

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1987

TOM LVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 535.37

ТРИПЛЕТНЫЕ ЭКСИПЛЕКСЫ В ФОТОХИМИИ ХИНОНОВ

Левин П. П., Кузьмин В. А.

Обобщены результаты исследований кинетики и механизма реакций переноса электрона и атома водорода к молекулам хинонов в триплетных состояниях. Рассмотрены спектрально-кинетические характеристики триплетных эксиплексов хинонов и роль электронодонорно-акцепторного взаимодействия и комплексов с водородной связью в фотохимии хиноидных соединений. Основное внимание уделяется экспериментальным исследованиям кинетики и механизма первичных фотохимических процессов, выполненным современными методами импульсного фотолиза.

Библиография — 276 ссылок.

Оглавление

I. Введение	527
II. Электронодонорно-акцепторные комплексы хинонов в основном и в триплетном состоянии	527
III. Перенос электрона к молекулам хинонов в триплетных состояниях	534
IV. Перенос атома водорода к молекулам хинонов в триплетных состояниях	543
V. Первичные процессы при фотовосстановлении хинонов спиртами	551

I. ВВЕДЕНИЕ

Хиноидные соединения (Q) под действием света вступают в разнообразные химические реакции. В большинстве случаев первичным актом при фотопревращениях хинонов является перенос электрона и атома водорода к молекулам хинонов в триплетных состояниях (3Q), причем важную роль в этих процессах играют электронодонорно-акцепторное взаимодействие и образование водородной связи.

Фотохимии хинонов посвящен ряд обзоров [1—6], рассмотрены фотохимические окислительно-восстановительные реакции хлорзамещенных хинонов [7]. Настоящий обзор посвящен первичным актам в фотохимическом превращении хинонов, переносу электрона и атома водорода к молекулам хинонов в триплетных состояниях, а также свойствам триплетных эксиплексов.

В последние годы, во многом благодаря развитию методов исследования быстрых реакций, особенно импульсного фотолиза с лазерными источниками возбуждения в наносекундном и пикосекундном диапазонах, получены важные данные по кинетике элементарных реакций и механизму переноса электрона и атома водорода с участием 3Q , доказано образование триплетных эксиплексов в этих процессах.

II. ЭЛЕКТРОНДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИНОНОВ В ОСНОВНОМ И В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИЯХ

1. Электронодонорно-акцепторные комплексы хинонов в основном состоянии

Хиноидные соединения являются относительно сильными акцепторами электрона и образуют электронодонорно-акцепторные комплексы

(ЭДА-комплексы) с соединениями, обладающими электронодонорными свойствами [8]. Энергия связи между молекулами в ЭДА-комплексах обычно близка к энергии, характерной для ван-дер-ваальсового взаимодействия, и сравнима или несколько превышает kT [8], причем природа взаимодействия между донором и акцептором в комплексе весьма разнообразна [9].

В кристаллическом состоянии при отсутствии локализованного взаимодействия плоскости колец хинона и ароматической молекулы, составляющих ЭДА-комплекс, параллельны друг другу, и расстояние между ними составляет 3,1—3,55 Å [8]. При наличии водородной связи параллельность нарушается: например, если донор — фенол, то угол между плоскостями колец достигает 10° [10]. Энергия Н-связи в комплексе *n*-бензохинона (I) с фенолом составляет в кристаллическом состоянии 5,05 ккал/моль при энтропии 15 кал/моль·град [11].

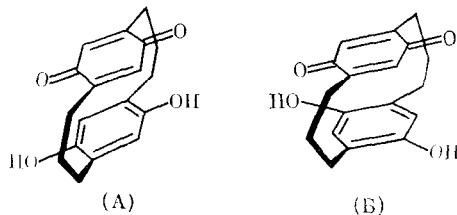
Исследование ИК-спектров кристаллических комплексов (I) с производными анилина показало наличие двух неэквивалентных карбонильных групп в молекуле (I), что обусловлено локализованным характером взаимодействия и заметным вкладом ионной составляющей [2]. Комплексообразованию (I) с донорами, имеющими первичную или вторичную аминогруппу, дополнительно способствует наличие водородной связи между группами NH и C=O, в которую заметный вклад вносит ионная составляющая. Незначительная неэквивалентность карбонильных групп в молекуле (I) наблюдается также в случае комплекса (I) с N,N-диметиланилином и обусловлена локализованным переносом заряда с неподеленной пары атома N на одну из групп C=O. В ЭДА-комплексе (I) с N,N,N',N'-тетраметил-*n*-фенилендиамином (ТМФД) в кристаллическом состоянии группы C=O эквивалентны; комплекс ионный с делокализованным взаимодействием.

Хиноны не образуют ЭДА-комплексов в растворах с триэтиламином и бипиридином, по-видимому, вследствие стерических затруднений, создаваемых алкильными заместителями в доноре. В случае аминов типа триэтилендиамина и хинуклидина зарегистрировано образование ЭДА-комплексов в растворах [13].

Образование ЭДА-комплексов между хинонами и донорами электрона сопровождается появлением в ИК-спектре полосы переноса заряда (ПЗ) [8]. Энергия полосы ПЗ является линейной функцией одноэлектронного потенциала полуволн восстановления хинона в ацетонитриле $E_{\nu_2}(Q^-/Q)$, причем тангенс угла наклона равен 0,95 для гексаметилбензола и 0,8 для других доноров [14]. Отличие тангенса угла наклона данных зависимостей в случае гексаметилбензола по сравнению с другими донорами объясняется стерическим влиянием метильных групп в доноре, которое приводит к увеличению расстояния между донором и хиноном в ЭДА-комплексе [15]. Тангенс угла наклона аналогичных зависимостей энергии полосы ПЗ от потенциала ионизации ароматического донора электрона близок к 0,9 [15, 16]. Незначительное отклонение от линейной зависимости энергии полосы ПЗ от $E_{\nu_2}(Q^-/Q)$ наблюдается для хинонов с сильными электроноакцепторными заместителями (цианзамещенные хинона (I)) [17].

Наличие локализованного взаимодействия существенно влияет на положение полосы ПЗ. Особенно ярко это выражено в случае комплексов хингидронного типа. Так, образование относительно слабой Н-связи в ЭДА-комплексах хинонов с гидрохинонами или *n*-фенилендиаминами при переходе от раствора к кристаллическому состоянию приводит к понижению энергии перехода с ПЗ на 5000—11 000 см⁻¹ [18—21]. Этот сдвиг обусловлен именно образованием Н-связи, так как положение полосы ПЗ комплексов без Н-связи слабо зависит от агрегатного состояния.

Сильная зависимость взаимодействия в комплексах хингидронного типа от взаимной ориентации хинона и донора доказана при изучении производных парациклофана (A) и (B) [22]:



Полоса ПЗ в спектре соединения (А) наблюдается при 462 нм, тогда как соединение (Б) поглощает в этой области в 30 раз слабее; полоса ПЗ соединения (Б) имеет максимум при 346 нм. Аналогично ведут себя метоксизамещенные производные (А) и (Б). Следовательно, Н-связь в этих структурах не играет роли (наличие Н-связи в кристаллических комплексах приводит к сдвигу полосы ПЗ в область 600 нм [19]). Электронодонорно-акцепторное взаимодействие в данных структурах аналогично взаимодействию в соответствующих π-комплексах, образующихся в растворе. Полоса ПЗ наблюдается также для многослойных структур, аналогичных (А) и (Б), но с дополнительным бензольным кольцом между хиноном и гидрохиноном; однако взаимная ориентация донора и акцептора в таких структурах не играет роли [23].

Энергия состояния с ПЗ у ЭДА-комплексов хинонов существенно зависит также от молекулярного окружения. Увеличение полярности растворителя при переходе от циклогексана к ацетонитрилу снижает энергию перехода с ПЗ от 1,43 до 1,34 эВ для ЭДА-комплекса хлоранила (II) с ТМФД [24].

Специфическое взаимодействие со средой может оказывать сильное влияние на процесс образования хингидронных комплексов в растворе. В спектрах ЭДА-комплексов орто-хинонов с соответствующими гидрохинонами имеется полоса ПЗ с максимумом при 440 нм. Однако при растворении образцов в спиртах и эфирах образования комплексов не наблюдается вследствие наличия Н-связей с молекулами растворителя [25].

Хиноны способны образовывать также с ароматическими аминами комплексы, имеющие ионную структуру [8, 26]. Ионные комплексы могут существовать одновременно с неполярными ЭДА-комплексами и обнаруживаются только в относительно полярных растворителях или кристаллах. Динамика системы, включающей одновременно полярный и неполярный ЭДА-комплексы, подробно изучена для комплексов (II) с ТМФД [24, 27–32]. В смеси этилового эфира с изо-пропанолом (3:1) помимо поглощения, характерного для неполярного ЭДА-комплекса, наблюдаются полосы при 635, 520 и 434 нм, обусловленные поглощением соответствующих радикалов, и полоса обратного ПЗ при 1100 нм [29, 30]. Образование радикалов в этой системе было доказано методом ЭПР [24]. Предполагается наличие равновесия:



Ионные комплексы возникают в том случае, если концентрация неполярного ЭДА-комплекса превышает определенное значение [29, 30]; они образуются из агрегатов неполярных ЭДА-комплексов типа кластеров за счет возрастания полярности микроокружения в этих агрегатах, что способствует ионизации. Однако в [22] агрегации нейтральных ЭДА-комплексов не обнаружено даже при температурах вплоть до 185 К.

В полярных растворителях нейтральные ЭДА-комплексы хинонов с ароматическими аминами диссоциируют на свободные ион-радикалы [8, 26, 27], присутствие которых в ацетонитрильных растворах (II) с ТМФД зарегистрировано методом ЭПР [31]. Кинетика диссоциации изучена методом импульсного фотолиза в ацетонитрильных растворах ТМФД и 2,6-дифенил-1,4-бензохинона (III) [33]; ЭДА-комплексы диссоциируют с константой скорости $5,5 \cdot 10^3$ с⁻¹, а энталпия и энтропия активации равны 3,6 ккал/моль и —29 кал/моль·град соответственно. Большая отри-

цательная величина энтропии указывает на существенную реорганизацию молекул среды при диссоциации неполярного ЭДА-комплекса на ион-радикалы. Сопоставление величин констант диссоциации с $E_{\text{v}_2}(Q^-/Q)$ для серии хинонов показало, что наблюдаемая экспериментально свободная энергия переноса электрона ниже значений, вычисленных исходя из величин соответствующих одноэлектронных потенциалов [34].

Следует отметить, что в хингидронных комплексах протекают термические реакции переноса электрона и атома водорода [20, 21, 25].

Таким образом, структура молекулярного окружения, так же как взаимная ориентация реагентов в комплексе и специфика взаимодействий между ними, существенно влияет на энергию состояния с полным переносом заряда и, следовательно, на кинетику реакций, включающих стадию переноса заряда.

2. Триплетные эксиплексы хинонов

Сродство к электрону молекулы в электронно-возбужденном состоянии выше, чем в основном, на величину, которая обычно приравнивается энергии возбуждения [35]. Поэтому ЭДА-комpleксы в триплетном состоянии — триплетные эксиплексы (ТЭ) — имеют структуру, характеризующуюся более высоким вкладом состояния с полным переносом заряда по сравнению со структурой соответствующих ЭДА-комплексов в основном состоянии. Также, как и ЭДА-комплексы в основном состоянии, ТЭ можно разделить по строению на полярные и неполярные в зависимости от вклада полярного состояния с полным ПЗ.

Неполярные триплетные состояния ЭДА-комплексов хинонов существенно отличаются по своим характеристикам от соответствующих 3Q . Например, (I) и его производные практически не фосфоресцируют в замороженных растворах, не обладающих электронодонорными свойствами растворителей. Введение в эти растворы слабых доноров электрона (арomaticских углеводородов) приводит к существенному возрастанию интенсивности фосфоресценции [36—38], которая наблюдается при фотовозбуждении на длине волн в области полосы ПЗ. Полосы фосфоресценции ЭДА-комплексов хинонов уширены и сдвинуты в длинноволновую область по сравнению со спектрами фосфоресценции хиона, причем тем больше, чем сильнее электронодонорная способность aromaticкого углеводорода [38]. Спектры фосфоресценции ЭДА-комплексов (I) и его производных с aromaticкими углеводородами близки по положению и форме полос к спектру фосфоресценции исходного хиона; это указывает на то, что основной вклад в структуру ЭДА-комплексов в триплетном состоянии вносит структура с возбуждением, локализованным на молекуле хиона.

Триплетные состояния ЭДА-комплексов с локализованным возбуждением, образованных (II) и слабыми донорами электрона, зарегистрированы по поглощению методами импульсного [39] и лазерного [40, 41] фотолиза. Спектры триплет-триплетного поглощения растворов (II) в бензоле, ацетоне и диоксане при комнатной температуре или в смеси диэтиловый эфир — изопентан — этиловый спирт (ЭПА) в присутствии метилметакрилата при 77 К обладают слабыми полосами в области $\lambda > 550$ нм, где поглощение (II) в триплетном состоянии практически отсутствует. Аналогичные спектры поглощения имеют триплетные эксиплексы (ТЭ), образующиеся при тушении дурохиона (IV) в триплетном состоянии слабыми донорами электрона в неполярных растворителях и в ацетонитриле [42—44].

Фотовозбуждение ЭДА-комплексов хинонов в области полосы ПЗ в системах, где энергия состояния с полным переносом заряда ниже энергии триплетного состояния, не приводит к образованию каких-либо промежуточных продуктов [38, 45—48]. Основным каналом дезактивации полярного синглетного электронно-возбужденного состояния ЭДА-комплекса является быстрый безызлучательный переход в основное состояние. Скорость этого процесса определяется скоростью колебательной ре-

лаксации и релаксационных процессов в молекулярном окружении и составляет величину $\geq 10^{11} \text{ с}^{-1}$, что существенно выше скорости диссоциации на ион-радикалы и скорости синглет-триплетных переходов [49].

При тушении ${}^3\text{Q}$ донорами электрона в указанных системах наблюдается образование полярных ТЭ [43—46]. Спектры поглощения ТЭ содержат полосы, характерные для соответствующих ион-радикалов, что типично для экзиплексов с полным переносом заряда. Абсолютного совпадения спектров поглощения полярных ТЭ в инертных растворителях со спектрами поглощения соответствующих ион-радикалов не наблюдается вследствие сильного перекрывания электронных облаков радикалов в комплексах типа «сэндвич». Например, спектр поглощения полярного ТЭ соединения (III) с ТМФД содержит полосы, характерные для катион-радикала ТМФД, но соотношение интенсивностей этих полос в спектрах ТЭ и ТМФД $^+$ различное (рис. 1). Наличие Н-связи между ион-радикалами в полярном ТЭ приводит к большему сходству спектров поглощения ТЭ и ион-радикалов. Например, спектр поглощения ТЭ систем (III) — дифениламин (ДФА), приведенный на рис. 2, практически полностью совпадает со спектром поглощения катион-радикала ДФА [45, 50]. Образование Н-

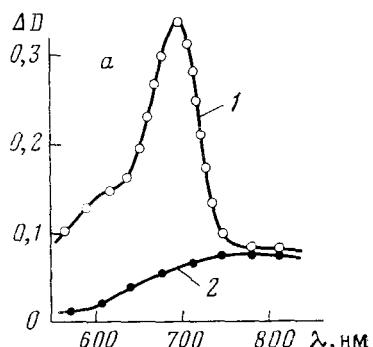


Рис. 1

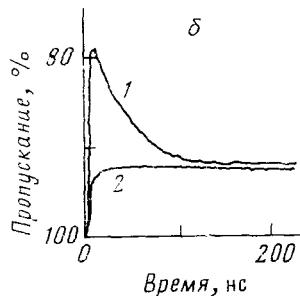


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения растворов 2,6-дифенилбензохинона-1,4 и N,N,N',N'-тетраметилфенилдиамина-1,4 в дибутилфталате, подвергнутых лазерному фотолизу, полученные к концу лазерного импульса: 1 — ${}^3\text{Q}$ (получено в отсутствие ТМФД), 2 — полярный ТЭ (получено при концентрации ТМФД 0,15 моль/л); 3 — спектр поглощения катион-радикала ТМФД в ацетонитриле [46]

Рис. 2. а — Спектры поглощения толуольных растворов 2,6-дифенилбензохинона-1,4 и Ph_2NH , подвергнутых лазерному фотолизу при -12°C : 1 — получен к концу лазерного импульса (суперпозиция спектров ТЭ и Ph_2N^+), 2 — через 150 нс после лазерного импульса (спектр Ph_2N^+); б — кинетика гибели ТЭ, зарегистрированная по поглощению при 690 нм (1) и образования Ph_2N^+ при 830 нм (2) [50]

связи приводит к уменьшению электронного перекрывания между радикалами вследствие нарушения структуры «сэндвич». В этой системе наблюдается химическая поляризация ядер (ХПЯ), которая формируется в ходе фотолиза по триплетному механизму при геминальной рекомбинации ион-радикальных пар [50]. Для аналогичных систем с участием (II) отмечено, что спектр поглощения анион-радикальной части ТЭ с водородной связью совпадает со спектром поглощения анион-радикала (II) в спиртовых растворах, где образуются водородные связи с молекулами растворителя [51, 52].

Введение сольватирующих добавок, например спиртов, вызывает изменение спектров поглощения полярных ТЭ. При содержании метанола в бензоле 10% спектры поглощения ТЭ практически отвечают суперпо-

зии спектров поглощения соответствующих ион-радикалов [43, 44, 53]. Молекулы спирта образуют водородные связи с анион-радикалом хинона в ТЭ [54]. Сольватированные полярные ТЭ имеют строение сольватно-разделенной ионной пары.

В системах, характеризующихся близкими величинами энергий состояний с полным ПЗ и с локализованным возбуждением, сольватация вызывает наиболее сильные изменения структуры ТЭ и смешает равновесие (схема типа (1) с участием 3Q) в сторону образования ион-радикальных пар в триплетном состоянии [42—44]. Например, введение незначительного количества метанола в бензол (диэлектрическая проницаемость растворителя при этом практически не изменяется) или увеличение диэлектрической проницаемости среды до 5 путем введения соответствующего количества ацетонитрила в бензол приводят к образованию ион-радикальных пар при фотовозбуждении хинона (IV) в присутствии трифениламина (ТФА) уже при относительно низких концентрациях ТФА, при которых образование полярного ТЭ в этой системе в бензоле практически не наблюдается [44]. Влияние сольватации и диэлектрической проницаемости среды обусловлены изменением энергии состояния с полным ПЗ.

Константа скорости безызлучательного перехода в основное состояние ($k_{\text{тэ}}$) полярных ТЭ с энергией, превышающей 1 эВ (например, ТЭ системы (II) — ТФА), слабо зависит от полярности и вязкости растворителя (табл. 1). В случае ТЭ с низкой энергией эта константа уменьшается при возрастании полярности среды (ТЭ системы (III) — ТМФД, табл. 1). Сольватация метанолом вызывает увеличение или уменьшение $k_{\text{тэ}}$ полярных ТЭ с высокой и низкой энергией соответственно. Величина $k_{\text{тэ}}$ возрастает по мере снижения энергии состояния с полным переносом заряда [43, 54], отклонения от этой закономерности наблюдаются только при очень низких значениях указанной энергии.

Кинетика процесса безызлучательной дезактивации ТЭ хинонов до основного состояния подчиняется правилу энергетического интервала для процессов внутренней конверсии, что свидетельствует о важной роли фактора Франка — Кондона в процессах безызлучательной дезактивации ТЭ. Этот же фактор ответственен за увеличение $k_{\text{тэ}}$ при образовании водородных связей с молекулами среды или между радикалами в ТЭ. Константа $k_{\text{тэ}}$ незначительно уменьшается при повышении давления до 3 кбар [55].

Триплетные эксиплексы участвуют в качестве промежуточных частиц во многих фотохимических реакциях хинонов — фотоприсоединения, фотовозмещения, сенсибилизированной фотоизомеризации и фоторазложения. Так, *n*-бензохинон (I) фотохимически устойчив в бензоле, но в присутствии трифтормукусной кислоты образуется 4-феноксилен [56]. Предполагается, что эта реакция включает стадию образования неполярного ТЭ в виде бирадикального аддукта, в котором протекает катализируемый кислотой перенос протона. Существование этого аддукта подтверждено методом химической поляризации ядер (ХПЯ) при фотовозбуждении ЭДА-комплекса фторанила с бензолом в области полосы ПЗ [57]. В циклоприсоединении олефинов к триплетам хинонов также участвует ТЭ, представляющий собой бирадикальный аддукт или структуру с существенным вкладом состояния с полным переносом заряда [58—62]. Эти эксиплексы тушатся O_2 , SO_2 , нуклеофильными реагентами и протонируются в присутствии кислот с образованием разнообразных продуктов. Одновременное исследование методами ХПЯ и пикосекундного лазерного фотолиза природы промежуточных продуктов, возникающих при фотолизе системы хлоранил (II) — 1,1-диметиленден в ацетонитриле, показало, что первичным продуктом взаимодействия 3Q с олефином является ион-радикальная пара¹.

¹ См. Rentzepis P. M., Steyert D. W., Roth H. D., Abelt C. I. J. Phys. Chem. 1985, v. 89, p. 3955.

Таблица 1

**Константы скорости гибели триплетных эксплексов хинонов
при комнатной температуре**

Донор электрона	Растворитель	$k_{T\beta} \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹	Ссылки
Дурохинон			
2-Метоксинафталин	бензол	0,6	[42]
»	ацетонитрил	0,4	[42]
Трифениламин	бензол	0,5	[44]
»	бензол — метанол (20 : 1)	3,0	[44]
2,6-Дифенил-бензохинон-1,4			
Трифениламин	бензол	5,0	[53]
»	толуол	5,1	[53]
»	перфторбензол	5,0	[53]
»	1,4-Диоксан	8,6	[53]
»	вазелиновое масло	5,6	[53]
»	дибутилфталат	7,2	[53]
»	тетрагидрофуран	7,6	[53]
»	тетрахлорэтан	27	[53]
»	амиловый спирт	19	[53]
»	бензол — метанол (20 : 1)	12	[53]
Дифениламин	толуол	28	[50]
»	перфторбензол	11	[50]
»	тетрагидрофуран	10	[50]
»	дибутилфталат	68	[50]
»	вазелиновое масло	12	[50]
4-Фениланилин	диоксан	50	*
»	бензол	25	*
4-Фениланилин	толуол	25	*
»	CHCl ₃	22	*
»	CH ₂ Cl ₂	35	*
»	1,1,2,2-Тетрахлорэтан	19	*
»	1,2-Дихлорэтан	32	*
»	тетрагидрофуран	55	*
N,N-Диметил-4-метоксианилин	толуол	23	[84]
N,N,N',N'-Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	толуол	≥50	[45]
»	дибутилфталат	26	[45]
»	тетрагидрофуран	30	[45]
2,6-Дифенил-3-хлорбензохинон-1,4			
Нафталин	бензол	9,5	[43]
»	бензол — метанол (20 : 1)	11	[43]
1,2,3-Триметоксибензол	бензол	1,6	[43]
»	бензол — метанол (20 : 1)	2,7	[43]
4-Фениланилин	толуол	42	*
»	1,1,2,2-тетрахлорэтан	51	*
Трифениламин	бензол	6,4	[43]
»	бензол — метанол (20 : 1)	13	[43]
N,N-Диметил-4-метоксианилин	бензол	12	[43]
»	бензол — метанол (20 : 1)	18	[43]
N,N,N',N'-Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	бензол	≥50	[43]
2,6-Дифенил-3,5-дихлорбензохинон-1,4			
Трифениламин	бензол	10	[43]
»	бензол — метанол (20 : 1)	21	[43]
4-Фениланилин	толуол	≥140	*
Хлоранил			
Трифениламин	бензол	15	[43]
»	бензол — метанол (20 : 1)	25	[43]
1-Метилимидазол	диоксан	6,5	[51]
1-Метилбензимидазол	диоксан	5,0	[51]
2-Этилинидазол	диоксан	≥50	[51]
Индол	диоксан	≥50	[51]
1-Этилинидазол	диоксан	≥50	[51]
4-Фениланилин	толуол	≥140	*
Дифениламин	1,2-дихлорэтан	110	[48]

Таблица 1 (окончание)

Донор электрона	Растворитель	$k_{T\Theta} \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	Ссылки
Хлоранил			
Дурол	1,2-дихлорэтан	20	[48]
»	этилацетат	20	[48]
»	диоксан	17	**
»	бензол	22	**
»	эфир	40	**
»	дихлорметан	21	**
»	CCl ₄	31	***
Гексаметилбензол	бензол	21	***
»	CCl ₄	26	***
Пентаметилбензол	бензол	20	***
»	CCl ₄	23	***
<i>n</i> -Ксиол	бензол	10	***
»	CCl ₄	6,2	***
Мезитилен	бензол	11	***
»	CCl ₄	7,6	***
<i>m</i> -Ксиол	бензол	1,8	***
»	CCl ₄	2,1	***
Толуол	бензол	0,52	***
»	CCl ₄	0,56	***

* См. Левин П. П., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 2587.

** См. Kobashi H., Kondo T., Funabashi M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, v. 56, p. 2347.

*** См. Левин П. П., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 1435.

Предполагается, что первоначальное образование полярных ТЭ является универсальным процессом в многочисленных фотохимических реакциях присоединения с участием хинонов [62]. Исследование ХПЯ при фотоизомеризации олефинов [63] и разнообразных циклических углеводородов [64—69], при фоторазложении тиминовых димеров [70], при димеризации олефинов и диссоциации их циклодимеров [71] и димера антрацена [72], сенсибилизированных хинонами, показывает, что все эти реакции включают стадию образования ион-радикальных пар вследствие переноса электрона с реагента на ³Q. Первичным актом при нуклеофильном замещении сульфопроизводных антрахинона-9,10 (V) в присутствии алифатических аминов является перенос электрона с амина на молекулу хинона в триплетном состоянии с дальнейшим замещением в ион-радикальной паре [73]. Аналогично протекает фотозамещение окси- и аминопроизводных (V) [74]. При сенсибилизированном хинонами декарбоксилировании мочевой кислоты также осуществляется перенос электрона на ³Q [75].

III. ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛАМ ХИНОНОВ В ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

1. Кинетика тушения молекул хинонов в триплетных состояниях донорами электрона

Кинетика и механизм тушения триплетных состояний хинонов донорами электрона в жидкых растворах изучалась методами импульсного и лазерного фотолиза. Получены константы скорости тушения триплетных состояний соединений (IV) [42, 44, 76—82], (II) [40, 48, 51, 52, 83], (III) [45, 46, 84], 2-метилнафтохинона-1,4 (VI) [85], 2-сульфоантрахинона-9,10 (VII) [86—88], антантрона (VIII) [89, 90] различными донорами электрона (табл. 2). Исследована также кинетика тушения триплетного состояния (VIII) свободными радикалами, которые в этой реакции служат в качестве доноров электрона [91]. Оценены константы скорости тушения триплетного состояния 2,6-дисульфоантрахинона-9,10 (или его сольваты) в воде различными анионами, которые составляют 10⁶—10⁷ л/моль·с [92, 93]. Триплетное состояние 2-метилсульфоантрахинона-9,10 тушится Cl⁻ в воде с константой скорости ~10⁷ л/моль·с [94].

Таблица 2

Константы скорости тушения триплетных состояний хинонов донорами электрона и атома водорода в жидкых растворах при комнатной температуре

Тушитель	Растворитель	k_q , л/моль·с	Ссылки
Дурохинон			
N,N-Диметил-4-метоксианилин	бензол	$1,2 \cdot 10^{10}$	[42]
»	ацетонитрил	$1,3 \cdot 10^{10}$	[42]
»	метанол	$1,4 \cdot 10^{10}$	[42]
N,N-Диметиланилин	бензол	$7,7 \cdot 10^9$	[42]
»	ацетонитрил	$9,9 \cdot 10^9$	[42]
»	метанол	$1,1 \cdot 10^{10}$	[42]
N,N-Диэтиланилин	циклогексан	$8,0 \cdot 10^9$	[77]
»	ацетонитрил	$9,4 \cdot 10^9$	[77]
Анилин	вода — метанол (4 : 1), рН 8	$3,0 \cdot 10^9$	[81]
PhNH ₃ ⁺	вода — метанол (4 : 1), рН 2,4	$5,0 \cdot 10^7$	[81]
PhNH ₃ ⁺	вода — метанол (4 : 1), рН — 2	$< 10^7$	[81]
Дифениламин	бензол	$7,3 \cdot 10^9$	[42]
»	ацетонитрил	$7,5 \cdot 10^9$	[42]
»	метанол	$8,4 \cdot 10^9$	[42]
Три- <i>n</i> -толиламин	вода — этанол (2 : 1)	$3,0 \cdot 10^9$	[78]
»	бензол	$6,7 \cdot 10^9$	[42]
»	ацетонитрил	$1,0 \cdot 10^{10}$	[42]
Трифениламин	метанол	$1,0 \cdot 10^{10}$	[42]
»	бензол	$6,5 \cdot 10^7$	[42]
»	ацетонитрил	$7,8 \cdot 10^9$	[42]
Три- <i>n</i> -бромфениламин	метанол	$8,0 \cdot 10^9$	[42]
»	бензол	$4,2 \cdot 10^6$	[42]
»	ацетонитрил	$6,4 \cdot 10^9$	[42]
Триметиламин	метанол	$8,0 \cdot 10^9$	[42]
Me ₃ NH ⁺	вода — метанол (4 : 1), рН 11	$3,0 \cdot 10^8$	[81]
Триэтиламин	вода — метанол (4 : 1), рН 7	$< 10^7$	[81]
»	циклогексан	$2,0 \cdot 10^9$	[77]
Et ₃ NH ⁺	ацетонитрил	$6,0 \cdot 10^9$	[77]
Триэтиламин	вода — метанол (4 : 1), рН 2	$< 10^6$	[81]
Et ₃ NH ⁺	изо-пропанол	$7,1 \cdot 10^8$	[76]
»	вода — метанол (4 : 1), рН 2	$< 10^6$	[81]
втор.-Бутиламин	изо-пропанол	$2,3 \cdot 10^8$	[76]
Диазабициклооктан	вода — метанол (4 : 1), рН 2,1	$1,3 \cdot 10^7$	[81]
»	вода — метанол (4 : 1), рН 0	$3,0 \cdot 10^6$	[81]
CH ₃ CH(CO ₂ ⁻)NH ₂	вода — метанол (4 : 1), рН 10,2	$1,0 \cdot 10^8$	[81]
CH ₃ CH(CO ₂ ⁻)NH ₃ ⁺	вода — метанол (4 : 1), рН 5,4	$5 \cdot 10^5$	[81]
—O ₃ SCH ₂ NH ₂	вода — метанол (4 : 1), рН 7,2	$2,7 \cdot 10^7$	[81]
NCCH ₂ NH ₂ +NCCH ₂ NH ₃ ⁺	вода — метанол (4 : 1), рН 5,3	$1 \cdot 10^6$	[81]
NCCH ₂ NH ₃ ⁺	вода — метанол (4 : 1), рН 3,3	$< 10^5$	[81]
NH ₃	вода — метанол (4 : 1), рН 10—11	$3,0 \cdot 10^6$	[81]
NH ₄ ⁺	вода — метанол (4 : 1), рН 4—5	$< 10^5$	[81]
1,3,5-Триметоксибензол	вода — этанол (2 : 1)	$3,3 \cdot 10^9$	[78]
1,2,3-Триметоксибензол	бензол	$5,5 \cdot 10^7$	[42]
»	ацетонитрил	$2,2 \cdot 10^8$	[42]
»	метанол	$3,0 \cdot 10^9$	[42]
2-Метоксинафталин	бензол	$4,2 \cdot 10^7$	[42]
»	ацетонитрил	$1,0 \cdot 10^8$	[42]
»	метанол	$2,2 \cdot 10^9$	[42]
Дибенз-18-краун-6	бензол	$7,6 \cdot 10^6$	[42]
»	ацетонитрил	$5,5 \cdot 10^7$	[42]
»	метанол	$9,5 \cdot 10^8$	[42]

Таблица 2 (продолжение)

Тушитель	Растворитель	k_q , л/моль·с	Ссылки
Дурохинон			
2,3-Диметилнафталин	бензол	$3,2 \cdot 10^6$	[42]
»	ацетонитрил	$3,3 \cdot 10^6$	[42]
»	метанол	$4,3 \cdot 10^7$	[42]
2,6-Диметилнафталин	бензол	$1,6 \cdot 10^6$	[42]
»	ацетонитрил	$3,3 \cdot 10^6$	[42]
»	метанол	$1,1 \cdot 10^8$	[42]
Пентаметилбензол, нафталин	бензол, ацетонитрил, метанол	$< 5 \cdot 10^4$	[42]
Cl ⁻	вода — метанол (4 : 1), pH 7	$1,0 \cdot 10^7$	[81]
»	вода — метанол (4 : 1), pH 2	$1,0 \cdot 10^9$	[81]
Br ⁻	вода — метанол (4 : 1), pH 7	$4,0 \cdot 10^9$	[81]
OH ⁻	вода — метанол (4 : 1), pH 10—12	$1,5 \cdot 10^9$	[81]
I ⁻	вода — метанол (4 : 1), pH 7	$9,0 \cdot 10^9$	[81]
»	ацетонитрил	$9,9 \cdot 10^9$	[82]
Ag ⁺	вода — метанол (2,3 : 1)	$1,5 \cdot 10^6$	[82]
»	ацетонитрил	$5 \cdot 10^5$	[82]
Fe ²⁺	вода — этанол (2 : 1)	$1,3 \cdot 10^9$	[78]
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	вода — этанол (2 : 1)	$2,6 \cdot 10^9$	[78]
»	вода — метанол (2,3 : 1)	$4,3 \cdot 10^9$	[82]
IrCl ₆ ³⁻	вода — метанол (2,3 : 1)	$4,1 \cdot 10^9$	[82]
SCN ⁻	вода — метанол (2,3 : 1)	$4,6 \cdot 10^9$	[82]
»	ацетонитрил	$8,1 \cdot 10^9$	[82]
CO ₃ ²⁻	вода — этанол (2 : 1)	$7,3 \cdot 10^7$	[78]
Дурогидрохинон	изо-пропанол	$2,1 \cdot 10^9$	[150]
»	циклогексан	$6,2 \cdot 10^9$	[149]
»	этанол	$3,9 \cdot 10^9$	[149]
4-Фенилфенол	бензол	$1,2 \cdot 10^{10}$	[42]
»	ацетонитрил	$2,3 \cdot 10^9$	[42]
»	метанол	$6,9 \cdot 10^9$	[42]
Хлоранил			
Нафталин	пропиленцианид	$7,0 \cdot 10^9$	[83]
Акрилонитрил	1,2-дихлорэтан	$3,1 \cdot 10^4$	[40]
Дурол	1,2-дихлорэтан	$3,1 \cdot 10^9$	[48]
Метилметакрилат	1,2-дихлорэтан	$5,1 \cdot 10^6$	[40]
»	ацетонитрил	$6,7 \cdot 10^6$	[40]
Стирол	1,2-дихлорэтан	$2,5 \cdot 10^9$	[40]
»	ацетонитрил	$8,0 \cdot 10^9$	[40]
Пиразол	диоксан	$4 \cdot 10^7$	[51]
»	ацетонитрил	$7 \cdot 10^7$	[51]
Имидазол	диоксан	$2,0 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$4,1 \cdot 10^9$	[51]
1-Метилимидазол	диоксан	$2,6 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$4,7 \cdot 10^9$	[51]
Бензимидазол	диоксан	$1,4 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$6,3 \cdot 10^9$	[51]
1-Метилбензимидазол	диоксан	$1,1 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$4,8 \cdot 10^9$	[51]
Индазол	диоксан	$1,4 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$5,3 \cdot 10^9$	[51]
2-Этилиндазол	диоксан	$3,4 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$9,6 \cdot 10^9$	[51]
Ипидол	диоксан	$5,0 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$1,3 \cdot 10^{10}$	[51]
1-Этилиндол	диоксан	$5,4 \cdot 10^9$	[51]
»	ацетонитрил	$1,2 \cdot 10^{10}$	[51]
Тетрахлоргидрохинон	диоксан	$1,7 \cdot 10^9$	[152]
»	1,2-дихлорэтан	$3,6 \cdot 10^9$	[152]
»	ацетонитрил	$4,7 \cdot 10^9$	[152]

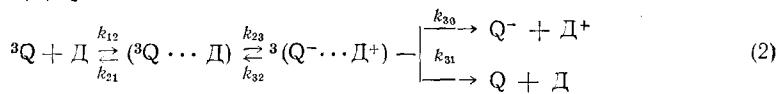
Таблица 2 (продолжение)

Тушитель	Растворитель	k_q , л/моль·с	Ссылки
Фторанил			
Тетрафторгидрохинон	бензол	$2,0 \cdot 10^9$	[57]
2,6-Дифенилбензохинон-1,4			
N,N,N',N'-Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	толуол	$1,8 \cdot 10^{10}$	[45]
Трифениламин	дибутилфталат	$1,1 \cdot 10^9$	[45]
»	толуол	$5,0 \cdot 10^9$	[45]
Дифениламин	дибутилфталат	$3,3 \cdot 10^8$	[45]
»	толуол	$7,9 \cdot 10^9$	[45]
2,3,5-Триметилфенол	дибутилфталат	$5,1 \cdot 10^8$	[45]
2,4,6-Триметилфенол	бензол	$1,1 \cdot 10^{10}$	[151]
4-Фенилфенол	бензол	$9,9 \cdot 10^9$	[151]
2,6-Дифенилгидрохинон	бензол	$1,0 \cdot 10^{10}$	[151]
2,6-Дифенил-4-дифенилметилфенол	бензол	$1,0 \cdot 10^{10}$	[151]
2-Фенил-6-тет-бутил-4-дифенилметилфенол	бензол	$9,2 \cdot 10^9$	[151]
2,6-Ди-тет-бутил-4-дифенилметилфенол	бензол	$5,6 \cdot 10^9$	[151]
2,4,6-Три-тет-бутил-фенол	бензол	$3,4 \cdot 10^9$	[151]
2,3-Дихлорфенол	бензол	$2,3 \cdot 10^9$	[151]
3-Нитрофенол	бензол	$9,1 \cdot 10^9$	[151]
2,6-Ди-тет-бутил-4-нитрофенол	бензол	$1,3 \cdot 10^{10}$	[151]
4-Нитрофенол	бензол	$6,6 \cdot 10^9$	[151]
2,4-Динитрофенол	бензол	$2,7 \cdot 10^9$	[151]
2,6-Динитрофенол	бензол	$4,2 \cdot 10^9$	[151]
2,4,6-Тринитрофенол	бензол	$7,3 \cdot 10^9$	[151]
2-Метилнафтохинон-1,4			
Тимин	вода	$2,7 \cdot 10^8$	[85]
Урацил	вода	$3,0 \cdot 10^9$	[85]
6-Метиурацил	вода	$3,2 \cdot 10^9$	[85]
2-Сульфоантрахинон-9,10			
NCSe ⁻	вода	$3,7 \cdot 10^9$	[86]
NO ₂ ⁻	вода	$3,2 \cdot 10^9$	[86]
I ⁻	вода	$4,2 \cdot 10^9$	[86]
N ₃ ⁻	вода	$3,1 \cdot 10^9$	[86]
Br ⁻	вода	$3,8 \cdot 10^9$	[86]
NCS-	вода	$3,9 \cdot 10^9$	[86]
OH ⁻	вода	$0,3 \cdot 10^9$	[86]
Cl ⁻	вода	$0,5 \cdot 10^9$	[86]
ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻	вода	$< 10^6$	[86]
Антантроп			
N,N-Диметил-4-метоксианилин	бензол	$7,6 \cdot 10^9$	[89]
»	ацетонитрил	$9,2 \cdot 10^9$	[89]
Трифениламин	бензол	$4,6 \cdot 10^5$	[89]
»	ацетонитрил	$2,3 \cdot 10^9$	[89]
4-Аминодифенил	бензол	$4,6 \cdot 10^9$	[89]
»	ацетонитрил	$5,3 \cdot 10^9$	[89]
4-Броманилин	бензол	$4,8 \cdot 10^8$	[89]
»	ацетонитрил	$4,8 \cdot 10^9$	[89]
4-Метоксидифенил	бензол	$3,5 \cdot 10^5$	[89]
»	ацетонитрил	$3,9 \cdot 10^5$	[89]
2,6-Дифенилгидрохинон	бензол	$2,8 \cdot 10^9$	[151]
»	ацетонитрил	$2,1 \cdot 10^9$	[151]
2,4,6-Триметилфенол	бензол	$3,2 \cdot 10^9$	[151]
»	ацетонитрил	$5,8 \cdot 10^8$	[151]
2,6-Ди-тет-бутил-4-метилфенол	бензол	$9,2 \cdot 10^7$	[151]
»	ацетонитрил	$2,2 \cdot 10^7$	[151]
2,3,5-Триметилфенол	бензол	$2,3 \cdot 10^9$	[151]
»	ацетонитрил	$4,8 \cdot 10^8$	[151]
4-Фенилфенол	бензол	$2,3 \cdot 10^9$	[151]
»	ацетонитрил	$2,8 \cdot 10^7$	[151]

Таблица 2 (окончание)

Тушитель	Растворитель	k_q , л/моль·с	Ссылки
Антантрон			
2,3-Дихлорфенол	бензол	$5,3 \cdot 10^7$	[151]
»	ацетонитрил	$8,3 \cdot 10^6$	[151]
3-Нитрофенол	бензол	$1,1 \cdot 10^7$	[151]
»	ацетонитрил	$1,9 \cdot 10^6$	[151]
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-нитрофенол	бензол	$7,2 \cdot 10^6$	[151]
»	ацетонитрил	$3,4 \cdot 10^6$	[151]
4-Нитрофенол	бензол	$5,7 \cdot 10^6$	[151]
»	ацетонитрил	$1,0 \cdot 10^6$	[151]
2,6-Динитрофенол	бензол	$4,0 \cdot 10^5$	[151]
»	ацетонитрил	$8,1 \cdot 10^5$	[151]
2,4-Динитрофенол	бензол	$1,9 \cdot 10^5$	[151]
»	ацетонитрил	$2,7 \cdot 10^5$	[151]
2,4,6-Тринитрофенол	бензол	$5,2 \cdot 10^4$	[151]
»	ацетонитрил	$1,5 \cdot 10^5$	[151]

Тушение возбужденных состояний путем переноса электрона описывается схемой (2) [95, 96].



В рамках этой схемы при условии $k_{31} \ll k_{30}$, которое обычно выполняется в полярных растворителях, в квазистационарном приближении константа скорости тушения (k_q) рассчитывается по формуле:

$$k_q = \frac{k_{12}}{1 + (1/K_{23} + k_{30}/k_{23}) k_{21}/k_{30}} \quad (3)$$

Константы скоростей элементарных стадий реакции (2) вычисляются по формулам:

$$k_{23} = k^0 \exp(-\Delta G_{23}^*/RT) \quad (4)$$

$$k_{23}/k_{32} = K_{23} = \exp(-\Delta G_{23}/RT) \quad (5)$$

где k^0 — частотный фактор, а ΔG_{23}^* и ΔG_{23} — свободная энергия активации и стандартная свободная энергия переноса электрона. В модели [95, 96] предполагается, что $k^0 = k_{30}$ и значение k_q в ацетонитриле вычисляется по формуле (6):

$$k_q, \text{ л/моль} \cdot \text{с} = 2 \cdot 10^{10} \{1 + 0,25 [\exp(\Delta G_{23}^*/RT) + \exp(\Delta G_{23}/RT)]\}^{-1} \quad (6)$$

Величина ΔG_{23}^* связана при этом с ΔG_{23} соотношением (7)

$$\Delta G_{23}^* = \frac{1}{2} \Delta G_{23} + \left[\left(\frac{1}{2} \Delta G_{23} \right)^2 + (\Delta G_{23}(0))^2 \right]^{1/2} \quad (7)$$

где $\Delta G_{23}(0)$ — внутренний барьер процесса переноса электрона, равный в ацетонитриле 2,4 ккал/моль. Предложены также другие соотношения, связывающие ΔG_{23}^* и ΔG_{23} — в приближении параболических энергетических поверхностей [97, 98]:

$$\Delta G_{23}^* = \Delta G_{23}(0) [1 + 0,25 \Delta G_{23}/\Delta G_{23}(0)]^2 \quad (8)$$

и формула, аналогичная соответствующему выражению для процесса переноса энергии [99]:

$$\Delta G_{23}^* = \Delta G_{23} + \Delta G_{23}(0) \ln \{1 + \exp[-\Delta G_{23} \ln 2/\Delta G_{23}(0)]\} (\ln 2)^{-1} \quad (9)$$

Величина ΔG_{23} вычисляется исходя из окислительно-восстановительных потенциалов и энергии триплетного состояния [95, 96, 100].

Зависимости k_q от ΔG_{23} , вычисленные по формуле (6) с использованием выражений (7)–(9), представлены на рис. 3. Там же приведены экспериментальные данные по тушению триплетных состояний соединений (IV) и (VII) неорганическими ионами в воде, а также соединения (IV) в триплетном состоянии в ацетонитриле и бензole ароматическими донорами электрона (см. табл. 2). Зависимости, соответствующие выражениям (7) и (9), описывают экспериментальные результаты в полярной среде. Зависимость, соответствующая формуле (8), предсказывает уменьшение k_q при больших отрицательных значениях ΔG_{23} , чего не наблюдается экспериментально. В работах [101, 102] обсуждены причины расхождения теории и эксперимента (наличие других каналов реакции, особенности организации среды вокруг пар заряженных и нейтральных реагентов и формы энергетической поверхности).

Удовлетворительная корреляция между k_q и ΔG_{23} еще не является доказательством того, что в ходе тушения осуществляется полный перенос заряда. Так, если при тушении соединения (IV) в триплетном состоянии некоторыми неорганическими ионами и ароматическими донорами в гидроксилсодержащих растворителях действительно наблюдается образование ион-радикалов даже при низких значениях k_q [42, 78, 80], то в ацетонитриле ион-радикалы образуются только при значениях k_q , близких к диффузионному пределу [42]. В случае тушения с низкими значениями k_q реакция может осуществляться путем образования неполярных ТЭ, которые с малой скоростью диссоциируют на ион-радикалы. Протонирование 3Q приводит к возрастанию электроноакцепторной способности. При протонировании соединения (IV) в триплетном состоянии значение k_q для анионов возрастает, а для катионов — уменьшается (табл. 2) [81].

Если промежуточный ТЭ имеет неполярную природу как в полярных, так и в неполярных растворителях, то величина k_q не изменяется при переходе от бензола к ацетонитрилу (табл. 2). Такие ТЭ обладают малым дипольным моментом, поэтому их энергия слабо зависит от диэлектрической проницаемости среды ϵ . Изменение природы ТЭ (переход от неполярного к полярному) в ходе увеличения ϵ приводит к резкому излу на зависимостях k_q от ϵ , как это наблюдается при тушении некоторых 3Q трифениламином [44, 89]. Введение сольватирующих добавок, которые образуют комплексы с ТЭ, также сопровождается значительным возрастанием k_q (см. табл. 2) вследствие изменения природы и энергии ТЭ [42, 44, 89].

Таким образом, кинетика и механизм тушения триплетных состояний хинонов донорами электрона определяются свойствами промежуточных ТЭ, которые ответственны и за закономерности процесса образования ион-радикалов в полярных средах.

2. Образование ион-радикалов в реакциях триплетных состояний хинонов

Перенос электрона к молекуле хиона в триплетном состоянии в полярных средах сопровождается образованием анион-радикала хиона и окисленной формы донора электрона, в качестве которого часто выступают молекулы растворителя. Ион-радикалы зарегистрированы методами импульсного и лазерного фотолиза при тушении триплетных состоя-

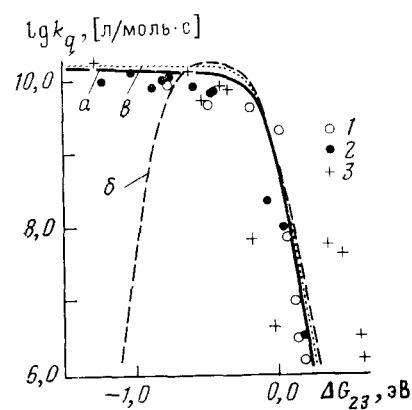


Рис. 3. Зависимости $\lg k_q$ от ΔG_{23} , вычисленные по формуле (6) с использованием выражений (7) (a), (8) (b) и (9) (δ), и экспериментальные значения k_q , полученные при тушении молекул хинонов в триплетном состоянии донорами электрона в воде (1), ацетонитриле (2) и бензole (3)

ний соединения (IV) ароматическими аминами [34, 42, 44, 54, 77–79, 82, 103, 104], ароматическими углеводородами [42, 78, 80], ацетоном [78], неорганическими анионами [78, 79, 81]; соединения (II) — ароматическими аминами [34, 48, 54, 105], гетероциклическими соединениями [51, 52], ароматическими углеводородами [41, 42, 83, 106–108], циклическими углеводородами [64], метилметакрилатом [40], некоторыми полярными растворителями [39, 83, 105, 108–110]; других производных (I) — ароматическими аминами и углеводородами [33, 34, 45, 46, 53–55]; нафтохинона-1,4 (IX) трифениламином [54]; соединения (VI) — пиримидинами [85]; соединения (V) и его производных — аминами [54, 111] и неорганическими анионами [86, 87, 92, 93, 112]; соединения (VIII) — ароматическими аминами [89]; производных дифенохиона — трифениламином [54]. Образование ион-радикалов однозначно следует из данных ХПЯ при фотолизе (II) в полярных растворителях в присутствии олефинов [63, 71] и некоторых циклических углеводородов [65–69]. Методом ЭПР наблюдалось образование ион-радикальных пар при фотолизе *трет*-бутилзамещенных (I) и *o*-бензохиона в замороженных диэтиламине и триэтиламине [113, 114], однако в [115] сделан вывод, что образуется пара нейтральных радикалов.

На основании данных по химической поляризации электронов (ХПЭ) и ХПЯ предполагается, что основным процессом при тушении ^3Q алифатическими аминами в спиртах является образование анион-радикалов хиона [116, 117]. Анион-радикал может образовываться в ходе вторичных процессов переноса протона [118]. Так, методом ХПЭ при фотолизе спиртовых растворов хионов в присутствии алифатических аминов в [76, 119–122] также зарегистрировано образование анион-радикалов хионов; однако в экспериментах по лазерному фотолизу замечено, что процесс образования этих радикалов протекает медленнее, чем гибель исходного триплетного состояния [76]. В экспериментах по пикосекундному лазерному фотолизу удалось однозначно показать, что при тушении триплета соединения (V) и его хлорированных производных триэтиламином в спирте происходит перенос электрона [111]. Для систем хион — органометаллические доноры [118, 123–127] и витамин К₁ — витамин С [128] вывод о том, что ион-радикалы образуются в ходе первичного акта, сделанный на основании данных ЭПР и ХПЭ, также представляется нам достаточно однозначным. В системе 9,10-фенантренхинон (X) — $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$ радикалы образуются при фотовозбуждении ЭДА-комплексов в области полосы ПЗ [118]. При фотолизе кристаллических образцов 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехина с добавкой 3,6-ди-*трет*-бутилбензохиона-1,2 обнаружен сигнал ЭПР, отнесенный к ион-радикальной паре [129, 130].

Образование ион-радикалов при взаимодействии хионов в триплетных состояниях с донорами электрона в полярных средах обычно протекает с близкими к 1,0 выходами в системах, где ΔG_{23} имеет отрицательное значение и величина k_q близка к диффузионному пределу [42, 78, 83]. Исключение составляют доноры, имеющие радикальный фрагмент, так как в этом случае образуется ионная пара в дублетном спиновом состоянии, в котором (в отличие от триплетного состояния) нет спинового запрета для перехода в основное (также дублетное) состояние исходных реагентов [91]. В случае систем с положительной ΔG_{23} и величиной k_q ниже диффузионного предела, высокие выходы радикалов наблюдаются только в гидроксилсодержащих растворителях [42].

Ион-радикалы образуются с высокими выходами при тушении ^3Q донорами электрона в мицеллярных растворах и микрозмульсиях, причем реагенты могут находиться как в одной, так и в разных фазах [78, 79, 80, 103, 104, 131]. В последнем случае электроны с поверхности мицеллы — места расположения донора, переходят через границу раздела фаз к молекуле хиона в триплетном состоянии, расположенной внутри мицеллы. Этот процесс протекает очень быстро (например, за 40 нс между молекулой (IV) в анионной мицелле и Fe^{2+} [78] и еще быстрее между этой же молекулой в катионной мицелле и CO_3^{2-} [79]), что обу-

словлено наличием туннельного механизма. Радикалы не образуются в мицеллах, содержащих анионы Cl^- или Br^- , вследствие тушения триплетного состояния этими анионами. Этот эффект не столь ярко выражен в микроэмulsionях, где молекула в триплетном состоянии находится в бензольной фазе и удалена от ионов поверхностно-активного вещества [103].

Во многих случаях тушение ^3Q неорганическими анионами (например, NO_2^- , CO_3^{2-} , SO_3^{2-}) сопровождается образованием радикалов с высоким выходом [86, 87, 92, 93, 112, 132]. Однако радикалы не образуются при взаимодействии с N_3^- , NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- [81, 86, 87, 92, 94]. Вклад тушения за счет эффекта тяжелого атома незначителен, так как ионы Ce^+ не эффективно тушат триплетное состояние (IV) [81]. Зависимость выхода радикалов от природы неорганического аниона можно объяснить исходя из величины спин-орбитального взаимодействия в неорганическом радикале. Если мультиплетное расщепление энергетических уровней радикала, обусловленное орбитальным моментом, превышает 100 cm^{-1} , то интеркомбинационная конверсия в радикальной паре ускоряется настолько, что этот процесс становится основным каналом гибели триплетной радикальной пары [87]. Особо следует отметить случай тушения анионом NO_2^- , который обладает триплетным состоянием с энергией 56 ккал/моль. Тушение этим анионом приводит к образованию радикалов, т. е. при наличии двух возможных каналов реакции (перенос энергии и перенос электрона), оба из которых являются экзотермичными, процесс идет по наиболее выгодному по энергии пути. Вполне вероятно, что переносу электрона в данном случае предшествует перенос энергии.

Низкий квантовый выход образования радикалов характерен также для тушения анионом OH^- (в случае системы (IV) — OH^- выход радикалов составляет 10% [77]) вследствие существования быстрых химических каналов гибели ТЭ (оксилирование) [86]. Точно так же процесс образования аддуктов, конкурирующий с диссоциацией на ион-радикалы, обуславливает низкую эффективность образования радикалов при тушении триплетного состояния соединения (II) виниловыми мономерами [40].

Низкие выходы ион-радикалов зарегистрированы при фотолизе хинонов в полярных растворителях, не содержащих гидроксил (так, при фотолизе (II) в ацетонитриле квантовый выход равен 0,08, в пропиляниде — в три раза меньше [40, 83], для (IV) в ацетоне выход составил 0,08 [78]), что обусловлено малой величиной константы скорости переноса электрона. Аналогичным образом объясняется низкий (0,15) выход анион-радикалов при фотолизе (IV) в мицеллярных растворах лаурилсульфата натрия (донором электрона является сульфатная группа) [78].

Детальные исследования методом импульсного фотолиза с регистрацией поглощения и электропроводности в бинарных смесях и вязких спиртах при различном давлении показали, что при тушении триплетных состояний хинонов ароматическими донорами электрона в средах с умеренной полярностью радикалы образуются в результате диссоциации ТЭ согласно схеме (10) [34, 53—55].

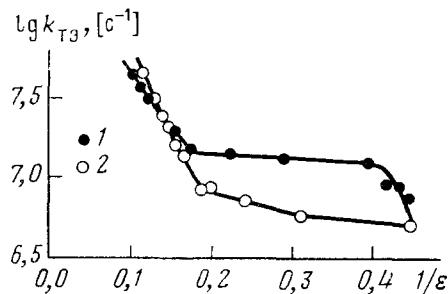
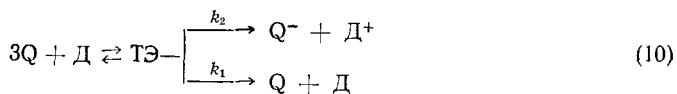


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{T3}$ от $1/\epsilon$ бинарных смесей бензол — метанол (1) и бензол — бенzonитрил (2). Получено при лазерном фотолизе растворов 2,6-дифенилбензохинона-1,4 в присутствии трифениламина [53]

Константа скорости, диссоциации полярных ТЭ на ион-радикалы (k_2) зависит от вязкости среды и удовлетворительно вычисляется по формуле для константы скорости диффузионно-контролируемой диссоциации ионных пар:

$$k_{\text{дис}} = 3e^2 D \{ \sigma^3 \varepsilon kT [\exp(e^2/\sigma \varepsilon kT) - 1] \}^{-1} \quad (11)$$

где e — заряд электрона, D — коэффициент взаимной диффузии, σ — среднее расстояние между ионами в паре.

Таблица 3
Расстояние (σ , Å) между ион-радикалами в триплетных эксиплексах *

Хинон	Донор	Растворитель		Ссылки
		бензол — метанол	бензол — бензонитрил	
Антрахинон-9,10	Трифениламин	16,7	—	[54]
Нафтахинон-1,4	»	47,3	—	[54]
Дурахинон	»	19,2	11,9 (19,7)	[54]
2,6-Дифенилбензохинон-1,4	»	16,0	11,4	[54]
Бензохинон-1,4	»	15,3	—	[54]
2,6-Дифенил-3,5-дихлорбензохинон-1,4	»	14,2	—	[54]
Хлоранил	»	13,4	10,5	[54]
Броманил	»	12,9	10,9	[54]
4,4'-Дифенокинон	»	17,0	—	[54]
3,3',5,5'-Тетрахлор-4,4'-дифенохинон	»	15,1	11,6	[54]
3,6-Ди-трет-бутилбензохинон-1,2	»	13,6	—	[54]
2,6-Дифенил-3-хлорбензохинон-1,4	»	14,7	—	[54]
	нафталин	15,3	—	[54]
	1,2,3-триметоксибензол	15,6	—	[54]
	N,N-диметиланилин	13,8	—	[54]
2,6-Дифенил-3-хлорбензохинон-1,4	N,N-диметил-4-метоксианилин	14,6	—	[54]
	N,N,N',N'-тетраметилбензидин	15,7	—	[54]
	N,N,N',N'-тетраметил- <i>p</i> -фенилендиамин	15,0	—	[54]
2,6-Дифенил-3,5-дихлорбензохинон-1,4	дифениламин	—	7,5	[34]
Хлоранил	»	—	8,5	[34]
Броманил	»	—	10,5	[34]
		—	11,5	[34]

* В скобках приведено значение для смеси бензол — бензонитрил + 5 об.% метанола.

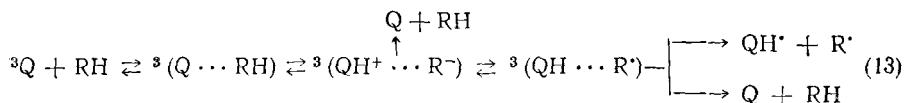
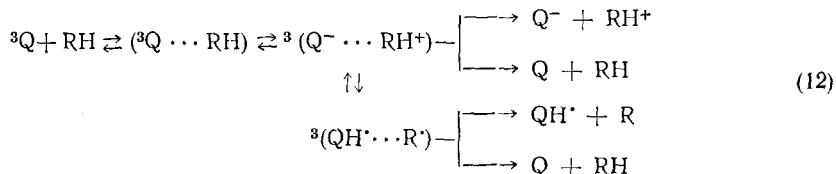
Величины σ (табл. 3), полученные из зависимостей $k_{\text{тэ}}$ или выхода радикалов от диэлектрической проницаемости бинарных смесей ε (рис. 4), в большинстве случаев существенно превышают сумму ван-дер-вальсовых радиусов реагентов, а также расстояние между неспаренными электронами в аналогичных радикальных парах в замороженных растворах (равное 6,0—6,5 Å [38, 113]), в которых реакция протекает через ЭДА-комpleксы или комплексы с H-связью. Наличие водородной связи между радикалами, как например, в системе 2,6-дифенил-3-хлорбензохинон-1,4 — ДФА, сопровождается уменьшением σ , причем тем более заметным, чем сильнее H-связь. Высокие значения σ отражают тот факт, что радикалы образуются из сольватно-разделенных ион-радикальных пар.

В отсутствие специфических взаимодействий радикалов друг с другом или с молекулами среды величины σ практически не зависят от структуры хиона и донора (см. табл. 3); однако введение в систему спиртов вызывает увеличение σ , причем тем большее, чем прочнее водородная связь между анион-радикалом хиона и молекулой спирта.

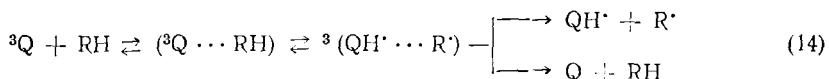
Исследование динамики процессов в ион-радикальной паре в пико-секундном временном интервале при переносе электрона от ароматических доноров к молекуле (II) в триплетном состоянии в ацетонитриле показало, что перенос электрона сопровождается установлением равновесия в системе катион — анион — молекулярное окружение за $\sim 0,1$ — $0,5$ нс [106]. Предполагается, что это термодинамическое равновесие достигается за счет диффузионных процессов. При анализе спектральных изменений в ходе установления равновесия сделан вывод, что расстояние, на которое переносится электрон, меньше равновесного расстояния между радикалами в паре. Аналогичные эксперименты в системе (V) — триэтиламин в спирте и ацетонитриле также указывают на первичное образование контактной ион-радикальной пары [111]². Однако исследования в системах бензофенон — амины привели авторов [133, 134] к выводу о сближении радикалов, образовавшихся после переноса электрона.

IV. ПЕРЕНОС АТОМА ВОДОРОДА К МОЛЕКУЛАМ ХИНОНОВ В ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Реакция переноса атома Н к молекулам хинонов в триплечных состояниях может осуществляться по трем механизмам. В двух крайних случаях реакция протекает в две стадии, когда вначале переносится электрон, а затем протон (схема (12)) или наоборот (схема (13)).



В промежуточном случае атом водорода переносится более или менее как целое:



Вообще говоря, перечисленные процессы могут конкурировать друг с другом, однако более вероятна ситуация, когда реакцию нельзя однозначно отнести к какому-то одному из трех типов, так как промежуточное состояние с переносом заряда описывается суперпозицией состояний различной природы, а комплекс с водородной связью может характеризоваться потенциальной поверхностью с одним минимумом для положения протона.

Перенос атома Н к карбонильным соединениям в триплетных $\pi\pi^*$ -состояниях имеет много общего с аналогичными процессами с участием алкоцильных радикалов и рассматривался теоретически как реакция в рамках методов валентных связей [135], корреляционных диаграмм [136] и теории возмущений [137, 138]. Кроме того, перенос атома Н к триплетным состояниям карбонильных соединений, в том числе хинонов, автор работ [139, 140] рассчитывал как туннельный процесс в рамках теории безызлучательных переходов; этот подход позволяет удовлетворительно рассчитать константы скорости переноса атома Н для систем с электронодонорно-акцепторным взаимодействием.

² CM. Hamanoue K., Nakayama T., Sugiura K., Teranishi H., Washio M., Tagawa S., Tabata Y. Chem. Phys. Letters, 1985, v. 118, p. 503; Hamanoue K., Kimoto M., Kajiwara Y., Nakayama T., Teranishi H. J. Photochem. 1985, v. 31, p. 143.

1. Перенос атома водорода при взаимодействии хинонов в триплетных состояниях с аминами

Взаимодействие хинонов в триплетных состояниях с вторичными и первичными ароматическими аминами в жидких растворах сопровождается образованием как ион-радикалов, так и нейтральных радикалов — вследствие переноса электрона и атома водорода соответственно [34, 42, 45, 50, 141]. Увеличение температуры раствора приводит к увеличению выхода нейтральных радикалов, но суммарный выход радикалов не изменяется. Процесс тушения осуществляется с диффузионной константой скорости (см. табл. 2); дейтеририрование аминогрупп не вызывает значительного изменения соотношения выходов радикалов различной природы.

Данные закономерности характерны для реакций, протекающих по схеме (12). Величина ΔG_{23} отрицательна, поэтому перенос электрона является наиболее быстрой из возможных реакций. Затем устанавливается прототропное равновесие в радикальной паре, причем этот процесс вследствие наличия водородной связи также осуществляется очень быстро в ходе термодинамической релаксации. В табл. 4 приведены термодина-

Таблица 4
Константа равновесия K_H , энталпия ΔH_H и энтропия ΔS_H прототропного равновесия в радикальных парах в среде толуола и CH_3CN [141]

Хинон	Амин	K_H		ΔH_H , ккал/моль		ΔS_H , кал/моль·град	
		толуол	CH_3CN	толуол	CH_3CN	толуол	CH_3CN
Дурохинон	дифениламин	50	2,7	—	5,0	—	19
2,6-Диметоксибензоизохинон-1,4	»	34	3,1	8,0	4,8	34	19
2,6-Дифенилбензоизохинон-1,4	»	25	1,8	9,4	4,5	39	16
2,6-Дифенил-3-хлорбензоизохинон-1,4	»	8,1	1,0	10,0	4,3	38	15
2,6-Дифенил-3,5-дихлорбензоизохинон-1,4	»	1,2	0,25	10,4	3,8	36	10
2,5-Дихлорбензоизохинон-1,4	»	0,52	0,17	10,6	3,5	35	9
Хлоранил	»	0,04	0,08	11,4	3,3	32	6
2,6-Дифенил-3-хлорбензоизохинон-1,4	4-трит-бутилдифениламин	2,8	0,62	9,9	2,7	36	8
»	4,4'-ди-трит-бутилдифениламин	1,4	0,37	10,1	1,6	35	3
»	4,4'-ди-1,1,3,3-тетраметилбутилдифениламин	1,1	0,28	10,2	1,0	35	1
2,6-Дифенил-3,5-дихлорбензоизохинон-1,4	4,4'-ди-трит-бутилдифениламин	0,25	0,16	10,8	0,5	34	—2

мические параметры прототропного равновесия в радикальных парах, образующихся при тушении триплетных состояний хинонов вторичными ароматическими аминами. Реорганизация молекул среды в окрестности ионной пары, обладающей существенно большим дипольным моментом по сравнению с парой нейтральных радикалов, приводит к крайне высокому значению ΔS_H . Ослабление электростатического поля при увеличении полярности растворителя сопровождается уменьшением ΔS_H и ΔH_H . Равновесие смещается в сторону ионной пары по мере возрастания кислотности семихиона и основности аминильного радикала. Между свободной энергией переноса протона в толуоле и ацетонитриле и свободной энергией кислотно-основного равновесия в воде, рассчитанной из соответствующих значений pK , наблюдается линейная зависимость [141]. Получены U -образные зависимости K_H от ε бинарной смеси то-

луол -- ацетонитрил, что объясняется различным ходом уменьшения ΔS_n и ΔH_n по мере увеличения ϵ [141].

Тушение 3Q первичными и вторичными ароматическими аминами в случае, если ΔG_{23} имеет положительное значение (например, в системах, включающих (IV) или (VIII) и ДФА, 4-аминодифенил или 4-броманилин) сопровождается образованием нейтральных радикалов и протекает с константами скорости, существенно превышающими аналогичные константы, полученные в случае доноров электрона, с теми же значениями потенциалов окисления, но не содержащих в структуре групп NH (см. табл. 2) [42, 89, 90]. Предполагается, что тушение протекает по схеме (14), включающей образование ТЭ с Н-связью, что обеспечивает очень быстрый перенос атома H [42, 89]. Вопрос о степени переноса заряда в ТЭ с Н-связью остается открытым; следует учитывать то, что Н-связь существенно понижает энергию состояния с полным переносом заряда. Константы скорости тушения увеличиваются при увеличении ϵ среды или при введении сольватирующей добавки [89]. В полярной среде или в условиях специфической сольватации значения ΔG_{23} меньше, поэтому реакция протекает по схеме (12).

В некоторых случаях перенос атома H происходит также при тушении 3Q третичными ароматическими аминами, как например, в системе (IV) — N, N-диэтиламилин в бензole [77]. Существование достаточно подвижного протона в катион-радикале амина приводит к появлению нового канала гибели полярного ТЭ — процесса переноса протона. Прямые наблюдения методом пикосекундного лазерного фотолиза показали, что перенос протона в полярном ТЭ, возникающем при переносе электрона от N-метилакридина к молекулам (V) в триплетном состоянии, в бензole протекает за время 140 пс³.

Образование нейтральных радикалов часто наблюдается при взаимодействии хинонов в триплетных состояниях с алифатическими аминами, обладающими подвижным атомом водорода при α -атоме углерода. При тушении триплетного состояния соединения (IV) триэтиламином нейтральные радикалы образуются как в неполярных, так и в полярных растворителях [77]. В экспериментах по ХПЯ доказано [117], что в системе (I) — триэтиламин в ацетонитриле фотонициированный перенос атома H протекает в две стадии [117]. Данный механизм подтвержден прямыми наблюдениями для систем (V) — триэтиламин в толуоле [111] и бензофенон — триэтиламин в ацетонитриле [142]. В случае, если перенос электрона термодинамически не выгоден, то может осуществляться эффективный перенос атома H как целого, когда α -CH связь может быть расположена параллельно орбитали неподеленной пары азота [143].

Фотолиз хинонов в присутствии алифатических и вторичных ароматических аминов в замороженных неполярных растворителях сопровождается появлением сигнала ЭПР от пар нейтральных радикалов, образующихся при фотопереносе атома H в ЭДА-комплексе [144—146]. Расстояние между неспаренными электронами в радикальных парах составляет 5—9 Å.

Исходя из анализа зависимостей выхода радикалов различной природы в системах хинон — амин от температуры следует ожидать, что при низких температурах должны образовываться преимущественно ион-радикальные пары. Однако это справедливо только в случае жидких растворов. В замороженных растворах образование ионной пары может быть затруднено, так как ограничена вращательная и поступательная подвижность молекул растворителя, что препятствует реорганизации среды, необходимой для стабилизации ионной пары.

³ См. Manring L. E., Peters K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 6452.

2. Взаимодействие хинонов в триплетных состояниях с фенолами

Фотовозбуждение хиноидных соединений в присутствии фенолов сопровождается образованием семихиноновых и феноксильных радикалов как в жидкости, так и в твердой матрице. Кинетику и механизм взаимодействия хинонов в триплетных состояниях с фенольными соединениями, а также природу образующихся радикалов изучали методами импульсного фотолиза [41, 42, 84, 89, 90, 147–165], ЭПР [113, 114, 166], ХПЭ [116, 167–173] и ХПЯ [57, 170, 172, 174–176]. Методом ЭПР изучена пространственная структура и динамика радикальных пар, образующихся при фотолизе замороженных растворов или кристаллов хинонов и фенолов [113, 114, 129, 130, 177–184].

a) Кинетика реакций хинонов в триплетных состояниях с фенолами

Тушение триплетных состояний хинонов с достаточно высокой триплетной энергией фенольными соединениями протекает с высокими константами скорости, приближающимися к диффузионному пределу (рис. 5; см. также табл. 2) [42, 57, 84, 149, 150–152, 163, 167]. По мере уменьшения энергии электронодонорной способности фенола величина k_q вначале уменьшается, однако далее начинает возрастать (рис. 5), что указывает на изменение механизма реакции. Величины k_q уменьшаются при введении *трет*-бутильных групп в орто-положения фенола, что обусловлено экранированием реакционного центра [151]. Из рис. 5 видно,

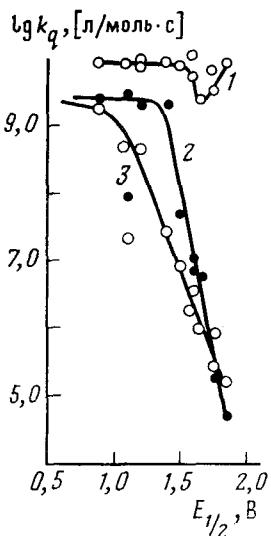


Рис. 5

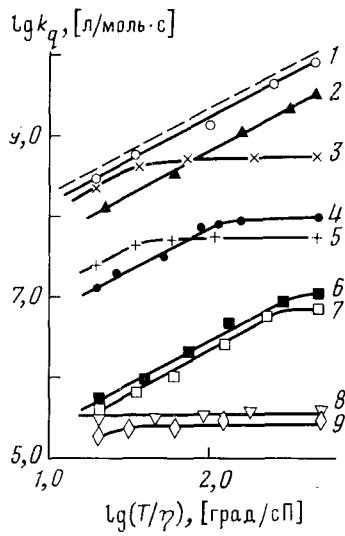


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\lg k_q$ от одноэлектронного потенциала окисления $E_{1/2}$ фенолов при тушении триплетных состояний 2,6-дифенилбензохинона-1,4 (энергия триплетного состояния $\sim 2,3$ эВ) в бензоле (1) и антантроне (энергия триплетного состояния $\sim 1,6$ эВ) в бензоле (2) и в ацетонитриле (3) [151]

Рис. 6. Зависимости $\lg k_q$ от $\lg(T/\eta)$, полученные при тушении триплетного состояния антантрона *N,N*-диметил-4-метоксианилином (1), 2,4,6-триметилфенолом (2); 4-броманилином (3); 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (4); 2,3-дихлорфенолом (5); 3-нитрофенолом (6); 4-нитрофенолом (7); 4-метоксидифенилом (8) и 2,6-динитрофенолом (9) в бинарных смесях толуол — динонилфталат и толуол — гексадекан. Пунктирная линия рассчитана по формуле Дебая ($8RT/3000\eta$) [90]

что тушение триплетного состояния антантрона (VIII), имеющего низкую триплетную энергию, протекает в основном с более низкими k_q (см. также табл. 2) [89, 90, 151]. Отметим, что хотя величина k_q уменьшается при ослаблении электронодонорных свойств фенола, однако тангенс угла наклона соответствующих зависимостей существенно меньше ожидаемого.

даемого для реакций переноса электрона, а значения k_q превышают константы скорости переноса электрона в данных системах. Наблюданная совокупность закономерностей влияния строения реагентов и свойств среды может быть объяснена в рамках трех возможных механизмов (схемы (12) — (14)).

Реакции между хинонами в триплетном состоянии с высокой энергией и фенолами, обладающими достаточно сильными электронодонорными свойствами (например, гидрохинонами), протекают по схеме (12); при этом прототропное равновесие в радикальной паре полностью смещено в сторону образования пары нейтральных радикалов вследствие крайне высокой кислотности катион-радикалов фенолов.

В случае, если свободная энергия переноса электрона от фенола к молекуле хиона в триплетном состоянии имеет большое положительное значение, тушение осуществляется по схеме (14). На первой стадии реакции образуется ТЭ с водородной связью, в котором протекает процесс переноса атома Н. Триплетное состояние имеет электрофильную природу, поэтому k_q уменьшается при снижении электронодонорной способности фенола. Увеличение полярности среды приводит к ослаблению водородной связи между реагентами в ТЭ, что сопровождается уменьшением константы скорости переноса атома Н.

Следует отметить, что образование водородной связи в ТЭ может приводить к существенному снижению энергии состояния с полным переносом заряда (на ~ 1 эВ и даже больше). Это объясняется тем, что смещение протона от донора к акцептору сопровождается увеличением электронодонорной способности донора и электроноакцепторной способности акцептора. Поэтому в системах с водородной связью, у которых свободная энергия переноса электрона, вычисленная исходя из окисительно-восстановительных потенциалов реагентов, имеет положительное значение, также возможно протекание переноса атома Н по схеме (12). Двухступенчатый перенос атома Н в некоторых аналогичных системах, где реакция протекает с участием синглетных эксиплексов с водородной связью, доказан экспериментально в результате прямых наблюдений методом пикосекундного лазерного фотолиза [185, 186].

Тушение 3Q фенолами с ярко выраженным кислотными свойствами (пикриновая кислота, динитрофенолы) описывается схемой (13). При этом механизме k_q может возрастать при увеличении кислотности фенола и полярности растворителя вследствие смещения прототропного равновесия в сторону ионной пары.

Исследование влияния вязкости среды на кинетику тушения триплетного состояния антантрона (VIII) фенолами позволило разделить стадии образования ТЭ с водородной связью и переноса атома Н в этом ТЭ [90]. Константа скорости реакции, протекающей при каждой встрече реагентов в растворе, однако зависит от вязкости так же, как и константа скорости диффузионно-контролируемой реакции (рис. 6). Лимитирующей стадией реакции в этих системах является образование ТЭ с водородной связью. Этот процесс контролируется молекулярной подвижностью, но осуществляется с относительно низкой константой скорости, так как для образования комплекса с водородной связью требуется строгая взаимная ориентация реагентов. Увеличение кислотности фенола приводит к уменьшению константы скорости образования промежуточного ТЭ с водородной связью [90]. Это объясняется тем, что в системах, в которых перенос атома Н осуществляется в комплексах с более сильной водородной связью, реагенты в этих комплексах более строго ориентированы друг относительно друга, и эта «жесткая» ориентация препятствует образованию комплекса.

Природа лимитирующей стадии и механизм тушения 3Q фенолами определяют величину наблюдаемого кинетического изотопного эффекта. Акт переноса атома Н в ТЭ характеризуется заметным кинетическим изотопным эффектом; однако если лимитирующая стадия процесса тушения представляет собой образование промежуточного ТЭ, то наблю-

даются низкие значения изотопного эффекта [90, 151]. Низкие (близкие к 1) значения кинетического изотопного эффекта характерны также для процессов тушения, протекающих по схемам (12) и (13), так как скорость этих реакций определяется стадиями переноса заряда или установления прототропного равновесия [89, 151].

б) Образование радикалов при фотолизе хинонов в присутствии фенолов

В большинстве систем взаимодействие хинонов в триплетных состояниях с фенолами приводит к образованию семихиноновых и феноксильных радикалов с выходами, близкими к 100% [42, 89, 149, 151]. Однако исследования ХПЯ при фотолизе хинонов в присутствии фенолов указывают на незначительный вклад процесса геминальной рекомбинации радикальных пар [57, 170—172, 174—176], что должно приводить к снижению выхода радикалов. Кроме этого, если процесс описывается схемой (12), снижение выхода радикалов может быть обусловлено быстрой интеркомбинационной конверсией в неравновесном ТЭ. Таким образом, объясняются относительно низкие выходы радикалов при тушении триплетного состояния хлоранила (II) тетрахлоргидрохиноном [41, 152].

Очень низкие выходы радикалов наблюдались при тушении триплетного состояния антантрона (VIII) пикриновой кислотой и динитрофенолами в бензоле [151]. В этих системах реакция описывается схемой (13), причем основным каналом гибели ионной пары, образовавшейся после переноса протона, является интеркомбинационный переход в основное состояние. Если реакция переноса протона в первичном ТЭ конкурирует с переносом атома H, то выход феноксильных радикалов увеличивается при повышении температуры вследствие смещения прототропного равновесия в сторону первичного ТЭ, в котором осуществляется перенос атома H [151]. Существование прототропного равновесия объясняет также низкие выходы радикалов (которые возрастают при повышении температуры) при тушении полярных ТЭ фенолами [163]. При переносе атома H образуется комплекс, включающий феноксильный и семихиноновый радикалы, а также молекулу донора электрона (амин). Прототропное равновесие в этом комплексе обусловлено переносом протона между амином и семихиноном.

Отмечается, что при тушении 3Q , обладающих неэквивалентными атомами O, следует ожидать образования двух видов семихиноновых радикалов, соотношение выходов которых зависит от механизма реакции [151].

Фотолиз замороженных растворов фенолов и хинонов приводит к образованию радикальных пар из феноксильного и семихинонового радикалов [113, 177]. Фотоперенос атома H осуществляется в ЭДА-комплексах, которые присутствуют и в жидких растворах, на что указывает небольшой разброс значений расстояния между неспаренными электронами в радикальной паре ($\leqslant 0,1 \text{ \AA}$) [177, 179]. Оценка константы образования этих комплексов дает значение 0,2—3 л/моль при температуре -90°C [181]. Из анализа спектров ЭПР получены геометрические параметры, характеризующие относительное расположение радикалов в паре — плоскости их колец параллельны друг другу и расположены на расстоянии 1,6 Å [180]. При низкой температуре радикальные пары врашаются как целое с временами 0,1—1,0 мс [182].

В случае производных о-бензохиона часто регистрируется два вида радикальных пар с различным расстоянием между неспаренными электронами, что объясняется миграцией протона в семихиноне между двумя неэквивалентными атомами кислорода [177—180, 182, 184]. Образование двух типов радикальных пар может быть также обусловлено существованием ЭДА-комплексов различного состава [183].

Два типа сигналов ЭПР от радикальных пар зарегистрировано при фотолизе монокристаллов и поликристаллических образцов 3,6-ди-трет-бутилбензохиона-1,2 и соответствующего пирокатехина [129, 130]. Один

тип отнесен к ион-радикальной паре, а другой к паре нейтральных радикалов. Эти радикальные пары образуются и гибнут независимо друг от друга. Можно предположить, что в кристалле прототропное равновесие заморожено, поэтому процессы переноса атома Н и электрона идут параллельно в парах донора и акцептора, структура и молекулярное окружение которых благоприятствуют или переносу атома Н, или переносу электрона. Перенос электрона предполагается при фотовозбуждении ЭДА-комплекса дурохинона (IV) и гидродурохинона в области полосы ПЗ в спирте [187].

3. Отрыв атома водорода молекулами хинонов в триплетном состоянии от других органических соединений

Перенос атома водорода к ^3Q является очень распространенной реакцией и наблюдается при взаимодействии с углеводородами, кетонами, эфирами, альдегидами, ангидридами, амидами, практически с участием всех органических соединений [4, 6].

Молекулы хинонов в триплетном состоянии способны отрывать атом Н даже от бензола, хотя квантовый выход образования радикалов очень низок [39, 188—191]. Константа скорости тушения триплетного состояния (V) бензолом в CCl_4 составляет $7,2 \cdot 10^5$ л/моль·с и возрастает до $2,2 \cdot 10^6$ л/моль·с при переходе к ацетонитрилу [192]. Большое значение в реакции с бензолом имеет природа триплетного состояния; так, производные соединения (V) с триплетным состоянием $\pi\pi^*$ -типа взаимодействуют с бензолом с существенно более низкими константами скорости [192]. Перенос атома Н от бензола осуществляется в неполярном ТЭ (типа бирадикального аддукта [57]) и является побочным каналом гибели этой частицы.

Фотовосстановление хинонов в смеси с предельными углеводородами протекает малоэффективно [78, 150, 193]; все же радикалы удалось наблюдать методом ЭПР [194] и импульсного фотолиза [39, 149, 195—198]. Квантовый выход радикалов при фотовосстановлении (IV) в циклогексане равен всего 0,09 [149] и еще меньше в гексане [78, 150]. В случае соединения (V), которое имеет триплетное состояние $\pi\pi^*$ -типа и с более высокой энергией, квантовый выход радикалов в гексане составляет 0,11 [196], а величина k_q равна $8,6 \cdot 10^5$ л/моль·с [199].

Подробно изучена реакционная способность ^3Q по отношению к алкилзамещенным бензолам, флуорену, 9,10-дигидроантрацену [200—206]. Скорость исчезновения 9,10-фенантренхинона (X) увеличивается в ряду: бензол < *трет*-бутилбензол < толуол < этилбензол < кумол (соответственно 0,33; 0,42; 1,00; 1,27; 2,33) [200]. Методом ХПЯ установлено, что первичный акт представляет собой отрыв атома Н в α - положении алкильного заместителя с образованием радикальных пар, дающих аддукты при образовании связей C—C или C—O [201—206].

Эксперименты по пикосекундному лазерному фотолизу показали, что перенос атома Н от дурола к молекуле хлоранила (II) в триплетном состоянии осуществляется по схеме (12) в неравновесном полярном ТЭ [48]. Обнаружен также небольшой вклад медленного процесса переноса протона в равновесном ТЭ.

В процессе фотолиза замороженных растворов *n*-бензохинона (I) и алкилзамещенных бензолов при облучении в области полосы ПЗ зарегистрировано (по УФ-поглощению и спектрам ЭПР) образование радикальных пар в триплетном состоянии, включающих нейтральные радикалы с расстоянием между неспаренными электронами 5,8—6,1 Å [38]. Радикальные пары образуются также в системе (I) — α -метилнафталин, но не образуются с β -метилнафталином, что обусловлено различиями в относительном расположении реагирующих частиц (например, более значительным удалением метильной группы от C=O в ЭДА-комплексе с β -метилнафталином).

Методом импульсного фотолиза показано, что радикалы образуются при фотолизе соединения (IV) в хлороформе [197] и (II) в 1,2-дихлор-

этане; квантовый выход равен 0,19 [40]. Из данных ХПЯ следует, что реакция фторанила в триплетном состоянии с хлороформом включает стадию образования радикальной пары, которая затем рекомбинирует в исходные продукты и диссоциирует на радикалы [57, 175, 176]. Исследование реакции методом ЭПР показало, что эффективность образования радикалов возрастает в присутствии следов кислот [207]. Можно предположить, что перенос атома Н включает стадию переноса протона.

При фотолизе соединения (II) в ацетонитриле и пропилцианиде наряду с заряженными радикалами наблюдается образование семихиноновых радикалов [39, 40, 83, 108, 110]; при этом выход радикалов в пропилцианиде выше, чем в ацетонитриле [83]. Однако в [108, 110] сделан вывод, что семихиноновые радикалы не являются продуктами реакции (II) в триплетном состоянии с молекулами растворителя, а образуются в побочных фотохимических реакциях.

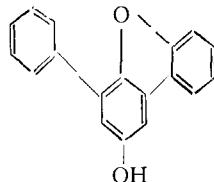
Перенос атома Н осуществляется весьма эффективно в реакциях 3Q с олефинами. Константа скорости тушения триплетного состояния (X) 2-метилпропеном, *транс*- и *цикло*-бутил-2-еном, 2-метилбутил-2-еном и 2,3-диметилбутил-2-еном в бензоле возрастает от $1,0 \cdot 10^8$ до $1,3 \cdot 10^9$ л/моль·с в этом ряду соединений [208]. Квантовый выход реакции при этом увеличивается от 0,21 до 0,79 и одновременно возрастает вклад процесса R—Н-присоединения, включающего стадию переноса атома Н. Перенос атома водорода осуществляется в ТЭ и конкурирует с другим каналом гибели ТЭ — процессом образования продуктов циклоприсоединения. Образование различных аддуктов в ТЭ и в паре нейтральных радикалов приводит к низкому выходу радикалов. Квантовые выходы семихиноновых радикалов при тушении триплетного состояния хлоранила акрилонитрилом и метилметакрилатом в 1,2-дихлорэтане составляют 0,2 и 0,08, а при тушении стиролом радикалы не обнаружены [40]. Константы скорости тушения определяются потенциалом ионизации донора (см. табл. 2).

При взаимодействии 3Q с эфирами осуществляется перенос атома Н из α -положения. Радикалы наблюдали методами ЭПР [172, 190, 207, 209—216] и импульсного фотолиза [39, 41, 215]. По данным ХПЯ, радикальная пара рекомбинирует в аддукты [172, 202, 203, 205, 206, 217—220]. Реакционная способность эфиров выше, чем у алкилзамещенных бензолов. Скорость исчезновения соединения (X) в тетрагидрофуране, диоксане и диэтиловом эфире составляет 1,78; 2,47 и 3,44 соответственно (относительно толуола) [200]. Это обусловлено наличием атома кислорода с неподеленной электронной парой, которая участвует в электрононодонорно-акцепторном взаимодействии с 3Q в ТЭ. Перенос атома Н может протекать при облучении в области полосы ПЗ в ЭДА-комплексе в триплетном состоянии, как это наблюдается в системах вида R—X—CH₂CO₂H (X=O, S, NH) [221] и в системе (II) — диоксан [41]. Выход радикалов в последнем случае составляет 0,13, константа скорости образования радикалов из ТЭ равна $3,8 \cdot 10^4$ с⁻¹, а константа скорости других процессов дезактивации ТЭ составляет $2,6 \cdot 10^5$ с⁻¹.

Семихиноновые радикалы зарегистрированы методом ЭПР [190, 207, 209, 212, 214, 222] и импульсного фотолиза [39, 105, 110] при фотовозбуждении хинонов в ацетоне. Выход радикалов увеличивается в присутствии следов кислот [207]. Предполагается, что семихиноновые радикалы образуются в фотохимической реакции с участием продукта темновой реакции между реагентами [108, 110].

Молекулы хинонов в триплетных состояниях отрывают атом Н от альдегидной группы [4]. Реакция изучена методом ХПЯ; показано, что ее механизм тот же, что и для процессов с участием эфиров и алкилзамещенных бензолов [206]. Известны также реакции отрыва атома Н от ангидридов и амидов [4]. В случае амидов [4] и фосфатов [190, 210, 212, 214] семихиноновые радикалы зарегистрированы методом ЭПР. Семихиноновые радикалы образуются также при фотовозбуждении хинонов в микроэмulsionиях [104] и в мицеллярных растворах [223—227] вследствие переноса атома Н от поверхностно-активного вещества.

Существуют многочисленные фотохимические реакции хиноидных соединений с участием заместителей, входящих в состав этих хинонов. Часто предполагается, что первичный процесс представляет собой перенос атома Н от заместителя к карбонильному атому О, но этот механизм еще дискутируется [4]. В подобных реакциях может принимать участие молекула растворителя. Например, образование конечно-го продукта фотолиза соединения (III)



также можно объяснить в рамках механизма с внутримолекулярным переносом атома Н, однако данные ХПЯ указывают на то, что первичным актом является перенос электрона или атома Н от среды с последующим отрывом атома Н от заместителя в хиноне радикалом растворителя [228, 229].

V. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИИ ХИНОНОВ СПИРТАМИ

Механизму фотовосстановления хинонов в спиртах посвящено большое количество работ; во многих из них обсуждается вопрос о природе первичного акта — или это перенос электрона, или перенос атома водорода как целого.

Фотолиз замороженных спиртовых растворов хинонов приводит к образованию семихиноновых радикалов, наблюдавшихся по УФ-поглощению или методом ЭПР [38, 222, 230—235]. Исследование природы радикалов спирта показало, что вначале образуются алкооксильные радикалы [230, 232]. Первичным актом является перенос электрона с последующим переносом протона от гидроксильной группы. Во вторичных реакциях образуются оксиалкильные радикалы. Существует второй канал реакции — отрыв атома Н от углерода; так, вклад этого пути в случае системы (I) — этанол составляет 10% [222].

Промежуточные продукты фотовосстановления хинонов в присутствии спиртов в жидкких растворах изучались методом импульсного фотолиза [39, 78, 81, 93, 105, 149, 150, 215, 229, 236—248]. Авторы работы [78] сделали вывод, что молекула (IV) в триплетном состоянии отрывает электрон от молекулы спирта в смеси вода — этанол (2:1). При этом одновременно с гибеллю триплета наблюдается образование анион-радикалов (IV) с квантовым выходом 0,2. Аналогично протекает фотолиз соединения (II) в этаноле (7). Взаимодействие (IV) в триплетном состоянии с растворителем в этаноле и изо-пропаноле приводит к образованию семихиноновых радикалов с выходом 0,4 [149, 150]. Семихиноновые радикалы образуются с высокими выходами (вплоть до 1,0) во многих других системах, но перенос атома Н может при этом осуществляться по двухступенчатому механизму [229].

Убедительные выводы о механизме взаимодействия соединения (V) и его галогензамещенных с этанолом сделаны в [192]⁴ при исследовании влияния добавок кислоты на изотопный эффект в реакции фотовосстановления. Зарегистрировано одновременное образование анион-радикала и семихинонового радикала. Дейтерированием спирта приводит к уменьшению выхода фотовосстановления в 1,5 раза. Введение добавок CF_3COOH не влияет на изотопный эффект в случае (V), но снижает величину изотопного эффекта в случае галогензамещенных (V), имеющих низшее триплетное состояние $\pi\pi^*$ -типа. Таким образом, молекула

⁴ См. также Hamanoue K., Yokoyama K., Kajiwara Y., Nakajima K., Nakayama T., Teranishi H. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 110, p. 25.

соединения (V) в триплетном состоянии $\pi\pi^*$ отрывает атом Н от молекул этанола, а галогензамещенные (V) в триплетном $\pi\pi^*$ -состоянии — электрон с последующим переносом протона. Сравнение квантовых выходов фотовосстановления в C_2H_5OD и в C_2D_2OH указывает на то, что протон переносится от α -атома углерода катион-радикала спирта.

Константа скорости тушения триплетного состояния (IV) этанолом и изо-пропанолом составляет $3 \cdot 10^4$ л/моль·с [78, 249], а бензиловым спиртом — $8 \cdot 10^5$ л/моль·с и возрастает до $2,7 \cdot 10^7$ л/моль·с при протонировании молекулы (IV) в триплетном состоянии [81], что говорит в пользу переноса электрона. Наблюдается существенное увеличение константы скорости тушения 3Q спиртами при переходе от хинонов с низшими триплетными состояниями $\pi\pi^*$ -типа ((II), (III), (IV)) или типа ПЗ (2-пипиридиноантрахинон-9,10) к хинонам с триплетными состояниями $\pi\pi^*$ -типа ((I), (V)). Величина k_q в случае тушения соединения (V) в триплетном состоянии спиртами составляет от $3 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^7$ л/моль·с [199, 250], а оценка k_q для тушения соединения (I) в триплетном состоянии метанолом в воде дает значение выше 10^8 л/моль·с [242]. Эта закономерность указывает на радикальный механизм реакции, на основании которого объясняется ряд активности спиртов при их фотодегидрировании, определяющейся подвижностью атома Н в α -положении [251].

Механизм фотовосстановления хинонов спиртами исследовали методами ХПЭ [116, 119, 167, 169, 171, 173, 252—260] и ХПЯ [170, 228, 229, 253, 261—264], которые в большинстве случаев не дают однозначного ответа на вопрос о природе первичных радикалов. Вывод о том, что первичный акт представляет собой перенос электрона, сделан при исследовании ХПЯ в системах (I) — CCl_3COOH — трет-бутилол [263] и (III) — n -пропанол [228, 229], в которых ХПЯ формируется по триплетному механизму, проявление которого возможно благодаря малому времени электронной релаксации катион-радикала спирта. Исследование последней системы одновременно методами ХПЯ и импульсного фотолиза показало, что, хотя первичным актом является перенос электрона, но в итоге из «клетки» растворителя выходят нейтральные радикалы, что обусловлено последующим переносом протона.

Природа радикалов, образующихся при фотолизе спиртовых растворов хинонов подробно, исследована методом ЭПР [187, 189, 190, 207, 210, 212, 214, 215, 265—276]. Используя спиновые ловушки, удалось зарегистрировать первичные (очень короткоживущие) аллоксильные радикалы спирта [187, 271, 272, 276]. Сделан вывод, что первичным актом во многих случаях является перенос электрона. В случае ярко выраженных триплетных состояний $\pi\pi^*$ -типа существует второй путь реакции — перенос атома водорода по радикальному механизму. Перенос электрона или атома водорода осуществляется в ЭДА-комплексе с водородной связью в триплетном состоянии и индуцируется электронодонорно-акцепторным взаимодействием с участием неподеленной пары электронов, локализованной на атоме кислорода молекулы спирта и электрона, расположенного на n -орбитали молекулы хиона в триплетном состоянии.

* * *

Из анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что процессы переноса электрона и образование триплетных электронодонорно-акцепторных комплексов с той или иной степенью переноса заряда и с водородной связью играют важную роль в фотохимии хиноидных соединений. Кинетика и механизм образования триплетных эксиплексов и протекающих в них процессов является основой, которая определяет ход дальнейшего химического превращения. Исследование физико-химических свойств триплетных эксиплексов представляется важным направлением в фотохимии.

Триплетные эксипlexы являются промежуточными частицами не только во многих фотохимических и фотобиологических системах. Сов-

ременные подходы в создании новых методов регистрации информации на основе бессеребряных материалов также могут включать эксиплексные системы, в которых триплетные эксиплексы играют ключевую роль. Благодаря прогрессу в области новых методов на основе лазерной техники, это направление интенсивно развивается в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schönberg A., Mustafa A. Chem. Rev., 1947, v. 40, p. 181.
2. Bruce J. M. Quart. Rev., 1967, v. 21, p. 405.
3. Rubin M. B. Fortschr. chem. Forsch., 1969, B, 13, S. 251.
4. Bruce J. M. In: The Chemistry of the Quinoid Compounds. L.: J. Wiley, 1974, p. 465.
5. Hageman H. J. Methoden der Organischen Chemie, 1976, B, 4/5b, S. 941.
6. Ельцов А. В., Студзинский О. П., Гребенкина В. М. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 185.
7. Крюков А. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. Киев: Наук. думка, 1981, с. 44.
8. Foster R., Foreman M. I. In: The Chemistry of the Quinoid Compounds. L.: J. Wiley, 1974, p. 257.
9. Foster R. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 2135.
10. Sakurai T., Tagawa H. Acta Cryst., 1971, v. B27, p. 1453.
11. Fritzsche H. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1964, B, 68, S. 459.
12. Chattopadhyay J. B., Deshmukh M. N., Jose C. I. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1975, v. 71, p. 1127.
13. Campbele M. J. M., Demetriou B., Jones R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1983, p. 917.
14. Peover M. E. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 1656.
15. Davis K. M. C., Hammond P. R., Peover M. E. Ibid., 1965, v. 61, p. 1516.
16. De Pauw E., Collin T. E. Bull. Soc. Chim. Belg., 1984, v. 93, p. 355.
17. Scribner R. M. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 3671.
18. Kalninsh K. K. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 79, p. 427.
19. Kalninsh K. K. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1982, v. 78, p. 327.
20. Kalninsh K. K. Ibid., 1984, v. 80, p. 1529.
21. Кальниш К. К., Щукарева В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 95.
22. Staab H. A., Herz C. P. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1977, v. 16, p. 799.
23. Staab H. A., Zapf U., Gurke A. Ibid., 1977, v. 16, p. 801.
24. Andre J. J., Marchal E., Bieber A. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 62, p. 483.
25. Туманский Б. А., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н., Соловьевников С. П., Ходак А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 268.
26. Foster R. In: Molecular Complexes. L.: Flek Science, 1974, v. 2, p. 251.
27. Foster R., Thomson T. J. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 860.
28. Emslie P. H., Foster R. Rec. trav. Chim., 1965, v. 84, p. 255.
29. Nogami T., Yoshihara K., Nagakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 295.
30. Nogami T., Yoshihara K., Nagakura S. Ibid., 1972, v. 45, p. 122.
31. Eastman J. M., Engelsma G., Calvin M. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 1339.
32. Saito Y., Kinoshita M., Sano M., Akamatsu H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 2370.
33. Левин П. П., Худяков И. В., Кузьмин В. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 144.
34. Левин П. П., Кокрашвили Т. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1234.
35. Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967, с. 411.
36. Briegleb G., Herre W., Wolf D. Spectrochim. Acta, 1969, v. 25, p. 39.
37. Щеглова Н. А., Шигорин Д. Н., Якобсон Г. П., Тушишвили Л. Ш. Журн. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1984.
38. Arimitsu S., Tsubomura H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 2433.
39. Kawai K., Shirota Y., Tsubomura H., Mikawa H. Ibid., 1972, v. 45, p. 77.
40. Kobashi H., Gyoda H., Morita T. Ibid., 1977, v. 50, p. 1731.
41. Kobashi H., Tomioka Y., Morita T. Ibid., 1979, v. 52, p. 1568.
42. Левин П. П., Татиков А. С., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1005.
43. Левин П. П. Там же, 1981, с. 2390.
44. Левин П. П., Галл Д., Ваго Ю., Кузьмин В. А. Хим. физика, 1984, т. 3, с. 1380.
45. Kuzmin V. A., Darmanyan A. P., Levin P. P. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 63, p. 509.
46. Кузьмин В. А., Дармаян А. П., Левин П. П. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 1150.
47. Nagatsuma T., Kurihara T., Matsuo T. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 1886.
48. Kobashi H., Funabashi M., Kondo T., Morita T., Okada T., Mataga N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1984, v. 57, p. 3557.
49. Hilinski E. F., Masnovi J. M., Amatore C., Kochi J. K., Bentzepis P. M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 6167.
50. Левин П. П., Дармаян А. П., Кузьмин В. А., Янкелевич А. З., Кузнец В. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2744.
51. Петрушенко К. Б., Вокин А. И., Турчанинов В. К., Байкалова Л. В., Еськова Л. А., Фролов Ю. Л. Теор. и эксперим. химия, 1984, т. 20, с. 323.
52. Петрушенко К. Б., Вокин А. И., Турчанинов В. К., Горшков А. Г., Фролов Ю. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 267.

53. Левин П. П., Виноградов А. М., Дарманян А. П., Кузьмин В. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 1158.
54. Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 521.
55. Виноградов А. М., Левин П. П., Кузьмин В. А. Там же, 1981, с. 670.
56. Brace-Smith D., Deshpande R., Gilbert A., Grzonka J. Chem. Communns, 1970, p. 561.
57. Hutton R. S., Roth H. D., Schilling M. L. M., Trozzolo A. M., Leslie T. M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5878.
58. Wilson R. M., Gardner E. J., Elder R. C., Squire R. H., Florian R. Ibid., 1974, v. 96, p. 2955.
59. Wilson R. M., Wunderly S. W. Chem. Communns., 1974, v. 461.
60. Wilson R. M., Wunderly S. W., Kalmbacher J. G., Brabender W. Ann. New York Acad. Sci., 1976, v. 267, p. 201.
61. Wilson R. M., Musser A. K. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1720.
62. Wilson R. M., Wunderly S. W., Walsh T. F., Musser A. K., Dutcalt R., Geiser F., Gee S. K., Brabender W., Yerino L., Conrad T. T., Tharp G. A. Ibid., 1982, v. 104, p. 4429.
63. Roth H. D., Schilling L. M. Ibid., 1979, v. 101, p. 1898.
64. Jones G., Chiang S.-H., Becker W. G., Welch J. A. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 2805.
65. Roth H. D., Schilling M. L. M., Raghavachari K. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 253.
66. Roth H. D., Schilling L. M. Ibid., 1980, v. 102, p. 7956.
67. Roth H. D., Schilling M. L. M., Hutton R. S., Truesdale E. A. Ibid., 1983, v. 105, p. 1313.
68. Roth H. D., Schilling L. M., Jones G. Ibid., 1981, v. 103, p. 1246.
69. Roth H. D., Schilling M. L. M., Gassman P. G., Smith J. L. Ibid., 1984, v. 106, p. 2711.
70. Roth H. D., Lamola A. A. Ibid., 1972, v. 94, p. 1013.
71. Roth H. D., Schilling M. L. M. Ibid., 1981, v. 103, p. 7210.
72. Barber R. A., De Mayo P., Okada K., Wong S. K. Ibid., 1982, v. 104, p. 4995.
73. Wubbels G. G., Tollesen D. M., Meredith R. S., Herwaldt L. A. Ibid. 1973, v. 95, p. 3820.
74. Hamilton K., Hunter J. A., Preston P. N. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1980, p. 1544.
75. Davidson R. S., Goodwin D. Ibid., 1982, p. 1559.
76. Atkins P. W., Dobbs A. J., Evans G. T., McLauchlan K. A., Percival P. W. Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 769.
77. Amouyal E., Bensasson R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 1561.
78. Scheerer R., Grätzel M. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 865.
79. Гретцел М. В сб.: Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsionи. М.: Мир, 1980, с. 269.
80. Grätzel C. K., Kira A., Jirousek M., Grätzel M. J. Phys. Chem., 1982, v. 87, p. 3983.
81. Sciaiano J. C., Neta P. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 1608.
82. Martins L. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 1982, v. 78, p. 533.
83. Gschwind R., Haselbach E. Helv. Chim. Acta, 1979, v. 62, p. 941.
84. Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Дарманян А. П., Кузьмин В. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 262, с. 1180.
85. Fisher G. J., Land E. J. Photochem. Photobiol., 1983, v. 37, p. 27.
86. Loeff I., Treinin A., Linschitz H. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 2536.
87. Treinin A., Loeff I., Hurley J. K., Linschitz H. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 95, p. 333.
88. Loeff I., Treinin A., Linschitz H. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 4931.
89. Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Кузьмин В. А. Хим. физика, 1983, т. 2, с. 175.
90. Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 1265.
91. Татиков А. С., Левин П. П. и др. Там же, 1983, с. 517.
92. Kuzmin V. A., Chibisov A. K. Chem. Communns., 1971, p. 1559.
93. Kuzmin V. A., Chibisov A. K., Karyakin A. V. Int. J. Chem. Kinetics, 1972, v. 4, p. 639.
94. Metcalfe J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1983, v. 79, p. 1721.
95. Rehm D., Weller A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969, B. 73, S. 834.
96. Rehm D., Weller A. Isr. J. Chem., 1970, v. 8, p. 259.
97. Markus R. A. Annu. Rev. Phys. Chem., 1964, v. 15, p. 155.
98. Markus R. A. In: Tunneling in Biological Systems. N. Y.: Acad. Press, 1979, p. 109.
99. Agmon N., Levine R. D. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 52, p. 197.
100. Weller A. Phys. Chem. (N. F.), 1982, B. 133, S. 93.
101. Marcus R. A., Siders P. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 622.
102. Kakitani T., Mataga N. Chem. Phys., 1985, v. 93, p. 381.
103. Yamaguchi Y., Miyashita T., Matsuda M. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1369.
104. Kiwi J., Grätzel M. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 6314.
105. Shirota Y., Kawai K., Yamamoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 2683.
106. Hilinski E. F., Milton S. V., Rentzepis P. M. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 5193.
107. Kawai K., Yamamoto N., Tsubomura H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 369.
108. Краснова В. А., Краснов Ю. С., Крюков А. И. Теор. и эксперим. химия, 1982, т. 18, с. 348.

109. Крюков А. И., Краснова В. А. Там же, 1972, т. 8, с. 478.
110. Крюков А. И., Краснова В. А., Краснов Ю. С. Там же, 1979, т. 15, с. 676.
111. Нанапоуе К., Yokooyama K., Kajiwara Y., Kimoto M., Nakayama T., Teranishi H. Chem. Phys. Letters, 1985, v. 113, p. 207.
112. Кузьмин В. А., Каракин А. В., Чубисов А. К. Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 502.
113. Бубнов Н. Н., Прокофьев А. И., Володькин А. А., Белостоцкая И. С., Еришов В. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, с. 100.
114. Масалимов А. С., Прокофьев А. И., Бубнов С. П., Соловьевников С. П., Кабачник М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 193.
115. Сердобов М. В. Там же, 1984, с. 1416.
116. Wong S. K. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5488.
117. Roth H. D. In: Chemically Induced Magnetic Polarisation. Dordrecht: D. Reidel Publ., 1977, ch. 4.
118. Chen K. S., Wan J. K. S., Kochi J. K. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1726.
119. Atkins P. W., McLaughlan K. A., Percival P. W. Chem. Commun., 1973, p. 121.
120. Atkins P. W., Dobbs A. J., McLaughlan K. A. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 29, p. 616.
121. Dobbs A. J., McLaughlan K. A. Ibid., 1975, v. 30, p. 257.
122. Dobbs A. J. Mol. Phys., 1975, v. 30, p. 1073.
123. Emori S., Weri D., Wan J. K. S. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 84, p. 512.
124. Weir D., Hutchinson D. A., Russell J., Wan J. K. S. Canad. J. Chem., 1982, v. 60, p. 703.
125. Kochi J. K., Chen K. S., Wan J. K. S. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 73, p. 557.
126. Chen K. S., Foster T., Wan J. K. S. J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 2473.
127. Creber K. A. M., Chen K. S., Wan J. K. S. Rev. Chem. Intermediates, 1984, v. 5, p. 37.
128. Дерев М. С., Adeleke B. B., Wan J. K. S. Canad. J. Chem., 1981, v. 59, p. 2708.
129. Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С., Прокофьев А. И., Рахимов Р. Р. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 809.
130. Lasarev G. G., Lebedev Ya. S., Prokofev A. I., Rakhimov R. R. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 95, p. 262.
131. Левин П. П., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1986, с. 464.
132. Кузьмин В. А., Чубисов А. К. Теор. и эксперим. химия, 1971, т. 7, с. 403.
133. Simons J. D., Peters K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6403.
134. Simons J. D., Peters K. S. Ibid., 1982, v. 104, p. 6542.
135. Previtali C. M., Scaiano J. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 1667, 1672.
136. Bigot B., Devaquet A., Turro N. J. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6.
137. Chandra A. K. J. Photochem., 1979, v. 11, p. 347.
138. Chandra A. K. Ibid., 1982, v. 18, p. 151.
139. Formosinho S. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1976, v. 72, p. 1313, 1332.
140. Formosinho S. J. Ibid., 1978, v. 74, p. 1978.
141. Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 284.
142. Shaefter C. G., Peters K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 7566.
143. Griller D., Howard J. A., Marriott P. D., Scaiano J. C. Ibid., 1981, v. 103, p. 619.
144. Иванов Ю. А., Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С., Сердобов М. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2134.
145. Лазарев Г. Г., Лантратова О. Б., Иванов Ю. А., Покровская И. Е., Сердобов М. В. Там же, 1980, с. 942.
146. Свирдов Б. Д., Сердобов М. В., Попонова Р. В., Де Ионгэ К., Никифоров Г. А., Еришов В. В. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 1608.
147. Lantratova O. B., Prokofev A. I., Khudyakov I. V., Kuzmin V. A., Pokrovskaya I. E. Nouv. J. Chim., 1982, v. 6, p. 365.
148. Лантратова О. Б., Кузьмин В. А., Прокофьев А. И., Худяков И. В., Покровская И. Е. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1789.
149. Amouyal E., Bensasson R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 1274.
150. Hafsi-Movaghah J., Wilkinson F. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, p. 2257, 2268.
151. Кокрашвили Т. А., Левин П. П., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 765.
152. Kobashi H., Nagumo T., Morita T. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 57, p. 369.
153. Худяков И. В., Бурлацкий С. Ф., Туманский Б. Л., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2153.
154. Худяков И. В., Кузьмин В. А. Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 331.
155. Худяков И. В., Де Ионгэ К., Левин П. П., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1492.
156. Левин П. П., Худяков И. В., Кузьмин В. А. Там же, 1980, с. 255.
157. Бурштейн А. И., Худяков И. В., Левин П. П. Там же, 1980, с. 261.
158. Худяков И. В., Левин П. П., Воеводская М. В., Кузьмин В. А. Там же, 1979, с. 1142.
159. Воеводская М. В., Худяков И. В., Левин П. П., Кузьмин В. А. Там же, 1980, с. 1925.
160. Levin P. P., Khudyakov I. V., Kuzmin V. A. Int. J. Chem. Kinetics, 1980, v. 12, p. 147.
161. Левин П. П., Бурлацкий С. Ф., Овчинников А. А. Теор. и эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 746.

162. Burlatsky S. F., Levin P. P., Khudyakov I. V., Kuzmin V. A., Ovchinnikov A. A. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 66, p. 565.
 163. Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 1753.
 164. Fessenden R. W., Carton P. M., Shimamori H., Scaiano J. C. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 3803.
 165. Fessenden R. W., Carton P. M., Paul H., Shimamori H. Ibid., 1979, v. 83, p. 1676.
 166. Prokofev A. I., Bubnow N. N., Solodovnikov S. P., Kabachnik M. I. Tetrahedron Letters, 1973, p. 2479.
 167. Elliot A. J., Wan J. K. S. J. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 444.
 168. Wong S. K., Hutchinson D. A., Wan J. K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 622.
 169. Wong S. K., Hutchinson D. A., Wan J. K. S. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 251.
 170. Vyas H. M., Wong S. K., Adeleke B. B., Wan J. K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 1385.
 171. Adeleke B., Wan J. K. S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 1799.
 172. Vyas H. M., Wan J. K. S. Canad. J. Chem., 1976, v. 54, p. 979.
 173. Atkins P. M., Dobbs A. J., McLauchlan K. A. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 25, p. 105.
 174. Wan J. K. S., Elliot A. J. Acc. Chem. Res., 1977, v. 10, p. 161.
 175. Vyas H. M., Wan J. K. S. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 34, p. 470.
 176. Adrian F. J., Vyas H. M., Wan J. K. S. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1454.
 177. Александров А. И., Бубнов Н. Н., Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С., Прокофьев А. И., Сердобов М. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 515.
 178. Добряков С. Н., Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С., Сердобов М. В. Там же, 1976, с. 2087.
 179. Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С., Сердобов М. В. Там же, 1977, с. 325.
 180. Dobyakov S. N., Lasarev G. G., Serdobov M. V., Lebedev Ya. S. Mol. Phys., 1978, v. 36, p. 877.
 181. Белостоцкая И. С., Лазарев Г. Г., Сердобов М. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 625.
 182. Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С. Там же, 1979, с. 1873.
 183. Лазарев Г. Г., Сердобов М. В. Там же, 1980, с. 944.
 184. Лазарев Г. Г., Сердобов М. В. Там же, 1980, с. 1409.
 185. Martin M. M., Ikeda N., Okada T., Mataga N. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 4148.
 186. Ikeda N., Migasaka H., Okada T., Mataga N. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 5206.
 187. Noda S., Sahohira K., Doba T., Yoshida H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 1705.
 188. Rubin M. B., Neuwirth-Weiss Z. Chem. Commun., 1968, p. 1607.
 189. Yoshida H., Kambara Y., Ranly B. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 2599.
 190. Claxton T. A., Gough T. E., Symons M. C. R. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 279.
 191. Rennert J., Ginsburg P. H. Mol. Photochem., 1972, v. 4, p. 217.
 192. Inoue H., Ikeda K., Miura H., Hida M., Nakashima N., Yoshihara K. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 95, p. 60.
 193. Hermann H., Schenck G. O. Photochem. Photobiol., 1968, v. 8, p. 255.
 194. Bensasson R., Chachaty C., Land E. J., Salet C. Ibid., 1972, v. 16, p. 27.
 195. Kemp D. R., Porter G. Proc. Roy. Soc., 1971, v. 326A, p. 117.
 196. Carlson S. A., Hercules D. M. Photochem. Photobiol., 1973, v. 17, p. 123.
 197. Bridge N. K., Porter G. Proc. Roy. Soc., 1958, v. 244A, p. 259, 276.
 198. Wilkinson F., Seddon G. M., Tickle K. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1968, B. 72, S. 315.
 199. Carlson S. A., Hercules M. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 5611.
 200. Maruyama K., Ono K., Osugi J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 3357.
 201. Maruyama K., Shindo H., Maruyama T. Ibid., 1971, v. 44, p. 585.
 202. Shindo H., Maruyama K., Otsuki T., Maruyama T. Ibid., 1971, v. 44, p. 2000.
 203. Maruyama K., Shindo H., Otsuki T., Maruyama T. Ibid., 1971, v. 44, p. 2756.
 204. Shindo H., Maruyama K., Otsuki T., Maruyama T. Ibid., 1971, v. 44, p. 2789.
 205. Maruyama K., Otsuki T., Takuwa A., Arakawa S. Ibid., 1973, v. 46, p. 2470.
 206. Maruyama K., Otsuki T., Naruta Y. Ibid., 1976, v. 49, p. 791.
 207. Hudson A., Lewis J. W. J. Chem. Soc., B, 1969, p. 531.
 208. Farid S., Scholz K.-H. Chem. Commun., 1968, p. 412.
 209. Gough T. E. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 331.
 210. Gough T. E., Taylor G. A. Ibid., 1969, v. 47, p. 3717.
 211. Wong S. K., Sytnyk W., Wan J. K. S. Ibid., 1972, v. 50, p. 3052.
 212. Gough T. E. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, p. 2321.
 213. Wilson R. J. Chem. Soc. B, 1968, p. 1581.
 214. Claxton T. A., Oakes J., Symons M. C. R. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 2125.
 215. Wong S. K., Fabes L., Green W. J., Wan J. K. S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, v. 68, p. 2211.
 216. Vyas H. M., Wan J. K. S. Int. J. Chem. Kinetics, 1974, v. 6, p. 125.
 217. Maruyama K., Otsuki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 2885.
 218. Maruyama K., Takuwa A. Ibid., 1973, v. 46, p. 1529.
 219. Maruyama K., Arakawa S. Ibid., 1974, v. 47, p. 1960.
 220. Maruyama K., Takuwa A., Soga O. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 255.
 221. Davidson R. S., Steiner P. R. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 1682.
 222. Horbourg J. R., Tollin G. Photochem. Photobiol., 1974, v. 20, p. 387.
 223. Tanimoto Y., Itoh M. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 83, p. 626.

224. Tanimoto Y., Udagawa H., Katsuda Y., Itoh M. J. Phys. Chem., 1983, v. 87, p. 2976.
225. Tanimoto Y., Udagawa H., Itoh M. J. Chem. Phys., 1983, v. 87, p. 724.
226. Sakaguchi Y., Hayashi H. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 1437.
227. Sakaguchi Y., Hayashi H. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 106, p. 420.
228. Кузнец В. М., Шигорин Д. Н., Бучаченко А. Л. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1112.
229. Кузнец В. М., Левин П. П., Худяков И. В., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1284.
230. Холмогоров В. Е. Теор. и эксперим. химия, 1969, т. 5, с. 826.
231. Шигорин Д. Н., Озерова Г. А., Возняк В. М. Журн. физ. химии, 1967, т. 41, с. 1238.
232. Валькова Г. А., Шигорин Д. Н. Там же, 1972, т. 46, с. 3065.
233. Kamiya M., Hatano K., Kwan T. Chem. Pharm. Bull., 1967, v. 16, p. 932.
234. Harbour J. R., Tollin G. Photochem. Photobiol., 1974, v. 19, p. 147.
235. Hales B. J. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 5993.
236. Davis A. K., McKellar J. F., Phylips G. O. Proc. Roy. Soc., 1971, v. 323A, p. 69.
237. Allen N. S., Harwood B., McKellar J. F. J. Photochem., 1978, v. 9, p. 559, 565.
238. Allen N. S., Harwood B., McKellar J. F. Ibid., 1979, v. 10, p. 187, 193.
239. Ahmed M., Davies A. K., Phillips G. O., Richards J. T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1386.
240. Bridge N. K. Trans. Faraday Soc., 1960, v. 56, p. 1001.
241. Leary G., Porter G. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 2273.
242. Beck S. M., Brus L. E. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1103, 4789.
243. Kemp D. R., Porter G. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 3510.
244. Дармаян А. П., Худяков И. В., Кузьмин В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1172.
245. Kemp D. R., Porter G. Chem. Communns., 1969, p. 1029.
246. Phillips G. O., Worthington N. W., McKellar J. F., Sharpe R. R. Ibid., 1967, p. 835.
247. Phillips G. O., Worthington N. W., McKellar J. F., Sharpe R. R. J. Chem. Soc., A, 1969, p. 767.
248. Allen N. S., McKellar J. F., Moghaddam B. M. J. Appl. Chem. Biotechnol., 1979, v. 29, p. 119.
249. Land E. J. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2815.
250. Hulme B., Land E. J., Phillips G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, v. 68, p. 2003.
251. Wells C. F. Trans. Faraday Soc., 1961, v. 57, p. 1703, 1719.
252. Wong S. K., Wan J. K. S. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 7197.
253. Hutchinson D. A., Vyas H. M., Wong S. K., Wan J. K. S. Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 1767.
254. Adeleke B. B., Choo K. Y., Wan J. K. S. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3822.
255. Trifunac A. D., Norris J. R. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 59, p. 140.
256. Trifunac A. D., Thurnauer M. C., Norris J. R. Ibid., 1978, v. 57, p. 471.
257. Pedersen J. B., Hansen C. E. M., Parbo H., Muus L. T. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 2398.
258. Muus L. T., Frydkjaer S., Nielsen K. B. Chem. Phys., 1978, v. 30, p. 163.
259. Frydkjaer S., Muus L. T. Ibid., 1980, v. 51, p. 335.
260. Frydkjaer S., Muus L. T. Ibid., 1981, v. 59, p. 365.
261. Кузнец В. М., Шигорин Д. Н., Бучаченко А. Л., Валькова Г. А., Янкелевич Л. З., Шапетко Н. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 775.
262. Кузнец В. М., Шигорин Д. Н., Бучаченко А. Л., Валькова Г. А., Янкелевич А. З., Шапетко Н. Н. Там же, 1978, с. 62.
263. Кузнец В. М., Шигорин Д. Н., Бучаченко А. Л., Янкелевич А. З. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, с. 386.
264. Кузнец В. М., Янкелевич А. З., Свиридов Б. Д., Никифоров Г. А., Де Ионге К., Хагеман Х. И., Ершов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1251.
265. Ayscough P. B., Sealy R. C. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 543.
266. Hales B. J., Bolton J. R. Photochem. Photobiol., 1970, v. 12, p. 239.
267. Yoshida H., Hayashi K., Warashina T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 3515.
268. Warashina T., Edlund O., Yoshida H. Ibid., 1975, v. 48, p. 636.
269. Yoshida H., Shoma J., Warashina T. Ibid., 1974, v. 47, p. 1396.
270. Kambara Y., Yoshida H. Ibid., 1977, v. 50, p. 1367.
271. Noda S., Doda T., Mizuta T., Miura M., Yoshida H. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1980, p. 61.
272. McLauchlan K. A., Sealy R. C. Chem. Communns., 1976, p. 115.
273. Kambara Y., Yoshida H., Ranby B. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2554.
274. Ilten D. F., Kronenberg M. E., Calvin M. Photochem. Photobiol., 1968, v. 7, p. 331.
275. Quinlan K. P. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2058.
276. Khudyakov I. V., Prokofev A. I., Morgulis L. A., Kuzmin V. A. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 104, p. 409.