

УДК 541.141.

ФОТОНИКА ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Капинус Е. И., Дилунг И. И.

В обзоре обобщены результаты работ по изучению фотофизических и фотохимических превращений триплетных эксиплексов и триплетно-возбужденных молекулярных комплексов, устойчивых в основном электронном состоянии. Проведено сопоставление этих двух групп возбужденных молекулярных соединений, проанализировано влияние электронной структуры на кинетику и механизм элементарных фотопроцессов. Подробно рассмотрены реакции образования и свойства триплетных эксиплексов различных классов органических веществ.

Библиография — 110 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1087
II. Фотоника триплетно-возбужденных ЭДА комплексов	1090
III. Триплетные эксиплексы	1093
IV. Образование триплетных состояний молекулярных комплексов в результате интеркомбинационной конверсии	1103

I. ВВЕДЕНИЕ

Многие фотохимические реакции — окислительно-восстановительные, изомеризации, присоединения и др. — протекают с участием возбужденных органических донорно-акцепторных молекулярных соединений. Комплексообразование удерживает молекулы реагентов поблизости друг от друга, ориентирует их соответствующим образом в пространстве, способствуя тем самым протеканию процесса.

Электронно-донорно-акцепторные (ЭДА) комплексы или иначе комплексы с переносом заряда (КПЗ) образуются при переносе заряда с заполненной орбитали донора на вакантную орбиталь акцептора электрона, в результате чего снижается энергия молекулярной системы и образуется химическая связь. Согласно Малликену [1], молекулярный комплекс является резонансным гибридом так называемой несвязанной (AD) и ионной (A^-D^+) структур¹.



В гипотетическом несвязанном состоянии AD отсутствует взаимодействие молекул, входящих в состав комплекса. Ему отвечает диссоциативная потенциальная поверхность (рис. 1). «Чистому» ионному состоянию A^-D^+ соответствует потенциальная поверхность связывающего типа. В этом состоянии компоненты удерживаются силами кулоновского притяжения. Если структуры AD и A^-D^+ способны к взаимодействию (1), то возникает смешанное состояние, описываемое волновой функцией

$$\psi_N = a_1 \psi(AD) + a_2 \psi(A^-D^+) \quad (2)$$

которое обладает меньшей энергией по сравнению с AD или A^-D^+ . Новое состояние имеет потенциальную поверхность с минимумом, соответствующим равновесной конфигурации реального комплекса.

При описании возбужденных состояний молекулярных соединений следует также учитывать локально возбужденные структуры — гипотетические структуры без взаимодействия между компонентами с возбуж-

¹ Буквой А обозначается молекула акцептора, буквой D — донора электрона, знаком (*) — электронно-возбужденная частица.

дением, локализованным на А или D (A^+D или AD^+) [2]

$${}^1\psi_E = b_1^1\psi(AD) + b_2^1\psi(A^-D^+) + b_3^1\psi(A^+D) + b_4^1\psi(AD^+) \quad (3)$$

Вклад каждого слагаемого в (2) и (3) определяется энергией соответствующего состояния. Энергии структур A^+D и AD^+ близки к энергиям соответствующих возбужденных молекул A^+ и D^+ . У большинства органических КПЗ энергии «чистых» синглетных и триплетных состояний с переносом заряда не сильно отличаются. Для газофазных систем их оценивают с помощью уравнения [1]

$$E(A^-D^+) = IP - EA - W \quad (4)$$

где IP — потенциал ионизации донора электрона, EA — энергия сродства к электрону акцептора, W — энергия кулоновского взаимодействия ионов в состоянии с переносом заряда. При расчете энергий структур A^-D^+ комплексов, находящихся в растворах необходимо учитывать энергию сольватации ΔH_s .

$$E(A^-D^+) = IP - EA - W - \Delta H_s \quad (5)$$

Трудности расчета последней можно обойти, воспользовавшись соответствующими электрохимическими потенциалами

$$E(A^-D^+) = E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red} - W \quad (6)$$

Естественно, что в этом случае $E(A^-D^+)$ относится к этому растворителю, в котором определялись $E_{1/2}^{ox}$ и $E_{1/2}^{red}$. Чтобы перейти к другим средам, в (6) необходимо ввести поправочные члены.

Чаще всего вместо энергии кулоновского взаимодействия двух молекулярных ионов в (4)–(6) подставляют энергию электростатического взаимодействия двух разноименных точечных зарядов (e), удаленных на расстояние, равное сумме радиусов молекул r (чаще всего $\sim 0,5$ нм) в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ

$$W = \frac{e^2}{\epsilon \cdot r} \quad (7)$$

При более точных расчетах энергии притяжения ионов учитывается пространственное распределение зарядов [3].

В тех случаях, когда $E(AD) \ll E(A^-D^+) \ll E(A^+D)$, $E(AD^+)$ состояние с переносом заряда является нижним возбужденным состоянием комплекса. При обратном соотношении $E(A^-D^+) \gg E(A^+D)$, $E(AD^+) \gg E(AD)$ нижним будет локально возбужденное состояние. Если энергии локально возбужденного состояния и состояния с переносом заряда близки, то происходит их эффективное смешивание.

В зависимости от доли состояния с переносом заряда в основном состоянии, которая, в значительной степени, определяет прочность донорно-акцепторного комплекса, можно выделить два предельных типа: высокопрочные комплексы с практически полным переносом заряда и комплексы, в которых отсутствует перенос заряда и связанное с ним взаимодействие компонентов. Соединения последней группы существуют только в момент столкновения молекул реагентов (контактные КПЗ). Они об-

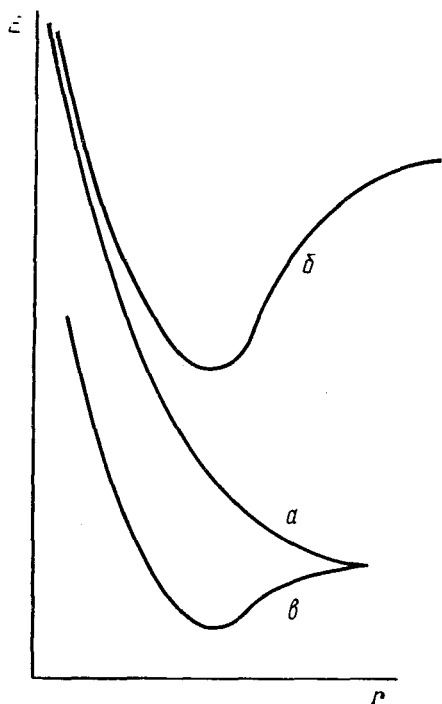


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии (E) несвязанного состояния (a), состояния с переносом заряда (b), молекулярного комплекса (c). r — расстояние между частицами [1]

разуются из молекул слабых доноров и слабых акцепторов [4]. Очень сильные доноры и акцепторы электрона дают комплексы другого упомянутого крайнего типа — ион-радикальные соли, у которых энергии состояний с переносом заряда близки или даже меньше энергий несвязанных структур [5].

Основное состояние контактных комплексов носит отталкивательный характер при межмолекулярных расстояниях, которые соответствуют равновесным конфигурациям молекулярных соединений. При разведении компонентов на расстояние $\sim 0,3$ нм на потенциальной поверхности системы появляется мелкий минимум, который обусловлен относительно дальнедействующими, но слабыми силами универсального межмолекулярного взаимодействия [6]. Такие ван-дер-ваальсовы комплексы обнаружены и исследованы с помощью специальной техники охлажденных молекулярных пучков [7]. Однако в жидких растворах при комнатной температуре ван-дер-ваальсовы силы не в состоянии обеспечить сколь-нибудь заметную устойчивость молекулярных соединений, образующихся при столкновениях молекул слабых доноров и слабых акцепторов электрона.

Перевод контактных комплексов в полярное возбужденное состояние значительно усиливает связь между компонентами. Такие донорно-акцепторные соединения, существующие практически только в возбужденном состоянии, получили название эксиплексов или гетероэксимеров [8]. При потере энергии электронного возбуждения эксиплексы переходят в состояние с диссоциативной потенциальной поверхностью и распадаются. У эксиплексов, в отличие от возбужденных КПЗ, вследствие большой разности энергий $E(A-D^+)$ и $E(AD)$ отсутствует взаимодействие структур AD и $A-D^+$ и вызванная им стабилизация основного состояния (рис. 2).

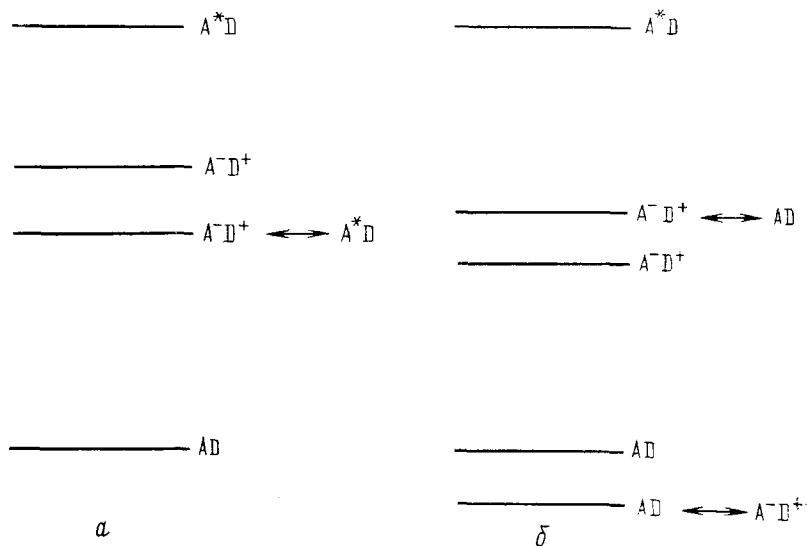


Рис. 2. Схема энергетических уровней эксиплексов (а) и КПЗ (б)

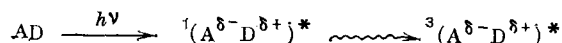
При электронном обмене выполняется правило сохранения суммарного спина системы. Поэтому триплетные состояния с переносом заряда не взаимодействуют с состоянием AD , а в выражение для волновой функции триплетно-возбужденного молекулярного состояния ${}^3\psi_E$ не входит член, содержащий AD

$${}^3\psi_E = c_1^3\psi(A^*D) + c_2^3\psi(A^-D^+) + c_3^3\psi(AD^*) \quad (8)$$

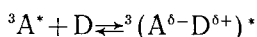
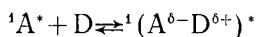
Таким образом, триплетные состояния и эксиплексов, и КПЗ не возмущены взаимодействием с несвязанным состоянием AD . С этой точки зрения нет различий между триплетно-возбужденными ЭДА соединениями,

устойчивыми в основном электронном состоянии, и триплетными эксиплексами. Исследование обеих групп молекулярных комплексов дает взаимодополняющую информацию.

Возбужденные КПЗ могут быть получены при прямом фотовозбуждении молекулярных соединений



В жидких растворах протекают также процессы комплексообразования возбужденных и невозбужденных молекул



По динамическому пути образуются как комплексы с диссоциативным основным состоянием, так и молекулярные соединения, достаточно устойчивые в невозбужденном виде.

Систематические исследования фотоники молекулярных соединений ведутся с начала 50-х гг. Первоначально изучались органические КПЗ, имеющие устойчивое основное состояние [8—11]. Работа [12] положила начало лавинообразному потоку публикаций, посвященных синглетным эксиплексам. Триплетные эксиплексы, открытые в начале 70-х гг. [13, 14], по сравнению с синглетными изучены значительно меньше. Это обусловлено сложностью их экспериментального обнаружения и изучения: в жидких растворах у триплетных эксиплексов, как правило, отсутствует люминесценция. Эти возбужденные соединения, очевидно, играют важную роль во многих фотохимических процессах. По фотофизическим свойствам они существенно отличаются от синглетных эксиплексов. Недостаток экспериментального материала вполне компенсируется данными, полученными при исследованиях КПЗ. Как указывалось, электронные структуры триплетных эксиплексов и триплетно-возбужденных ЭДА комплексов тождественны, что позволяет из казалось бы разнородных фактов составить целостную картину этой важной группы возбужденных образований.

II. ФОТОНИКА ТРИПЛЕТНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭДА КОМПЛЕКСОВ

1. Спектрально-люминесцентные свойства

Спектры фосфоресценции молекулярных комплексов, триплетное состояние которых является локально возбужденным, очень похожи на соответствующие спектры «свободных» акцепторов или доноров электрона. Примером таких молекулярных соединений служат комплексы тринитробензола, тетрацианобензола и тетрахлорфталевого ангидрида с ароматическими углеводородами — бензолом, толуолом и нафталином [16—19].

Детальный анализ спектров фосфоресценции [16—19] все же обнаруживает отличительные признаки комплексообразования. Например, колебательная структура спектров фосфоресценции КПЗ более замыта по сравнению с фосфоресцентными спектрами соответствующих компонентов и в них к тому же проявляются колебания с меньшими частотами [18]. Во многих случаях обнаруживается хотя и небольшой, но все же заметно выраженный батохромный сдвиг спектра фосфоресценции донора электрона, зависящий от донорно-акцепторных параметров компонентов ЭДА комплексов [18]. Например, 0—0 переход фосфоресценции нафталина находится в области $21,3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, а у комплекса нафталина с дихлор-о-фталевым ангидридом — в области $21,37 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1).

Времена жизни фосфоресцентных локально возбужденных состояний молекулярных комплексов обычно меньше времени жизни соответствующих состояний «свободных» компонентов КПЗ [16—18], что может слу-

Таблица 3

Положение полос ($\tilde{\nu}_{\text{фосф}}$) и времена затухания флуоресценции ($\tau_{\text{фосф}}$) ЭДА комплексов нафталина в замороженных растворах

Акцептор электрона	Растворитель	$\tilde{\nu}_{\text{фосф}} \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$\tau_{\text{фосф}}, \text{ с}$	Ссылки
Дихлор-о-фталевый ангидрид	ПЭИ	21,37	2,4	[26]
Тетрахлор-о-фталевый ангидрид	ПЭИ	21,3	1,65	[26]
Тетрабром-о-фталевый ангидрид	ПЭИ	21,2	0,29	[26]
Пиромеллитовый ангидрид	n-пропиловый эфир	21,3	1,8	[23]

Примечание: ПЭИ — смесь изопропилового эфира и изопентана (3:1).

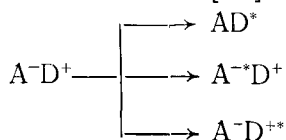
жить, наряду со спектральными данными, признаком комплексообразования. Однако если акцептор не содержит тяжелых атомов, то комплексообразование не сильно сказывается на временах жизни флуоресценции. Как и в случае обычных органических молекул, введение в комплекс тяжелых атомов вызывает существенное сокращение длительности флуоресценции [20].

Таким образом, электронные переходы из локально возбужденных триплетных состояний молекулярных соединений можно рассматривать как возмущенные комплексообразованием электронные переходы, осуществляющиеся в фотовозбужденной компоненте. Комплексообразование вызывает усиление спин-орбитального взаимодействия, которое, в свою очередь, смешивает синглетные S_1 и триплетные состояния T_0 , излучательные переходы в основное состояние $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_0 \rightarrow S_0$ [21]. В результате ускоряются интеркомбинационные процессы, что проявляется в сокращении времен жизни флуоресцентных состояний фотовозбужденных компонентов.

Спектры триплет-триплетного поглощения КПЗ этой группы подобны спектрам триплет-триплетного поглощения соответствующих «свободных» компонентов КПЗ. Однако и в этих спектрах обнаруживаются отчетливые признаки комплексообразования — уширение полос поглощения и появление в длинноволновой части спектра полос переноса заряда из локализованного на одном из компонентов триплетного возбужденного состояния на незаполненный уровень акцептора электрона [22].

Совершенно иные спектры флуоресценции имеют комплексы с нижними триплетными состояниями переноса заряда. Эти спектры представляют собой бесструктурные полосы обратного переноса заряда, максимумы которых сдвигаются в коротковолновую область с увеличением сродства к электрону акцептора [16—19]. Продолжительность флуоресценции ЭДА комплексов этой группы, как и предыдущей, короче продолжительности флуоресценции «свободного» компонента с энергией нижнего триплетного состояния, наиболее близкой к энергии триплетного состояния комплекса [23]. Сокращение времени жизни флуоресценции в результате комплексообразования обусловлено, согласно [23], изменением скоростей как излучательных, так и безызлучательных переходов.

Спектры триплет-триплетного поглощения комплексов этой группы детально изучали на примере КПЗ тетрацианобензола с дуролом и гексаметилбензолом [25]. Спектры поглощения молекул, находящихся в состоянии с переносом заряда, непохожи на спектры триплет-триплетного поглощения «свободных» компонентов. В них проявляются электронные переходы обратного переноса заряда и переходы, приводящие к локально возбужденным состояниям ионов [25]



Триpletные локально возбужденные комплексы и tripletные комплексы, находящиеся в состоянии практически полного переноса заряда между компонентами, могут рассматриваться как крайние точки ряда возбужденных комплексов, в которых степень переноса заряда в зависимости от природы реагентов может варьировать от 0 до 100%. Изменение степени полярности возбужденного КПЗ оказывает сильное влияние на спектрально-люминесцентные свойства. С изменением степени переноса заряда меняются времена жизни и положение полос фосфоресценции, сдвигаются полосы поглощения tripletно-возбужденных комплексов [2, 23—25]. Эти эффекты наиболее сильны, когда степень переноса заряда превышает 50% [24].

2. Диссоциация tripletно-возбужденных КПЗ на ионы

Продукты полного переноса электрона могут образоваться при диссоциации как синглетно-, так и tripletно-возбужденных ЭДА комплексов. Каждый из этих механизмов имеет свои специфические особенности.

Степень участия состояний различной мультиплетности в процессах ионной диссоциации КПЗ определяется, в первую очередь, термодинамическими условиями. В растворителях с большой диэлектрической проницаемостью (ϵ) энергия состояния с переносом заряда близка к энергии состояния с диссоциированными ионами. Поэтому ЭДА комплексы, находящиеся в состоянии с переносом заряда, могут в высокополярных растворителях диссоциировать на свободные ионы. Напротив, локально возбужденные комплексы не в состоянии самопроизвольно распадаться на ионы.

Количества свободных ион-радикальных частиц, образующихся при диссоциации синглетно- и tripletно-возбужденных состояний определяются скоростями внутренней конверсии, ионной диссоциации и интеркомбинационных процессов образования и дезактивации tripletных состояний. Однако кинетика этих реакций практически не изучалась.

Обычно считается вполне доказанным, что ион-радикалы образуются в результате диссоциации tripletно-возбужденных КПЗ, если исследуемая система удовлетворяет следующим признакам.

1. Рост концентрации ион-радикальных продуктов происходит в микросекундном диапазоне симбатно спаду интенсивности фосфоресценции или triplet-триpletного поглощения. Например, фотовозбуждение в поlose переноса заряда комплекса тетрацианобензола с тетрагидрофураном в дихлорэтано сопровождается образованием в течение 300 мкс анион-радикала акцептора электрона. Причем время нарастания концентрации продукта ионной диссоциации КПЗ соответствует времени затухания фосфоресценции комплекса [27].

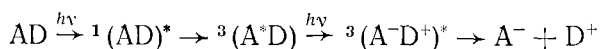
2. Кислород является эффективным тушителем tripletных состояний [21], поэтому выход продуктов ионной диссоциации tripletно-возбужденных КПЗ уменьшается при насыщении растворов кислородом. Однако при анализе влияния кислорода на образование ион-радикальных частиц необходимо учитывать, что этот критерий является менее строгим, поскольку кислород может также тушить синглетно-возбужденные состояния и ускорять интеркомбинационную конверсию. Поэтому данные по влиянию кислорода на выходы ион-радикалов, образующихся при фотовозбуждении КПЗ, в общем случае нуждаются в тщательном кинетическом анализе [28].

3. Если ион-радикальные частицы возникают в результате диссоциации КПЗ, находящихся в tripletном состоянии, то введение в раствор сенситизаторов, которые после перехода в tripletное состояние способны передавать свою энергию комплексам, возбуждать их tripletные состояния, увеличивает выход продуктов полного переноса электрона [29, 30].

Tripletный механизм образования ион-радикальных частиц осуществляется лишь в случае комплексов, нижние tripletные состояния кото-

рых относятся к типу состояний с переносом заряда. Примером могут служить комплексы тетрацианоэтилена, тетрацианобензола и пиромеллитового диангидрида с электронодонорами π - и n -типов, таких как мезитилен, α -метилстирол, диоксан, тетрагидрофуран и т. п. [29—30].

Если нижние триплетные состояния КПЗ относятся к локально возбужденным, то ионная диссоциация триплетно-возбужденных комплексов не происходит. Однако даже в этом случае ион-радикалы могут образоваться при поглощении триплетно-возбужденными комплексами второго кванта света [34—36], который переводит комплекс в высокорасположенное состояние переноса заряда.



Экспериментально двухквантовые процессы фотодиссоциации КПЗ обнаруживаются по квадратичной зависимости выхода ион-радикалов от интенсивности возбуждающего света. Анализ таких зависимостей показывает, что в комплексах тетрацианобензола, пиромеллитового и тетрахлорфталевого ангидридов с эфиром фотореакция протекает по двухквантовому механизму, а в комплексах тех же акцепторов с более сильным донором электрона — метилтетрагидрофураном — по одноквантовому [35]. И у той и у другой группы комплексов нижние триплетные состояния относятся к типу локально возбужденных. Особенности фотохимического поведения молекулярных соединений первой группы обусловлены тем, что у их молекул локально возбужденными являются и первые синглетные возбужденные состояния. Диссоциация таких молекулярных соединений на ионы возможна только после возбуждения в высокорасположенные состояния с переносом заряда.

Значительный интерес представляют случаи, когда и синглетно и триплетно-возбужденные состояния ЭДА комплексов относятся к состояниям с переносом заряда. Энергии этих соединений, как указывалось, близки, поэтому образование ион-радикалов может происходить при диссоциации КПЗ, находящихся и в том, и в другом состоянии. Однако этот самый сложный случай практически не изучался. Известно лишь, что относительные эффективности синглетного и триплетного каналов образования продуктов полного переноса электрона зависят от полярности среды. Например, в умеренно полярных растворителях ионная диссоциация возбужденных КПЗ тетрацианобензола и пиромеллитового диангидрида с эфиром, диоксаном и тетрагидрофураном происходит после перехода комплекса в триплетное состояние, а в высокополярных растворителях — ацетонитриле и бутронитриле — в результате распада синглетно-возбужденных КПЗ [33].

III. ТРИПЛЕТНЫЕ ЭКСИПЛЕКСЫ

При взаимодействии триплетных молекул порфиринов, карбонильных соединений, красителей, соединений других классов с молекулами доноров или акцепторов электрона образуются возбужденные интермедиаты, которые в литературе чаще всего называют триплетными эксиплексами. Тем не менее, эти возбужденные молекулярные соединения по существу являются триплетно-возбужденными КПЗ, которые имеют основное состояние связывающего характера. Это проявляется в том, что компоненты большинства так называемых триплетных эксиплексов в основном электронном состоянии способны образовывать друг с другом относительно устойчивые молекулярные соединения. Ниже будут приведены конкретные примеры. Применение термина эксиплекс по отношению к триплетно-возбужденным КПЗ оправдано тем, что эти возбужденные частицы образуются по динамическому механизму, как и «истинные» эксиплексы. Кроме того, триплетные состояния обеих групп молекулярных соединений не испытывают возмущений вследствие взаимодействия с несвязанным состоянием.

1. Триплетные эксиплексы порфириновых соединений

Тетрапиррольные пигменты, претерпевающие в клетках живых организмов обратимые окислительно-восстановительные превращения, выполняют ряд ключевых функций в фотобиологических процессах. В связи с этим получили широкое развитие исследования в модельных условиях, в том числе и в растворах, фотохимических окислительно-восстановительных реакций с участием тетрапиррольных пигментов всех типов — порфиринов, фталоцианинов, хлоринов и т. п. [38]. В таких фотореакциях основную роль играют триплетные состояния пигментов [39]. Это обусловлено большой продолжительностью жизни триплетных состояний многих порфириновых соединений, большими квантовыми выходами интерконверсии и высокими электронодонорными свойствами триплетно-возбужденных молекул, спиновыми правилами, запрещающими рекомбинацию образующихся первичных ион-радикальных пар. Взаимодействие триплетных молекул тетрапиррольных пигментов с донорами или акцепторами электрона приводит к сокращению времени жизни триплетных молекул и образованию в полярных средах «свободных» продуктов полного переноса электрона [38, 39]. В неполярных растворителях тушение может сопровождаться появлением триплетных эксиплексов.

Впервые образование триплетного эксиплекса было обнаружено в работе [13], в которой изучались продукты импульсного фотовозбуждения раствора Zn-тетрафенилпорфина в бензоле, содержащем *n*-бензохинон. В результате действия импульса света на эту систему появлялось переменное поглощение, кинетика исчезновения которого описывалась сложной двухкомпонентной кривой. В [13] высказано предположение, что одна из компонент описывает гибель триплетного эксиплекса. Позже аналогичные данные были получены при исследовании взаимодействия с акцепторами электрона триплетных молекул некоторых других порфиринов [14, 40—42], фталоцианинов [42], хлорофилла [43, 44].

Предположение об образовании триплетных эксиплексов при тушении триплетных состояний порфириновых молекул акцепторами электрона подтверждается изучением спектров поглощения интермедиатов и дезактивации их акцепторами энергии, изучением замедленной флуоресценции и импульсной фотопроводимости растворов, тщательным анализом кинетических кривых.

В работе [40] установлено, что спектр поглощения «долгоживущей» компоненты кинетической кривой, хотя и не сильно, но все же заметно отличается от спектров поглощения триплетных молекул. Отличаются спектры этих интермедиатов и от спектров поглощения соответствующих ион-радикалов. Продолжительность жизни промежуточных частиц сокращается при введении в раствор кислорода, азулена, тетрацена, перилена — веществ, молекулы которых имеют низкие энергии триплетных уровней и которые поэтому могут служить по отношению к триплетным эксиплексам порфиринов акцепторами энергии. Константы скорости тушения триплетных эксиплексов этими веществами близки к константам скорости диффузии. Образование триплетных эксиплексов хлорофилла с органическими акцепторами электрона сопровождается появлением замедленной флуоресценции, спектр которой совпадает с хорошо известным спектром быстрой флуоресценции хлорофилла [43, 44]. Появление замедленной флуоресценции в растворах, в которых практически нет свободных триплетных молекул хлорофилла, может быть обусловлено лишь процессами с участием триплетных эксиплексов. При добавлении в малополярные растворы хлорофилла акцепторов электрона в концентрациях, достаточных для полного тушения триплетных состояний, не наблюдалось увеличения фотопроводимости [40].

Триплетные эксиплексы порфириновых соединений можно рассматривать как локально возбужденные комплексы с относительно небольшим вкладом состояния с переносом заряда от порфирина к окислителю. Об этом свидетельствуют спектры поглощения комплексов, которые подобны спектрам поглощения соответствующих порфиринов, находя-

щихся в триплетном состоянии [40, 42—44]. Этот факт, может, на первый взгляд, показаться неожиданным, поскольку порфирины являются сильными донорами электрона [45]. Однако наряду с ярко выраженными электронодонорными свойствами порфирины характеризуются низкими энергиями триплетных состояний (~ 150 кДж/моль) [38], в связи с чем нижним триплетным состоянием ЭДА комплексов порфиринов с многими акцепторами электрона является локально возбужденное состояние.

Вклад волновых функций полярных состояний в волновую функцию возбужденного комплекса зависит от природы реагентов, как указывалось выше. По мере роста электроноакцепторной способности окислителя, входящего в состав эксиплекса, спектр поглощения последнего становится все более отличным от спектра поглощения триплетных молекул и становится все более похожим на спектр поглощения соответствующего катион-радикала [46]. Даже в случае таких сильных акцепторов электрона, какими являются динитробензолы и динитронафталины, спектр поглощения эксиплекса все же отличается от спектра соответствующего катион-радикала. Естественно, что в спектрах поглощения эксиплексов должны присутствовать также полосы, напоминающие полосы поглощения анион-радикалов. Из-за малой интенсивности они маскируются полосами катион-радикала.

Вывод о преимущественно локально возбужденной природе нижних триплетных состояний эксиплексов многих тетрапиррольных пигментов с акцепторами электрона подтверждается термодинамическими расчетами [47]. Так, в неполярных средах энергия триплетного состояния хлорофилла меньше энергий триплетных состояний с переносом заряда его комплексов с нитробензолом, динитробензолами, *n*-бензохиноном. Поэтому триплетные эксиплексы хлорофилла являются локально возбужденными комплексами с небольшой примесью состояния с переносом заряда.

При увеличении полярности растворителя происходит снижение энергии состояния с переносом заряда, за счет его стабилизации диполями среды. В результате этого в высокополярных растворителях образование ион-радикалов является более выгодным, чем эксиплексов, что подтверждается данными импульсного фотолиза: при фотовозбуждении растворов хлорофилла и органических окислителей в высокополярных средах образуются с большим выходом катион-радикалы хлорофилла с характерным спектром поглощения [38, 39, 47].

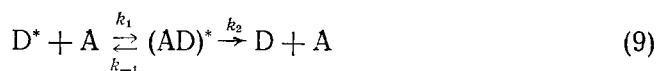
Инверсия уровней локально возбужденного состояния и состояния с переносом заряда может происходить и без существенного изменения полярности растворителя при введении в неполярные растворы добавок полярных веществ, которые способны избирательно сольватировать эксиплексы, что вызывает снижение энергии состояния с переносом заряда. В качестве примера можно привести результаты работы [48], в которой изучалось влияние добавок этанола, ацетонитрила и *N*-метилформамида на времена жизни и спектральные свойства триплетных эксиплексов Zn-этиопорфирина I с *n*-нитротолуолом. Оказалось, что содержание *N*-метилформамида в растворе в количестве 0,01 моль/л приводит к сильному сокращению времени жизни триплетного эксиплекса. Увеличение концентрации добавки до 0,02 моль/л сопровождается появлением в спектре переменного поглощения полос катион-радикала. Столь низкие концентрации полярных веществ практически не увеличивают диэлектрическую проницаемость среды. Поэтому образование в этих растворах свободных ион-радикалов является маловероятным. Спектральные изменения можно объяснить обращением уровней энергии локально возбужденного состояния и состояния с переносом заряда.

В работе [49] также обнаружено, что кинетика затухания фотониндуцированного поглощения растворов хлорофилла, содержащих также акцептор электрона, является двухкомпонентной. Однако авторам этой публикации не удалось обнаружить какие-либо промежуточные продукты с временем жизни >20 нс при взаимодействии триплетных молекул

цинковых комплексов порфиринов с *n*-бензохиноном и *n*-динитробензолом [49, 50]. Это послужило основанием для вывода о том, что кинетические и спектральные изменения, объяснявшиеся образованием триплетных эксиплексов, обусловлены примесями в образцах, вероятнее всего, безметалльных пигментов. Следует сказать, что с помощью традиционных методов очистки несложно получить спектрально чистые препараты тетрапиррольных пигментов с содержанием основного вещества более 99,5%. Поскольку металлопорфирины имеют характерные спектры поглощения, то посторонние окрашенные вещества легко обнаруживаются спектрально. Вопрос о генезисе описанных двухкомпонентных кривых можно решить в результате тщательного анализа кинетических кривых. Этот вопрос будет рассматриваться в следующем разделе. Можно назвать предположительные причины неудач авторов [49, 50] обнаружить триплетные эксиплексы цинкпорфиринов с окислителями. Возможно, что в растворителях, либо в самих металлопорфинах содержались полярные примеси, способные тушить эксиплексы по механизму, рассмотренному в работе [48]. Этому может способствовать склонность металлопорфиринов к комплексообразованию.

2. Кинетика процессов тушения с участием триплетных эксиплексов порфириновых соединений

Взаимодействие триплетно-возбужденных молекул порфиринов с акцепторами электрона, подобно реакциям синглетно-возбужденных молекул ароматических веществ, описывается кинетической схемой, которая учитывает возможность протекания параллельно образованию эксиплексов индуцированного тушения — процесса впервые предложенного в работах [51, 52]



Стандартное формально-кинетическое рассмотрение этой схемы показывает [41, 42, 46], что при условии $[A] \gg [D^*]$ зависимости концентраций D^* и $(AD)^*$ от времени имеют вид

$$[D^*] = a_1 \exp(-\lambda_1 t) + a_2 \exp(-\lambda_2 t) \quad (12)$$

$$[(AD)^*] = b[\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)] \quad (13)$$

Поскольку спектры поглощения обеих компонент кинетической кривой чаще всего перекрываются, то в условиях импульсного фотолиза регистрируется суммарное поглощение

$$D = D_T + D_\Sigma = \varepsilon_T l [D^*] + \varepsilon_\Sigma l [(AD)^*] = F_1 \exp(-\lambda_1 t) + F_2 \exp(-\lambda_2 t) \quad (14)$$

В (12) — (14)

$$\lambda_{1,2} = B/2 \pm (B^2/4 - C)^{1/2}$$

$$B = k_2 + k_{-1} + (k_1 + k_4) [A] = \alpha + \beta [A];$$

$$C = k_3(k_2 + k_{-1}) + (k_1 k_4 + k_2 k_4 + k_{-1} k_4) [A] = \gamma + \delta [A]$$

где ε_T , ε_Σ — молярные коэффициенты погашения для триплетных молекул и эксиплексов соответственно, l — длина кюветы. Предэкспоненциальные множители a_1 , a_2 , b , F_1 и F_2 находятся из начальных условий обычными способами [46]. В (14) D_Σ и D_T — оптические плотности поглощения триплетно-возбужденных молекул и триплетных эксиплексов.

Времена жизни триплетных эксиплексов τ_3 находятся из зависимости λ_2 от концентрации тушителя A [42]

$$1/\tau_3 = \lambda_{тр} = \lim_{[A] \rightarrow \infty} \lambda_2 = k_2 + k_{-1} k_4 / (k_1 + k_4) \quad (15)$$

Уравнение (15) показывает, что дезактивация триплетного эксиплекса может протекать двояко: путем прямой интеркомбинационной деградации энергии электронного возбуждения и в результате диссоциации эксиплекса с последующей дезактивацией триплетных молекул, индуцированной тушителем. Эффективности каждого из этих каналов характеризуют соответствующие слагаемые формулы (15).

Если процесс тушения протекает через стадию формирования промежуточного возбужденного комплекса, то, как следует из (12)—(14): 1) в широком интервале концентраций тушителя зависимости λ_1 и λ_2 от $[A]$ не подчиняются уравнению Штерна — Фольмера [42], которое можно записать следующим образом

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{\tau_0} + k_q [A]$$

где k_q — константа скорости тушения; 2) при вариациях концентрации тушителя интенсивности первой и второй компонент кинетической кривой изменяются таким образом, что $A_1 + A_2 = \text{const}$ [46].

Для систем, в которых $k_d \ll k_1$ времена жизни триплетных эксиплексов порфиринов с акцепторами электрона практически не отличаются от времен жизни триплетных молекул соответствующих порфиринов в жидких дегазированных растворах [42, 53]. Последнее вполне понятно, поскольку процессы дезактивации локально возбужденных комплексов, как указывалось выше, можно рассматривать как слабо возмущенные электронные переходы в фотовозбужденной компоненте эксиплекса. Если скорость дезактивации локально возбужденного компонента велика, например, вследствие спин-орбитального взаимодействия, то мало время жизни соответствующего локально возбужденного эксиплекса. Подтверждением этого могут служить эксиплексы рутениевого комплекса фталоцианина с некоторыми органическими акцепторами электрона [54]. Времена жизни триплетных молекул «свободного» металлофталоцианина в зависимости от природы аксиального лиганда составляют от 0,43 до 0,32 мкс, а эксиплексов — от 0,77 до 0,18 мкс. Как и большинство рассмотренных выше эти эксиплексы характеризуются низким вкладом состояний переноса заряда. Интересно, что в некоторых случаях продолжительность жизни эксиплекса рутениевого комплекса фталоцианина была в несколько раз больше времени жизни триплетных молекул в тех же условиях, что можно объяснить изменением скоростей безызлучательных переходов в результате комплексообразования.

Если второе слагаемое в (15) достаточно велико по сравнению с первым, то времена жизни даже локально возбужденных эксиплексов могут зависеть от природы окислителя, вступившего в комплексообразование. Иллюстрацией этому служат данные табл. 2, в которой приведены значения λ_{np} , найденные из зависимостей λ_2 , τ_3 от концентрации окислителя. В таблице тушители расположены в порядке убывания электроноакцепторных свойств, а порфирины — в порядке убывания электронодонорных свойств. Как видно, для каждого металлопорфирина высокие значения λ_{np} могут иметь эксиплексы как с сильными, так и слабыми акцепторами электрона. В промежуточной области располагаются λ_{np} , которые не сильно отличаются от констант скоростей псевдомомолекулярной дезактивации триплетных молекул порфиринов ($\sim 10^3 \text{ с}^{-1}$). Времена жизни таких триплетных эксиплексов, как и большинства триплетных молекул [9, 21], определяются скоростями тушения остаточным кислородом, примесями и растворителем. Область долгоживущих эксиплексов выделена в табл. 2, причем условная граница обозначена пунктирной линией.

Размер области потенциалов восстановления тушителя $E_{1/2}^{red}$, при которых наблюдаются малые λ_{np} ($\sim 10^3 \text{ с}^{-1}$) определяется электронодонорными свойствами порфирина. Данные таблицы показывают тенденцию к сужению области долгоживущих эксиплексов с ослаблением электронодонорной способности возбужденных молекул. Поэтому самое большое число долгоживущих эксиплексов образует магниевый комплекс мезо-

Константы скорости дезактивации триплетных эксиплексов ($\lambda_{\text{пр}} \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$)
металлопорфиринов с акцепторами электрона в толуольных растворах [53,56]

Тушитель	ТФП Mg	ТФП AlON	ТФП GaOH	Фц Mg	Фц AlCl	ТФП InOH
2,5-Дихлор- <i>n</i> -бензохинон	—	6,2	—	—	—	—
2,4,7-Тринитрофлуоренон	1,1	10	—	—	—	10
Хлор- <i>n</i> -бензохинон	2,2	4,2	—	—	—	—
Хлористый пикрил	1,2	—	12	—	—	7,2
<i>n</i> -Бензохинон	2,1	1,2	—	5,8	4,8	—
Толухинон	1,8	1,5	—	7,7	3,1	15
1,4-Нафтохинон	—	1,1	—	2,2	1,5	14
9,10-Фенантренхинон	—	1,0	—	—	—	—
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил- <i>n</i> -бензохинон	1,9	0,7	—	3,6	—	30
<i>o</i> -Динитробензол	1,0	1,2	1,2	—	—	8,2
Тринитротолуол	—	—	0,9	—	—	—
Дурохинон	1,4	1,2	—	—	—	—
<i>m</i> -Динитробензол	—	—	1,2	—	—	—
<i>o</i> -Нитрохлорбензол	1,2	—	4,5	—	—	—
<i>o</i> -Нитротолуол	2,9	—	13	—	—	—
3-Нитро- <i>o</i> -ксилол	4,3	—	—	—	—	—
<i>n</i> -Нитро-(<i>N,N</i> -диметил)анилин	4,7	—	—	—	—	—

Примечание. ТФП — мезо-тетрафенилпорфин, Фц — тетра-*трет*-бутил-фталоганин.

тетрафенилпорфина — один из наиболее электронодонорных металлопорфиринов.

Описанная сложная зависимость скорости дезактивации триплетных эксиплексов от потенциала восстановления тушителя объясняется тем, что триплетные эксиплексы могут дезактивироваться не только путем прямой интеркомбинационной деградации, но и вследствие диссоциации с последующей индуцированной тушителем дезактивации образовавшихся триплетно-возбужденных молекул. Относительная эффективность этих каналов определяется соотношением констант образования триплетного эксиплекса, индуцированного тушения и диссоциации. Детально этот вопрос проанализирован в работах [53, 55].

В системах, находящихся в пограничных к «полуострову» (табл. 2) долгоживущих эксиплексов областях, $k_i \gg k_t$ [53] и поэтому оба слагаемых в (15) соизмеримы, а оба описанных механизма дезактивации триплетных молекул важны для описания процесса.

Размер области концентраций тушителя, в которой наблюдаются четкие двухкомпонентные кривые затухания, зависит от величины $\lambda_{\text{пр}}$. Для систем с высокими $\lambda_{\text{пр}}$ времена затухания первой и второй компонент кинетической кривой могут оставаться близкими даже при значительном изменении (на несколько порядков величины) концентрации тушителя. Учитывая также, что интенсивность первой компоненты уменьшается при увеличении концентрации тушителя, кинетика исчезновения наведенного поглощения в таких системах остается практически моноэкспоненциальной во всем доступном интервале изменения концентрации тушителя. В этом случае процесс протекает квазистационарно. Характеристическое время такой кривой изменяется с ростом концентрации тушителя по гиперболическому закону [53]

$$1/\tau = \frac{\alpha + \beta[A]}{\gamma + \delta[A]} \quad (16)$$

стремясь к предельному значению, определяемому формулой (15).

При исследовании систем, находящихся на большом удалении от полуострова долгоживущих эксиплексов, образование триплетно-возбужденных комплексов не удастся обнаружить кинетическими методами. Очевидно, эксиплексы в таких системах имеют настолько малые времена жизни, что зависимости $1/\tau$ от $[A]$ являются линейными во всем доступном интервале концентраций тушителя. Столь малые времена жизни триплетных эксиплексов могут быть обусловлены лишь большими кон-

стантами скорости диссоциации и дезактивации, поскольку уже для систем, относящихся к пограничным областям, отношение $k_4/(k_1+k_4)$ не сильно отличается от 1 — своего максимального значения.

Гиперболический вид зависимости $1/\tau$ от $[A]$ (16) можно объяснить тем, что при увеличении концентрации тушителя равновесие реакции образования эксиплекса (9) сдвигается в сторону возбужденного комплекса. Такие зависимости могут рассматриваться как свидетельства обратимого образования возбужденных комплексов при тушении триплетных молекул [56, 57]. Равновесный характер комплексообразования триплетно-возбужденных молекул с тушителем обнаруживается при исследовании тушения триплетно-возбужденных состояний палладиевого комплекса мезо-тетрафенилпорфина N,N-диметиланилином в жидких дегазированных растворах [58]. Следует сказать, что Pd-порфирины обладают довольно редко встречающейся особенностью интенсивно фосфоресцировать в жидких деаэрированных растворах [38]. При исследовании тушения в указанной системе обнаружили характерные отрицательные отклонения от линейной штерн-вольмеровской зависимости, связанные с образованием триплетных эксиплексов. Расчеты показали, что равновесная константа устойчивости триплетного эксиплекса указанного порфирина с N,N-диметиланилином составляет ~ 10 л/моль [58]. Интересно, что в [58] не обнаружены изменения фосфоресцентных спектров порфирина при введении в раствор амина, что может быть связано с тем, что триплетный эксиплекс является нефосфоресцирующим или, если он фосфоресцирует, то является локально возбужденным. Как указывалось, спектры таких комплексов практически совпадают со спектрами соответствующих компонентов.

Молекулы порфиринов и акцепторов электрона, находясь в основном электронном состоянии могут образовывать друг с другом относительно устойчивые молекулярные комплексы [58]. Учитывая это обстоятельство, большинство рассмотренных в настоящем разделе триплетных эксиплексов следовало бы отнести к возбужденным ЭДА комплексам, используя терминологию, предложенную в вводном разделе. В триплетно-возбужденном состоянии органические КПЗ являются намного более устойчивыми, чем в основном: соответствующие константы равновесия для возбужденных состояний на три — пять порядков величины больше, чем для основного [42, 46, 60]. Названные триплетные эксиплексы по устойчивости намного превосходят более прочные высокополярные синглетные эксиплексы ароматических соединений с окислителями или восстановителями [61, 62].

Высокая устойчивость триплетных эксиплексов порфиринов является несколько неожиданной, поскольку они, как и другие локально возбужденные комплексы, не могут иметь высокие энтальпии образования. Перенос заряда приводит лишь к небольшой их стабилизации. Пренебрежимо мало также экситонное взаимодействие, поскольку энергия триплетного состояния порфирина, по крайней мере, на 100 кДж/моль меньше энергий нижних триплетных состояний приведенных в табл. 2 акцепторов электрона.

Высокая устойчивость триплетных эксиплексов обусловлена высокими положительными энтропиями образования [60, 63], происхождение которых можно объяснить изменением строения сольватных оболочек молекул реагентов. Термодинамические параметры эксиплексов независимо от их мультиплетности удовлетворяют общей компенсационной зависимости [60, 63] (рис. 3).

$$\Delta H = \Delta H_0 + \beta_K \Delta S \quad (17)$$

где ΔH и ΔS — энтальпия и энтропия комплексообразования, $\Delta H_0 = -17,7$ кДж/моль, $\beta_K = 244$ К. При построении рис. 3 и расчете параметров уравнения (17) использовались практически все известные нам по литературе ΔH и ΔS возбужденных комплексов. Для эксиплексов изоравновесная температура β_K значительно ниже изоравновесной температуры для донорноакцепторных комплексов в основном электронном состоянии,

которая, согласно [64], составляет 337 К. Это может говорить о том, что возбужденные комплексы отличаются от невозбужденных более высокой чувствительностью структуры к изменению энергии взаимодействия. По Лефреру [65], при линейной зависимости ΔH от ΔS изменение свободной энергии Гиббса химической реакции ΔG выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta H_0 - (T - \beta_K) \Delta S$$

Поскольку для эксиплексов изоравновесная температура ниже комнатной, при которой обычно производится измерение констант устойчивости, переход к более положительным ΔS сопровождается такими изменениями ΔH , которые повышают устойчивость комплекса.

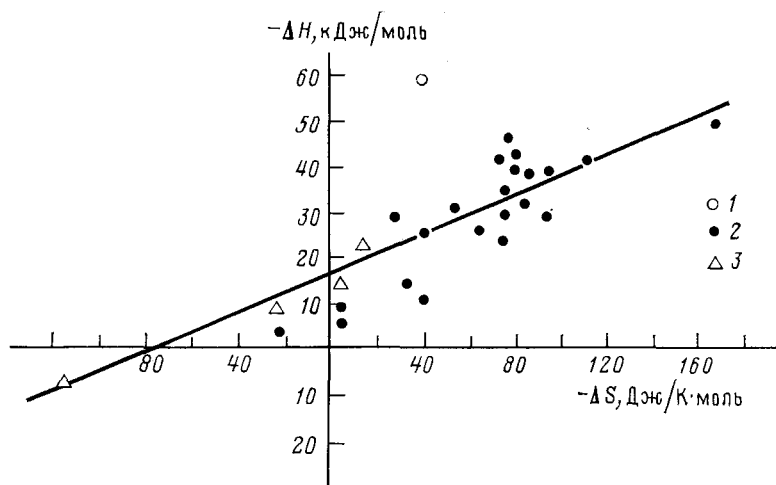
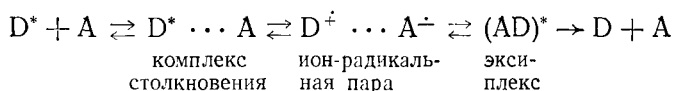


Рис. 3. Изоравновесная зависимость для эксиплексов; синглетные эксиплексы в паровой фазе (1), в жидких растворах (2); 3 — триплетные эксиплексы; для построения рисунка использованы все имеющиеся в литературе термодинамические данные; ΔH и ΔS триплетных эксиплексов взяты из работ [60, 63, 81]

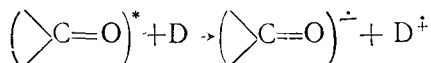
Константы скорости образования триплетных эксиплексов порфириновых соединений с акцепторами электрона увеличиваются с ростом потенциала восстановления тушителя и выходят в диффузионную область, в которой k_t практически не зависят от природы окислителя [53, 66]. Тангенс угла наклона «вертикальной» ветви зависимости k_t от потенциала восстановления окислителя близок к $(-1/RT)$, что является характерным для процессов переноса электрона, хотя реакция приводит к образованию локально возбужденного комплекса с небольшой примесью состояния с переносом заряда. Для объяснения этого противоречия в [53, 66] высказано предположение, что образование эксиплекса включает стадию переноса электрона. Весь процесс может быть описан следующей схемой



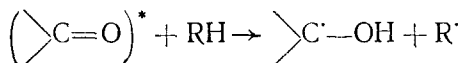
После диффузионного сближения молекул реагентов происходит перенос электрона с образованием первичной ион-радикальной пары. Затем под действием кулоновских сил частицы продолжают сближаться. При этом происходит частичная нейтрализация зарядов и осуществляются перестройки сольватного окружения и взаимной ориентации молекул в клетке растворителя. В результате и возникают структуры, обуславливающие высокую устойчивость триплетных эксиплексов.

3. Триплетные эксиплексы карбонильных соединений

Молекулы карбонильных соединений — хинонов, кетонов, альдегидов и других, как правило, претерпевают фотохимические превращения после перехода в триплетное состояние [67]. В зависимости от особенностей химического строения, карбонильные соединения могут иметь нижнее триплетное состояние $\pi\pi^*$, $n\pi^*$ или смешанной природы. Важнейшие фотохимические превращения этого класса органических соединений так или иначе связаны [68] с переносом электрона



или атома водорода



В тех случаях, когда молекула реагента RH может служить как донором электрона, так и донором водорода, механизм химического превращения карбонильного соединения, которое протекает под действием света, определяется электронной структурой возбужденного состояния [69].

Еще в ранних работах, посвященных исследованию фотохимических превращений карбонильных соединений, предполагалось, что эти реакции протекают с участием промежуточных возбужденных комплексов [70]. Однако вплоть до конца 70-х гг. отсутствовали какие-нибудь экспериментальные данные, подтверждающие эту точку зрения. Впервые она получила экспериментальное обоснование в работе [71], в которой изучалось тушение фосфоресценции бензила PhCOCOPh анизолом и бензонитрилом в жидких растворах. В этих системах затухание фосфоресценции было экспоненциальным, однако зависимость констант скорости затухания от концентрации тушителя была нелинейной. Как и при тушении триплетных молекул порфиринов, эти кинетические закономерности обусловлены образованием триплетных эксиплексов с временем жизни меньшим времени жизни триплетных молекул бензила. Константы устойчивости этих эксиплексов невелики 0,12—0,13 л/моль.

В [72] изучалось тушение триплетных молекул бензила триэтиламинем во влажном ацетонитриле с использованием метода лазерного фотоллиза. В спектре переменного поглощения обнаружили полосы анион-радикала бензила. Скорость накопления этого продукта оказалась меньше скорости дезактивации триплетных молекул карбонильного соединения. Это обстоятельство дало авторам основание утверждать [72], что продукты фотопереноса электрона образуются в результате диссоциации высокополярного триплетного эксиплекса, имеющего относительно большую продолжительность жизни.

Спектр триплетного эксиплекса карбонильного соединения был впервые описан в [74, 75], где излагались результаты исследования тушения триплетных молекул 2,6-дифенил-1,4-бензохинона третичными аминами. Возбужденные молекулярные комплексы этого вида детально рассмотрены в вышедшем недавно обзоре [73]. Поэтому в настоящей статье дается лишь их краткая характеристика.

Возбужденные ЭДА соединения кетонов и хинонов могут быть как высокополярными [74—78], так и локально возбужденными [78, 79]. Вклад волновой функции ионного состояния в молекулярную волновую функцию триплетного эксиплекса определяется донорно-акцепторными свойствами молекул реагентов. Этот вопрос детально изучался на примере триплетных эксиплексов различных хинонов и ароматических доноров электрона [73]. В соответствии с рассмотрением, проведенным в вводимом разделе, в тех случаях, когда энергия состояния с переносом заряда больше или близка к энергии триплетного состояния хинона, образуются локально возбужденные комплексы. Их спектры поглощения, как и других локально возбужденных молекулярных соединений, близки к спектрам поглощения соответствующих локально возбужденных компонентов, в данном случае — хинонов. Снижение энергии состояния с переносом за-

ряда приводит к постепенному увеличению его вклада в состояние возбужденного комплекса. Спектры поглощения таких эксиплексов, у которых состояние с переносом заряда имеет более низкую энергию по сравнению с энергией локально возбужденного состояния, представляет собой суперпозицию спектров соответствующих анион- и катион-радикалов. Энергия с переносом заряда определяется также сольватирующими свойствами среды и поэтому добавки даже относительно небольших количеств метанола (~5%) приводят к спектральным изменениям, свидетельствующим о сильном увеличении полярности промежуточных частиц [78]. Аналогичное явление имеет место и в случае триплетных эксиплексов порфиринов с акцепторами электрона [48].

Природа тушителя определяет времена жизни триплетных эксиплексов. Для комплексов с нижним локально возбужденным состоянием константы скорости дезактивации близки к константам скорости дезактивации соответствующих молекул хинона [78]. Эта особенность, очевидно, является проявлением общей уже рассматривавшейся закономерности для локально возбужденных молекулярных соединений. Времена жизни высокополярных триплетных эксиплексов карбонильных соединений зависят от энергии состояния с переносом заряда: чем она меньше, тем выше скорость дезактивации [77, 78]. По-видимому, в этом проявляется закон энергетического интервала [80], согласно которому скорость безызлучательного перехода увеличивается с уменьшением разности энергий соответствующих уровней энергии.

В [81] проведен детальный кинетический анализ тушения триплетных состояний ацетона дуролом, которое протекает с образованием в качестве интермедиа малополярного триплетного эксиплекса. Константа скорости его образования приблизительно на два порядка величины меньше константы скорости диффузионно-контролируемого процесса. Подобно локально возбужденным комплексам порфириновых соединений триплетный эксиплекс ацетона с дуролом обладает небольшой энтальпией образования (~23 кДж/моль) и менее отрицательной энтропией образования (-14 Дж/К моль) по сравнению с типичными синглетными эксиплексами. Важно, что термодинамические параметры этого триплетного эксиплекса удовлетворяют рассмотренной выше термодинамической компенсационной зависимости.

4. Триплетные эксиплексы красителей и родственных соединений

Триплетные эксиплексы, образованные представителями других классов органических соединений, исследованы значительно хуже. В литературе можно найти лишь отдельные разрозненные сведения, касающиеся триплетных эксиплексов ароматических углеводов, красителей, гетероциклических соединений.

Сообщалось о том [82], что импульсное фотовозбуждение дегазированных толуольных растворов, содержащих помимо феназинового соединения также N,N-диметиламин, приводит к появлению относительно долгоживущего сигнала переменного поглощения, спектр которого отличается от спектра триплет-триплетного поглощения исходного феназинового соединения. Авторы [82] предположили, что обнаруженные промежуточные частицы являются триплетными эксиплексами. Данные о сложной кинетике затухания были подтверждены в работе [83], в которой сообщалось, что затухание долгоживущей компоненты кинетической кривой является неэкспоненциальным и, кроме того, эти сигналы обнаруживаются в насыщенных кислородом растворах. Однако проведенные позже тщательные исследования показали [84], что интермедиа, образующиеся при тушении триплетных молекул феназиновых соединений аминами, все же дезактивируются кислородом с константами скорости, не сильно отличающимися от констант скоростей диффузионно-контролируемых процессов. Эти интермедиа, вероятнее всего, являются триплетными эксиплексами.

Триплетные эксиплексы, очевидно, образуются также при импульсном фотовозбуждении катиона 9-фенилакридина в присутствии органических доноров электрона в жидких растворах [85]. Необычна электронная структура этих эксиплексов: они представляют собой как бы комплексы незаряженного радикала 9-фенилакридина и катионрадикала соответствующего донора электрона. Такие триплетные эксиплексы являются чрезвычайно устойчивыми даже в полярных средах. Соответствующие равновесные константы комплексообразования составляют $\sim 10^5$ л/моль. Столь высокую устойчивость триплетных эксиплексов 9-фенилакридина, по-видимому, также нельзя объяснить энергетическими факторами, поскольку в этих возбужденных молекулярных соединениях практически отсутствует кулоновское взаимодействие компонентов. Их особенностью является то, что они образуются в результате интеркомбинационной конверсии соответствующего синглетного эксиплекса, так как квантовый выход триплетного состояния катиона 9-фенилакридина крайне мал. Этот механизм образования триплетных состояний молекулярных комплексов будет рассмотрен в следующей главе.

В работе [96] изучали промежуточные продукты, образующиеся при тушении триплетного состояния эозина акцептором электрона — метилвиологеном — в воде. Оказалось, что тушение сопровождается образованием короткоживущего промежуточного продукта, спектр поглощения которого заметно отличается от спектра триплетных молекул эозина. Вместе с тем, было показано, что в данной системе не образуются «свободные» радикальные частицы. На этом основании можно заключить, что обнаруженный интермедиат представляет собой триплетный эксиплекс с существенным вкладом состояния с переносом заряда.

Дискуссионным является вопрос об образовании триплетных эксиплексов при тушении триплетных состояний ароматических углеводородов акцепторами электрона. В работе [40] сообщалось об образовании триплетных эксиплексов антрацена с нитро- и галогенорганическими соединениями в бензоле. Однако этот результат не удалось воспроизвести авторам [87]. Им не удалось обнаружить образование триплетных эксиплексов также при тушении триплетных молекул 1,2-бензпирена и 1,2-бензантрацена акцепторами электрона. По-видимому, если триплетные эксиплексы и образуются в этих системах, то они имеют очень короткие времена жизни. Сложность исследования продуктов импульсного фотовозбуждения ароматических углеводородов заключается в том, что акцепторы электрона также эффективно тушат синглетно-возбужденные состояния, уменьшая квантовый выход триплетных молекул и снижая тем самым интенсивность сигналов переменного поглощения.

IV. ОБРАЗОВАНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

Триплетные состояния как ЭДА комплексов, так и эксиплексов, могут образовываться в результате интеркомбинационных превращений синглетно-возбужденных состояний или нон-радикальных пар. В настоящем разделе рассматриваются механизмы этих процессов.

1. Интеркомбинационная конверсия в возбужденных ЭДА комплексах

В работах [88, 89] на основании изучения молекулярных комплексов методом пикосекундного лазерного фотолиза сделан вывод, что в замороженных растворах значительная, если не основная, доля триплетных состояний молекулярных комплексов образуется за время лазерной вспышки в результате интеркомбинационных переходов из нерелаксированного франк-кондоновского синглетно-возбужденного состояния. Почти одновременно аналогичный механизм был предложен и для интеркомбинационного превращения эксиплексов [90]. Однако последующие исследования, выполненные с применением пикосекундной лазер-

ной спектроскопии [91], опровергли этот механизм. Изучение КПЗ этим методом не проводилось. Тем не менее, можно предположить, что в донорно-акцепторных соединениях, устойчивых в основном электронном состоянии, в жидких растворах интеркомбинационный период должен происходить преимущественно классически — из термализованного флуоресцентного состояния. В замороженных растворах интеркомбинационная конверсия может осуществляться из франк-кондоновского состояния, поскольку структурные перестройки комплексов в замороженных растворах сильно затруднены и франк-кондоновское состояние является флуоресцирующим [92, 93].

Скорости и соответственно выходы интеркомбинационной конверсии зависят от степени переноса заряда между компонентами комплекса в триплетном состоянии. В работе [94] были сформулированы следующие правила отбора для интеркомбинационной конверсии в ЭДА комплексах: безызлучательные переходы между синглетными и триплетными состояниями с переносом заряда должны протекать с низкими скоростями в отличие от интеркомбинационных переходов из синглетных состояний с переносом заряда в триплетные состояния локально возбужденной природы. Эти положения основываются на том, что матричные элементы спин-орбитального взаимодействия синглетных и триплетных состояний с переносом заряда равны нулю

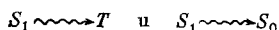
$$\langle {}^1\psi(A-D^+) | H_{co} | {}^3\psi(A-D^+) \rangle = 0 \quad (18)$$

в отличие от матричных элементов спин-орбитального взаимодействия синглетно-возбужденных состояний с переносом заряда и триплетных локально возбужденных

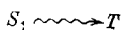
$$\langle {}^1\psi(A-D^+) | H_{co} | {}^3\psi(D^*A) \rangle = -\langle \pi_a | H_{co} | \pi_d \rangle \quad (19)$$

В (18)—(19) π_a — высшая вакантная орбиталь акцептора, π_d — высшая заполненная орбиталь донора, H_{co} — гамильтониан спин-орбитального взаимодействия.

Сформулированные в [94] правила отбора согласуются с качественной оценкой роли



безызлучательных переходов в дезактивации синглетно-возбужденных состояний различных молекулярных комплексов [94]. Основным путем дезактивации синглетно-возбужденных состояний КПЗ тетрацианэтилена с бензолом и его алкилпроизводными, триплетные состояния которых относятся к типу состояний с переносом заряда, является внутренняя конверсия. Нижние триплетные состояния комплексов тех же доноров с тетрацианобензолом относятся к локально возбужденным. Для таких молекулярных соединений в соответствии со сформулированными правилами отбора скорость интерконверсии превышает скорость внутренней деградации энергии электронного возбуждения ЭДА комплекса. Отметим, что в [94] выводы о путях превращения энергии электронного возбуждения были сделаны на основе косвенных данных — данных по влиянию дейтерирования молекул донора электрона на квантовые выходы флуоресценции молекулярных комплексов. Наиболее сильные эффекты вызывает введение дейтерия в метильные группы, поскольку их С—Н-колебания выполняют роль акцептирующих мод в процессах внутренней конверсии. По отношению к интеркомбинационным переходам между близко лежащими состояниями высокочастотные С—Н-колебания не могут исполнять эту роль. Поэтому влияние изотопного замещения на скорости



переходов должно быть мало. Исследование обычных и дейтерированных комплексов дает возможность определить, какой из безызлучательных процессов — безызлучательная деградация или интеркомбинационная конверсия — осуществляют дезактивацию синглетно-возбужденных состояний КПЗ. Выводы, сделанные на основе анализа изотопных эффектов, подтверждаются фосфоресцентными измерениями, как показывает анализ данных, опубликованных в [2].

2. Процессы интеркомбинационной конверсии эксиплексов

Фотовозбуждение растворов многих флуорофоров, содержащих такие концентрации тушителя, при которых в спектре флуоресценции обнаруживаются только полосы эксиплексов, сопровождается появлением относительно интенсивных полос поглощения триплетных молекул одного из компонентов эксиплекса. В ряде случаев рассчитанные выходы интерконверсии оказываются такими же или даже выше, чем в растворах тех же флуорофоров без специально введенных тушителей [95]. Важно, что эти эффекты наблюдали в системах, в которых отсутствовали тяжелые атомы, усиливающие спин-орбитальное взаимодействие и ускоряющие интеркомбинационные переходы.

По-видимому, обсуждаемые полосы триплет-триплетного поглощения могут принадлежать «свободным» триплетным молекулам или локально возбужденным триплетным эксиплексам. Обычно считают, что первичными продуктами интеркомбинационных превращений синглетных эксиплексов являются триплетно-возбужденные комплексы, но последние неустойчивы из-за малых энтальпий образования и сразу же распадаются (см., например, [95]). Это ставшее общепринятым положение нуждается в каждом отдельном случае в экспериментальной проверке. Об этом говорят рассмотренные выше данные о высокой устойчивости локально возбужденных триплетных эксиплексов порфириновых соединений, ацетона, хинонов, катиона 9-фенилакридина, которые не могут обладать высокими энтальпиями образования. Кроме того, относительно устойчивые триплетные эксиплексы образуют фепазиновые соединения с третичными аминами [82, 84]. В этих системах наблюдаются также синглетные флуоресцирующие эксиплексы, которые, возможно, претерпевают интеркомбинационную конверсию [96].

Однако несмотря на некоторую неопределенность в вопросе о том, в каком виде — «свободном» или в составе комплекса — находится триплетно-возбужденная молекула, триплет-триплетное поглощение, регистрируемое в эксиплексных системах, свидетельствует об относительно высоких выходах интерконверсии синглетно-возбужденных эксиплексов.

Исследования, выполненные методами лазерного фотолиза, показали, что интерконверсия эксиплексов происходит после образования термализованных флуоресцентных состояний. Например, в работах [97—99] установлено, что по мере затухания переменного поглощения эксиплекса N,N,N,N-тетраметил-*n*-фенилендиамина с нафталином и дифенилом, антрацена с N,N-диметиланилином наблюдается рост полос триплет-триплетного поглощения. Причем кинетика накопления триплетных молекул соответствует кинетике релаксации оптической плотности в полосе поглощения синглетно-возбужденных комплексов. Совпадение скоростей этих процессов отмечалось также в работе [100], в которой исследовались эксиплексы антрацена и пирена с N,N-диэтиланилином в гексане с применением пикосекундной техники. В течение первых 200 пс после лазерной вспышки в спектре переменного поглощения отсутствовали полосы триплетных молекул. За это время практически все возбужденные частицы успели вступить в комплексообразование, а возбужденные комплексы перейти в термализованное состояние. На больших временах наблюдалось нарастание триплет-триплетного поглощения, которое сопровождало гибель эксиплексов. Эти результаты показали, что в неполярных средах интеркомбинационная конверсия и флуоресценция эксиплексов являются последовательными, а не параллельными процессами.

Образование триплетных состояний из релаксированных эксиплексов происходит также в комплексах, образующихся в результате конформационных изменений фотовозбужденных бихромоформных молекул $A-(CH_2)_n-D$, в которых донорные и акцепторные радикалы связаны друг с другом гибкой алифатической цепью [101].

Таким образом, в настоящее время можно считать установленным, что в неполярных растворителях триплетные состояния образуются в результате интеркомбинационных переходов из релаксированных состояний с переносом заряда молекулярных комплексов. На этом основании скорость интеркомбинационной конверсии эксиплекса k_T' может быть рассчитана по формуле [102].

$$\frac{k_T'}{k_T} = \frac{(\varphi_T/\varphi_T^0)(\varphi^0/\varphi) - 1}{(\varphi^0/\varphi) - 1} \cdot \frac{\tau_0}{\tau_0'}$$

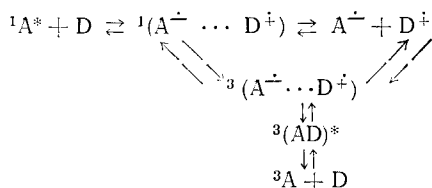
где τ_0 — время жизни возбужденного флуорофора в отсутствие тушителя, τ_0' — время жизни эксиплекса, φ^0 и φ — квантовые выходы флуоресценции, φ_T^0 и φ_T — квантовые выходы триплетных молекул в отсутствие и присутствии тушителя соответственно.

Константы скорости и квантовые выходы интеркомбинационной конверсии эксиплексов определяются природой реагентов. Например, тушение третичными аминами флуоресценции пирена и антрацена приводит к увеличению выходов триплетных состояний углеводородов [95]. Образование эксиплексов *N,N*-диметил- β -нафтамина с диметилизофталатом приводит к снижению выходов триплетных молекул по сравнению с выходом триплетных молекул указанного амина в отсутствие тушителя [103]. Приведем еще один пример. Константа скорости интеркомбинационной конверсии эксиплексов 9,10-дицианантрацена с ароматическими углеводородами составляют $\sim 10^7$ с⁻¹, а с третичными аминами — $\sim 10^9$ с⁻¹ [102]. По-видимому, многие особенности интеркомбинационной конверсии эксиплексов можно объяснить с помощью сформулированных в предыдущем разделе правил отбора, согласно которым в молекулярных комплексах интеркомбинационные переходы осуществляются между состояниями с переносом заряда и триплетными локально возбужденными состояниями. Квантовые выходы образования триплетных молекул снижаются в результате комплексообразования, если триплетные локально возбужденные состояния имеют большую энергию, чем флуоресцентные состояния эксиплексов. Другой причиной, влияющей на выход триплетных молекул, может быть изменение структуры эксиплекса. Это положение подтверждается результатами изучения интеркомбинационных переходов внутримолекулярных эксиплексов.

Как известно, структуры внутримолекулярных эксиплексов определяются длиной цепи, которая связывает радикалы донора и акцептора электрона [104]. При $n=3$ возможно образование сэндвичевых структур с параллельным расположением плоскостей донорной и акцепторной частей. В таких эксиплексах интеркомбинационные переходы осуществляются с относительно небольшими скоростями, близкими к скоростям интеркомбинационных переходов в большинстве ароматических молекул ($\sim 10^7$ с⁻¹) [101]. При $n=1$ или 2 в синглетных эксиплексах молекулы располагаются в плоскостях, почти перпендикулярных друг к другу [105]. Переход от сэндвичевой к «перпендикулярной» структуре вызывает сильное увеличение скорости интеркомбинационной конверсии [101]. Эти изменения объясняются увеличением матричных элементов спин-орбитального взаимодействия соответствующих состояний, величины которых определяют скорости интеркомбинационных переходов. На скорость интеркомбинационной конверсии, очевидно, может оказывать влияние, помимо указанных факторов, также распределение зарядов в комплексах и расстояние между донорной и акцепторной группировками. Вследствие этого, скорости интеркомбинационных переходов в эксиплексах являются весьма чувствительными к различным структурным факторам. Поэтому неудивительно, что растворители, способные оказы-

вать заметное влияние на структуры возбужденных молекулярных комплексов, меняют скорости переходов из синглетно- в триплетно-возбужденные состояния. В качестве примера можно вновь привести внутримолекулярные эксиплексы. Увеличение полярности растворителя приводит к ослаблению кулоновского притяжения заряженных частей эксиплекса. В результате меняется структура возбужденного комплекса, что находит отражение в спектрах поглощения эксиплексов [106]. Сильная сольватация, индуцируя конформационные переходы, меняет тем самым спин-орбитальное взаимодействие и скорость интеркомбинационных процессов [101]. Однако при рассмотрении влияния растворителя на спиновую эволюцию межмолекулярных эксиплексных систем необходимо учитывать, что в сильно полярных средах могут осуществляться совершенно иные механизмы интеркомбинационной конверсии. В этой связи кратко охарактеризуем механизмы образования триплетно-возбужденных молекул в полярных средах.

В полярных растворителях тушитель, взаимодействуя с синглетно-возбужденной молекулой, может также индуцировать ее переход в триплетное состояние. Например, импульсное фотовозбуждение ацетонитрильных растворов ароматических углеводородов и доноров (или акцепторов) электрона, вызывает появление помимо ион-радикальных продуктов также триплетных молекул углеводородов [95]. Механизм этих фотопроцессов был установлен с помощью наносекундного и пикосекундного лазерного фотолиза [107, 108]. В высокополярных растворителях образование триплетных состояний происходит в результате, по крайней мере, двух основных типов реакций — относительно медленной рекомбинации свободных ион-радикалов и быстрой интеркомбинационной конверсии геминальных ион-радикальных пар. Вполне возможно, что первичными продуктами геминальной рекомбинации ион-радикальных пар являются триплетные эксиплексы [109, 110].



Предполагается, что интеркомбинационный переход синглетной ион-радикальной пары в триплетную происходит по так называемому механизму сверхтонкого взаимодействия, о чем говорят данные по влиянию слабых магнитных полей на выход триплетных состояний [101].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mulliken R. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 811.
2. Nagakura S.//Excited state. N. Y. Acad. Press. 1975. V. 2. P. 328.
3. Tavares M. A. T.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 43.
4. Tamres M., Strong R. L.//Molecular Association. L.: Acad. Press, 1979. V. 2.
5. Эндрюс Л., Кифер Р.//Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967.
6. Каплан И. Г.//Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.
7. Blaney B. L., Ewig G. E.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1976. V. 27. P. 553.
8. The Exciplex/Eds. Gordon M. et al. N. Y.: Acad. Press, 1970.
9. Birks J. B.//Photophysics of Aromatic Molecules. L.: Wiley Intersci., 1970.
10. Organic molecular photophysics./Ed. Birks J. B. L.: Acad. Press, 1975.
11. Briegleb G.//Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe. Berlin: Springer Verlag, 1961.
12. Leonhard H., Weller A.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1963. B. 61. S. 971.
13. Шахвердов П. А.//Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. С. 81.
14. Roy J. K., Whitten D. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 7093.
15. Briegleb G., Czeckalla J.//Angew. Chem. 1960. B. 72. S. 401.
16. Iwata S., Tanaka J., Nagakura S.//J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 2203.
17. Foster R.//Organic Charge-transfer Complexes. L.: Acad. Press, 1969.
18. Czeckalla J., Briegleb G., Herre W., Vahlensieck H. J.//Z. Elektrochem. 1959. B. 63. S. 715.
19. Christodouleas N., McGlynn S. P.//J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 166.

20. *Eisenthal K. B., El-Sayed M. A.*//Ibid. 1965. V. 42. P. 794.
21. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.*//Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972.
22. *Teitelbaum Z., Potashnik R., Ottolenghi M.*//Mol. Photochem. 1971. V. 3. P. 107.
23. *Hayashi H., Yagi M., Nishi N.*//J. Luminescence. 1976. V. 12/13. P. 169.
24. *Kobayashi K., Nagakura S.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 42. P. 987.
25. *Matsumoto S., Nagakura S., Iwata S., Nakamura J.*//Mol. Phys. 1973. V. 26. P. 1465.
26. *Czekalla J., Mager K. J.*//Z. Elektrochem. 1962. B. 66. S. 65.
27. *Achiba Y., Matsumoto S., Kimura K.*//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 13. P. 213.
28. *Mauzerall D., Ballard S. G.*//Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 377.
29. *Irie M., Tomimoto S., Hayashi R. H.*//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1419.
30. *Achiba Y., Kimura K.*//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 19. P. 45.
31. *Potashnik R., Goldschmidt C. R., Ottolenghi M.*//J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3170.
32. *Shimada M., Masuhara H., Mataga N.*//Chem. Phys. Lett. 1972. V. 15. P. 364.
33. *Shimada M., Masuhara H., Mataga N.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 1909.
34. *Kimura K., Achiba Y., Matsumoto S.*//J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 2520.
35. *Achiba Y., Kimura K.*//J. Luminescence. 1976. V. 12/13. P. 871.
36. *Achiba Y., Matsumoto S., Kimura K.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1972. V. 45. P. 1272.
37. *Masuhara H., Mataga N.*//Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 312.
38. *Дилунг И. И., Капинус Е. И.*//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 83.
39. *Чибисов А. К.*//Там же. 1981. Т. 50. С. 1169.
40. *Roy J. K., Carrol F. A., Whitten D. G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6349.
41. *Капинус Е. И., Старый В. П., Дилунг И. И.*//Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. С. 907.
42. *Капинус Е. И., Старый В. П., Дилунг И. И.*//Теор. эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 450.
43. *Андреева Н. Е., Чибисов А. К.*//Там же. 1979. Т. 15. С. 668.
44. *Андреева Н. Е., Чибисов А. К.*//Бюфизика. 1976. Т. 21. С. 24.
45. *Майрановский В. Г.*//Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. С. 127.
46. *Karipus E. I., Aleksankina M. M., Dilung I. I.*//J. Photochem. 1983. V. 21. P. 125.
47. *Чибисов А. К.*//Возбужденные молекулы. Кинетика превращений. Л.: Наука, 1982. С. 160.
48. *Roy J. K., Whitten D. G.*//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 7162.
49. *Renge I. V., Kuzmin V. A., Borisevich Yu. E.*//J. Photochem. 1985. V. 31. P. 67.
50. *Ренге И. В., Кузьмин В. А., Миронов А. Ф., Борисевич Ю. Е.*//Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. С. 143.
51. *Nakashima N., Mataga N., Yamanaka C.*//Int. J. Chem. Kinet. 1973. V. 5. P. 833.
52. *Кузьмин М. Г., Садовский Н. А.*//Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. С. 291.
53. *Karipus E. I., Aleksankina M. M., Staryi V. P. et al.*//J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1985. V. 81. P. 631.
54. *Prasad D. R., Ferraud G.*//Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 1672.
55. *Капинус Е. И., Алексанкина М. М., Старый В. П., Дилунг И. И.*//Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 1165.
56. *Капинус Е. И., Старый В. П., Дилунг И. И.*//Теор. эксперим. химия. 1981. Т. 17. С. 100.
57. *Дегтярев Л. С., Капинус Е. И., Скуридин Е. Ю.*//Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. С. 56.
58. *Mercer-Smith J. A., Sutcliffe C. R., Schmechl R. H., Whitten B.*//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3995.
59. *Hill H. O., Macfarlane A. P., Williams R. J. P.*//J. Chem. Soc. A. 1969. P. 1704.
60. *Karipus E. I., Aleksankina M. M., Dilung I. I.*//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 114. P. 507.
61. *Stevens B.*//Adv. Photochem. 1971. V. 8. P. 161.
62. *O'Connor D. V., Ware W. R.*//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4706.
63. *Капинус Е. И., Алексанкина М. М., Дилунг И. И.*//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1984. № 9. С. 36.
64. *Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.*//Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
65. *Lefler J. E.*//J. Org. Chem. 1955. V. 20. P. 120.
66. *Капинус Е. И., Алексанкина М. М.*//Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 793.
67. *Turro N. J.*//Modern Molecular Photochemistry. Menlo Park: The Benjamin, 1978. 628 p.
68. *Крюков А. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И.*//Фотоперенос электрона и его практические аспекты. Киев: Наук. думка, 1982.
69. *Шигорин Д. Н.*//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1975. Т. 20. С. 32.
70. *Cohen S. G., Parolla A. H., Parsons G. H.*//Chem. Rev. 1973. V. 73. P. 141.
71. *Fang T.-S., Brown R. E., Kwan C. L., Singer L. A.*//J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 2489.
72. *Encinas M. V., Scaiano J. C.*//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7740.
73. *Левин П. П., Кузьмин В. А.*//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 527.
74. *Кузьмин В. А., Дарманян А. П., Левин П. П.*//Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. С. 1150.
75. *Kobashi H., Kondo T., Funabashi M.-a.*//Bull. Chem. Soc. Jap. 1986. V. 59. P. 2347.
76. *Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Дарманян А. П., Кузьмин В. А.*//Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. С. 1180.
77. *Левин П. П., Кокрашвили Т. А., Кузьмин В. А.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 521.
78. *Левин П. П.*//Там же. 1981. С. 2390.

79. Левин П. П., Татиколов А. С., Кузьмин В. А.//Там же. 1982. С. 1005.
80. Медведев Э. С., Ошеров В. И. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах. М.: Наука, 1983. 280 с.
81. Johnston L. J., Scaiano J. C., Wilson T.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 1291.
82. Осипов В. А., Усачева М. Н., Дилунг И. И.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. С. 407.
83. Кузьмин В. А., Ренге И. В., Борисевич Ю. Е.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2009.
84. Осипов В. А., Усачева М. Н., Дилунг И. И.//Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 523.
85. Иванов В. Л. Сами Абу Аль-Айнен, Кузьмин М. Г.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 1400.
86. Виноградов А. М., Левин П. П., Кузьмин В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2818.
87. Kuzmin V. A., Renge I. V., Borisovich Yu. E.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70. P. 257.
88. Masuhara H., Tsujino N., Mataga N.//Ibid. 1972. V. 12. P. 481.
89. Tsujino N., Masuhara H., Mataga N.//Ibid. 1972. V. 15. P. 357.
90. Ottolenghi M.//Acc. Chem. Res. 1973. V. 6. P. 153.
91. Nakashima N., Mataga N.//Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 487.
92. Egava K., Nakashima N., Mataga N., Yamanaka C.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1971. V. 44. P. 3287.
93. Masuhara N., Mataga N.//Chem. Phys. Lett. 1973. V. 22. P. 305.
94. Lim B. T., Okajima S., Chandra A. K., Lim E. C.//Ibid. 1981. V. 79. P. 22.
95. Goldschmidt C. R., Potashnik R., Ottolenghi M.//J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1021.
96. Усачева М. Н., Ильюшонок В. А., Кузьмин М. Г., Дилунг И. И.//Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 64.
97. Goldschmidt C. R.//J. Chem. Phys. 1975. V. 75. P. 1025.
98. Orbach N., Novros J., Ottolenghi M.//Ibid. 1973. V. 77. P. 2831.
99. Land E. J., Richards J. T., Thomas J. K.//Ibid. 1972. V. 76. P. 3805.
100. Nishimura T., Nakashima N., Mataga N.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 46. P. 334.
101. Okada T., Karaki I., Matsusava E. et al.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 3957.
102. Соболева И. В., Садовский Н. А., Кузьмин М. Г.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 400.
103. Yamashita H., Kokubun H., Koizumi M.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1968. V. 41. P. 4231.
104. De Schryver F. C., Boens N., Put J.//Adv. Photochem. 1977. V. 10. P. 359.
105. Swinnen A. M., Van der Auweraer M., De Schryver F. C. et al.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. P. 467.
106. Mataga N., Okada T., Masuhara H. et al.//J. Luminescence. 1976. V. 12/13. P. 159.
107. Orbach N., Potashnik R., Ottolenghi M.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1133.
108. Mataga N., Nakashima N.//Spectroscopy Lett. 1975. V. 8. P. 275.
109. Michel-Beyerle M. E., Haberkorn R., Bude W.//Chem. Phys. 1976. V. 17. P. 139.
110. Shulten K., Staerk H., Weller A. et al.//Z. phys. Chem. N. F. 1976. B. 101. S. 371.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
АН УССР, г. Киев