

УДК 541.14

© 1990 г.

ФОТОХИМИЯ АЗИНОВ

Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.

Рассмотрены спектрально-люминесцентные свойства, а также фотохимия гетероциклических аминов — производных пиридина, хинолина, акридина, диазинов — в жидких и твердых растворах. Проведен анализ связи структуры низших электронно-возбужденных состояний с люминесцентными и фотохимическими свойствами соединений, особое внимание уделено природе фотохимически активного электронно-возбужденного состояния. Библиография — 106 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	279
II. Спектрально-люминесцентные свойства	279
III. Фотохимические свойства	290

I. ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое рассмотрение механизмов фотопроцессов в сложных органических молекулах и реакционная способность возбужденных состояний в настоящее время основывается на данных по фотофизике, полученных при рассмотрении спектрально-люминесцентных свойств этих систем. Прогресс в области фотофизики сложных молекул (связь спектральных характеристик со строением [1—4], влияние среды, теория безызлучательных переходов [5—10]) значительно опережает достижения в области теоретической фотохимии. Это обстоятельство в значительной мере обусловлено отсутствием данных по мультиплетности и орбитальной природе фотохимически активного электронно-возбужденного состояния, весьма ограниченное число фотохимических реакций охарактеризовано достоверным значением квантового выхода. В настоящем обзоре систематизированы данные по реакционной способности шестичленных азиннов на основе представлений об элементарных фотохимических процессах.

II. СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

1. Пиридин, хинолин, изохинолин

Структура низших электронно-возбужденных состояний и люминесцентные свойства шестичленных N-гетероциклических соединений рассмотрены в монографиях [5, 9]. Эти соединения, в том числе пиридин, хинолин, изохинолин, акридин, формально отличаются от ароматических углеводородов тем, что в них вместо метиленовой группы имеется атом $\text{N}=\text{C}$. При этом π -система остается неизменной и спектры поглощения таких соединений имеют много общего со спектрами углеводородных аналогов N-гетероциклов, поскольку в обоих случаях они в значительной степени обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Эти $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы обладают той же поляризацией, что и переходы, обуславливающие спектры поглощения и флуоресценции ароматических углеводородов [5].

В спектрах поглощения пиридина $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы ($\lambda_{\text{макс}} = 255$ и 195 нм, $\epsilon_{\text{макс}} = 1800$ и 7500 л/моль·см) более интенсивны, чем соответствующие полосы бензола. Это обусловлено тем, что электроотрицательный атом азота нарушает симметрию π -орбиталей, так что при всем сходстве $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в бензоле и пиридине последние являются более разрешенными [6] (табл. 1).

Соединение	Симметрия молекулы	Энергия $S(\pi, \pi^*)$ -состояния, эВ	Энергия $S(\pi, \pi^*)$ -состояния, эВ	ФИКК	$\Phi_{\text{Фл}}$
Пиридин	C_{2v}	4,75	4,27	—	$6 \cdot 10^{-5a}$
Хи-юлин	D_{2h}	3,97	3,6	0,31 ^б	—
»	—	—	—	0,50 ^в	—
»	—	—	—	0,065 ^г	—
Изохинолин	D_{2h}	3,92	3,6	0,24 ^в	—
2,2'-Дипиридил	—	—	—	—	$5 \cdot 10^{-3г}$
»	—	—	—	—	$9 \cdot 10^{-3г}$
Пиридазин ^д	C_{2v}	4,90	3,30	—	—
Пиримидин ^д	C_{2v}	5,00	3,85	—	—
Пиразин	D_{2h}	4,64	3,83	—	—
S-Триазин	D_{3h}	5,45	3,84	—	—
S-Тетразин	D_{2h}	2,41	2,23	—	—
1, 2, 4-Триазин	D_{2h}	—	2,75	—	—
Хиноксалин	C_{2v}	3,84	3,30	—	—
Циннолин	C_s	3,84	3,30	—	—
Фталазин ^д	C_{2v}	4,09	3,20	—	—
Акридин ^д	C_{2v}	3,30	3,30	—	—
Феназин ^д	D_{2h}	3,25	2,85	—	—

Примечание. ФИКК и $\Phi_{\text{Фл}}$ — квантовые выходы интеркомбинационной конверсии и флуоресценции;

^а газ, нормальные условия, ^б в бензоле; ^в в смеси бутанол/изопентан 3:7 при 77 К; ^г в гексане; ^д подробнее люминесцентные свойства приведены в табл. 10; немаркированные значения приведены для растворов в циклогексане.

Изучение электронных спектров пиридина, пиразина и пиримидина в сжиженных газах и сопоставление π -электронных систем гетероциклов и бензола позволили сделать вывод о том, что π -электронные системы пиридина в π, π^* -состояниях ${}^1B_{2u}$ и ${}^1B_{1u}$ (обозначения приняты по аналогии с бензолом), а также пиразина и пиримидина в состоянии ${}^1B_{1u}$ подобны соответствующей системе бензола. При переходе диазинов в возбужденное состояние ${}^1B_{2u}$ их π -электронные системы значительно отличаются от бензольной [11—13]. В то же время возбуждение пиридина, сопровождающееся появлением полосы ${}^1B_{1u}$ -перехода, сильно отличается от аналогичного возбуждения бензола (полоса 1B бензола соответствует переходу в состояние ${}^1E_{1u}$, поэтому нельзя проводить аналогии между рассматриваемыми молекулами в данном возбужденном состоянии. Вместе с тем пиразин имеет полное сходство с бензолом при возбуждении в состояние ${}^1B_{2u}$ [14].

Помимо π, π^* -полос, в спектрах производных пиридина и хинолинов есть полосы, обусловленные $n \rightarrow \pi^*$ -переходами, которые ориентированы перпендикулярно к плоскости молекулы. Наличие этих переходов незначительно изменяет спектры поглощения молекул, но чрезвычайно сильно воздействует на люминесцентные свойства, которые сильно отличаются от свойств их углеводородных аналогов [5].

В работе [14] впервые непосредственно зарегистрированы структурные π, π^* -полосы в спектрах растворов пиридина, пиразина и пиримидина в сжиженных криптона, ксеноне и CF_4 (120—200 К). В случае пиридина $n \rightarrow \pi^*$ -полоса накладывается на длинноволновое крыло более интенсивной $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы. Вибронная структура π, π^* -полосы полностью размывается даже в спектре гексана при комнатной температуре [14], т. е. минимизировать межмолекулярные взаимодействия можно только в сжиженных газах. Все эти π, π^* -полосы претерпевают батохромный сдвиг при переходе от разреженных паров к растворам в Kr и He [14—17].

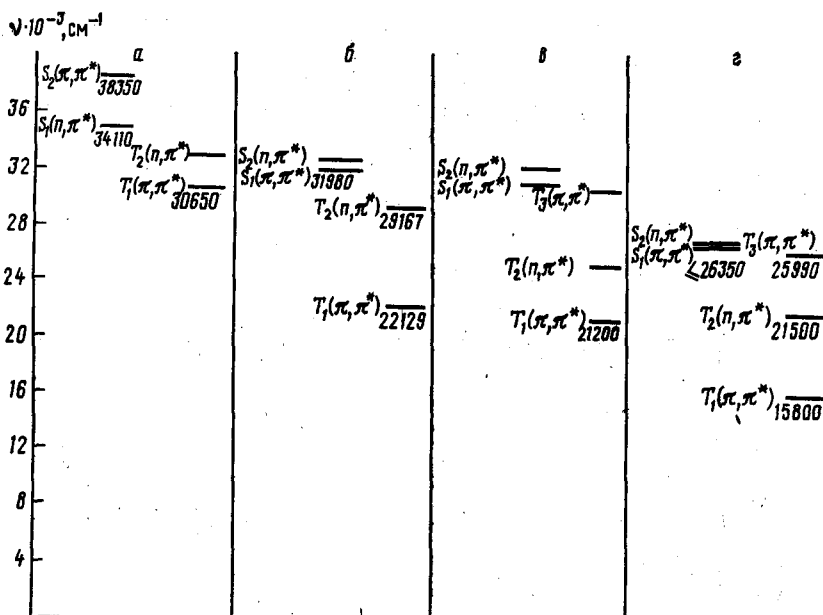


Рис. 1. Схема расположения низших энергетических уровней моноазинов в неполярных растворителях [18—20]: а — пиридин; б — хинолин; в — изохинолин; г — акридин

Люминесцентные свойства азинов определяются относительным расположением низших электронно-возбужденных состояний n, π^* - и π, π^* -типа (рис. 1). Гетероциклы люминесцируют крайне слабо, в то время как соответствующие ароматические углеводороды обладают сильной флуоресценцией и фосфоресценцией [5]. Пиридин почти не флуоресцирует и не фосфоресцирует, хинолин не флуоресцирует в неполярных, но флуоресцирует в полярных растворителях (флуоресценция π, π^* -типа), акридин слабо флуоресцирует во всех алифатических растворителях, а в спиртах флуоресценция резко усиливается (см. табл. 1). Только для хинолина и изохинолина зарегистрирована фосфоресценция π, π^* -типа.

В монографии [5] спектрально-люминесцентные свойства моноазинов рассматриваются несколько упрощенно, только с точки зрения структуры и взаимного расположения низших электронно-возбужденных состояний, без учета взаимодействия между ними, хотя такое взаимодействие оказывает решающее влияние на процессы безызлучательной дезактивации [9]. Так, предполагается, что для всех моноазинов низшим является $T(\pi, \pi^*)$ -состояние и в этом случае может наблюдаться только π, π^* -фосфоресценция. С увеличением размеров π -системы энергия $S(\pi, \pi^*)$ -состояния уменьшается быстрее, чем $S(n, \pi^*)$, поэтому уже у хинолина в парах и в углеводородных растворителях энергии $S(\pi, \pi^*)$ - и $S(n, \pi^*)$ -состояний совпадают. Во всех этих аминах с одним атомом азота (кроме пиридина), n, π^* -полоса не является длинноволновой, и N-гетероциклы, у которых π, π^* -полоса в спектрах поглощения лежит в более коротковолновой области, чем у акридина, должны обладать π, π^* -фосфоресценцией (рис. 1).

В кислых средах и полярных растворителях (особенно при образовании межмолекулярных Н-связей с атомом азота гетероцикла) те молекулы, у которых энергия $T(n, \pi^*)$ -состояния выше, чем $S(\pi, \pi^*)$ -состояний (хинолин, азафенантрен, акридин и бензакридин) [5], начинают флуоресцировать (табл. 2).

Флуоресценция пиридина, хинолина, изохинолина и акридина исключительно слаба или вообще отсутствует в апротонных растворителях, но довольно значительна в протонных [9, 15], причем, как полагают, даже эта слабая флуоресценция в апротонных растворителях обусловлена примесями [9]. Однако падение квантового выхода флуоресценции в

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства акридина и его производных

Соединение	Растворитель	$\Phi_{\text{Фл}}$	$\Phi_{\text{ИКК}}$	$\tau_{\text{Фл}}$, нс	E_a , кДж/ /моль	$\Phi_{\text{М}}^S$	$S_{\text{Фрад}}^S$	$\Phi_{\text{М}}^T$	$T_{\text{Фрад}}^T$	$\Phi_{\text{Общ}}$	Ссылки
Акридин	Этанол	0,09	—	—	16,0	0,043	0,043	0	0,043	0,129	[18, 19]
Акридин	Метанол	0,09	—	—	18,2	0,027	0,032	0,006	0,063	0,128	[18]
Акридин	Бензол	0,00061	0	—	4,1	—	—	—	—	—	[18, 20]
Акридин	Изопропанол	0,12	—	—	14,0	0,03	0,058	0	0	0,088	[18, 20—22]
Акридин	Толуол	0,001	0,05	—	—	—	—	—	—	0,05	[23]
Акридин	<i>трет</i> -Бутанол	—	0,61	—	—	—	—	—	—	0,01	[22]
Акридин	Анизол	0,07	—	—	—	—	—	—	—	0,01	[22, 24]
Акридин	Ацетонитрил	0,03	0,42	2,1	6,7	—	—	—	—	0,02	[16, 21]
Акридин	<i>n</i> -Гексан	0,0005	0,5	—	4,0	—	—	—	—	—	[17, 21]
Акридин	Вода/КОН (рН 12)	0,37	0,5	11,0	22,7	—	—	—	—	—	[25]
Пердейтероакридин	Вода/КОН (рН 12)	0,31	—	11,5	—	—	—	—	—	—	[25]
9-Хлоракридин	Вода/КОН (рН 12)	0,26	—	6,5	—	—	—	—	—	—	[25]
9-Метилакридин	Вода/КОН (рН 12)	0,38	—	9,5	—	—	—	—	—	—	[25]
9-Пропилакридин	Вода/КОН (рН 12)	0,43	—	10,4	—	—	—	—	—	—	[25, 26]
9-Аминоакридин	Вода/КОН (рН 12)	0,81	—	15,4	—	—	—	—	—	—	[27]
9-Метил-3,4-бензоакридин	Толуол	0,08	—	3,0	—	—	—	—	—	—	[25]
1, 2, 7, 8-Дибензоакридин	Толуол	0,22	—	8,0	—	—	—	—	—	—	[28]
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Тетрабензоакридин	Толуол	0,24	—	12,0	—	—	—	—	—	—	[28]

Примечание. $\tau_{\text{Фл}}$ — время жизни флуоресценции; E_a — энергия активации, полученная из температурной зависимости $\Phi_{\text{Фл}}$; $\Phi_{\text{М}}^S$, $S_{\text{Фрад}}^S$, $\Phi_{\text{М}}^T$, $T_{\text{Фрад}}^T$ — квантовые выходы фотовосстановления акридина из синглетного и триплетного состояний по молекулярному и радикальному механизмам соответственно.

апротонных растворителях не связано с увеличением интеркомбинационной конверсии: для хинолина и изохинолина выходы в триплетное состояние соответственно равны $\sim 0,2$ и $0,3$ [9]. Поэтому отсутствие флуоресценции указанных соединений в апротонных растворителях связывают с ускорением внутренней конверсии $S_1 \rightarrow S_0$. Такое увеличение внутренней конверсии обусловлено колебательным взаимодействием близко расположенных $S(n, \pi^*)$ - и $S(\pi, \pi^*)$ -уровней или, конкретно в случае хинолина и изохинолина, возмущением (либо даже конверсией) состояния в результате движения по координате, соответствующей внеплоскостному «ножничному» колебанию (другими словами, в результате псевдоэффекта Яна-Теллера). Такое возмущение (или инверсия) должны вести к значительному увеличению не только скорости конверсии $S_1 \rightarrow S_0$, но и интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$ (экспериментально это проявляется в отсутствии зависимости квантового выхода в триплетные состояния хинолина и изохинолина от растворителя [9]).

Таким образом, колебательное взаимодействие между синглетными n, π^* - и π, π^* -состояниями практически всех моноазинов приводит к исключительно быстрой безызлучательной дезактивации S_1 -состояния. Скорость безызлучательной дезактивации в газовой фазе резко увеличивается при возбуждении внеплоскостного ножничного колебания низшего возбужденного состояния [26, 27].

Основной вклад во внутреннюю конверсию термализованного S_1 -состояния дают высшие колебательные подуровни S_1 -состояния. В дейтерированном соединении этот эффект еще более важен, поскольку понижается частота ножничного колебания, что ведет к обратному изотопному эффекту при внутренней конверсии.

При переходе от апротонных растворителей к протонным π, π^* -полосы претерпевают bathochromный сдвиг, а полосы n, π^* — гипсохромный. Следовательно, если у гетероциклического амина низшим синглетным является π, π^* -состояние (или, если $S_1(n, \pi^*)$ -уровни расположены лишь немного ниже его), увеличение расстояния между S_1 - и S_2 -уровнями приводит к резкому уменьшению скорости внутренней конверсии [28].

Подтверждением определяющей роли колебательного взаимодействия n, π^* - и π, π^* -состояний при люминесценции моноазинов («proximity effect» [9] или «эффект близости») является температурная зависимость квантового выхода флуоресценции: квантовый выход флуоресценции изохинолина в этаноле резко уменьшается с увеличением температуры [9, 29]. При этом квантовый выход интеркомбинационной конверсии (ИКК) практически не зависит от температуры ($\sim 0,2$ и $\sim 0,3$ при 298 и 77 К соответственно). С повышением температуры ослабевают водородные связи изохинолина со спиртом, что приводит к сближению $S(\pi, \pi^*)$ - и $S(n, \pi^*)$ -состояний и усилению колебательного взаимодействия, т. е. при нагревании одновременно увеличиваются скорости $S_1 \rightarrow S_0$ - и $S_1 \rightarrow T_1$ -конверсий. Как мы увидим ниже, «эффект близости» в том или ином виде определяет люминесцентные свойства всех ароматических азинов.

Кинетика гибели триплетного состояния пиридина в парах неэкспоненциальна, что связано с существованием двух близкорасположенных триплетных состояний, обладающих различным временем жизни. Предложена модель, в которой предполагается сильное колебательное взаимодействие между почти вырожденными $T(\pi, \pi^*)$ - и $T(n, \pi^*)$ -состояниями пиридина, что приводит к появлению двойного минимума на потенциальной поверхности T_1 -состояния [30, 31] вдоль направления внеплоскостного «ножничного» колебания. При этом термически отрелаксировавшее T_2 -состояние пиридина — неплоское, а активированное состояние — плоское и константы скорости $T_1 \rightarrow S_0$ -релаксации этих двух состояний различаются, составляя соответственно менее 10^5 и $5 \cdot 10^6$ с $^{-1}$.

Изучение сверхтонкого расщепления в нулевом поле пиридина и его производных [32] подтвердило, что $T_1 \rightarrow S_0$ -переход в пиридине запрещен (это видно из малой интенсивности O—O-полосы). Появление такого перехода обусловлено колебательным взаимодействием низшего триплетного состояния с ближайшим $^3E(\pi, \pi^*)$ -состоянием и его спин-орбиталь-

ным взаимодействием с $\sigma\pi^*$ - и $\rho\pi^*$ -синглетными состояниями. В нейтральных молекулах колебательное взаимодействие синглетных $S(\pi, \pi^*)$ -состояний с $T(n, \pi^*)$ -состояниями, по-видимому, не столь сильно, чтобы влиять на колебательную структуру параметров СТС в нулевом поле. Фосфоресценция катиона пиридиния происходит из ${}^3A_1(\pi, \pi^*)$ -состояния (возникающим вследствие «удаления» n, π -состояний) и имеет много общего с фосфоресценцией бензола; таким образом, хотя симметрия пиридиния (C_{2v}) ниже симметрии бензола, замещение углерода на азот приводит лишь к незначительному возмущению спин-орбитального взаимодействия в бензольном кольце.

2. Акридин

Схема расположения низших электронно-возбужденных состояний акридина установлена достаточно надежно (рис. 2). Ранее зависимость квантового выхода флуоресценции акридина от растворителя интерпретировали как следствие изменения природы S_1 -состояния: π, π^* - в протонных и n, π^* - в апротонных растворителях [28, 33]. Время жизни S_1 -состояния акридина равно 50 ± 6 пс в гексане и 350 пс в этаноле [34]. Однако после обнаружения флуоресценции акридина в матрице *n*-октана при 77 К и в бензоле при комнатной температуре [35], было точно установлено, что даже в этих растворителях низший уровень отвечает $S_1(\pi, \pi^*)$ -состоянию.

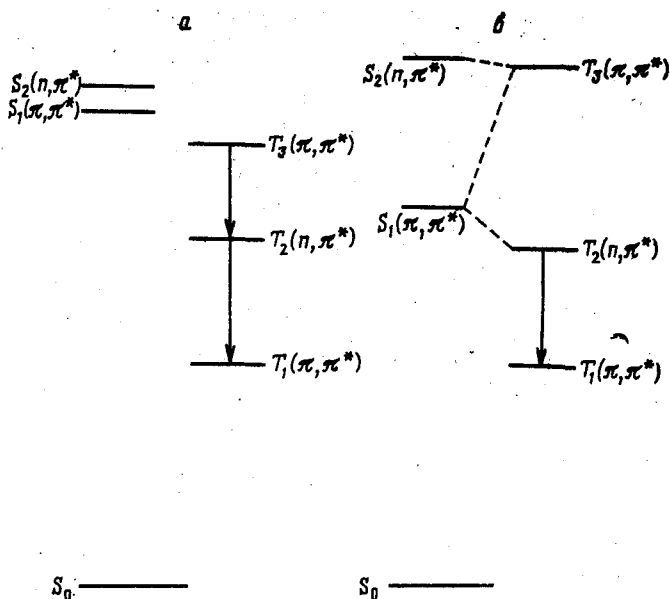


Рис. 2. Схема расположения низших энергетических уровней электронно-возбужденных состояний акридина: а — в бензоле, б — в воде при $pH > 7$

Акридин претерпевает фотовосстановление в растворителях, способных легко отщеплять атом водорода, и его низшее электронно-возбужденное состояние в разных растворителях разное (рис. 2) [17]. Обнаружено, что $\Phi_{\text{ИКК}}$ акридина уменьшается с ростом температуры в реакционноспособных растворителях (метилметакрилат и полиметилметакрилат) и не зависит от температуры в бензоле (в котором фотовосстановление не происходит). По мнению авторов [17] в воде ИКК происходит из $S_2(n, \pi^*)$ -состояния, заселяемого термически в результате последовательного осуществления процессов $S_1(\pi, \pi^*) \rightleftharpoons (\Delta E) S_2(n, \pi^*) \rightarrow T_3(\pi, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$ (ΔE — разность в энергии между состояниями S_1 и S_2). В бензоле ΔE очень мало и ИКК происходит очень быстро, а в воде $\Delta E = 1900 \text{ см}^{-1}$ и поэтому внутренняя конверсия способна конкурировать с

ИКК [36]. В работе [36] измерены величины ΔE для акридина в различных растворителях, однако в ней ошибочно полагается, что низшим состоянием акридина является состояние $S_1(\pi, \pi^*)$ (см. табл. 2) [37].

Тот факт, что сумма $\Phi_{\text{ФЛ}} + \Phi_{\text{ИКК}} + \Phi_{\text{ФВ}}$ для акридина в растворителях, способных отщеплять атом водорода, меньше суммы $\Phi_{\text{ФЛ}} + \Phi_{\text{ИКК}}$ в инертных растворителях, указывает на дезактивацию акридина вследствие отрыва водорода и последующей рекомбинации.

При безызлучательной дезактивации S_1 -состояния акридина существенную роль играет $T_2(\pi, \pi^*)$ -состояние [32], его энергия равна 26050 см^{-1} во всех растворителях [38] и не зависит от полярности последних [17, 37].

Величина энергетической щели между электронно-возбужденными состояниями акридина зависит также от наличия заместителей в молекуле и аннелирования бензольных колец (табл. 2) [17]. У всех производных акридина имеется два канала осуществления ИКК, причем скорость процесса по одному из них зависит от температуры, а по другому — не зависит. Для всех акридинов (кроме 9-аминоакридина) от температуры зависит скорость процесса: $S_1(\pi, \pi^*) \rightleftharpoons (\Delta E) S_2(n, \pi^*) \rightarrow T_2(\pi, \pi^*)$, и не зависит от температуры — $S_2(\pi, \pi^*) \rightarrow T_2(n, \pi^*)$ [39].

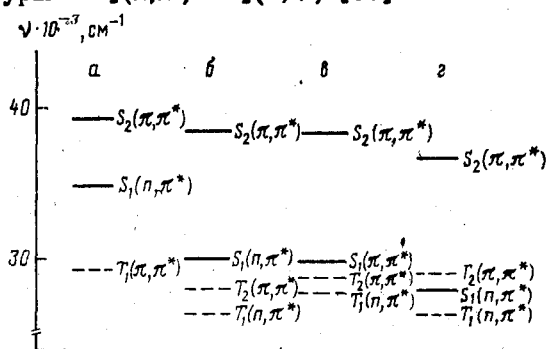


Рис. 3. Схема расположения низших энергетических уровней диазинов: а — пиридин, б — пиразин, в — пиримидин, г — пиридазин

В случае 9-аминоакридина энергетическая щель велика $\Delta E(T_2 - S_1) = 4360 \text{ см}^{-1}$, поэтому участием T_2 -состояния в дезактивации $S_1(\pi, \pi^*)$ -состояния можно пренебречь (табл. 2). Электронодонорная группа NH_2 вызывает гипсохромный сдвиг n, π^* - и батохромный сдвиг π, π^* -полос спектра поглощения, поэтому уровень $T_2(n, \pi^*)$ 9-аминоакридина выше, чем $S_1(\pi, \pi^*)$, и зависимость от температуры определяется единственно возможным переходом $S_1(\pi, \pi^*) \rightarrow T_2(n, \pi^*)$.

В фотофизике акридина до сих пор остается много неясного. Так, энергия активации процесса флуоресценции акридина в гексане и этаноле не зависит от природы растворителя, что невозможно объяснить, только ограничиваясь рассмотрением «эффекта близости» [42].

3. Диазины

Низшие возбужденные состояния пиразина, пиримидина и пиридазина относятся к n, π^* -типу [5]. Спектры поглощения в газовой фазе обладают хорошо разрешенной колебательной структурой в области n, π^* -перехода (рис. 3).

Низшим T_1 -состоянием пиразина и пиримидина является $T_1(n, \pi^*)$ -состояние. При введении в молекулу метильных заместителей $T(\pi, \pi^*)$ -полоса испытывает батохромный, а $T(n, \pi^*)$ — гипсохромный сдвиг, поэтому энергетическая щель $T(\pi, \pi^*) - T(n, \pi^*)$ в метилированных диазинах мно-

¹ $\Phi_{\text{ФВ}}$ — квантовый выход фотовосстановления [40, 41].

Квантовые выходы интеркомбинационной конверсии, флуоресценции и безызлучательной дезактивации в газовой фазе при давлении 1,0 мм рт. ст. азина + 100 мм рт. ст. SF_6 (по данным [39, 40])

Соединение	Переход	$\nu_{\text{O-O}}, \text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{Фл}}$	$\Phi_{\text{ИКК}}$	$k_{\text{БК}} \cdot 10^{-11}, \text{с}^{-1}$
Пиридин	$S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$	34 769	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,30	0,17
	$S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$	38 350	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,0067	7,68
Пиразин	$S_1(n\pi^*) \leftarrow S_0$	30 875	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,001
	$S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$	37 840	$0,9 \cdot 10^{-4}$	0,13	5,25
Пиримидин	$S_1(n, \pi^*) \leftarrow S_0$	31 072	$15 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,001
	$S_2(\pi, \pi^*) \leftarrow S_0$	40 310	$0,4 \cdot 10^{-4}$	0,08	2,63

го меньше, чем в исходных незамещенных соединениях [9]. По мере уменьшения ширины щели квантовый выход и время жизни n, π^* -флуоресценции значительно падают [9]. Изменение величины $\Phi_{\text{Фл}}$ для этих соединений при метилировании обусловлено исключительно увеличением вероятности безызлучательного перехода $T_1(n, \pi^*) \rightarrow S_0$ (табл. 3).

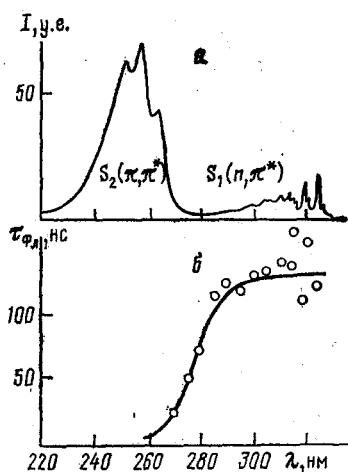


Рис. 4

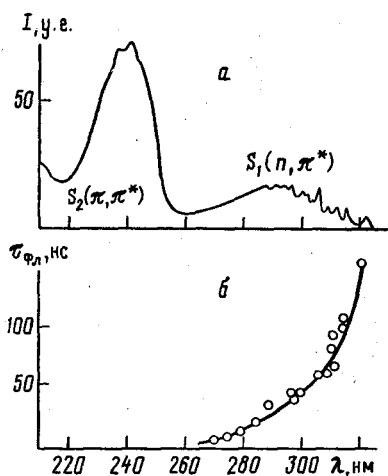


Рис. 5

Рис. 4. Спектр поглощения пиразина (а) и зависимость времени жизни флуоресценции (б) от длины волны возбуждения при давлении пиразина 1 мм рт. ст. в присутствии SF_6 [39, 40]

Рис. 5. Спектр поглощения пиримидина (а) и зависимость времени жизни флуоресценции (б) от длины волны возбуждения [39, 40]

Зависимость квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждения для паров пиразина и пиримидина (рис. 4 и 5) свидетельствует [39], что если константа скорости $k_{\text{ИКК}}$ в пределах поглощения $S_1 \rightarrow S_0$ и $S_2 \rightarrow S_0$ постоянна, то константа скорости внутренней конверсии $k_{\text{БК}}$ ($S_1 \rightarrow S_0$) резко увеличивается (до 10^{11}с^{-1}) для света с энергией выше $34\,000 \text{см}^{-1}$. Таким образом, в случае пиразина, как и в случае пиридина, при частотах свыше $34\,000 \text{см}^{-1}$ появляется канал быстрой безызлучательной дезактивации (обусловленной одними и теми же причинами). В отличие от пиразина, $k_{\text{ИКК}}$ пиримидина увеличивается с ростом энергии возбуждения в пределах S_1 -полосы, что приводит к еще более резкому падению $\tau_{\text{Фл}}$ и $\Phi_{\text{Фл}}$ (рис. 4 и 5). Механизм подобной дезактивации, возможно, связан с явлением ускорения внутренней конверсии в результате фотоизомеризации [43] (аналогичный механизм предложен для бензола).

Состояние T_1 пиридина идентифицировано по результатам исследования переноса энергии [44—47], лишь позднее была зарегистрирована

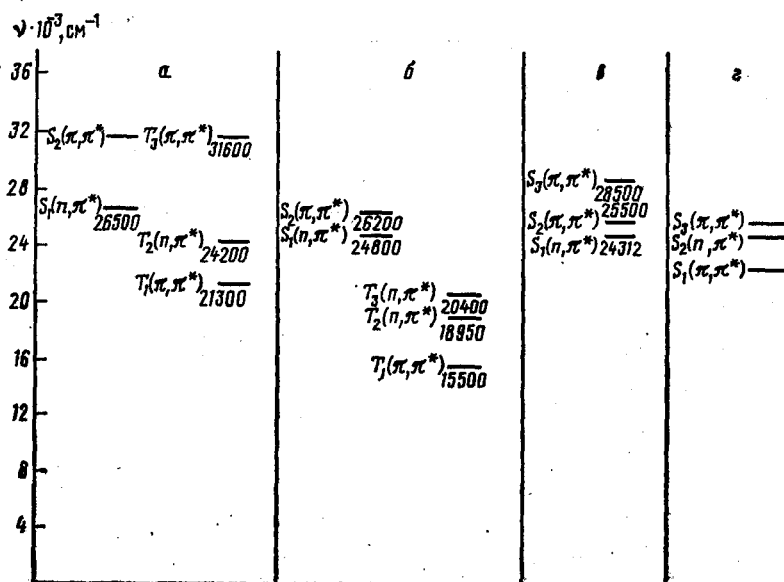
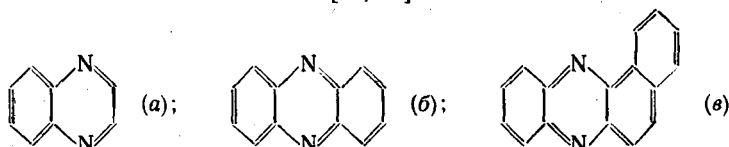


Рис. 6. Схема расположения низших энергетических уровней «аномальных» диазинов [92, 96]:



фосфоресценция самого пиридина [44, 45]. Энергию этого состояния оценивают в $30\,650 \pm 800 \text{ см}^{-1}$ [48], время жизни фосфоресценции паров пиридина составляет несколько мкс. Фосфоресценция производных пиридина — лутидинов, цианпиридинов и аминопиридинов — в конденсированной фазе обсуждается в [32, 49].

4. Феназин

Феназин можно рассматривать как пиразин с аннелированными бензольными кольцами. Спектры поглощения и испускания феназина подробно изучены в растворе и монокристалле при 77 и 4,2 К [10, 50]. Установлено взаимное расположение низших электронно-возбужденных состояний $S_1(n, \pi^*)$, $S_2(\pi, \pi^*)$, $T_1(\pi, \pi^*)$ (рис. 6) [51—53].

Для самого феназина наблюдается флуоресценция: в спиртах π, π^* -, в гексане n, π^* -типа (табл. 4, 5).

В работе [42] методом пикосекундного лазерного фотолиза зарегистрирован спектр $T \rightarrow T$ -поглощения феназина в изооктане и метаноле и доказано существование двух различных путей заселения низшего $T_1(\pi, \pi^*)$ -состояния феназина при возбуждении синглетного $S_2(\pi, \pi^*)$ -состояния: $S_2 \rightarrow S_1(n, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$ и $S_2 \rightarrow T_2(n, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$.

Введение атомов F и Cl в β -положение феназина приводит к последовательному увеличению квантового выхода флуоресценции. Дальнейший переход к Br и I снижает $\phi_{\text{фл}}$, при этом происходит bathochromic смещение спектра флуоресценции. При введении галогена в α -положение возгорания флуоресценции не происходит и спектр флуоресценции не меняется (табл. 4) [41]. По мнению авторов [52] наличие πp_z -сопряжения между π -электронной системой и галогеном может приводить к такому bathochromic смещению $\pi\pi^*$ -уровней, что происходит инверсия π, π^* - и низшего $\pi\pi^*$ -уровня. В ряду F, Cl, Br, I условия сопряжения ухудшаются, так как в него вовлекаются 2, 3, 4 и 5-й p_z -электроны.

Таблица 4

Люминесцентные свойства производных феназина в толуоле при 20° С [41]

Соединение	$\Phi_{\text{Фл}}$	$\tau_{\text{Фл}}, \text{нс}$
Феназин	$7 \cdot 10^{-4}$	0,06
1, 2-Бензфеназин	0,012	0,2
1, 2, 3, 4-Дибензфеназин	0,10	0,18
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Тетрабензфеназин	0,16	1
1-Фторфеназин	—	<2
1-Хлорфеназин	—	<2
2-Фторфеназин	—	2
2-Хлорфеназин	—	3,5
2-Бромфеназин	—	5
2-Иодфеназин	—	5

Таблица 5

Люминесцентные свойства феназина (А), его монокатиона (АН^+) и дикатиона (АН_2^{2+}) [53]

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{О-О}}$	$E_{T_1}, \text{см}^{-1}$	pK_{S_0}	pK_{T_1}	pK_{S_1}
А	21 000	23 500	15 475	1,24	4,0	6,0
АН^+	19 000	21 250	14 175	1,21	4,0	6,0
АН_2^{2+}	15 200	17 300	9 300	-4,30	5,7	4,1

Примечание: pK_{S_0} , pK_{S_1} , pK_{T_1} — pK в основном, S_1 - и T_1 -состояниях.

Обнаружено необычное явление увеличения квантового выхода и времени жизни флуоресценции самого феназина, наблюдающееся при замене толуола в качестве растворителя на метилиодид при 77 К [52], что обусловлено, по-видимому, образованием слабых комплексов с переносом заряда между феназином и метилиодидом, в которых n -электроны феназина частично связаны.

Аннелирование бензольных колец вызывает понижение энергии $S_2(\pi, \pi^*)$ -состояния феназина, что приводит к увеличению квантового выхода и времени жизни флуоресценции (табл. 4). При этом инверсии $S_1(n, \pi^*)$ - и $S_2(\pi, \pi^*)$ -уровней не происходит, т. е. для всех феназинов низшим является $S_1(n, \pi^*)$ -состояние. Однако близость этих уровней предполагает существенное колебательное взаимодействие между ними, которое зависит от температуры. Под действием температуры возбуждаются колебания, связывающие близко расположенные состояния и определяющие тем самым спектрально-люминесцентные свойства молекул. Авторы [41] объясняют двухкомпонентную флуоресценцию бензфеназина и дибензфеназина испусканием из $S_2(\pi, \pi^*)$ и $S_1(n, \pi^*)$ состояний, т. е. для этих молекул испускание из $S_2(\pi, \pi^*)$ -состояния эффективней, чем из $S_1(n, \pi^*)$. Феназин в S_1 - и T_1 -состояниях становится более сильным основанием, чем в основном. Зарегистрированы его моно- и дипротонированные формы (табл. 5, см. также для сравнения табл. 10).

5. Аминопиридины

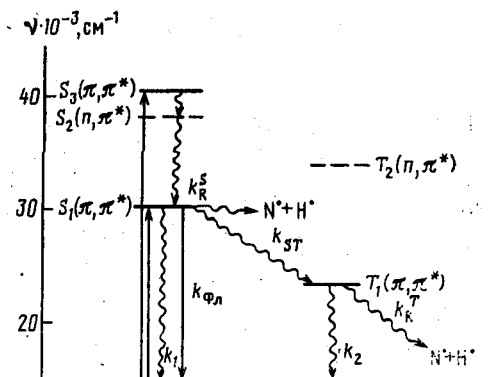
Подробно изучен такой класс производных пиридина как аминопиридины и весьма сходные с ними по структуре 7-азаиндолины [54—63]. Изучение спектрально-люминесцентных свойств и квантовохимические расчеты структуры низших электронно-возбужденных состояний аминопиридинов [55—58] показали, что аминогруппа не вызывает существенного возмущения структуры энергетических уровней пиридина (рис. 7). Как и в случае пиридинов, спектрально-люминесцентные свойства аминопиридинов определяются в значительной степени колебательным взаи-

Спектрально-люминесцентные свойства 7-азаиндолинов и 2-аминопиридина [55, 57, 59, 60]

Соединение	Растворитель	макс $\lambda_{\text{погл.}}$, нм	ϵ , $\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	макс $\lambda_{\text{фл.}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}}$	$\tau_{\text{фл.}}$, нс	$k_{\text{фл.}} \cdot 10^{-7}$, с^{-1}
2-Аминопиридин	Гептан	290	4250	332	0,04	24,2	6,2
5-Метил-7-азаиндолин	»	303	4610	350	0,17	3,9	7,3
4,6-Диметил-7-азаиндолин	»	308	7340	360	0,18	2,2	9,1
4,6-Дихлор-7-азаиндолин	»	308	6520	360	0,023	0,8	7,6
5-Метил-7-азаиндолин	Гептан + CH_3COOH	317	—	450	0,046	—	—
2-Аминопиридин	Пропанол	296	4400	352	0,18	5,1	—
5-Метил-7-азаиндолин	»	308	4610	375	0,32	4,6	5,6
4,6-Диметил-7-азаиндолин	»	310	7780	375	0,25	3,7	9,1
4,6-Дихлор-7-азаиндолин	»	315	6790	385	0,0065	—	11,0
2-Аминопиридин	Ацетонитрил	293	4800	345	0,45	5,0	—
5-Метил-7-азаиндолин	»	305	—	368	0,23	—	—
4,6-Диметил-7-азаиндолин	»	310	—	368	0,21	—	—
4,6-Дихлор-7-азаиндолин	»	312	—	370	0,0014	—	—

модействием близко расположенных синглетных n, π^* - и π, π^* -уровней [64, 65]. Под действием аминогруппы расстояние между низшими $S(n, \pi^*)$ - и $S(\pi, \pi^*)$ -уровнями становится еще меньше, а в неполярных растворителях даже происходит инверсия и низшим становится уровень $S_1(\pi, \pi^*)$.

Рис. 7. Схема расположения низших энергетических уровней 5-метил-7-азаиндолина и константы скорости элементарных процессов, протекающих в нем по данным [59—62]: (с^{-1}) $k_1 = 1,2 \cdot 10^8$; $k_2 = 2 \cdot 10^5$, $k_R^T = 8 \cdot 10^5$; $k_{\text{фл}} = 4 \cdot 10^7$; $k_{\text{нкк}} = 8 \cdot 10^7$; $k_R^S < 5 \cdot 10^6$; k_R^S и k_R^T — константы скорости диссоциации из низшего синглетного и триплетного состояний соответственно



Согласно расчетам [66], $S_1(n, \pi^*)$ -уровень 2-аминопиридинов расположен на 0,72 эВ ниже $S_2(\pi, \pi^*)$ -уровня. Однако анализ влияния растворителя на люминесцентные свойства 2-аминопиридина, а также изучение колебательной и вращательной структуры его спектров [57] показывает, что даже в неполярных растворителях низшим является возбужденное состояние $S_1(\pi, \pi^*)$, а полоса 298,0 нм соответствует несколько сдвинутому под действием аминогруппы $A_1 \leftarrow {}^1B_2$ -переходу в пиридине.

В неполярных растворителях расстояние между уровнями увеличивается и эффективность безызлучательной дезактивации уменьшается, что приводит к росту выхода флуоресценции, причем наблюдается корреляция между силой осциллятора $\pi \rightarrow \pi^*$ -полосы и квантовым выходом флуоресценции [55] (табл. 6).

В неполярных растворителях 2-, 3- и 4-аминопиридины не фосфоресцируют, а в полярных наблюдается фосфоресценция. Согласно [57], это явление связано с увеличением скорости интеркомбинационной конверсии $S_1 \rightarrow T_1$, поскольку в полярных растворителях изменяется взаимное расположение $T(n, \pi^*)$ - и $T(\pi, \pi^*)$ -уровней (рис. 8).

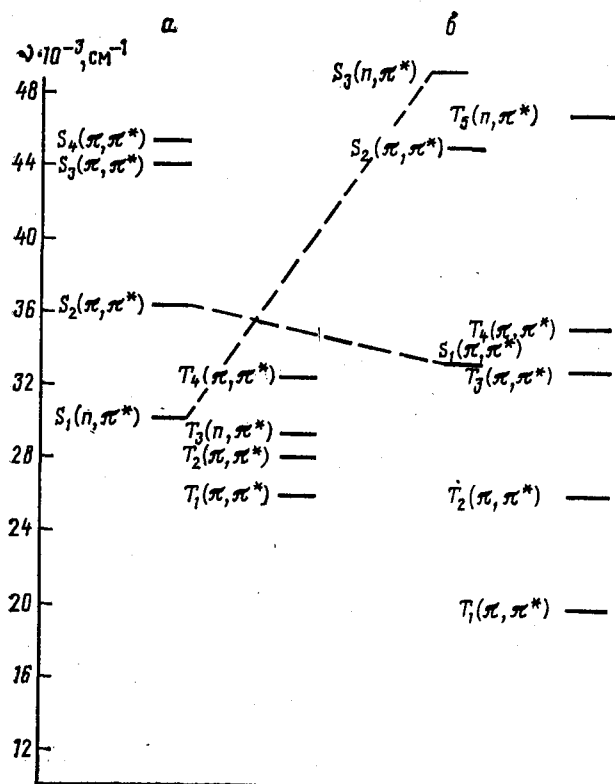


Рис. 8. Схема расположения низших энергетических уровней 2-аминопиридина (а) и его катиона (протонированного по пиридиновому кольцу) (б)

Взаимное расположение низших n, π^* - и π, π^* -уровней 2-аминопиридина сильно зависит от наличия и природы заместителя в ароматическом кольце: введение метильной группы в 2-аминопиридин (например, образование 3-метил-2-аминопиридин) приводит к инверсии низших синглетных n, π^* - и π, π^* -уровней и к уменьшению ширины энергетической щели между ними. Поэтому в неполярных растворителях наблюдается флуоресценция 3-метил-2-аминопиридина с участием почти вырожденных $S_1(\pi, \pi^*)$ - и $S_2(n, \pi^*)$ -состояний: при 77 К происходит испускание из S_2 , а при комнатной температуре — из обоих состояний. Квантовый выход флуоресценции определяется в значительной степени силой осциллятора длинноволнового π, π^* -перехода, с которым смешивается n, π^* -переход [66]. Расчеты по методу ППДП показали [56], что как только низшим состоянием становится $S_1(\pi, \pi^*)$ -состояние для производных 2-аминопиридина, это сразу приводит к возрастанию квантовых выходов флуоресценции в неполярных растворителях (рис. 8) [67].

III. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Пиридин, хинолин, акридин

Как уже отмечалось выше, пиридин изоэлектронен бензолу, однако у пиридина существует система n, π^* -состояний азота, которой нет у ароматических соединений. В соответствии с этим фотохимические реакции пиридина подразделяют на те, которые аналогичны фотохимическим превращениям бензола, и те, которые обусловлены наличием неподеленной пары электронов азота.

К процессам первого типа относятся фотоизомеризация (образование бензвалена, дьюаровского пиридина), фотозамещение, а также фотодис-

Кислотно-основные свойства производных пиридина и хинолина
в водных и водно-спиртовых растворах [62—64]

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ см}^{-1}$	pK_{S_0}	pK_{S_1}	pK_{T_1}
Пиридин	38 200	5,42	4,79	—
2-Бромпиридин	37 800	—	2,66	—
3-Бромпиридин	37 450	3,0	4,72	—
Хинолин	31 950	5,01	13,83	6,69
3-Бромхинолин	31 050	3,07	13,14	5,38
6-Бромхинолин	31 200	3,13	13,84	6,07
Изохинолин	31 300	5,31	7,62	3,63
4-Бромизохинолин	30 900	3,32	6,05	3,49

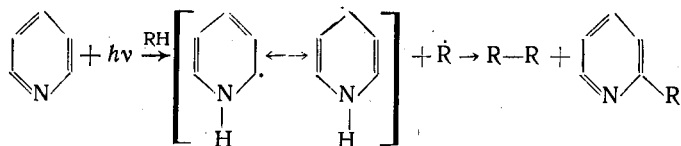
социация галоидзамещенных пиридинов. Процессы второго типа представлены реакциями отрыва водорода (фотовосстановления), процессами, связанными с кислотно-основной диссоциацией пиридинов в возбужденном состоянии, и процессами разрыва связей в цикле.

В случае пиридина фотопроцессы, характерные для азотсодержащих соединений, протекают через n, π^* -возбужденные состояния (как правило, самые низкие по энергии), а реакции «бензольного типа» требуют возбуждения π -системы.

а) Кислотно-основные свойства пиридина

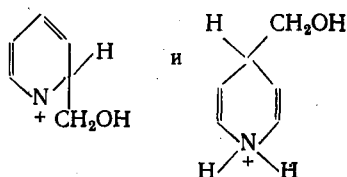
Согласно расчетам по методу ППП, основность гетероциклических ароматических соединений, у которых гетероатом является центром основности, в S_1 -состоянии значительно больше, чем в состоянии S_0 [62]. Основность производных пиридина в S_1 -состоянии действительно на 3—4 порядка превышает их основность в S_0 -состоянии, основность хинолинов увеличивается меньше (табл. 7). Кроме того, при протонировании пиридинового кольца происходит резкое увеличение энергии n, π^* -переходов по сравнению с π, π^* -переходами, поскольку протон взаимодействует с неподеленной парой электронов азота. Согласно расчетам [56], при протонировании 2-аминопиридина энергия $S_1(n, \pi^*)$ -состояния увеличивается на 2,51 эВ, в силу чего колебательное взаимодействие между $S_1(n, \pi^*)$ - и $S_1(\pi, \pi^*)$ -состояниями исчезает и у катионов резко возрастает квантовый выход флуоресценции. Увеличение основности бромзамещенных пиридинов при переходе от основного состояния к состояниям S_1 и T_1 связано еще и с усилением электронодонорных свойств брома в результате более сильного сопряжения p, π -орбитали брома с π -орбиталью пиридина в этих состояниях [62] (табл. 7).

Пиридин способен отрывать атом водорода при фотооблучении даже от циклогексана: фотооблучение пиридина в циклогексане (RH) светом с длиной волны 253,7 нм приводит к образованию дициклогексила ($R-R$), 2- и 4-циклогексилпиридинов и 2,5-дициклогексилпиридина в соотношении 20 : 10 : 10 : 1 [16].

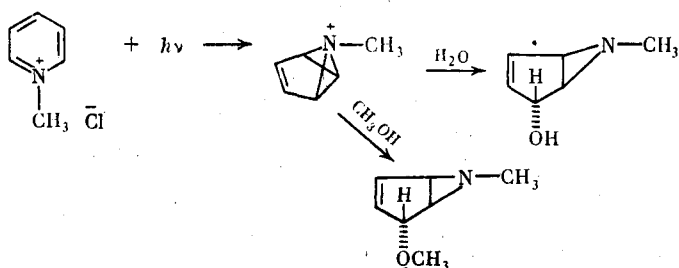


(По нашим оценкам квантовый выход в такой системе не превосходит $2,3 \cdot 10^{-4}$, реакция происходит из $S_1(n, \pi^*)$ -состояния.) Образующиеся радикалы пиридина способны рекомбинировать в клетке растворителя с образованием дигидрозамещенных соединений, рекомбинация которых в свою очередь приводит к образованию 2- и 4-замещенных пиридинов. В присутствии кислорода выход дициклогексила уменьшается в 10 раз и появляются новые продукты — циклогексанол и циклогексанон.

В конденсированной фазе через отрыв атома водорода пиридином в возбужденном состоянии протекают многочисленные реакции введения заместителей в пиридиновое кольцо. Так, фотоалкилирование пиридинов в кислых растворах включает отрыв водорода атомом азота соли пиридина и образование интермедиатов [26]

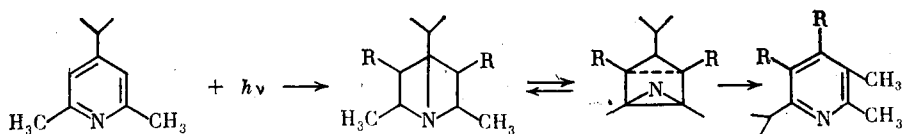


В результате рекомбинации этих интермедиатов образуются 2- и 4-метилпиридины, 1-(2-пиридил)-2-(4-пиридил)этан. Другим способом фотопревращения пиридиния в воде и метаноле может быть изомеризация с присоединением растворителя [16]:



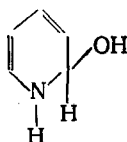
Непосредственно зарегистрировать пиридинные радикалы удалось только в матрице аргона. Было установлено, что эти радикалы фотохимически активны: при поглощении второго кванта в них происходит раскрытие цикла [65].

Фотовосстановление 3,5-дикарбоксипиридинов также происходит путем отрыва водорода. В метаноле образуются продукты фотовосстановления и присоединения метанола (1,2- и 1,4-дигидропиридины с оксиметильной группой в положениях 2 и 4). Отрыв водорода 3,5-дикарбоксипиридинами осуществляется в $S_2(n,\pi^*)$ -состоянии, а образующиеся α -оксидалькильные радикалы диспропорционируют между собой. Авторы [64] предполагают, что эта реакция протекает через S_2 -состояние, поскольку не наблюдается корреляции между константами скорости тушения флуоресценции и фотохимической реакции. В возбужденном $S_2(n,\pi^*)$ -состоянии 3,5-дикарбоксипиридинов возможен как отрыв водорода от растворителя, так и изомеризация с промежуточным образованием «дьюаровского пиридина» и призмана. При этом, как правило, быстрее происходит фотовосстановление вследствие большой концентрации спирта. Однако фотовосстановление 4-изопропил-3,5-дикарбоксипиридина, изопропильная группа которого создает стерические затруднения, не идет, вместо этого протекает изомеризация



Пиридин весьма эффективно разлагается при фотооблучении в водном растворе [65—67], конечными продуктами фотолиза являются CO_2 , аммиак и вода. Механизм фотолиза пока точно не известен, однако предполагают [66—69], что при фотовозбуждении комплекса с водородной связью, образованного пиридином и водой, происходит радикальное при-

соединение воды в $S_1(n,\pi)$ -состоянии пиридина в положения 2 или 6 с образованием интермедиата



который далее распадается, образуя относительно стабильный 5-амино-2,4-пентадиеналь, обнаруженный в качестве промежуточного продукта [65, 66, 70, 71]. Однако есть мнение [66], что 5-амино-2,4-пентадиеналь образуется в воде в результате гидролиза «дьюаровского пиридина» (2-азабицикло[2,2,0]гексадиена-2,5). Таким образом, во всех растворителях первоначально из пиридина образуется «дьюаровский пиридин», который либо восстанавливается до 2-азабициклогексена-5, либо гидролизуется до альдегида [66]. Фотолит пиридина в воде ускоряется при уменьшении pH и подавляется в щелочной среде [65]. В общем пиридиновое кольцо значительно менее устойчиво к свету по сравнению с ароматическим кольцом анилина, что подтверждает существенную роль n -электронов в процессе фотолитза.

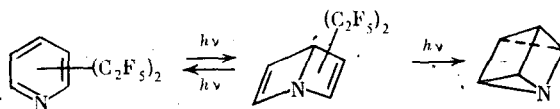
6) Фотоизомеризация

Наиболее характерной фотореакцией самого пиридина и его производных является фотоизомеризация с образованием «дьюаровского пиридина» и бензвалена [39]. Обратная реароматизация этих неустойчивых изомеров приводит к образованию различных замещенных пиридинов. Изомеризация происходит как в газовой фазе, так и в растворе [72]. Продуктом фотооблучения пиридина в бутаноле при -15°C является «дьюаровский пиридин», время жизни которого составляет почти 2 мин [72].

В условиях фотооблучения пиридина в матрице аргона при 8 К первоначально образуется «дьюаровский пиридин», который далее восстанавливается в HCN и циклобутен, а потом разлагается вплоть до ацетилена [72]. Аналогичные превращения пиридина в HCN и ацетилен происходят и в газовой фазе.

Полагают [39], что обратимая фотоизомеризация пиридина в бензвален происходит при возбуждении в $S_2(\pi,\pi^*)$ -состояние, и именно эта реакция ответственна за эффективную безызлучательную дезактивацию высших возбужденных состояний пиридина в газовой фазе.

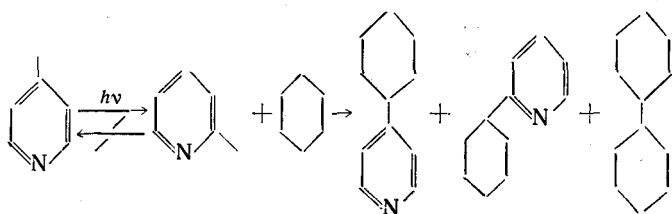
Как и в случае бензола, замещение водорода в пиридине на перфторалкильную группу способствует выделению соответствующих «дьюаровских пиридинов» и азапризмана с высоким выходом [72]:



В отличие от перфторбензола, перфторпиридин фотостабилен. Фотооблучение перхлорпиридина приводит к разрыву связи $\text{C}(3)-\text{Cl}$, а образующиеся при этом радикалы взаимодействуют с растворителем [71, 72].

Фотооблучение 2-метилпиридина (пиколина-2) в газовой фазе дает 3- и 4-пиколины. Облучение различных изомеров ряда пиколинов и лутидинов (диметилпиридинов) приводит к образованию других изомеров, по-видимому, через образование азапризмана [39, 40]. При фотооблучении 2- и 4-пиколинов и 3,4-лутидинов в циклогексане происходят изомеризация и замещение [39, 73], в то время как в случае 2,3-, 2,4- и 2,5-лу-

тидинов — только замещение [73, 74]:

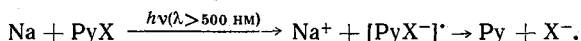


в) Фотозамещение

Галогенпроизводные пиридина подвергаются эффективному замещению галогена в воде с образованием пиридинов, причем квантовый выход не зависит от pH раствора. Механизм реакции включает гетеролитический разрыв связи С-галоген (реакция S_N1 -типа) и взаимодействие карбкатиона с водой.

В газовой фазе, а также в гептане и метаноле 2- и 3-бромпиридины при фотооблучении образуют пиридин, в то время как в воде образуется оксипиридин [71, 75]. Фотозамещение здесь протекает через S_1 -состояние, в котором пиридин вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с водой или другими нуклеофилами, что приводит к замещению и индуцированной дезактивации. Замещение на водород в неводных растворах обусловлено гомолитической диссоциацией связи С-галоген и отрывом атома Н от растворителя соответствующим радикалом.

Фотовосстановление иодпиридина натрием в условиях матричной изоляции приводит к образованию соответствующих пиридинильных радикалов [64] в результате диссоциативного захвата электрона:

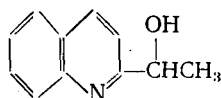


Зарегистрированы 2-, 3- и 4-пиридинильные радикалы. Пиридинильные радикалы способны к дальнейшим фотохимическим превращениям, связанным с разрывом связи CN в ароматическом кольце, что часто наблюдается при прямом фотолизе алкилпиридинов [64, 70]. Обнаруженные пиридинильные радикалы являются σ -радикалами, причем орбиталь, на которой находится электрон — это на 70% p -орбиталь разрываемой связи [70].

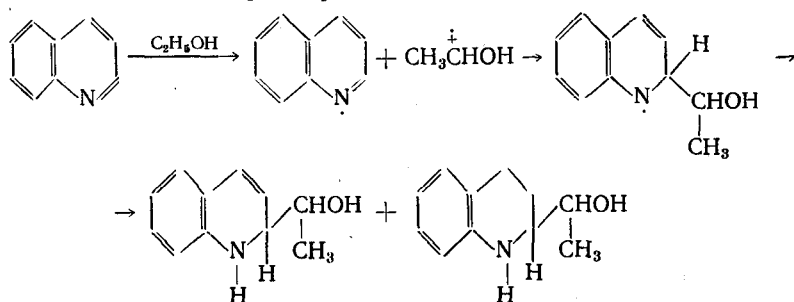
В кислых средах (HCl в этаноле) хинолины претерпевают фотоалкилирование с образованием 2- и 4-этилхинолинов. По мнению [76], протонированный хинолин в возбужденном состоянии отрывает водород, находящийся в β -положении этанола, в результате чего атом Н присоединяется к атому азота амина. Образующиеся радикалы взаимодействуют с хинолином в положениях 2 и 4, после чего происходит элиминирование воды и реароматизация, приводящие к образованию продуктов алкилирования с квантовым выходом 0,02 [76]. В кислых растворах изопропанола фотоалкилирование хинолина не происходит; в этих условиях наблюдается образование с низкими выходами восстановленных форм димеров хинолина.

Фотооблучение изохинолина в этаноле в присутствии HCl приводит к образованию 1-этилхинолина, в изопропаноле (как и в случае хинолина) фотоалкилирование не происходит.

Фотооблучение хинолина в этаноле в отсутствие кислоты приводит к образованию 2-(1-оксиэтил)хинолина:



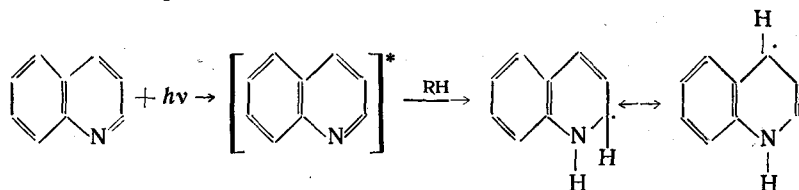
а также следов 1,2,3,4-тетрагидрохинолина:



Пока не ясно, почему в отсутствие кислоты замещение происходит только в положении 2 [76].

Фотоалкилирование хинолина и изохинолина в бензоле также протекает в присутствии органических кислот в атмосфере азота. Как и в спиртах, фотоалкилирование хинолина идет в положение 2 и 4, а изохинолина — в положение 1. Механизм фотоалкилирования включает отрыв протона от кислоты хинолином в возбужденном состоянии с образованием эксиплекса; декарбоксилирование эксиплекса приводит к образованию ионной пары, рекомбинация которой и дает продукты восстановительного алкилирования [76, 77].

При фотооблучении хинолина в циклогексане образуются 2-циклогексилхинолин и 4-циклогексилхинолин, а в диэтиловом эфире — 2- и 4-(1-этоксифенил)хинолины [67, 78]. Из изохинолина в эфире образуется только 1-(1-этоксифенил)хинолин. Предполагаемый механизм включает образование нестабильных радикалов:



Фотооблучение 2-цианхинолина в спиртах ведет к фотозамещению группы CN на OR, в кислых растворах происходит тот же процесс, но с меньшим квантовым выходом (как отмечено выше, хинолин в таких условиях претерпевает фотоалкилирование) [79]. Эксперименты по сенсбилизации показывают, что фотозамещение протекает в $T_1(\pi, \pi^*)$ -состоянии.

Случаев электрофильного фотозамещения производных пиридина и хинолина почти не известно, возможно, потому, что электрофильные реагенты часто являются эффективными тушителями возбужденных состояний и, кроме того, трудно создать высокую концентрацию электрофильного реагента, необходимую для осуществления реакции с короткоживущим триплетом.

2. Аминопиридины и 7-азаиндолины

Кислотно-основные свойства аминопиридинов и 7-азаиндолинов практически аналогичны: и те, и другие вначале протонируются по пиридиновому кольцу (pK_a 5,8—7,1 [70, 74, 76]), второе протонирование по аминогруппе осуществляется с трудом. Спектр поглощения дикатиона 3-аминопиридина сдвигается гипсохромно относительно монокатиона и нейтральной формы (3800 см^{-1} в воде), а спектр флуоресценции дикатиона совпадает со спектром флуоресценции монокатиона. Это связано с тем, что в S_1 -состоянии дикатиона происходит адиабатическая диссоциация и наблюдается флуоресценция монопротонированного катиона [66]. Это является отражением общей тенденции к ослаблению основных свойств гетероциклических аминов в возбужденном состоянии, в результате чего

их катионы диссоциируют адиабатически, а нейтральные амины приобретают способность флуоресцировать [61, 67]. В то же время кислотность аминогрупп всех ароматических аминов в возбужденном состоянии увеличивается, поэтому и аминопиридины, и 7-азаиндолины претерпевают адиабатическую диссоциацию по кислотному механизму в S_1 -состоянии при тушении флуоресценции ионом OH^- [60].

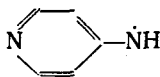
Протонирование пиридинового кольца 7-азаиндолинов в спиртах и воде приводит к резкому увеличению энергии $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в сравнении с $\pi, l \rightarrow \pi^*$ -переходами, поскольку протон взаимодействует с неподеленной парой электронов азота пиридинового кольца. Как отмечалось выше, это проявляется в резком увеличении квантового выхода флуоресценции катионов 7-азаиндолина по сравнению с нейтральным соединением (см. табл. 6). Увеличение выхода связано с «удалением» $S(n, \pi^*)$ -состояния и отсутствием возможности для интеркомбинационной конверсии катионов (рис. 8).

При фотооблучении аминопиридинов могут образовываться радикалы двух типов; в работе [58] радикалы, образующиеся при фотооблучении 2-аминопиридина в циклогексане, предложено считать пиридийными:

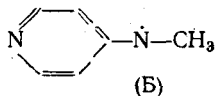


Полагают, что образование радикала происходит в $S_2(n, \pi^*)$ -состоянии 2-аминопиридина путем отрыва водорода от растворителя, а связь NH не разрывается (этот вывод сделан на основании отсутствия промежуточных продуктов при фотолизе 2-аминопиридина в метаноле, этаноле, ацетонитриле [58, 68]).

В то же время при фотолизе 4-аминопиридина в изопропанолe происходят, как предполагают [68], разрыв связи NH и образование аминильного радикала, спектр поглощения которого имеет максимум при 440 нм:



Считается, что связь CN 4-N-метиламинопиридина в изопропанолe разрывается с образованием аминильного радикала



причем процесс протекает через неидентифицированное короткоживущее промежуточное состояние. В ацетонитриле при фотолизе помимо (Б) образуется катион-радикал 2-аминопиридина, максимум в спектре поглощения которого приходится на 500 нм [57, 58].

При понижении температуры квантовый выход фотодиссоциации связи NH во всех растворителях уменьшается, при этом становится заметным триплет-триплетное поглощение аминопиридинов [59, 60] (это единственный известный до сих пор случай $T-T$ -поглощения у производных пиридина).

Методом импульсного фотолиза показано, что фотооблучение 2-аминопиридина и 7-азаиндолина во всех растворителях приводит к разрыву связи NH и образованию аминильных радикалов, которые затем димеризуются (табл. 8) [59, 60]. Предполагаемый в [58] аминопиридином отрыв атома водорода от циклогексана в $S_2(n, \pi^*)$ -состоянии представляется маловероятным и противоречит данным [59—62].

Спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства аминопиридинов и 7-азаиндолинов весьма схожи, и это дает основание предполагать, что при фотолизе 2-аминопиридинов происходит разрыв связи NH и образование аминильных радикалов из T_1 -состояния. Подтвержде-

Коэффициенты экстинкции аминильных радикалов
и квантовые выходы фотодиссоциации связи N—H
7-азаиндолинов в бензоле [59—61]

Соединение	$\epsilon_{\text{рад}}, \text{М}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\Phi_{\text{рад}}$
4,6-Диметил-АИ ^а	480	0,36
4,6-Дихлор-АИ	480	0,22
4-Метил-АИ	457	0,24

^а АИ — 7-азаиндолин.

нием может служить сходство спектров образующихся радикалов со спектрами других аминильных радикалов [57, 63].

Время жизни T_1 -состояния 7-азаиндолина в гептане при комнатной температуре составляет 1 мкс, столь же малое время жизни характерно и для T_1 -состояния о-аминопиридинов [61—63]. Спектр $T \rightarrow T$ -поглощения удалось зарегистрировать лишь при -155°C , константа скорости дезактивации T_1 -состояния составляет 381 с^{-1} [55, 56].

Протекание реакции фотодиссоциации из T_1 -состояния 7-азаиндолинов (а не из высших возбужденных состояний, как в случае аминов и индолов) подтверждается также тем, что квантовый выход флуоресценции 7-азаиндолинов не зависит от длины волны возбуждения [67].

3. Акридин

Наиболее характерной фотореакцией акридинов является их восстановление до акриданов, протекающее с различной эффективностью во всех растворителях. Восстановление протекает как через $T_1(\pi, \pi^*)$ -, так и через $T_2(n, \pi^*)$ -состояния [80]. Квантовые выходы фотовосстановления акридина в различных растворителях приведены в табл. 2.

Фотовосстановление акридина в неполярных растворителях всегда протекает частично по молекулярному и частично по радикальному механизмам [79—82]. Радикальный механизм включает отрыв атома водорода акридином в возбужденном состоянии от растворителя с образованием акридиновых радикалов, гибель которых ведет к появлению акридана и дигидроакридана [81, 82]. Молекулярный механизм заключается в последовательном или параллельном восстановлении акридина по двум положениям (N и C(9)), причем не ясно, протекает ли фотовосстановление в результате одного элементарного акта или через образование короткоживущего интермедиата [81]. Исследование фотовосстановления акридинов в бинарных смесях показало [81], что молекулярный и радикальный механизмы реализуются независимо друг от друга из различных возбужденных состояний акридина.

В водных растворах фотовозбуждение акридина приводит к его фотоионизации, протекающей по двухквантовому механизму. Из экспериментов по влиянию KI на выход сольватированных электронов следует, что в основном фотоионизация протекает через S_1 -состояние акридина [82]. Взаимодействие гидратированного электрона e^- с нейтральной молекулой акридина приводит к образованию нейтрального C-центрированного радикала, в то время как катион-радикал акридина (образующийся одновременно с e^-) депротонируется, давая N-центрированный радикал (рис. 9).

С фотохимией акридина тесно связана фотохимия акридана (9,10-дигидроакридана). Фотооблучение акридана и акридина в этаноле при 93 К и комнатной температуре приводит к образованию катион-радикала (максимумы спектра поглощения 638 и 358 нм), N-радикала (364 и 351 нм) и C-радикала (520 нм) [84]. Все эти частицы образуются по двухквантовому механизму из T_1 -состояния акридана [84].

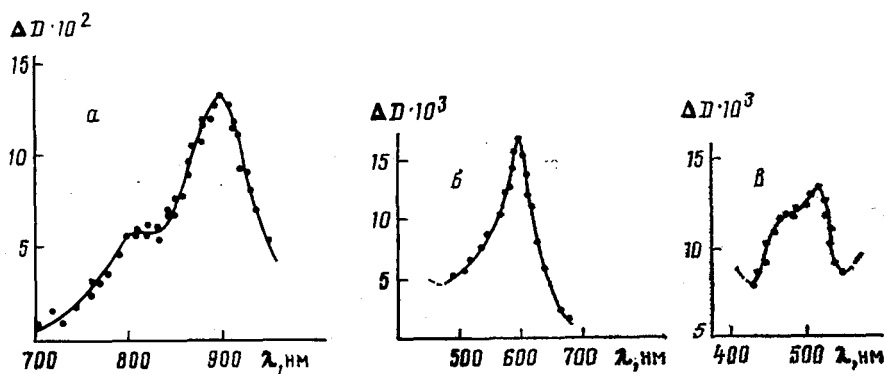
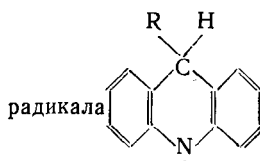
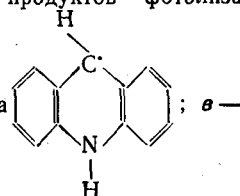


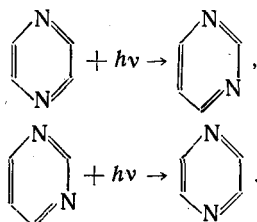
Рис. 9. Спектры поглощения короткоживущих промежуточных продуктов фотолиза

акридина в спирте: а — катион-радикал акридина; б — радикала



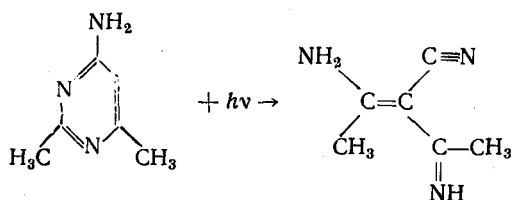
4. Диазины

Диазины фотоизомеризуются в пара́х [85]:



Квантовый выход образования изомера увеличивается с ростом энергии возбуждения в 100 раз для света 253,7 нм (S_2 -полоса) по сравнению со светом 313 нм (S_1 -полоса) (табл. 9). Процесс образования изомера конкурирует с дезактивацией колебательно-возбужденных молекул в результате столкновений. Изомеризация пиримидина и пиразина может быть сенсibilизирована ртутью [85], но не бензолом, т. е. для протекания фотоизомеризации требуется наличие достаточно высоко расположенного триплетного состояния (табл. 9).

Перфторпиридазин и перфторпиримидин устойчивы к свету с $\lambda = 253,7$ нм [72]. Раскрытие цикла 2,6-диметил-4-аминопиримидина в щелочных водных растворах происходит через промежуточное образование «дьюаровского» интермедиата:

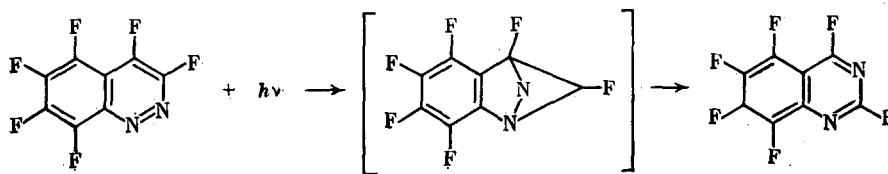


Исходное соединение	Образующееся соединение	Φ_1^a	Φ_2^b
Пиримидин	Пиразин	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$
4,6-Диметилпиримидин	2,5-Диметилпиразин	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$
5-Метилпиримидин	2-Метилпиразин	$(7 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$
Пиразин	Пиримидин	$(7 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
2,5-Диметилпиразин	2,5-Диметилпиримидин	$(3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(1,4 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$
»	4,6-Диметилпиримидин	$(1,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$(7 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$

^a Φ_1 — Квантовый выход прямого фотолиза светом с длиной волны 254 нм; ^b Φ_2 — квантовый выход фотолиза, сенсibilизированного ртутью.

Продуктом реакции является стабильный нитрил. Пиридазин фотоизомеризуется в парах в смесь пиримидина и пиразина, а перфторпиридазин — в перфторпиразин, который, в свою очередь, может изомеризоваться в перфторпиримидин [86]. Аналогичные реакции обнаружены также для других фторпиридазинов и перхлорпиридазина, превращение которого при 77 К протекает через $S(n, \pi^*)$ -состояние [72, 86].

Диазины с конденсированными бензольными кольцами не претерпевают фотоизомеризации; единственное известное исключение составляет перфторциннолин, который фотоизомеризуется в перфторхиназолин:



Методом кинетической ЭПР-спектроскопии показано, что пиразин, 2,3-пиридипиразин, 9,10-диазафенантрен способны отрывать атом водорода от изопропанола, находясь в $T_1(n, \pi^*)$ -состоянии, а хиноксалин фталазин, феназин и акридин — в $T(\pi, \pi^*)$ -состоянии [78].

5. Диазины с аномальными фотохимическими свойствами

Как правило, в азинах и диазинах в силу колебательного взаимодействия близко расположенных $S_1(n, \pi^*)$ - и $S_2(\pi, \pi^*)$ -уровней происходит эффективная внутренняя конверсия и эти соединения не флуоресцируют. При образовании водородных связей энергия n, π^* -состояний увеличивается и квантовый выход флуоресценции растет. Присоединение протона также в большинстве случаев увеличивает интенсивность флуоресценции N-гетероциклических соединений [87—89].

Среди многочисленных диазинов выделяются соединения, содержащие пиразиновое кольцо (их называют аномальными диазинами) [90]. Аномальность их поведения заключается в сильном увеличении основности в S_1 - и T_1 -состояниях. Кроме того, в отличие от других моно- и диазинов, квантовый выход флуоресценции и фосфоресценции моно- и дикатионов аномальных диазинов весьма низок (табл. 10).

Так, например, сам пиразин протонируется в замороженных растворах H_2SO_4 , зарегистрирована фосфоресценция его нейтральной (А), моно- и дипротонированной форм (AH^+ и AH_2^{2+} соответственно) с максимумами 26 700, 21600 и 24 100 cm^{-1} . По мнению авторов [88, 89], если в свободном пиразине фосфоресценция происходит из $T_1(n, \pi^*)$ -состояния, то в AH^+ и AH_2^{2+} — из $T_1(\pi, \pi^*) (^3L_b)$ -состояния. Электронная плотность на атоме азота пиразина увеличивается при π, π^* -возбуждении и уменьшается при n, π^* -возбуждении (по сравнению с основным состоянием). Таким образом, пиразин, который в основном состоянии является исключительно слабым основанием, увеличивает свою основность в T_1 -состоянии [89].

Спектрально-люминесцентные свойства диазинов [89—98]

Соединение	$\Phi_{\text{Фл}}$	ФИКК	Протонирование I			Протонирование II			Ссылки
			pK_{S_0}	pK_{S_1}	pK_{T_1}	pK_{S_0}	pK_{S_1}	pK_{T_1}	
Пиразин	0,0013	1,0	1,0	—	11,5	—6,6	—	11,1	[39]
»	0,00009	0,13	—	—	—	—	—	—	[89]
»	0,0004	0,33	—	—	—	—	—	—	[98]
Пиримидин	0,0029	1,0	—	—	—	—	—	—	[39]
»	0,015	0,08	—	—	—	—	—	—	[91]
»	—	0,12	—	—	—	—	—	—	[95]
Пиридазин	0,0002	0,24	2,29	—	—	—7,78	—	—	[94]
»	—	1,0	—	—	—	—	—	—	[98]
»	—	0,20	—	—	—	—	—	—	[91]
Хиноксалин	0,003	0,99	0,6	4,9	5,0	—5,5	2,2	—	[92]
»	—	0,27	—	—	—	—	—	—	[96]
»	—	0,18	—	—	—	—	—	—	[97]
Хиназолин	0,0004	0,70	—	—	—	—	—	—	[96]
Фталазин	—	0,48	—	—	—	—	—	—	[94]
»	—	0,43	—	—	—	—	—	—	[96]
»	—	0,95	—	—	—	—	—	—	[97]
Феназин	0,006	0,76	1,21	6,0	4,0	—4,3	4,1	5,7	[52]
1,4-Диазафенантрен	—	—	0,9	—	6,4	—	—	—	[92]
Бензофеназин	0,0008	—	1,05	1,5	4,5	—	—	—	[93]
»	0,02	—	—	—	—	—	—	—	[93]
1,4-Диазатрифенилен	—	—	—	—0,4	6,3	—	—	—	[93]

Все аномалии производных пиразина связаны, по мнению авторов [89], с тем, что пиразиновое кольцо в возбужденном состоянии принимает изогнутую конформацию, а гибридизация атома N изменяется от sp^2 до sp^3 . Основность 1,2-бензфеназина, как аномального диазина, значительно увеличивается при возбуждении. Релаксация возбужденного состояния монокатиона 1,2-бензфеназина приводит к возникновению указанной изогнутой структуры, в которой $S(\pi, \pi^*)$ -состояние весьма эффективно смешивается с состояниями $S(n, \pi)$ и $S(\sigma, \pi^*)$ (значительно эффективнее, чем у плоской молекулы). Катион 1,2-бензфеназина при возбуждении складывается как бабочка по оси N—N, причем квантовохимические расчеты показали, что протонирование происходит по атому N(10) [99]. Такую изогнутую структуру, содержащую два sp^3 -гибридизованных атома N, образует только пиразиновый цикл, но не пиримидиновый (это следует из рассмотрения молекулярных моделей [90]). При возбуждении происходит значительное увеличение электронной плотности в пиразиновом кольце: в S_1 -состоянии дважды протонированного 1,2-бензфеназина как бы появляется еще один дополнительный электрон, а в случае 1,4-дiazатрифенилена — 1,4 электрона [92], что и приводит к увеличению основности (табл. 10).

Следствием такого увеличения основности является тушение флуоресценции бензфеназина протоном с почти диффузионной скоростью $3 \cdot 10^9$ л/моль·с с образованием нефлуоресцирующего дикатиона [100]. Для монокатиона бензфеназина характерно исключительно редкое явление — зависимость излучательной константы дезактивации S_1 -состояния от температуры, что также отражает изменение геометрии молекулы при возбуждении [100].

В других диазинах, не содержащих пиразинового кольца (5,12-дiazатрифенилен, 1,7-дiazафенантрен), и во всех моноазилах такого увеличения электронной плотности при возбуждении не наблюдается.

Для других (не аномальных) бициклических диазинов характерно отсутствие флуоресценции свободных молекул ($\Phi_{\text{Фл}} \approx 10^{-3}$) (табл. 10), т. е. с интеркомбинационной конверсией всех этих молекул конкурирует только внутренняя конверсия. Методом оптически детектируемого магнитного резонанса показано, что для хиноксалина низшим является $T_1(\pi, \pi^*)$ -состояние и интеркомбинационная деградация $T_1(\pi, \pi^*) \rightarrow S_0$.

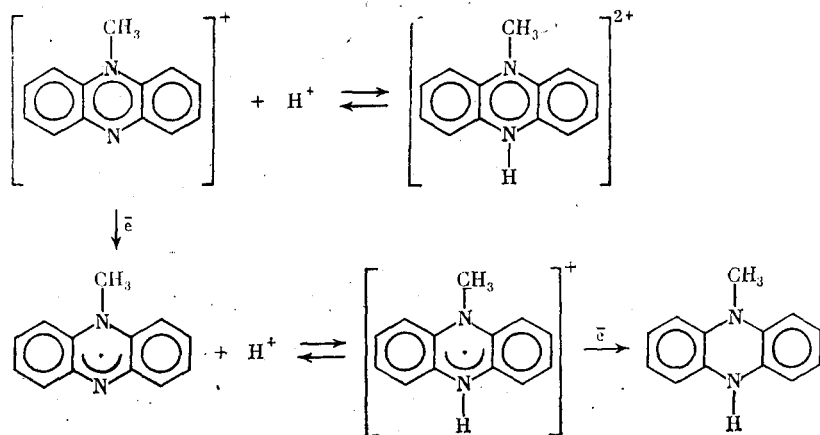
осуществляется вследствие сильного колебательного взаимодействия с основным состоянием с участием σ -орбитальной компоненты спин-орбитального взаимодействия [54]. В отличие от всех остальных бициклических диазинов, низшее триплетное состояние фталазина является смешанным состоянием $T(n,\pi^*)-T(\pi,\pi^*)$, а не чистым π,π^* [101, 102].

Фталазин подвергается восстановлению в изопропанол с образованием 1,2-дигидрофталазина и его димера 1Н, 1'Н, 2Н, 2'Н-1,1-дифталазина [103]. Фотовосстановление происходит путем отрыва атома Н от изопропанола фталазином в S_1 -состоянии с образованием 1,2-дигидрофталазина с квантовым выходом 0,013; в то же время фталазин в T_2 -состоянии претерпевает димеризацию с квантовым выходом 0,040. В спиртах под действием кислот происходит фотоалкилирование фталазина [103].

6. Феназин

При фотолизе в отсутствие кислорода феназин (как и акридин) подвергается фотовосстановлению до дигидрофеназина. В присутствии кислорода происходит полная регенерация исходного феназина. Квантовый выход брутто-восстановления феназина в толуоле составляет 10^{-3} , в тетрагидрофуране — $6 \cdot 10^{-2}$. Зарегистрирован молекулярный комплекс феназина с дигидрофеназином, находящийся в равновесии с исходными реагентами [104]. Анализ зависимости квантового выхода фотовосстановления от концентрации тетрагидрофурана позволил сделать вывод об участии в этом процессе обоих низших $T_1(\pi,\pi^*)$ - и $T_2(n,\pi^*)$ -состояний феназина [104, 105]. Уменьшение квантового выхода фотовосстановления в присутствии озона, сопровождается триплет-триплетным поглощением феназина, указывает, что по крайней мере частично фотовосстановление протекает через $T_1(\pi,\pi^*)$ -состояние. Это подтверждается также сенсбилизацией фотовосстановления диацетилом и тушением этого процесса кислородом. Константы скорости отрыва атома Н от тетрагидрофурана феназином в $T_2(n,\pi^*)$ - и $T_1(\pi,\pi^*)$ -состояниях равны $1,5 \cdot 10^7$ и $4 \cdot 10^3$ л/моль·с соответственно. Квантовые выходы фотовосстановления феназина в метаноле, этаноле и изопропанол под действием света 365 нм составляют соответственно 0,023; 0,037 и 0,050 [104].

Методами ЭПР и спектрофотометрии установлено, что в условиях фотоалкилирования феназином катион метилфеназин претерпевает фотовосстановление в изопропанол при облучении светом 405 нм, образуя стабильный радикал метилфеназин и его катион-радикал. Указанный радикал проявляет характерную флуоресценцию с максимумом $14\,200\text{ см}^{-1}$ и временем жизни 5,1 нс. Кроме того, катион метилфеназина претерпевает дезалкилирование до свободного феназина, а катион-радикал далее восстанавливается до дигидрофеназина [106]. Соотношение процессов дезалкилирования и восстановления до радикала зависит от стерических свойств спиртов (растворителей): в изопропанол дезалкилирование не происходит, а в метаноле и этаноле эффективность обоих процессов сравнима. Определены pK алкилированных феназинов и их радикалов [106]:



Наличие в шестичленных азилах неподеленной пары электронов, не участвующей в сопряжении, приводит к принципиальному различию спектрально-люминесцентных свойств и фотохимии азинов и рассмотренных нами ранее ароматических аминов [83]: для гетероциклических аминов характерны процессы фотовосстановления и разрыва связей в цикле. Почти во всех азилах в той или иной степени осуществляется колебательное взаимодействие, приводящее к смещению близкорасположенных n, π^* - и π, π^* -состояний (эффект близости), что, в общем, увеличивает вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний. Поэтому образование водородных связей и протонирование, способствующее дестабилизации n, π^* -состояний и «снимающее» такое колебательное взаимодействие, всегда резко изменяют люминесцентные свойства, приводя, как правило, к увеличению квантового выхода флуоресценции.

Гетероциклические амины, как и ароматические амины, характеризуются достаточно низким потенциалом ионизации и участвуют в процессах фотоионизации и фотоокисления, но, с другой стороны, они обладают комплексом свойств, присущих ароматическим соединениям (способность к фотозамещению, фотоизомеризации и др.). Общей для обоих классов аминов является также способность связи NH подвергаться диссоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шигорин Д. Н.//Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1975. Т. 20. С. 32.
2. Чибисов А. К.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1169.
3. Mataga N., Ottolenghi M.//Molecular Association. N. Y.: Acad. Press, 1979. V. 2.
4. Formosinho S. J.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. V. 72. P. 1313.
5. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
6. Барятрон Дж., Койл Дж.//Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. С. 353.
7. Organic Photochemistry/Ed. J. B. Birks. L.: John Wiley, 1975. V. 2.
8. Turro N. Modern Molecular Photochemistry. N. Y.: Pergamon Press, 1978.
9. Lim E. C.//Excited States. N. Y.: Acad. Press, 1978. P. 326.
10. Goodman L., Harwell R. W.//J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 1131.
11. Merhi K. C.//Spectrochim. Acta. 1982. V. 38A. P. 717.
12. Merhi K. C.//Intern. J. Phys. 1981. V. 55B. P. 479.
13. Зеликина Г. Я., Манченко Т. Б., Мейстер Т. Г.//Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 54. С. 332.
14. Зеликина Г. Я., Мейстер Т. Г., Манченко Т. Б.//Там же. 1981. Т. 51. С. 469.
15. Lim E. C., Yu J. M. N.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3878.
16. Cornelisse J., Havinga E.//Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 353.
17. Kasama K., Kikuchi K.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 4148.
18. Hoshima M., Niizama S., Koizumi M.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 2988.
19. Kasama K., Kikuchi K., Yamamoto S. et al.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 1291.
20. Whitten D. G., Lee Y. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 961.
21. Noe L. J., Degenkolff E. O., Rentzepis P. M.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 4435.
22. Kellmann A.//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1195.
23. Lay Ting-ing, Lim E. C.//J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2201.
24. Hoover R. J., Kasha M.//J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6508.
25. Усачева М. Н., Осипов В. В., Дилунг И. И.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2559.
26. Милыева И. М., Линник П. Н., Немодрок А. А.//Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. С. 1022.
27. Lay Ting-ing, Lim E. C.//Chem. Phys. Lett. 1979. V. 62. P. 507.
28. Sundstram V., Rentzepis P. M., Lim E. C.//J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 4287.
29. Madej S. L., Okajima S., Lim E. C.//Ibid. 1976. V. 65. P. 1219.
30. Selco J. I., Holt P. L.//Ibid. 1983. V. 79. P. 3269.
31. Yamazaki I., Murao T., Yoshihara K., Baba N.//Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92. P. 421.
32. Motten A. G., Kwiram N.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 2608.
33. Yamazaki I., Sudhida K., Baba N.//J. Luminesc. 1979. V. 18. P. 421.
34. Lin H.-B., Torp M.//Chem. Phys. 1974. V. 36. P. 365.
35. Климова Л. А., Нерсесова Г. Н., Прозоровская В. А., Тер-Саркисян Т. С.//Теорет. и эксперим. химия. 1976. Т. 12. С. 233.
36. Schmidt H., Petermann V., Bendig G.//Z. Chem. 1983. B. 23. S. 389.
37. Nishida Y., Kikuchi K., Kokubun H.//J. Photochem. 1980. V. 13. P. 75.
38. Periasamy N.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. P. 322.
39. Yamazaki I., Murao T., Yamanaka T.//Faraday Trans. Soc. 1983. V. 75. P. 395.
40. Yamazaki I., Sushida K., Baba N.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 381.

41. Осипов В. В., Усачева М. Н., Дилунг И. И.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 203.
42. Struve W. S. et al.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 700.
43. Плотников В. Г., Рашев С. С., Смелков В. В.//Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 255.
44. Weisman R. B., Holt P. L., Selco J. I.//J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 1600.
45. Sushida K., Fujita M., Baba N.//Ibid. 1983. V. 78. P. 588.
46. Knight A. E. W., Parmenter C. S.//Chem. Phys. 1976. V. 15. P. 85.
47. Aizawa K., Igarashi H., Kaya K.//Ibid. 1977. V. 23. P. 273.
48. Doering I. P., Moore J. H.//J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 2176.
49. Motten A. G., Kwiram N.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 45. P. 217.
50. Hochstrasser R. M.//J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1808.
51. Clarke R. H., Hochstrasser R. M.//Ibid. 1967. V. 47. P. 1915.
52. Осипов В. В., Усачева М. Н., Дилунг И. И.//Журн. прикл. спектр. 1983. Т. 39. С. 637.
53. Grabowska A., Pacula B.//Photochem. Photobiol. 1969. V. 9. P. 339.
54. Weisstuch A., Testa A. C.//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1982.
55. Malkin Ya. N., Dvornikov A. S., Kuzmin V. A.//J. Photochem. 1984. V. 27. P. 343.
56. Testa A. C.//Ibid. 1983. V. 22. P. 41.
57. Wolleben J., Testa A. C.//Ibid. 1982. V. 19. P. 267.
58. Wolleben J., Testa A. C.//Mol. Photochem. 1979. V. 9. P. 171.
59. Дворников А. С., Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2466.
60. Малкин Я. Н., Дворников А. С., Кузьмин В. А.//Хим. физика. 1983. С. 1357.
61. Дворников А. С., Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2717.
62. Дворников А. С., Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.//Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по фотохимии. Л.: Наука, 1981. С. 256.
63. Land D., Porter G.//Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 2027.
64. Malkin Ya. N., Pirogov V. O., Kuzmin V. A.//J. Photochem. 1984. V. 26. P. 193.
65. Kassai P. H., McLeod D.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 6085.
66. Wilzbach K. E., Raush D. I.//Ibid. 1970. V. 92. P. 2178.
67. Aaron J. J. et al.//Photochem. Photobiol. 1979. V. 29. P. 839.
68. Kasai P. H., McLeod D.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 720.
69. Jousot-Dubien J., Houdard-Pereyre J.//Bull. Soc. chim. France. 1969. P. 2169.
70. Xastelano A., Lablache-Combier A.//Tetrahedron. 1971. V. 27. P. 2303.
71. Agir E., Chivers G., Suschitzky G.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1973. P. 1125.
72. Lablache-Combier A.//Photochemistry of Heterocyclic Compounds. N. Y.: Wiley-Int., 1976. P. 207.
73. Sushida K., Yamazaki I., Baba N.//Bull. Res. Inst. Appl. Electron. Hokkaido Univ. 1980. V. 32. P. 36.
74. Sushida K., Fujita M., Baba N.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 2228.
75. Кулис Ю. Ю., Иванов В. Б., Полетаева М. Ю., Кузьмин М. Г.//Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 901.
76. Stermitz F. R., Wei C. C., O'Donnell C. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 2745.
77. Noyori R., Kato M., Kawanisi M., Nozaki H.//Tetrahedron. 1969. V. 25. P. 1125.
78. Allan G. et al.//Ibid. 1971. V. 27. P. 4687.
79. Hata N., Ono I., Ogawa S.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 2286.
80. Miyashita Y., Niizuma S., Kokubun H.//Ibid. 1970. V. 43. P. 3435.
81. Hoshino M., Koizumi M.//Ibid. 1973. V. 46. P. 745.
82. Kellmann A., Tjibel A.//J. Photochem. 1982. V. 18. P. 81.
83. Малкин Я. Н., Кузьмин В. А.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1761.
84. Багдасарьян Х. С.//Двуэлектронная фотохимия. М.: Наука, 1976. С. 96.
85. Lahmani F., Ivanoff N.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 2249.
86. Johnson D. W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 7505.
87. Yamauchi S., Hiroza N.//J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4631.
88. Shinada R.//Spectrochim. acta. 1961. V. 17. P. 14.
89. Grabowska A., Pakula B.//Chem. Phys. Lett. 1967. V. 1. P. 369.
90. Grabowska A., Pakula B., Sepiol J.//Nouv. j. chim. 1979. V. 3. P. 287.
91. Wassam W. A., Lim E. C.//J. Mol. Struct. 1978. V. 47. P. 129.
92. Grabowska A.//J. Luminesc. 1981. V. 24—25. P. 505.
93. Grabowska A., Herbich J., Hirkor-Kaminska E., Pakula B.//Ibid. 1976. V. 11. P. 403.
94. Takemura T. et al.//Bul. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 45. P. 1639.
95. Alvarez V., Hadley S.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3937.
96. Boldridge D. W., Scott G. W., Spiglanin A.//Ibid. 1982. V. 86. P. 1976.
97. Hadley S.//Ibid. 1971. V. 75. P. 2083.
98. Bittles F., Toth A.//J. Molec. Struct. 1984. V. 114. P. 367.
99. Mordzinski A., Grabowska A.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. P. 450.
100. Grabowska A. et al.//Molec. Spectrosc. IX Nat. Congr. Sofia, 1980. P. 98.
101. Lim E. C., Stanislaus I.//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 2096.
102. Herbich J., Grabowska A.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 46. P. 372.
103. Sano R., Inque H.//Chem. Lett. 1984. P. 1901.
104. Iwaoaka T., Nizuma S., Koizumi M.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. P. 2786.
105. Усачева М. Н. и др.//Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. С. 572.
106. Rubaszewska W., Grabowski Z.-R.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. P. 427.