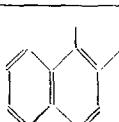
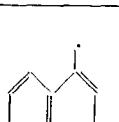
N ^o / n ^o	Радикал или исходная молекула	E_{00} , см ⁻¹	τ_f , мкс	Растворитель	Состоя- ние*	Ссылки
39		19 342 19 361 19 286 — —	— — — 0,28 0,33	Бз н-Гс пк Эт ИП	пк пк пк ст ст	[71] [71] [71] [70] [70]
40		16 700	—	Тол+ТЭА	пк	[70]
41		16 400	—	Тол+ТЭА	пк	[70]
42		16 400	—	Тол+ТЭА	пк	[70]
43		17 094 17 182 17 330 17 036	— — — —	Бз н-Гс Эт пк	пк пк ст пк	[71] [71] [71] [71]
44		17 035 17 065 17 065 17 575	— — — —	Бз н-Гс Эт пк	пк пк ст пк	[71] [71] [71] [71]
45		16 640 16 680 17 035 16 530	— — — —	Бз н-Гс Эт пк	пк пк ст пк	[71] [71] [71] [71]
46		17 012 16 593	— —	н-Гс	пк газ	[72] [73]
47		16 722 17 017	— —	н-Гс	пк газ	[72] [73]
48		17 010	—	—	газ	[74]
49		16 760	—	—	газ	[74]

Таблица 4 (продолжение)

№ п/п	Радикал или исходная молекула	E_{00} , см ⁻¹	τ_f , мкс	Растворитель	Состояние *	Ссылки
50		16 774	—	—	газ	[74]
51		16 648	—	—	газ	[74]
52		16 648	—	—	газ	[74]
53		16 828	—	—	газ	[74]
54		16 816	—	—	газ	[74]
55		29 573	0,005– 0,02	—	газ	[75]
56	$\text{Ph}-\dot{\text{C}}-\text{Ph}$ OH	— 17 600 17 600 17 520	21×10^{-3} $21,1 \times 10^{-3}$ $16,8 \times 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-3}$	ПВС ЭПС Эт Цг	ст ст ст ж	[76] [77] [77] [78]
57		21 360 21 900	—	аргон 3-МГ	— ст	[159] [159]
58		21 900	—	3-МГ	ст	[159]
59		17 000	—	<i>n</i> -Пн	пк	[79]
60		21 400	—	МЦГ+ИП	ст***	[80]
61		21 435	—	МЦГ+ИП	ст	[160]
62		18 975	—	МЦГ+ИП	ст	[160]

Таблица 4 (продолжение)

N _о п/п	Радикал или исходная молекула	E_{00} , см ⁻¹	τ_f , мкс	Растворитель	Состо- ние*	Ссылки
63		18 940	—	МЦГ+ИП	ст	[160]
64		19 085	—	МЦГ+ИП	ст	[160]
65		21 390	—	МЦГ+ИП	ст	[160]

Обозначения: Эт—этанол, н-Гс—н-гексан, ИП—изопентан, н-Гп—н-гептан, ТМП— trimethylpentan, Тол—толуол, ТЭА—триэтиламин, Бз—бензол, ПВС—поливиниловый спирт; ж—жидкое состояние; остальные см. сноски к табл. 1, 3.

* В газовой фазе и для раствора № 56 в ЦГ температура комнатная; для образцов № 1—22, 32—47, 56, 59—65 температура 77 К; для образцов № 57 в аргоне и № 59 температура 20 К; для образцов № 26—31 температура 88 К.

** Здесь R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇.

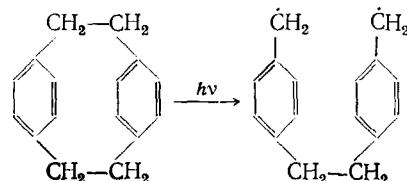
*** Наблюдалась термoluminesценция при размораживании от 77 К.

области 265, 362, 413 и 500 нм для F[−], Cl[−], Br[−] и I[−] соответственно. Этот эффект отсутствует в полярных матрицах, так как ион галогена сольватируется молекулами растворителя.

Флуоресценция дифенилметильного и трифенилметильного радикалов сдвинута в красную область по сравнению с бензильным радикалом (табл. 4), причем энергия 0—0-перехода для дифенилметильного радикала (19 120 см⁻¹) меньше, чем для трифенилметильного (19 400 см⁻¹). Это, по-видимому, связано с тем, что дифенилметильный радикал имеет структуру, более близкую к плоской. В работе [70] отмечено, что метильные заместители в пара-положении существенно (на 3000 см⁻¹) понижают энергию 0—0-перехода трифенилметильных радикалов. Это кажется сомнительным, так как введение даже аминогруппы сдвигает полосу 0—0-перехода на меньшую величину (на 2400 см⁻¹) [71]. В бензильном радикале метил-, окси- и аминозаместители в пара-положении понижают энергию 0—0-перехода соответственно на 250, 1500 и 2500 см⁻¹ (см. табл. 4).

Люминесценция других радикалов бензильного типа известна лишь для метилнафталинов [72—74]. При фотолизе метилнафталинов в н-парафиновых матрицах при 77 К появляется люминесценция в красной области, приписанная метилнафтильным радикалам [72]. В электрическом разряде в парах метил- и диметилнафталинов также обнаружена люминесценция, приписанная метилнафтильным радикалам [73, 74]. Как в газовом разряде, так и в конденсированной фазе энергия 0—0-перехода лежит в области ~17 000 см⁻¹ (~590 нм), однако в случае газового разряда 0—0-переход α-метилнафтильного радикала имеет меньшую энергию, чем β-метилнафтильного радикала, в то время как в твердом н-гексане наблюдается обратный эффект. Результаты теоретических расчетов также неоднозначны [82, 83]. Возможно, что экспериментальные результаты не дают однозначного ответа из-за неточной идентификации продуктов, так как в образцах могут присутствовать и гидронафтильные радикалы, рассмотренные ниже.

Интересный пример представляет собой продукт фотолиза (2,2)-*n*-циклофана в стеклообразных растворах [81], образующийся по реакции:



Он может существовать в двух конфигурациях, одна из которых соответствует бирадикалу (радикальной паре), а другая двум бензильным радикалам, связанным группой $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$. В его спектре люминесценции наряду с полосой, характерной для бензильного радикала, проявляется бесструктурная полоса в области 500–700 нм, приписываемая излучению радикальной пары. С уменьшением вязкости матрицы интенсивность длинноволновой полосы уменьшается, поскольку облегчаются конформационные превращения продукта фотолиза.

В табл. 4 приведены данные для аценафтильного и α -стирильного радикалов (№№ 59, 60). Эти углеводородные радикалы не относятся к радикалам бензильного типа, поскольку их неспаренный электрон занимает sp^2 -гибридную орбиталь атома углерода, т. е. является p -электроном. Низшие возбужденные состояния этих радикалов, следовательно, являются $\pi\pi^*$ -состояниями, имеют большое радиационное время жизни и квантовый выход флуоресценции не может быть высоким. В работе [79] наблюдалась люминесценция в области 588–640 нм, появляющаяся при фотолизе аценафтена в *n*-пентане при 20 К, которая приписана люминесценции аценафтильного радикала. В работе [80] наблюдалась люминесценция, отнесенная авторами к люминесценции α -стирильного радикала, полосы поглощения которого находятся в области 320 и 480 нм [84]. Однако специально проведенные исследования [65] не подтвердили этого наблюдения. Таким образом, в настоящее время отсутствуют надежные данные о люминесценции углеводородных радикалов из $D_{\pi\pi^*}$ -состояний, что связано с малым выходом ее, аналогично тому, как это наблюдается для $S_{\pi\pi^*}$ -состояний молекул.

V. ГИДРОРАДИКАЛЫ

Гидrorадикалы образуются путем присоединения атома водорода к ароматическому кольцу π -электронной молекулы. Такие радикалы детально изучены методом ЭПР [85]. Люминесценция гидrorадикала впервые наблюдалась в твердых растворах [86, 87].

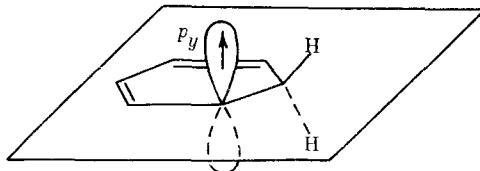


Рис. 2. Структура циклогексадиенильного радикала

Наиболее простым гидrorадикалом является циклогексадиенильный радикал, возникающий при присоединении атома водорода к молекуле бензола, его структура показана на рис. 2. Циклогексадиенильный радикал можно рассматривать как полиеновую цепочку из пяти атомов углерода. В соответствии с этим его нижнее возбужденное состояние является состоянием $D_{\pi\pi^*}$ -типа, и длинноволновый электронный переход должен иметь высокую вероятность.

Люминесценция циклогексадиенильного радикала наблюдалась при лазерном возбуждении кристаллического бензола, предварительно облученного быстрыми электронами при гелиевой температуре [88]. Полоса флуоресценции его сдвинута на 2500 см^{-1} в длинноволновую область по сравнению с бензильным радикалом. В соответствии с тем, что переход $D_{\pi\pi^*} \rightarrow D_0$ разрешен, время жизни люминесценции составляет $\sim 2 \text{ нс}$ (см. табл. 5). Влияние изотопического замещения на время жизни флуоресценции говорит о наличии конкуренции процессов внутренней конверсии $D_1 \rightarrow D_0$ и излучения; это находится в соответствии с тем, что энергия перехода составляет $\sim 2 \text{ эВ}$.

В молекулах дифенила и нафтилина имеются неэквивалентные атомы углерода; поэтому гидrorадикалы, образовавшиеся путем присо-

Таблица 5

Энергии 0—0-переходов и времена жизни флуоресценции гидрорадикалов

Радикал	E_{00} , см $^{-1}$	τ_f , нс	Растворитель	Состояние	T , К	Ссылки
	17 902 18 127	2±1 —	Бз 1,4-циклогексадиен	пк пк	4,2 4,2	[88] [88]
	18 041	6±1	Бз-D ₆	пк	4,2	[88]
	14 943 15 004 15 126 15 142	—	дифенил	кр	4,2	[89]
	15 029 15 088 15 211 15 228	—	дифенил D ₁₀	кр	4,2	[89]
	19 530 18 557 18 530 18 484	— 40 120	Бк, Эт+Эф нафталин нафталин	ст кр кр	77 4,2 77	[86,87] [90] [91]
	18 653 18 631	—	нафталин-D ₈	кр	4,2	[90]
	21 460	—	БК, Эт+Эф	ст	77	[86,87]
	14 125 14 094 14 079 14 063	—	нафталин	кр	4,2	[92]
	14 180 14 150 14 136 14 121	—	нафталин-D ₈	кр	4,2	[92]

Обозначения: БК — борная кислота стеклообразная, Эф — эфир диэтиловый; кр — кристалл; остальные см. сноски к табл. 2—4.

единения водорода в эти положения, имеют различные спектры поглощения и люминесценции. В гидрофенильном радикале четырем различным изомерам соответствуют различные энергии 0—0-перехода, отличающиеся максимально на 200 см $^{-1}$ [89]. В работе [89] проведен теоретический расчет энергий 0—0-перехода изомеров гидрофениль-

ного радикала, который показал хорошее совпадение с экспериментальными данными. Наибольшую энергию первого возбужденного состояния имеет 1-гидродифенильный радикал. Это можно объяснить тем, что в нем отсутствует взаимодействие между фенильными кольцами.

В молекуле нафталина имеются два неэквивалентных положения, которым соответствуют два изомера: α - и β -гидронафтильные радикалы [86, 87], отличающиеся спектрами поглощения, люминесценции и ЭПР. Обнаружено фотохромное превращение α - и β -радикалов друг в друга в твердых растворах [86, 87].

В случае монокристалла нафталина, облученного быстрыми электронами, наблюдали люминесценцию лишь одного α -гидронафтильного радикала, который в кристаллическом поле имеет два неэквивалентных положения; расщепление между уровнями составляет 27 см^{-1} [90]. В монокристалле образуются также бинафтильные гидрорадикалы [92], имеющие четыре неэквивалентных положения; поэтому в спектре их флуоресценции проявляется четыре прогрессии колебательных полос.

В настоящее время исследованы люминесцентные свойства небольшого числа гидрорадикалов, которые представлены в табл. 5.

VI. ГЕТЕРОРАДИКАЛЫ

Ароматические радикалы, имеющие неспаренный электрон на гетероатоме — гетерорадикалы, широко известны в литературе и исследованы как методом ЭПР, так и по спектрам оптического поглощения. Многие из этих радикалов являются стабильными [93]. Однако люминесцентные свойства исследованы лишь для четырех типов гетерорадикалов: тиофеноксильного, феноксильного, вердазильного и анилинового (табл. 6).

Тиофеноксильный (фенилсульфильный) радикал. Люминесценция тиофеноксильного радикала изучалась после фотолиза замороженных растворов тиофенола или дифенилдисульфида в ЭПС или З-МП при 77 К [94]. Особенностью люминесценции этого радикала является то, что излучение наблюдается в двух областях спектра при 400—500 и 640—700 нм и принадлежит двум различным электронным переходам $D_2 - D_0$ и $D_1 - D_0$. Время жизни красной флуоресценции составляет 30—50 мкс, а голубой — 60—70 пс [95]. Противоположный сдвиг полос красной и голубой флуоресценции в различных растворителях говорит о том, что длинноволновая флуоресценция соответствует переходу $D_{n\pi^*} - D_0$, коротковолновая — переходу $D_{\pi\pi^*} - D_0$. Спектральное поведение этого радикала представляет собой редкий даже для молекул случай отклонения от правила Каша. Причина этого отклонения в том, что константа скорости внутренней конверсии $D_2 - D_1$ между уровнями $\pi\pi^*$ и $n\pi^*$ мала как вследствие орбитальной природы перехода, так и вследствие относительно большой энергии перехода 1,15 эВ.

Феноксильный радикал. Люминесценция 2,4,6-три-трет-бутилфеноксильного радикала, полученного химическим путем в растворе бензола, наблюдалась при комнатной температуре в области 400—450 нм [96]. Однако известно [97], что феноксильный радикал, кроме полосы поглощения в области 350—400 нм, имеет длинноволновую полосу поглощения в области 500—700 нм, поэтому флуоресценция, по-видимому, обусловлена переходом со второго дублетного уровня $\pi\pi^*$ -типа. Структура феноксильного радикала представлена на рис. 3, а.

Фениламильный (анилиновый) радикал. Люминесценция фениламильного радикала наблюдалась после фотолиза анилина в стеклообразных растворах эфира и МЦГ при 77 К [98] (рис. 4). Спектр поглощения этого радикала имеет две полосы: слабую в области 400 нм и более интенсивную в области 300 нм [100]. Для стерически затрудненного 2,4,6-три-трет-бутилфениламильного радикала, полученного фотохимически в растворе гексана при комнатной температуре [101], измерены значения $\epsilon_{400}=670 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$, $\epsilon_{300}=4700 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. Малое время жизни люминесценции радикала (см. табл. 6) позволяет отнести

Таблица 6

Энергии 0—0-переходов и времена жизни флуоресценции гетерорадикалов

№ п/п	Радикал	E_{00}^* , см $^{-1}$	τ_f , нс	Растворитель**	Ссылки
1***		25 000	—	ЭПС	[94]
		15 650	—	ЭПС	[94]
		15 650	$(29,3 \pm 0,5) \cdot 10^3$	3-МП	[95]
		15 650	$(51,4 \pm 0,5) \cdot 10^3$	ЭПС	[95]
		25 000	$(73 \pm 5) \cdot 10^3$	3-МП	[95]
		25 000	$(60 \pm 5) \cdot 10^3$	ЭПС	[95]
2		25 000	—	Бз	[96]
3		20 600 12 500	—	Эт	[99]
4		24 400	12 ± 2	Эф	[98]
5		25 000	—	Эф	[98]
6		24 700	—	Эф	[98]
7		24 300	—	Эф	[98]
8		24 000	12 ± 2	Эф	[98]

* Для № 3 приведены энергии максимумов полос флуоресценции; для № 4—8 точность измерения составляет ± 300 см $^{-1}$.

** Для № 2 температура комнатная, для остальных 77 К, стеклообразное состояние.

*** На *пара*-аминотиофениксильном радикале получена лазерная генерация (Ishizaka S., Kotani M. Chem. Phys. Letters, 1985, v. 117, p. 251).

ее к $D_{\text{пп.}}-D_0$ -флуоресценции. Фениламинильный радикал изоэлектронен феноксильному (рис. 3, б), однако для фениламинильного радикала в настоящее время не известно поглощение и изучение в длинноволновой области.

Феноксильные и аминильный радикалы изоэлектронны бензильному (ср. рис. 1 и рис. 3), однако их люминесцентные свойства существенно различные (ср. рис. 1 и рис. 4). Это можно объяснить либо наклоном оси p_y -орбитали в гетерорадикале по отношению к плоскости кольца, либо ее сильным сопряжением с атомом углерода кольца с образованием структуры, близкой к хиноидной.

Вердазильный радикал. Люминесценция стабильного трифенилвердазильного радикала (табл. 6, № 3) исследована в растворе этанола, изооктандизопропилового эфира, бензола и полиэтиленгликоля при 77 К [99]. Радикал, полученный химически, имеет две полосы поглощения с максимумами при 400 и 700 нм, которым соответствуют две полосы люминесценции в области 485 и 800 нм (в этаноле). В других

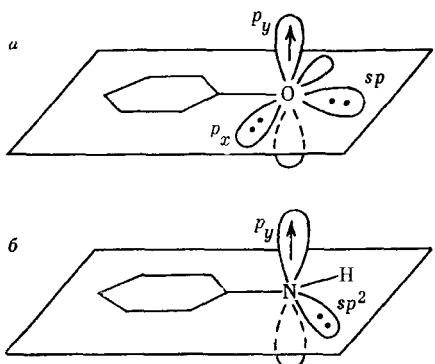


Рис. 3

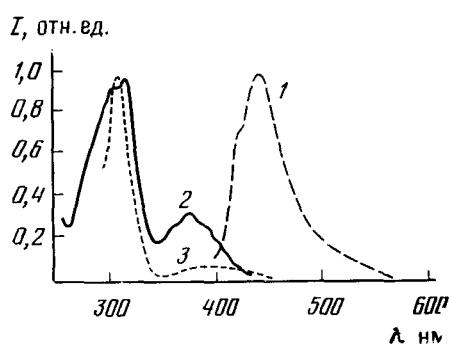


Рис. 4

перечисленных растворителях максимумы коротковолновой люминесценции находятся при 472, 497 и 478 нм соответственно, а в ацетонитриле при 518 нм.

VII. ИОН-РАДИКАЛЫ

Люминесценция ион-радикалов впервые наблюдалась для катион-радикалов трифенилметановых красителей в стеклообразных растворах при 77 К [102]. Наиболее интенсивные исследования люминесценции ион-радикалов ароматических соединений проведены в последнее время. Полученные данные представлены в табл. 7.

Галогенбензолы. Люминесцентные свойства катион-радикалов галогенбензолов подробно исследованы в газовой фазе. Спектры люминесценции при этом сопоставлены с фотоэлектронными спектрами.

На рис. 5 представлен фотоэлектронный спектр 1,2,4-трифторбензола при облучении линией Не(I) [103]. Полоса \tilde{X} в этом спектре соответствует образованию катион-радикала в основном состоянии, а полосы \tilde{A} , \tilde{B} , \tilde{C} и т. д.— в возбужденных. В процессе фотоионизации катион-радикалы образуются в возбужденном состоянии, и переход их в

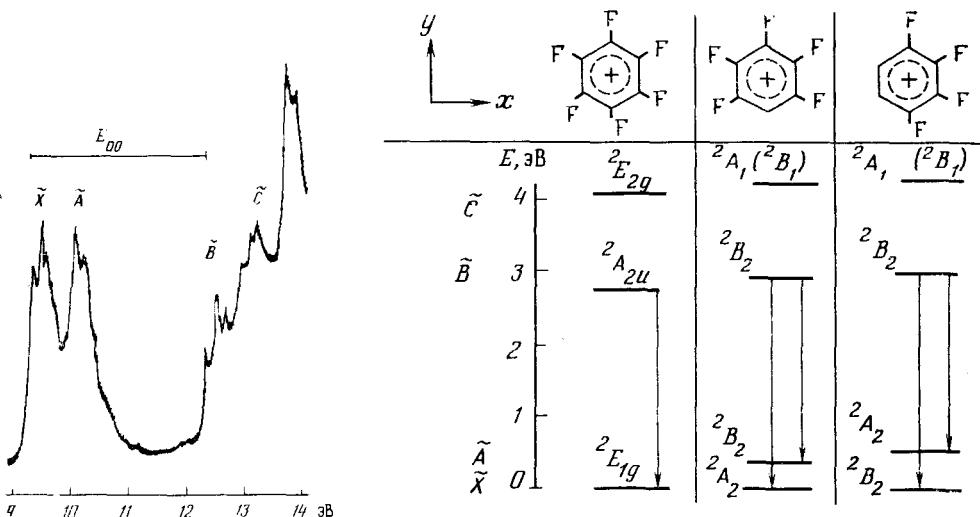
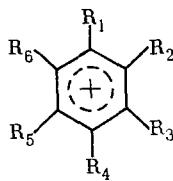


Рис. 5. Фотоэлектронный спектр 1,2,4-трифторбензола [103]

Рис. 6. Схемы электронных состояний и излучательных переходов катион-радикалов фторзамещенных бензола [104, 106]

Таблица 7

Энергии 0—0-переходов, времена жизни и квантовые выходы (q) флуоресценции
катион-радикалов замещенных бензола



№ п/п	Заместители	$E_{00},$ см^{-1}	$\tau_f, \text{ нс}$	q	Раство- ритель	Состоя- ние*	Ссылки
1	$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=H$	19 770	—	—	Ar	—	[111]
2	$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=D$	19 860	—	—	Ar	—	[111]
3	$R_1=R_3=F, R_2=R_4=R_5=R_6=H$	— 23 230 — 22 998	<10 <6 <15 $<0,1$	0,003 0,002 0,006 —	— — — Ne	газ газ газ —	[106] [107] [105] [104]
4	$R_1=R_2=R_3=F, R_4=R_5=R_6=H$	22 460 22 288 — **	— 51 ± 2 48 ± 4 <15	— — 0,74 0,11	— Ne — —	газ — газ газ	[113] [124] [105] [105]
5	$R_1=R_2=R_4=F, R_3=R_5=R_6=H$	24 177 24 278 24 274 —	10 10 ± 2 16 ± 5 15	— — 0,05 0,14	Ne — — —	— газ газ газ	[124] [107] [104, 106] [105]
6	$R_1=R_3=R_5=F, R_2=R_4=R_6=H$	21 774 21 867 21 869 — 21 855	53 ± 2 58 ± 2 57 ± 4 59 ± 3 —	— — 0,87 1,0 —	Ne — — — —	— газ газ газ газ	[124] [107] [104, 106] [105] [119]
7	$R_1=R_3=R_5=F, R_2=R_4=R_6=D$	21 934 21 831 —	— — 57 ± 2	— — 0,87	— Ne —	газ — газ	[129] [110] [106]
8	$R_1=R_2=R_3=R_4=F, R_5=R_6=H$	23 192 23 277 23 292 — 23 298	44 ± 2 50 ± 2 51 ± 2 50 ± 3 —	— — 0,43 0,90 —	Ne — — — —	— газ газ газ газ	[104] [107] [104, 106] [105] [113]
9	$R_1=R_3=R_4=R_5=F, R_2=R_6=H$	23 232 23 321 23 324 24 072 24 440 —	43 ± 2 59 ± 2 53 ± 3 — — 50 ± 3	— — 0,52 — — 0,99	Ne — — Ar — —	— газ газ — газ газ	[124] [107] [104, 106] [112] [112] [105]
10	$R_1=R_2=R_4=R_5=F, R_3=R_6=H$	24 358 24 438 24 443 22 903 23 324 —	30 ± 2 30 ± 2 35 ± 3 — — 32 ± 2	— — 0,21 — — 0,61	Ne — — Ar — —	— газ газ — газ газ	[124] [107] [104, 106] [112] [112] [105]
11	$R_1=R_2=R_4=R_5=F, R_3=R_6=D$	—	38 ± 3	0,74	—	газ	[105]

Таблица 7 (продолжение)

№ п/п	Заместители	E_{00} , см $^{-1}$	τ_f , нс	q	Раство- ритель	Состоя- ние *	Ссылки
12	$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=F$, $R_6=H$	23 014 33 137 23 097 22 810 23 096 —	40±2 47±2 51±4 — — 48±3	— — 0,52 — — 0,98	Ne — — — — —	— газ газ — газ газ	[124] [107] [104, 106] [112] [112] [105]
13	$R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$	21 645 21 600 21 372 21 606 — 21 557 21 617	48±2 54±4 — — 49±3 42 —	— 0,44 — — 1,0 — —	— — Ar — — Ne —	газ газ — [112] газ [105] газ	[107] [104, 106] [112] [112] [124] [128]
14	$R_1=Cl$, $R_2=R_4=R_6=H$, $R_3=R_5=F$	19 220	6	—	—	газ	[125]
15	$R_1=Cl$, $R_2=R_3=R_6=F$, $R_4=R_5=H$	21 080	21±3	—	—	газ	[125]
16	$R_1=Cl$, $R_2=R_4=R_5=F$, $R_3=R_6=H$	21 640	6	—	—	газ	[125]
17	$R_1=Cl$, $R_2=R_3=R_4=R_5=F$, $R_6=H$	20 600	27±2	—	—	газ	[125]
18	$R_1=Cl$, $R_2=R_3=R_5=R_6=F$, $R_4=H$	—	52±2	—	—	газ	[125]
19	$R_1=R_3=Cl$, $R_2=R_5=R_6=H$, $R_4=F$	19 940	8±2	—	—	газ	[125]
20	$R_1=R_3=Cl$, $R_2=F$, $R_4=R_5=R_6=H$	18 540	14±3	—	—	газ	[125]
21	$R_1=R_3=Cl$, $R_2=R_4=R_6=H$, $R_5=F$	17 205	8±2	—	—	газ	[125]
22	$R_1=R_4=Cl$, $R_2=F$, $R_3=R_5=R_6=H$	19 620	6	—	—	газ	[125]
23	$R_1=R_3=Cl$, $R_2=R_4=F$, $R_5=R_6=H$	19 855	29±3	—	—	газ	[125]
24	$R_1=R_3=Cl$, $R_2=R_5=F$, $R_3=R_6=H$	18 940	38±2	—	—	газ	[125]
25	$R_1=R_4=Cl$, $R_2=R_5=F$, $R_3=R_6=H$	19 955	6	—	—	газ	[125]
26	$R_1=R_3=Cl$, $R_2=R_4=R_6=F$, $R_5=H$	20 035	38±3	—	—	газ	[125]
27	$R_1=R_3=R_5=Cl$, $R_2=F$, $R_4=R_6=H$	17 080	22±2	—	—	газ	[125]
28	$R_1=Cl$, $R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$	19 990 19 914	43±3 37±2	— —	Ne —	газ —	[125] [124]
29	$R_1=R_3=R_5=Cl$, $R_2=R_4=R_6=H$	15 265 15 398	19 —	— —	Ne —	— —	[124] [129]

Таблица 7 (продолжение)

№ п/п	Заместители	E_{001} см $^{-1}$	τ_f , нс	q	Раство- ритель	Состоя- ние*	Ссылки
30	$R_1=R_3=R_5=Cl$, $R_2=R_4=R_6=F$	16 948 16 636 16 785 16 950 —	— — 29 ± 5 34 ± 3 35 ± 3	— — — — 0,66	— Ar Ne — —	газ — — газ газ	[127] [126] [126] [125] [131]
31	$R_1=R_3=R_5=Cl$, $R_2=R_4=R_6=D$	15 270	—	—	Ne	—	[110]
32	$R_1=R_2=R_4=R_5=Cl$, $R_3=F$, $R_6=H$	17 135	—	—	—	газ	[125]
33	$R_1=R_3=R_4=R_5=F$, $R_2=R_6=Br$	14 745	—	—	—	газ	[116]
34	$R_1=R_4=Br$, $R_2=R_3=R_5=R_6=F$	14 870	—	—	—	газ	[116]
35	$R_1=R_3=R_5=Br$, $R_2=R_4=R_6=F$	13 510 —	— 6	— 0,52	— —	газ газ	[116] [131]
36	$R_1=CH_3$, $R_2=R_4=R_6=F$, $R_3=R_5=H$	22 636	41 ± 2	—	Ne	—	[124]
37	$R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_5=R_6=F$, $R_4=H$	23 360	43 ± 2	—	—	газ	[108]
38	$R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$	21 750 —	40 ± 2 43 ± 2	—	Ne —	— газ	[124] [108]
39	$R_1=CH_3$, $R_2=R_5=Cl$, $R_3=R_4=R_6=H$	19 690	6	—	—	газ	[108]
40	$R_1=CH_3$, $R_2=R_4=R_6=H$, $R_3=R_5=Cl$	17 490	10 ± 2	—	—	газ	[108]
41	$R_1=CF_3$, $R_2=R_3=R_5=R_6=F$	23 030 —	— 45 ± 2	—	Ne —	— газ	[113] [108]
42	$R_1=R_4=CF_3$, $R_2=R_3=R_5=R_6=F$	—	11 ± 3	—	—	газ	[108]
43	$R_1=R_3=R_5=CH_3$, $R_2=R_6=H$, $R_4=F$	21 468	0,01	—	Ne	—	[124]
44	$R_1=R_3=R_5=CH_3$, $R_2=R_6=F$, $R_4=H$	22 086	27 ± 2	—	Ne	—	[124]
45	$R_1=R_3=R_5=CH_3$, $R_2=R_4=R_6=F$	21 140 —	33 ± 2 37 ± 2	—	Ne —	— газ	[124] [108]
46	$R_1=OH$, $R_2=R_5=F$, $R_3=R_4=R_6=H$	23 785	13 ± 3	—	—	газ	[109]
47	$R_1=OH$, $R_2=R_4=R_6=H$, $R_3=R_5=F$	21 990 21 908	36 ± 4 —	—	Ne	газ	[109] [133]
48	$R_1=OH$, $R_2=R_3=R_4=F$, $R_5=R_6=H$	23 790	26 ± 3	—	—	газ	[109]

Таблица 7 (окончание)

№ п/п	Заместители	E_{00^*} см $^{-1}$	τ_f , нс	q	Раство- ритель	Состоя- ние*	Ссылки
49	$R_1=OH, R_2=R_4=R_5=F, R_3=R_6=H$	24 240	6	—	—	газ	[109]
50	$R_1=OH, R_2=R_3=R_5=R_6=F, R_4=H$	21 860 21 798	41+4 40	—	Ne	газ	[109] [133]
51	$R_1=OH, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$	22 410 22 407	33+3 32+2	— —	— Ne	газ	[109] [124, 130]
52	$R_1=CN, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$	—	6	—	—	газ	[108]
53	$R_1=NH_2, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$	***	—	—	газ	[108]	
54	$R_1=NO_2, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$						
55	$R_1=OCH_3, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$						
56	$R_1=COCH_3, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$						
57	$R_1=CHO, R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=F$						

* В матрице инертных газов Ar и Ne температура гелиевая, в газовой фазе температура комнатная.

** Флуоресценция перехода $\tilde{C} \rightarrow \tilde{X}$.

*** Для катион-радикалов № 53–57 отмечено лишь наличие люминесценции.

Основное состояние сопровождается люминесценцией. Низшее возбужденное состояние \tilde{A} расположено вблизи \tilde{X} и обусловлено расщеплением основного состояния в несимметричных (имеющих оси симметрии не выше второго порядка) галоген- или алкилзамещенных бензола. Люминесценция (дублет-дублетная $\pi \rightarrow \pi^*$ -флуоресценция) для таких катион-радикалов наблюдается при переходах $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}, \tilde{A}; \tilde{C} \rightarrow \tilde{X}, \tilde{A}$ и т. д., но не наблюдается для перехода $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$ вследствие малой величины энергетического интервала. Энергия электронных уровней некоторых катион-радикалов представлена на рис. 6 [104, 106]. В настоящее время методом совпадений фотоэлектронов и фотонов люминесценции [105] удалось наблюдать люминесценцию с уровнем \tilde{C} и \tilde{D} и оценить времена жизни высших электронных состояний, которые оказались в несколько раз меньшими, чем для уровня \tilde{B} .

Флуоресценция катион-радикалов галогенбензолов исследовалась также в матрице инертных газов аргона и неона при температурах, близких к гелиевой [110, 111]. В твердом аргоне линии возбуждения и люминесценции катион-радикалов шире и сдвинуты в красную область по сравнению с неоновой матрицей [112, 113]. Это обусловлено большей энергией взаимодействия катион-радикалов с атомами аргона, чем с атомами неона. В матрице неона спектры люминесценции катион-радикалов близки к спектрам в газовой фазе. Колебательная структура спектров поглощения и люминесценции подобна, что говорит о малости изменения геометрических параметров системы при электронном возбуждении.

В работе [114] выполнены поляризационные исследования флуоресценции катион-радикалов в неоновой матрице при гелиевых температурах. Для молекул с симметрией D_{sh} и D_{th} , у которых основное состояние вырождено, люминесценция поляризована, степень поляризации $P=I_{\parallel}/I_{\perp}=4/3$. Для катион-радикалов низкой симметрии, например, $1,2,4,5-\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4^+$, в спектре излучения наблюдаются два набора колебательных полос. Один, со степенью поляризации $P=3,0$, соответствует переходу в низшее невырожденное состояние \tilde{X}^2B_2 . Вторая система полос сдвинута в красную область, и в ней преобладает перпендикулярная поляризация ($P=0,5$). Эта система приписана переходу $\tilde{B}^2B_3 - \tilde{A}^2B_1$.

. Квантовый выход люминесценции изменяется от единицы в перфторбензоле до $\sim 10^{-2}$ в дифторбензоле, а времена жизни люминесценции составляют десятки наносекунд, что говорит о разрешенном переходе $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа [106]. Такое поведение выхода люминесценции можно объяснить ростом константы скорости внутренней конверсии $D_{\text{пл}} - D_0$ с ростом числа С—Н-осцилляторов системы [13]. Это же является одной из причин малого выхода люминесценции катион-радикала бензола (см. ниже).

Константа скорости безызлучательного распада возбужденного состояния возрастает с ростом запаса колебательной энергии в возбужденном состоянии и с уменьшением энергии перехода [105, 106]. В результате люминесцентных исследований установлены следующие закономерности колебательной релаксации в катион-радикалах галогенбензолов [114, 115]: 1) время жизни колебательно-возбужденных состояний лежит в интервале от 200 пс до субпикосекунд; 2) скорость релаксации возрастает с ростом колебательной энергии, но не монотонно; 3) скорость колебательной релаксации возрастает с уменьшением симметрии системы. В работах [117–119] выполнены теоретические исследования эффекта Яна – Теллера в симметричных катион-радикалах галогенбензолов.

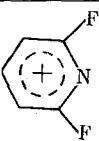
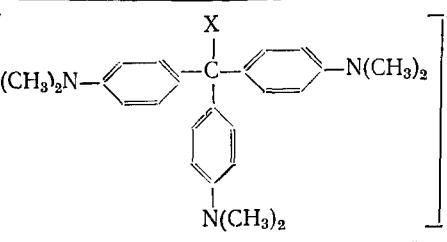
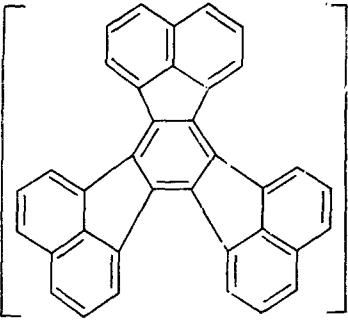
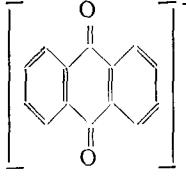
Долгое время не удавалось наблюдать люминесценцию катион-радикала бензола. Это объясняется тем, что низший возбужденный уровень имеет симметрию ${}^2E_{2g}$, а излучательный переход ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2E_{1g}$ запрещен и доминируют безызлучательные процессы. Люминесценцию удалось наблюдать в матрице аргона при 12 К [111], она проявляется при лазерном возбуждении в виде трех слабых пиков при 19 770, 19 140 и 18 290 см⁻¹ (для дейтеробензола при 19 860, 19 270 и 18 400 см⁻¹). Наличие люминесценции объясняется тем, что в аргоновой матрице происходит инверсия возбужденных уровней ${}^2A_{2u}$ и ${}^2E_{2g}$, и, следовательно, наблюдается излучательный переход ${}^2A_{2u} \rightarrow {}^2E_{1g}$. Катион-радикалы бензола неустойчивы; при облучении ртутной лампой они быстро разрушаются и их флуоресценция исчезает.

Другие замещенные бензолы. В настоящее время кроме галогенбензолов исследована люминесценция катион-радикалов алкилзамещенных бензола, фенолов и CN-бензола с атомами галогена, присоединенными к фенильному кольцу (см. табл. 7). Кроме того, сообщалось также о наличии люминесценции в газовой фазе катион-радикалов пентафторбензола со следующими заместителями: NH₂, NO₂, OSiH₃, COOH, CHO [108], хотя спектральные данные для них не приведены. Для катион-радикалов фенолов и метилзамещенных бензола энергия 0–0-переходов лежит в той же области, что и для галогенбензолов, близки также времена жизни люминесценции; для квантовых выходов данные отсутствуют. Метильный и оксизаместители влияют на спектральные характеристики подобно атому фтора, однако влияние на безызлучательные процессы, по-видимому, существенно иное. В работе [108] отмечается, что люминесценция катион-радикалов ксилолов и тертаметилбензолов в газовой фазе не обнаружена. В этой же работе приведен список 42 ароматических соединений, для которых не удалось наблюдать люминесценции катион-радикалов в диапазоне 300–850 нм при ионизации этих соединений в газовой фазе пучком электронов с энергией 20–40 эВ.

Сложные ароматические молекулы. Флуоресценция катион-радикалов молекул более сложных, чем замещенные бензолы, наблюдалась для лейкооснования кристаллического фиолетового (табл. 8). Исследуя двухступенчатые процессы фотоионизации и фотодиссоциации ароматических аминов в этанольных растворах при 77 К, авторы [102] обнаружили люминесценцию продуктов фотолиза, которая видоизменялась при замене метильного атома водорода в лейкоосновании на OH- или CN-группу. Наиболее стабильными при этом оставались полоса люминесценции с максимумом около 17 000 см⁻¹ и полоса по-

Таблица 8

Энергии 0—0-переходов, времена жизни и квантовые выходы флуоресценции ион-радикалов ароматических соединений

№ п/п	Ион-радикал	E_{00} , см ⁻¹	τ , с	q	Растворитель **	Ссылки
1		27 158	—	—	Не	[132]
2		17 000*	—	—	Эт	[102]
3		15 700 14 500	10^{-11} $2,6 \cdot 10^{-3}$	10^{-3} 10^{-4}	2-МТГФ 2-МТГФ	[120] [121]
4		20 000	—	—	Эт+КОН	[122]

Обозначения: 2-МТГФ — 2-метилтетрагидрофуран; остальные см. в списках к табл. 2—5.

* Указан максимум флуоресценции.

** Для образца № 1 температура гелиевая, для остальных 77 К.

глощания при 21 000 см⁻¹, которые авторы [102] и приписали катион-радикалу лейкооснования кристаллического фиолетового.

Интересные исследования люминесцентных свойств анион-радикала декациклена (табл. 8, № 3) проведены в работах [120, 121]. В этих работах впервые наблюдалась фосфоресценция с квартетного уровня, т. е. излучательный квартет-дублетный переход. Анион-радикал декациклена обнаруживает интенсивное поглощение в ИК-области с максимумом при 4950 см⁻¹ и поглощает в видимой области при 16 500 см⁻¹. Если раствор анион-радикалов декациклена в 2-метилтетрагидрофуре (в котором присутствуют и нейтральные молекулы) при 77 К возбуждать светом более длинноволновым, чем длина волны синглет-синглетного поглощения нейтральной молекулы ($E_s=21\ 400$ см⁻¹), то наблюдается флуоресценция, приписанная переходу D_2-D_0 , и фосфорес-

ценция с $\tau_p = 2,6 \times 10^{-3}$ с, приписанная переходу анион-радикала $Q_1 - D_0$. Схема электронных уровней анион-радикала декациклона представлена на рис. 7, а основные спектральные характеристики — в табл. 8 (см. № 3).

Люминесценцию анион-радикалов наблюдали также для антрахиона [122]. В этаноле с добавкой 0,1 M раствора KOH антрахинон восстанавливается до анион-радикала, имеющего характерное поглощение при 480 нм. Широкая полоса люминесценции с максимумом при 540 нм (комнатная температура) приписана флуоресценции анион-радикала антрахиона, так как ее спектр возбуждения совпадал со спектром поглощения, а спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны. При понижении температуры до 77 К полосы сдвигаются в длинноволновую область, что, возможно, связано с димеризацией.

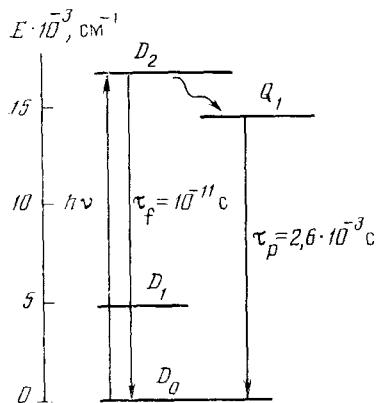


Рис. 7. Схема электронных состояний анион-радикала декациклона [120, 121]

Следует обратить внимание на работу [123], авторы которой изучали люминесценцию раствора антрацена в смеси уксусной и серной кислот в отношении 1 : 2. В таком растворе можно фотоиндуцировать катион-радикалы антрацена, имеющие полосы поглощения при 315, 352 и 720 нм и спектр ЭПР, которые в темноте исчезают за несколько минут. С таким поведением коррелирует наличие люминесценции в области 550—600 нм, возбуждаемой светом с длиной волны короче 500 нм. Это излучение приписано флуоресценции катион-радикала антрацена. Такая интерпретация требует дальнейших подтверждений, поскольку, как отмечают сами авторы [123], оказалось, что спектр люминесценции зависит от длины волны возбуждающего света. Это означает,

что либо излучают различные продукты, либо образуются комплексы с переносом заряда или эксиплексы, поэтому нельзя считать однозначно установленным, что наблюдаемое излучение принадлежит катион-радикалам антрацена.

VIII. БИРАДИКАЛЫ

Карбены. Люминесценция ароматических бирадикальных частиц впервые наблюдалась для дифенилкарбена [134], структура которого представлена на рис. 8, a [135]. Как показано методом ЭПР [136], фенильные кольца расположены в одной плоскости, и угол между их осьями составляет 140—150°. Неспаренные электроны находятся на двух орбиталах, одна из которых расположена в плоскости колец, а другая перпендикулярно этой плоскости. Спины этих электронов параллельны; основное состояние карбена триплетно, что доказано методом ЭПР и для других ароматических карбенов [137]. Неспаренный электрон, находящийся на 2p-орбитали, перпендикулярной плоскости молекулы, сопряжен с π-системой, поэтому спектрально-люминесцентные свойства дифенилкарбена должны быть похожими на свойства бензильного и дифенилметильного радикала. Действительно, в спектре поглощения дифенилкарбена присутствует слабая полоса в области 450 нм и более интенсивная в области 300 нм [134, 138, 139], коэффициенты экстинкции которых, согласно оценке [140], составляют $\epsilon_{301} = 2500$ л/моль·см и $\epsilon_{465} = 300$ л/моль·см. Длинноволновое поглощение поляризовано вдоль линии, соединяющей фенильные кольца [139], поэтому можно утверждать, что оно соответствует переходу $T_0 \rightarrow T_{\pi\pi^*}$.

Спектр люминесценции дифенилкарбена представлен на рис. 8, a (кривая 2). Основное состояние карбена триплетно, поэтому наблюдавшая люминесценция приписана триплет-триплетной флуоресценции, что

подтверждается зеркальной симметрией спектра поглощения (или спектра возбуждения) и спектра люминесценции, а также малым временем жизни люминесценции [134, 135, 140].

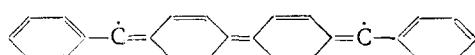
Электрон, находящийся на орбитали в плоскости молекулы, является n -электроном и может участвовать в $n \rightarrow \pi^*$ -переходах. В ароматических альдегидах и кетонах полосы поглощения, отвечающие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, лежат в области 300–400 нм [1–4], коэффициент экстинкции $n \rightarrow \pi^*$ -переходов имеет небольшую величину ~ 100 л/моль·см. В карбенах полосы, отвечающие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, по-видимому, находятся в той же области 300–400 нм, однако это поглощение относительно слабое и маскируется более интенсивным поглощением, отвечающим $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, которые определяют люминесцентные свойства ароматических карбенов.

В настоящее время не выяснено, какое влияние на спектральные свойства карбенов оказывает низшее синглетное состояние той же электронной конфигурации, что и основное триплетное состояние. При прямом фотолизе диазодифенилметана образуется дифенилкарбен, находящийся в низшем синглетном состоянии, из которого он за время $\sim 10^{-11}$ с переходит в основное троплетное состояние [141]. Энергетический интервал $S_1 - T_0$, оцененный из констант равновесия дифенилкарбена в химических реакциях, составляет всего 3–5 ккал/моль $((1-2) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1})$ [141–143]. При таком малом интервале, конечно, нельзя ожидать заметного выхода фосфоресценции, отвечающей переходу $S_1 - T_0$. Теоретические оценки интервала $S_1 - T_0$ приводят к значениям 10–20 ккал/моль $((3,5-7) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1})$ [144]. Столь значительное расхождение экспериментальных и теоретических значений связано как с приближенным характером использованных для расчета квантовохимических методов, так и с тем, что экспериментально определяемые значения не соответствуют равновесной конфигурации системы.

Время жизни дифенилкарбена на возбужденном уровне $T_{\pi\pi^*}$ при 77 К составляет $\sim 10^{-7}$ с; введение в раствор тяжелых атомов (иодистый этил) не приводит к резким изменениям этого значения. Отсюда можно сделать вывод о том, что вероятность интеркомбинационной конверсии $T_{\pi\pi^*} - S_1$ мала, поскольку величина энергетического интервала составляет $\sim 2,5$ эВ, и конверсия не конкурирует с люминесценцией.

Флуоресценция наблюдается и для многих паразамещенных дифенилкарбенов (см. табл. 9). Однако если заместителем является нитрогруппа, то флуоресценция отсутствует [135, 158]. Этот факт объясняется тем, что в нитропроизводных $S_{\pi\pi^*}$ -состояния расположены ниже $T_{\pi\pi^*}$ -состояния, и конверсия $T_{\pi\pi^*} - S_{\pi\pi^*}$ подавляет флуоресценцию, аналогично тому, как это происходит в молекулах вследствие конверсии $S_{\pi\pi^*} - T_{\pi\pi^*}$ [2–5].

Особый случай представляет собой дикарбен (см. табл. 9, № 11), люминесценция которого наблюдалась в [146]. Формально он должен был бы иметь сектетное основное состояние, но вследствие π -сопряжения переходит в троплетное состояние, которому соответствует хиноидная структура



поэтому люминесценция дикарбена также является флуоресценцией $T_{\pi\pi^*} \rightarrow T_0$.

Нитрены. Электронная структура нитренов подобна структуре карбенов (см. рис. 8, б). Неспаренные электроны находятся на двух $2p$ -орбиталах, одна из которых (p_x) находится в плоскости молекулы, а другая (p_y) — перпендикулярна этой плоскости. Кроме того, в нитрене имеется неподеленная пара электронов, которая занимает гибридную sp -орбиталь, расположенную также в плоскости молекулы. Ароматические нитрены обычно образуются при фотолизе таких светочувствительных соединений, как азиды, поэтому их химические и некоторые спектральные свойства обобщены в ряде обзоров и монографий [147,

Таблица 9

Энергии 0—0-переходов, времена жизни и квантовые выходы флуоресценции
бирадикальных ароматических соединений при 77 К

№ п/п	Бирадикал	E_{00} , см $^{-1}$	τ_f , нс	q	Растворитель	Состояние	Ссылки
1	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{Ph}$	20 830	—	—	МЦГ, ЭПС	ст	[134, 135]
		—	108	—	МЦГ	ст	[145]
		—	87	0,25	Эт	ст	[145]
		—	72	—	Эт+иодэт	ст	[145]
		—	4*	—	3-Мп	ст	[143]
		20 750	123	0,2	МЦГ	ст	[152]
		20 830	113,6	0,2	Эт	ст	[158]
2	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	20 530	—	—	МЦГ	ст	[135]
3	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	20 490	—	—	МЦГ	ст	[135]
4	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	20 530	—	—	МЦГ	ст	[135]
5	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	20 200	—	—	МЦГ	ст	[135]
		20 450	77,1	0,27	МЦГ	ст	[158]
		20 200	79,4	0,14	Эт	ст	[158]
		20 325	74,5	0,17	Эт+иодэт	ст	[158]
		20 280	76,4	—	МЦГ+иодэт	ст	[158]
6	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	19 600	84	0,61	МЦГ	ст	[158]
		19 600	74,6	0,78	Эт	ст	[158]
		19 570	66,4	0,19	Эт+иодэт	ст	[158]
		19 400	74,8	—	МЦГ+иодэт	ст	[158]
		19 600	91,7	0,51	МЦГ-Д	ст	[158]
7	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Ph}$	18 020	—	—	МЦГ	ст	[135]
		17 540	—	—	ЭФ+ИС	ст	[146]
8	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	19 725	—	—	МЦГ	ст	[135]
		19 840	66,8	0,47	МЦГ	ст	[158]
		19 880	72,1	0,27	Эт	ст	[138]
9	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	20 080	11,4	0,02	МЦГ	ст	[158]
		20 040	11,4	0,06	Эт	ст	[158]
		20 120	11,7	0,05	Эт+иодэт	ст	[158]
10	$\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	19 000	69,5	0,38	МЦГ	ст	[158]
		18 870	65,9	0,23	Эт	ст	[158]
		18 870	59,6	0,2	Эт+иодэт	ст	[158]
11	$\text{Ph}-\ddot{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{C}}-\text{Ph}$	17 240	—	—	Эт	ст	[146]
12	$\text{C}_6\text{H}_5-\ddot{\text{N}}$	20 570	—	—	Эт	ст	[149, 153]
13	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{N}}$	20 970	—	—	Эт	ст	[149, 153]
14	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{N}}$	20 330	—	—	Эт	ст	[149]
15	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\ddot{\text{N}}$	21 460	—	—	Эт	ст	[149]

Таблица 9 (окончание)

№ п/п	Бирадикал	E_{00^+} см^{-1}	τ_f , нс	q	Растворитель	Состоя- ние	Ссылки
16		18 800	2	—	Эт+Эф	ст	[149, 157]
17		16 220	18	—	Эт+Эф	ст	[157]
18		20 820	—	—	Эт	ст	[153]
19		21 300	—	—	Эт	ст	[153]
20		20 570	—	—	Эт	ст	[153]
21		23 000	7*	—	Бз	ж	[151]
22		22 370	—	—	μ -Пн	пк	[155]
23		22 100	—	—	μ -Пн	пк	[155]
24		22 430	—	—	μ -Пн	пк	[155]
25		24 130	—	—	μ -Пн	пк	[155]
26		24 100	—	—	μ -Пн	пк	[155]
27		23 850	—	—	μ -Пн	пк	[155]
28		19 685	—	—	МТГФ	ст	[161]

Обозначения: иодэт — иодистый этил, МДГ-Д — дейтерированный МГД, ИС — изопропиловый спирт; остальные сокращения см. в сносках к табл. 2—8.

* Температура комнатная.

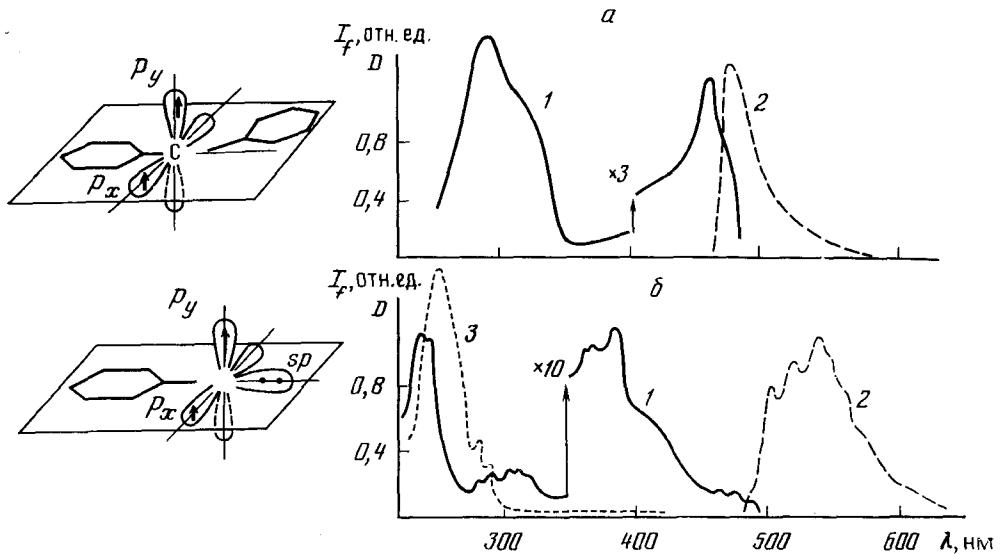


Рис. 8. а — Структура, спектр возбуждения (1) и люминесценции (2) дифенилкарбена [134, 135]; б — структура, спектр поглощения (1) и люминесценции (2) фенилнитрена и спектр поглощения исходного фенилазида (3) [149]

148], однако люминесцентные свойства нитренов исследованы лишь в последнее время.

Спектр поглощения фенилнитрена, полученного при фотолизе фенилазида в твердом растворе при 77 К, представлен на рис. 8, б [149]. В этом спектре, как и в спектре бензильного радикала, наблюдается три полосы: интенсивная полоса в области 240 нм, менее интенсивная в области 300 нм и слабая в области 350—450 нм. В нитренах, как и в карбенах, $n \rightarrow \pi^*$ -переходам с p_x - и sp -орбиталей должны отвечать полосы поглощения в области 300—400 нм, которые маскируются поглощением за счет переходов $\pi \rightarrow \pi^*$. Теоретические оценки энергий переходов в фенилнитрене [150] достаточно удовлетворительно описывают экспериментальный спектр поглощения [149—151].

Спектр люминесценции фенилнитрена представлен кривой 2 на рис. 8, б. Принадлежность люминесценции соответствующим нитренам подтверждается совпадением динамики поведения спектров поглощения и люминесценции, зеркальной симметрией этих спектров и совпадением спектра возбуждения люминесценции со спектром поглощения нитрена [149]. Время жизни люминесценции составляет $\sim 10^{-8}$ с, а если учесть, что основным состоянием нитренов является триплетное [141], то можно сделать вывод, что наблюдавшееся излучение представляет собой триплет-триплетную флуоресценцию нитренов.

Фенилнитрен изоэлектронен бензильному радикалу (ср. рис. 1 и рис. 8) и их спектрально-люминесцентные свойства очень близки, что существенно отличает фенилнитрены от феноксильного и аминильного гетерорадикалов.

Присоединение метильной группы в *пара*-положение сдвигает полосу, отвечающую 0—0-переходу в фенилнитрене, не в длинноволновую, а в коротковолновую область спектра, в отличие от ароматических молекул. Такое явление наблюдалось ранее для ион-радикалов и было объяснено индуктивным эффектом [152]. Индуктивный эффект связан с перераспределением электронной плотности в возбужденном состоянии: в случае увеличения ее в месте присоединения заместителя энергия перехода увеличивается, т. е. наблюдается коротковолновый сдвиг полосы, отвечающей 0—0-переходу. При введении алкильных заместителей в простых ароматических молекулах обычно преобладающим становится эффект сверхсопряжения, всегда приводящий к сдвигу по-

лосы поглощения в длинноволновую часть спектра. В данном случае для нитрена преобладающим является индуктивный эффект.

Люминесцентные свойства ароматических нитренов представлены в табл. 9; они во многом подобны свойствам карбенов. Фенилнитрены с алкильными донорными заместителями флуоресцируют, в то время как акцепторные заместители (нитро- и ацетильная группы) тушат флуоресценцию нитрена [149]. Наличие n -электронов в заместителе так же, как и в случае карбенов, обуславливает возможность интенсивной конверсии $T_{\pi\pi^*} - S_{n\pi^*}$ и приводит к тушению флуоресценции.

Как следует из табл. 9, динитрен с сильным сопряжением между нитренными группами (4,4-динитренодифенил, см. табл. 9, № 17) также обладает флуоресценцией, что обусловлено его бирадикальной хиноидной структурой. В случае слабо сопряженных систем, таких как трифенилметаны, отдельные фрагменты молекулы дают независимые вклады в спектры поглощения. Однако квантовый выход флуоресценции динитренотрифенилметана (табл. 9, № 20) на порядок ниже, чем у мононитрена (табл. 9, № 19), а флуоресценция тринитренотрифенилметана не наблюдалась вовсе [153]. Это можно объяснить как взаимным тушением флуоресценции отдельных фрагментов, аналогично концентрационному тушению, так и образованием состояний высокой мультиплетности.

Ксилилены. Ксилилены являются еще одним классом бирадикальных частиц, для которых наблюдалась люминесценция [154, 155]. В работе [154] при фотолизе метилированных бензолов в МЦГ при 77 К наблюдали люминесценцию образующихся продуктов в области 400–440 нм, которая отличалась от люминесценций бензильных радикалов и была приписана орто- и мета-ксилиленам (для толуола и пара-ксиола такие продукты не появлялись). В дальнейшем ксилилены были синтезированы химически и исследована их люминесценция [155], характеристики которой представлены в табл. 9, № 22–27. Следует отметить, что лишь мета-ксилилен и его метилпроизводные (табл. 9, № 22–24) являются истинными бирадикальными частицами, в то время как орто-ксилилены (или пара-ксилилены) имеют конфигурацию, представленную в табл. 9 (№ 25–27). Согласно теоретическим расчетам [155, 156], низшее состояние мета-ксилиленов триплетно, поэтому наблюданную люминесценцию можно приписать триплет-триплетной флуоресценции. Теоретические оценки энергии переходов хорошо согласуются с экспериментальными данными [155].

В работе [161] обнаружена триплет-триплетная флуоресценция бирадикального изомера бензола 2,4-диметилен-1,3-циклобутандиила, полученного фотолизом азосоединения. Этот бирадикал неустойчив даже при 77 К и самопроизвольно распадается; его концентрация уменьшается в два раза за ~ 30 ч.

* * *

*

Исследования спектрально-люминесцентных свойств радикальных продуктов ароматических соединений показали, что к ним применимы все закономерности спектрально-люминесцентной систематики, развитой в последние годы для молекулярных систем [1–5]. Кроме общих правил отбора по мультиплетности и симметрии, необходимо учитывать влияние на излучательные и безызлучательные переходы орбитальной природы возбужденных состояний. Особенности строения некоторых радикальных соединений и развитие современных методов исследований (лазерное возбуждение, накопление спектров и т. д.) позволили наблюдать интересные явления в спектрах люминесценции: квартет-дублетную фосфоресценцию, эффект Яна – Теллера, флуоресценцию с высших возбужденных состояний, лазерную генерацию на основе флуоресценции радикалов, колебательную структуру в спектрах люминесценции. Наиболее полно в литературе исследована люминесценция радикалов бензильного типа; значительно меньше изучена люминесцен-

ция ион-радикалов сложных ароматических систем, таких как нафталин, дифенил и т. д., а также люминесцентные свойства гетерорадикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kasha M.* Discuss. Faraday Soc., 1950, v. 9, p. 14.
2. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносуга М.* Молекулярная спектроскопия тройного состояния. М.: Мир, 1972, с. 448.
3. *Нурмухаметов Р. Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971, с. 216.
4. *Плотников В. Г.* Успехи химии, 1980, т. 49, с. 327.
5. *Organic Molecular Photophysics*, v. 1, 2 Ed./by Birks J. B., London — New York: John Wiley, 1975, p. 415, 645.
6. *Комаров В. М., Плотников Е. Г., Белоусова Л. Г.* Оптика и спектр., 1970, т. 29, с. 1006.
7. *Albrecht A. C.* J. Chem. Phys. 1963, v. 38, p. 354.
8. *Kaito A., Hatano M., Tajiri A.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 98, p. 5241.
9. *Sidman J. W.* Chem. Rev., v. 58, p. 689.
10. *Hameka H. F., Osterhoff L.* J. Mol. Phys., 1958, v. 1, p. 358.
11. *Clementi E.* Ibid., 1961, v. 6, p. 439.
12. *Плотников В. Г.* Оптика и спектр., 1967, т. 22, с. 735.
13. *Плотников В. Г., Долгих Б. А.* Там же, 1977, т. 43, с. 882.
14. *Ermolaev V. L., Sveshnikova E. B.* Acta Phys. Polon., 1968, v. 34, p. 771.
15. *Knight A. E. W., Selinger B. K.* Chem. Phys. Letters, 1971, v. 12, p. 419.
16. *Нурмухаметов Р. Н., Плотников В. Г., Шигорин Д. Н.* Журн. физ. химии, 1966, т. 40, с. 1154.
17. *Шигорин Д. Н., Плотников В. Г.* Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 121.
18. *Robinson G. W., Frosch R. P.* J. Chem. Phys., 1962, v. 38, p. 1187.
19. *Sibrand W.* Ibid., 1967, v. 47, p. 2411.
20. *Lewis G. M., Lipkin D., Magel T. T.* J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, p. 1579.
21. *Xueaci K., Baba X., Rembaum A.* Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1967, с. 82.
22. *Longuet-Higgins H. C., Pople J. A.* Proc. Phys. Soc., 1955, v. A68, p. 591.
23. *Kruglyak Y. A., Mozdor E. V.* Ther. Chim. Acta, 1969, v. 15, p. 374.
24. *Mori Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 34, p. 1035.
25. *Baudet J., Berthier G.* J. Chim. Phys., 1963, v. 60, p. 1161.
26. *Porter G., Strachan E.* Spectrochim. Acta, 1958, v. 12, p. 299.
27. *Meiggs T. O., Grossweiner L. I., Miller S. I.* J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7986.
28. *Christensen H. C., Sehested K., Hart E. J.* J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 983.
29. *McCarthy R. L., MacLachlan A.* Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 1187.
30. *Hugemann R. J., Schwarz H. A.* J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2694.
31. *Bayrakceken F., Nicholas J. E.* J. Chem. Soc., 1970, B, p. 691.
32. *Land E. J.* In: Progress in Reaction Kinetics, v. 3/Ed. by Porter G. Oxford: Pergamon Press, 1965, p. 369.
33. *Bromberg A. B., Fridrich D. M., Albrecht A. C.* Chem. Phys., 1974, v. 6, p. 353.
34. *Hamill W. H., Guarino J. P., Ronayne M. P., Ward J. A.* Disc. Faraday Soc., 1963, v. 36, p. 4323.
35. *Porter G., Savadatti M. I.* Spectrochim. Acta, 1966, v. 22, p. 803.
36. *Hodgkins J. E., Megarity E. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5322.
37. *Gallivan J. B., Hamill W. H.* Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 1960.
38. *Schüler H., Kusjakov J.* Spectrochim. Acta, 1961, v. 17, p. 356.
39. *Watts A. T., Walker S. J.* Chem. Soc., 1962, p. 4323.
40. *Grajcar L., Leach S.* Compt. rend. 1961, v. 252, p. 1014.
41. *Johnson P. M., Albrecht A. C.* J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 851.
42. *Grajcar L., Leach S. J.* Chim. Phys., 1964, v. 61, p. 1523.
43. *Ripoche J.* Spectrochim. Acta, 1967, v. 23A, p. 1003.
44. *Мамедов Х. И., Халимов М. М.* Оптика и спектр. 1978, т. 44, с. 697.
45. *Angell C. L., Hedaya E., McLeod D. J.* Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4214.
46. *Porter G., Ward B. J.* Chim. Phys., 1964, v. 61, p. 1517.
47. *Cossart-Magos C., Leach S. J.* Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1534.
48. *Watmann-Grajcar L. J.* chim. phys., 1969, v. 66, p. 1023.
49. *Hinchliffe A., Stainbank R. E., Ali M. A.* Theor. Chim. Acta, 1966, v. 5, p. 95.
50. *Chang N. M., Jaffe H. H., Mosmanidis C. A.* J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 1118.
51. *Friedrich D. M., Albrecht A. C.* Chem. Phys., 1974, v. 6, p. 366.
52. *Cossart-Magos C., Leach S. J.* Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 4006.
53. *Okamura T., Tanaka I.* J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 2728.
54. *Laposa J. D., Morrison V.* Chem. Phys. Letters, 1974, v. 28, p. 270.
55. *Irie M., Shimizu M., Yoshida H.* J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2008.
56. *Okamura T., Charlton T. R., Thrush B. A.* Chem. Phys. Letters, 1982, v. 88, p. 369.
57. *Izumida T., Ichikawa T., Yoshida H.* J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 60.
58. *Branciard-Larcher C., Migirdicyan E., Baudet J.* Chem. Phys., 1973, v. 2, p. 95.
59. *Leach S., Migirdicyan E.* Chem. Phys. Letters, 1967, v. 1, p. 21.
60. *Okamura T., Obi K., Tanaka I.* Ibid., 1974, v. 26, p. 218.
61. *Saito T., Yochida H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 3167.

62. Bindley T. F., Watts A. T., Walker S. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 849.
63. Pellois A., Navatte J.-C., Ripoche J. Compt. rend., 1969, v. 268b, p. 1134.
64. Collores R., Moison-Pellois A., Ripoche J. Ibid., 1970, v. 270b, p. 211.
65. Izumida T., Inoue K., Noda S., Yoshida H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 2517.
66. Смирнов В. А., Бричкин С. Б., Ефимов С. П. Оптика и спектр. 1983, т. 55, с. 773.
67. Назаров В. Б., Смирнов В. А., Алфимов М. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, с. 908.
68. Izumida T., Tanabe Y., Ichikawa T., Yoshida H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 235.
69. Leach S. In: Luminescence of Organic and Inorganic Materials/Ed. by Kallman H. P., Spruch G. M. New York—London: Wiley, 1962, p. 176.
70. Chu T. L., Weissman S. I. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 21.
71. Шигорин Д. Н., Козлов Ю. И. Оптика и спектр., 1961, т. 10, с. 600.
72. Мамедов Х. И., Насибов И. К. Там же, 1971, т. 30, с. 1052.
73. Watts A. T., Walker S. Trans. Faraday Soc., 1964, v. 60, p. 484.
74. Watts A. T., Walker S. J. Chem. Soc., 1964, p. 2348.
75. Nelson H. H., Pasternack L., McDonald J. R. Chem. Phys., 1983, v. 74, p. 227.
76. Hiratsuka H., Yamazaki T., Takahashi H., Hikida T., Mori Y. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 101, p. 341.
77. Obi K., Yamaguchi H. Ibid., 1978 v. 54, p. 448.
78. Mehner R., Brede O., Helmstreich W. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 448.
79. Мамедов Х. И., Щукоров С. Г. Оптика и спектр., 1972, т. 33, с. 1109.
80. Brockhurst B., Robinson J. S., Tawn D. N. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 12, p. 610.
81. Ishikawa S., Nakamura J., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 2476.
82. Carsky P., Zahradník R. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 1249.
83. Jorgensen P., Bellum J. Molec. Phys., 1973, v. 26, p. 725.
84. Shida T., Hamill W. H. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3689.
85. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
86. Smirnov V. A., Andreev O. M., Alfimov M. B. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 28, p. 84.
87. Андреев О. М., Смирнов В. А., Алфимов М. В. Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 512.
88. Sheng S. J. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 442.
89. Nakayama T., Sheng S. J., Takagi K. Ibid., 1981, v. 85, p. 174.
90. Jacobsen C. W., Hond H.-K., Sheng S. J. Ibid., 1978, v. 82, p. 1537.
91. Chong T., Shibata Y., Itoh N. Phys. Stat. Solid., 1979, v. A27, p. 599.
92. Nakayama T., Sheng S. J. J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 2869.
93. Бучаченко А. Л., Бассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
94. Russel P. G. J. Phys. Chem. 1975, v. 79, p. 1353.
95. Jinguiji M., Imamura T., Obi K., Tanaka I. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 109, p. 31.
96. Okamura T., Yip R. W. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 937.
97. Cook C. D., Noreross B. E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 1176.
98. Смирнов В. А., Бричкин С. Б., Ефимов С. П. Химия высоких энергий, 1984, т. 18, с. 60.
99. Ганюк Л. Н., Губа Н. Ф., Походенко В. Д. Теор. эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 361.
100. Land E. J., Porter G. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2027.
101. Land E. J., Porter G. J. Chem. Soc., 1961, p. 3540.
102. Пак М. А., Шигорин Д. Н., Озерова Г. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 369.
103. Allan M., Maier J. P. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 34, p. 442.
104. Cossart-Magos C., Cossart D., Leach S. Molec. Phys., 1979, v. 37, p. 793.
105. Maier J. P., Thommen F. Chem. Phys., 1981, v. 57, p. 319.
106. Leach S., Dujardin G., Taieb G. J. Chim. Phys., 1980, v. 77, p. 705.
107. Allan M., Maier J. P., Marthaler O. Chem. Phys., 1977, v. 26, p. 131.
108. Maier J. P., Marthaler O., Mohraz M. J. Chim. Phys., 1980, v. 77, p. 661.
109. Maier J. P., Marthaler O., Mohraz M. J. Electron Spectr. and Related Phenom., 1980, v. 19, p. 11.
110. Bondybey V. E., Miller T. A., English J. H. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1088.
111. Miller J. H., Andrews L. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 72, p. 90.
112. Bondybey V. E., Miller T. A., English J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 1248.
113. Miller T. A., Bondybey V. E. J. Chim. Phys., 1980, v. 77, p. 695.
114. Bondybey V. E. J. Photochem., 1982, v. 18, p. 97.
115. Bondybey V. E., Miller T. A. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 44, p. 1344.
116. Maier J. P., Marthaler O., Mohraz M., Shibly R. H. Chem. Phys., 1980, v. 47, p. 307.
117. Cossart-Magos C., Cossart D., Leach S. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 4313.
118. Sears T., Miller T. A., Bondybey V. E. Ibid., 1980, v. 72, p. 6070.
119. Bondybey V. E., Sears T. J., English J. H., Miller T. A. Ibid., 1980, v. 73, p. 2063.
120. Brugman C. J. M., Rettschnick R. P. H., Hojtink G. J. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 8, p. 263.
121. Brugman C. J. M., Rettschnick R. P. N., Hojtink G. J. Ibid., 1971, v. 8, p. 574.
122. Огинец В. Я., Паронорт В. Л. Журн. физ. химии, 1974, т. 48, с. 729.
123. Oster G. K., Yang N.-L. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 2159.
124. Bondybey V. E., Vaughn C., Miller T. A., English J. H., Shiley R. H. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6303.
125. Maier J. P., Marthaler O., Mohraz M., Shiley R. H. Chem. Phys., 1980, v. 47, p. 295.
126. Bondybey V. E. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 3586.
127. Sears T. J., Miller T. A., Bondybey V. E. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4864.

128. Miller T. A., Zegarski B. R., Sears T. J., Bondybey V. E. *J. Phys. Chem.*, 1980, v. 84, p. 3154.
129. Bondybey V. E., Miller T. A. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 138.
130. Bondybey V. E., English J. H., Miller T. A., Vaughn C. B. *J. Phys. Chem.*, 1981, v. 85, p. 1667.
131. Maier J. P., Thommen F. *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 77, p. 4427.
132. Bondybey V. E., English J. H., Shiley R. H. *Ibid.*, 1982, v. 77, p. 4826.
133. Bondybey V. E., English G. H., Miller T. A., Shiley R. H. *Ibid.*, 1983, v. 78, p. 2227.
134. Gibbons W. A., Trozzolo A. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, p. 172.
135. Trozzolo A. M., Gibbons W. A. *Ibid.*, 1967, v. 89, p. 239.
136. Wasserman E., Trozzolo A. M., Yager W. A. *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 2408.
137. Trozzolo A. M., Murray R. W., Wasserman E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 4990.
138. Maritani L., Murahashi S.-I., Mishino M., Kimura K., Tsubomura H. *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 373.
139. Closs G., Hutchison C. A., Kohler B. *E. J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 413.
140. Трэззоло А. М., Гиббонс В. А., Фаренхольц С. Р. В кн.: Свободнорадикальные состояния в химии/Под ред. Блюменфельда Л. А., Молина О. Н., Новосибирск: Наука, 1972, с. 154.
141. Eisenthal K. B., Turro N. J., Aikawa M., Bucher J. A., Dubuy J. C., Hefferom G., Hetherington W. H., Korenowski G. M., McAuliffe M. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 6563.
142. Closs G. L., Rabinow B. E. *Ibid.* 1976, v. 98, p. 8190.
143. Dupry C., Korenowski G. M., McAuliffe M., Hetherington III W. M., Eisenthal K. B. *Chem. Phys. Letters*, 1981, v. 77, p. 272.
144. Noyori R., Yamakawa M., Ando W. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 811.
145. Ware W. R., Sullivan P. J. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 1445.
146. Деркач В. И., Лялин Г. Н. *Вестник ЛГУ, физ.-хим.*, 1979, № 4, с. 48.
147. The Chemistry of Azido Group/Ed. by Patai S. New York: Intersci. Publ., 1971.
148. Фотохимические процессы в слоях/Под ред. Ельцова А. В., Л.: Химия, 1978, с. 114.
149. Smirnov V. A., Brichkin S. B. *Chem. Phys. Letters*, 1982, v. 87, p. 548.
150. Kashiwagi H., Iwata S., Yamaoka T., Nagakura S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, p. 417.
151. Sumitani M., Nagakura S., Yoshihara K. *Ibid.*, 1976, v. 49, p. 2995.
152. Сажников В. А., Андреев О. М., Алфимов М. В., Кругляк Ю. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, с. 1375.
153. Смирнов В. А., Бричкин С. Б., Алфимов М. В., Тылтина Л. И., Авраменко Л. Ф. *Хим. высоких энергий*, 1981, т. 15, с. 526.
154. Migirdicyan E., Held C. R. *Seances Acad. Sci.*, 1968, v. 266, p. 756.
155. Migirdicyan E., Baudet J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 7400.
156. Boudet J. J. *Chim. Phys.*, 1971, v. 68, p. 191.
157. Brichkin S. B., Smirnov V. A., Al'fimov M. V., Naydenova T. P., Avramenko L. F. *J. Photochem.*, 1980, v. 12, p. 25.
158. Ono Y., Ware W. R. *J. Phys. Chem.*, 1983, v. 87, p. 4426.
159. Johnson P. M. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 5745.
160. Backes C. A., Brinklehurst B., Plimbey S., Stevenson J., Town D. N. *Spectrochim. Acta*, 1983, v. 39A, p. 917.
161. Snyder G. J., Dougherty D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, v. 108, p. 299.

Государственный исследовательско-проектный
институт лакокрасочной промышленности,
Москва;

Филиал НИФХИ им. Л. Я. Карпова,
Обнинск, Калужская обл.