

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

А. В. Карякин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Фотохимическое окисление углеводов	1050
2. Спектральное исследование перекисных соединений	1053
3. Применение инфракрасной спектроскопии для изучения механизма фотоокисления	1059

1. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

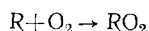
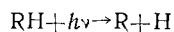
Многочисленные исследования термического и фотохимического окисления органических соединений указывают, что в начальной стадии реакции образуются перекисные соединения — гидроперекиси и фотооксиды, в которых два атома кислорода связаны между собой¹⁻⁵. Перекисные соединения, имеющие связь —О—О—, в дальнейшем экзотермично распадаются с образованием свободных атомов и радикалов, чем и обуславливается цепной характер последующих стадий окисления.

Для спектрального изучения перекисных соединений необходимо создавать их большие количества в реакционной смеси, чего можно достигнуть главным образом при фотохимических реакциях окисления, идущих при довольно низких температурах. При термическом окислении происходит значительно более быстрый распад промежуточных продуктов реакции, вследствие чего их концентрация в реакционной смеси незначительна. Кроме того, термический процесс не дает возможности избирательного подведения энергий к одному из компонентов реакции. При световом воздействии представляется возможным перевод окисляемой молекулы в возбужденное состояние без воздействия на промежуточные и конечные продукты реакции. Начало фотохимической реакции окисления вызывается светом (главным образом ультрафиолетовым), который воздействует либо непосредственно на окисляемую органическую молекулу, либо на sensibilizator, окисляющий органическое соединение под действием квантов видимого света. Конечно, наибольший интерес представляет именно последний — sensibilizированный путь реакции, так как реакция осуществляется уже малым квантом, как это бывает в фотосинтезе.

Исследование фотохимического окисления под действием ультрафиолетового света было проведено для ди- и полиолефинов⁶⁻⁹, спиртов¹⁰, ацетальдегида^{11, 12}, паральдегида¹³, пропионового альдегида¹², масляного альдегида¹⁴, бензальдегида¹⁵⁻¹⁸, кислот¹⁹, ароматических углеводов: толуола²⁰⁻²³, ксилола^{20, 24}, изопропилбензола^{20, 25-27}, этилбензола²⁷, декалина, метилциклогексана, 2,7-деметилоктана, бутилбензолов и других соединений⁵, диоксана²⁸, циклогексена^{29, 30} и терпинена³¹.

Во всех этих работах изучалась кинетика реакции и химические свойства выделенных промежуточных и конечных продуктов реакции, на основании чего были предложены механизмы окисления органиче-

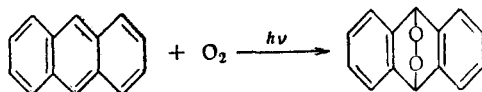
ских веществ, в которых начальная стадия окисления предполагает образование радикала путем дегидрирования углеводородов. В дальнейшем, в результате двух бимолекулярных цепных реакций, образуются гидроперекиси углеводородов:



Однако ряд органических соединений и красителей поглощает кислород при длительном или интенсивном освещении их растворов с образованием перекисей — фотооксидов³²⁻⁵⁰. Образование фотооксидов впервые было отмечено Дюфрессом с сотрудниками³²⁻⁴⁵ на примере ярко-красного углеводорода рубрена, растворы которого быстро обесцвечиваются с потерей флюоресценции при освещении солнечным или искусственным светом в присутствии кислорода. Осажденная после выпаривания бесцветная фотоперекись распадается при 180° с образованием исходного углеводорода и кислорода.

Аналогичным путем могут быть получены фотооксиды других простых циклических соединений. Бензол не образует фотооксидов, но некоторые производные фурана, тиафена и терпены способны давать фотооксиды, так как они обладают большой реакционной способностью в положении 1:4. Фотооксиды простейших гетероциклических соединений неустойчивы при комнатной температуре и могут быть выделены только при низкой температуре, как, например, был выделен фотооксид 1,3-дифенилизобензофурана.

Наиболее устойчивые фотооксиды дают полициклические ароматические соединения — антрацен, нафтацен, пентацен и другие соединения, содержащие ядро антрацена:



Другие полициклические углеводороды с нафталиновым или фенантреновым ядром не дают фотооксидов. Акридин не образует фотооксида, тогда как дибензакридин дает фотооксид, так как содержит антраценовое ядро.

Образование фотооксидов для полициклических ароматических соединений связано с повышенной реакционной способностью мезо-положений, к которым присоединяется кислород в виде мостика, лежащего вне плоскости молекулы (трансаннулярные перекиси), причем угол между мезо-углеродными атомами и —O—O— составляет 118°, т. е. несколько больше, чем в перекисях (100--105°). Следовательно, в трансаннулярных перекисях имеется некоторое напряжение, однако не очень сильное, так как теплота образования фотооксидов мала.

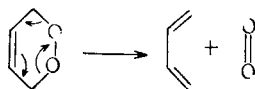
Реакционная способность мезо-углеродных атомов зависит от природы заместителей, особенно находящихся в мезо-положении. Так, алкильные или фенильные группы и, особенно, метоксигруппы облегчают присоединение кислорода. Группы CN, галоиды и кислород полностью подавляют эту способность.

Для образования фотооксидов природа растворителя имеет существенное значение. Так, антрацен легко дает фотооксиды в сероуглероде и хлороформе, не медленно в бензоле и гексане, в которых одновременно получают димеры антрацена.

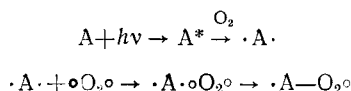
Все фотооксиды ароматических соединений распадаются при нагревании, но количество выделяемого кислорода зависит от строения первоначального углеводорода. Фотооксиды антрацена и нафтацена рас-

падают со взрывом около 120° без выделения свободного кислорода, а фотооксид 9,10-дифенилантрацена при нагревании до 80° выделяет до 98% связанного кислорода. Одновременно с выделением кислорода наблюдается яркая люминесценция (хемилюминесценция).

Термическое разложение последнего фотооксида, а также 1,4-диметоксидантрацена происходит, по-видимому, по механизму циклического электронного переноса⁵¹:



Фотооксиды не образуются в темноте. Для образования фотооксидов необходим свет, который переводит молекулу углеводорода вначале в возбужденное синглетное состояние, а затем в присутствии кислорода в триплетное (бирадикальное) состояние с дальнейшим присоединением парамагнитной молекулы кислорода:

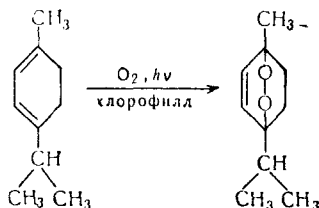


Исследованию сенсibilизированного окисления органических соединений посвящено сравнительно небольшое количество работ. При фотосенсibilизированной реакции окисления непредельных углеводородов, содержащих аллильную группу, образуются гидроперекиси, причем эта реакция идет по другому пути, чем при прямом фотоокислении моноолефинов.

Аналогичным образом были получены гидроперекиси при фотосенсibilизированной реакции окисления бензальдегида в присутствии бензофенона, ацетофенона и других веществ⁵², тетралина^{5, 53}, этилового спирта^{54, 55}, пропилового спирта^{55, 56}, в присутствии бензофенона, антрахинона и его производных в качестве сенсibilизаторов; циклогексена, парафенилендиамина и паратолуилендиамина в присутствии различных красителей^{57, 58}.

Хлорофилл и его аналоги вызывают фотоокисление самых разнообразных соединений: бензида, каротина, ксантофила, аллилтиомочевина, аминов, фенилгидразина, пировиноградной, олеиновой и аскорбиновой кислот и т. д. (см. обзор⁵⁹, а также⁶⁰⁻⁶⁵).

Наряду с образованием гидроперекисей некоторые органические соединения, имеющие конъюгированную диеновую структуру, как например, эргостерин и различные производные стерина, при фотосенсibilизированном окислении образуют перекиси. В качестве сенсibilизаторов применяется хлорофилл, эозин и метиленовый голубой⁶⁶⁻⁷¹. Этим методом были синтезированы многие вещества, которые не были получены другими способами. В качестве примера можно привести фотосинтез аскаридола из α -терпинена.



2. СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Спектральные исследования перекисных соединений проводились главным образом в инфракрасной области спектра, так как они не обладают характерным поглощением в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

В литературе до 1951 г. имелось очень мало работ, посвященных изучению спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров неорганических и органических перекисей. Частоты колебания $870\text{--}880\text{ см}^{-1}$ были приписаны колебанию связи —O—O— в перекисях водорода и дейтерия^{72–75}, а значение 882 см^{-1} было отнесено к колебанию перекисной группы для пяти алкильных и ацильных перекисей и гидроперекисей^{76, 77}.

Для обнаружения органических перекисных соединений в реакционной смеси вышеуказанных данных явно недостаточно. Тем более наличие поглощения в области частот 880 см^{-1} отнюдь не указывает однозначно на присутствие группы —O—O— , а может быть обусловлено колебаниями других атомов, главным образом соответствующими колебаниями скелета молекулы, так как наличие характеристических полос колебания группы —O—O— в перекисях считалось маловероятным. Симметричные колебания цепочки C—O—O—C не вызывают большого изменения дипольного момента и, следовательно, соответствующие полосы в инфракрасном спектре будут слабыми. Кроме того для цепочки C—O—O—C массы и силовые постоянные для группы —O—O— очень близки к величинам для групп C—O и C—C и поэтому появление для группы —O—O— характеристической полосы маловероятно. Однако степень определенности значений характеристической полосы будет зависеть от угла между последовательными связями цепочки атомов. Если угол между ними будет около 90° , то передача колебательной энергии от одной связи к другой не будет иметь места, благодаря чему будут хорошо выделяться характеристические полосы⁷⁸.

Рентгеноскопический анализ перекиси водорода и перекиси диметила показывает, что атомы цепочки H—O—O—H и C—O—O—C не лежат в одной плоскости и группа —O—O— образует угол с H или C, равный $100\text{--}105^\circ$ ^{72–75, 79–81}. Следовательно, можно ожидать, что группа —O—O— может обладать характеристической полосой. Для гидроперекисей с цепочкой C—O—O—H наличие легкого атома водорода на конце цепочки должно сказаться на большей вероятности появления характеристической полосы. Кроме того, теоретический расчет колебаний модельной системы X—O—O—X при различных массах X (от 15 групп CH_3 до бесконечности) показал, что частоты колебаний X—O и O—O изменяются сравнительно в небольших пределах O—O от 819 до 985 см^{-1} , $\nu_{\text{сим.}}$ X—O от 978 до 1082 см^{-1} и $\nu_{\text{антисим.}}$ X—O от 824 до 1044 см^{-1} ⁸¹.

Для установления точных закономерностей проявления перекисных групп в цепочках C—O—O—H и C—O—O—C были изучены инфракрасные спектры некоторых гидроперекисей и перекисей органических веществ, а также спектры родственных им соединений^{82, 83}.

Данный аналитический прием, конечно, применим только для соединений, имеющих большое количество атомов, так как для малоатомных молекул характер колебаний будет сильно зависеть от числа атомов. Кроме того, следует отметить, что отнесение полосы поглощения к определенному колебанию атомов, является до некоторой степени условным, так как на это колебание в разной степени влияют все остальные атомы молекулы.

В качестве примера рассмотрим инфракрасные спектры поглощения гидроперекиси изопропилбензола и перекиси диизопропилбензола, а

также диметилфенилкарбинола и изопропилбензола соединений сходной структуры (см. рис. 1, 2). Тщательное рассмотрение спектров всех вышеуказанных соединений показывает, что гидроперекись обладает ин-

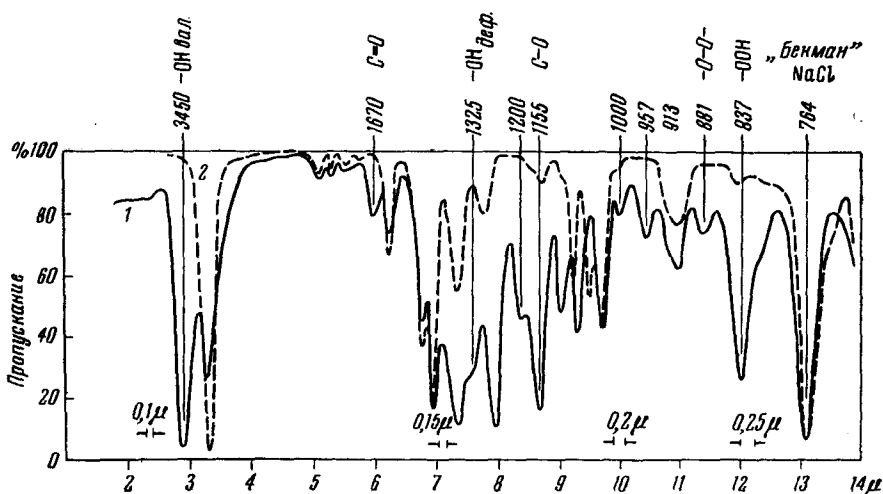
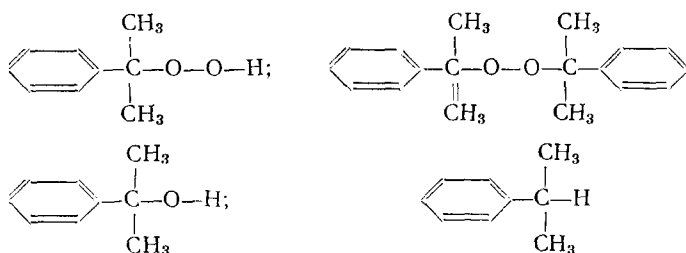


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: 1 — гидроперекиси изопропилбензола (жидкий слой 0,02 мм); 2 — изопропилбензола (жидкий слой 0,02 мм)

тенсивной полосой поглощения около 837 см^{-1} , которая отсутствует у перекиси.



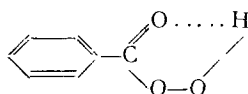
Следовательно, отнести эту полосу к колебанию группы $\text{O}-\text{O}$ нельзя, а следует отнести к колебанию цепочки $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ как целого. Валентному колебанию группы $\text{O}-\text{O}$ необходимо приписать частоты 855 см^{-1} для перекиси и 881 см^{-1} для гидроперекиси. В трех первых соединениях имеется общая полоса поглощения $1150-1160\text{ см}^{-1}$, которую следует отнести к валентному колебанию $\nu\text{ CO}^{83}$. Кроме того, в гидроперекиси и спирте имеется группа OH , которая имеет валентное колебание $\nu\text{ OH } 3450\text{ см}^{-1}$, а деформационное — $\delta\text{ OH } 1325\text{ см}^{-1}$ ⁸⁴. Довольно трудно интерпретировать некоторые другие полосы, которые, по-видимому, относятся к колебаниям $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2$ в зависимости от характера заместителей. В дальнейшем вышеуказанные выводы были подтверждены на некоторых синтетически приготовленных перекисях и гидроперекисях при сравнении их с веществами сходной структуры^{82, 83}.

Следовательно, в инфракрасных спектрах достаточно четко проявляется ряд полос поглощения, которые относятся к колебаниям цепочки $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$:

$\delta\text{COOH } 835 \text{ см}^{-1}$ $\nu\text{O—O } 880 \text{ см}^{-1}$ $\nu\text{C—O } 1150 \text{ см}^{-1}$ $\delta\text{OON } 1325 \text{ см}^{-1}$ $\nu\text{OH } 3450 \text{ см}^{-1}$

К перекисной цепочке C—O—O—C относятся частоты валентных колебаний $\nu \text{O—O } 855 \text{ см}^{-1}$ и $\nu \text{C—O } 1150 \text{ см}^{-1}$.

Несомненный интерес представляет гидроперекись бензальдегида и идентификация ее по инфракрасным спектрам. Гидроперекись бензальдегида, полученная из перекиси бензоила⁸⁵, в инфракрасном спектре имеет две новые полосы поглощения у 852 и 893 см^{-1} , которые отсутствуют в спектрах бензальдегида и бензойной кислоты⁸⁶. Эти частоты принадлежат цепочке C—O—O—H . Однако интенсивность полосы поглощения с максимумом у 852 см^{-1} значительно слабее, чем для других гидроперекисей. Согласно полученным экспериментальным данным^{82, 83, 87} и литературным данным о наличии внутримолекулярной водородной связи в гидроперекисях кислот^{79, 80, 88–91}, следует предположить, что гидроперекись бензальдегида имеет следующее строение:



Авторы, исследовавшие гидроперекиси в инфракрасной области спектра, до сих пор не разделяют частоты, относящиеся к колебанию O—O и цепочки C—O—O—H . Так, например, на основе изучения инфракрасных спектров поглощения четырех гидроперекисей и двух перекисей две полосы поглощения (сильная — 840 см^{-1} и слабая — 880 см^{-1})

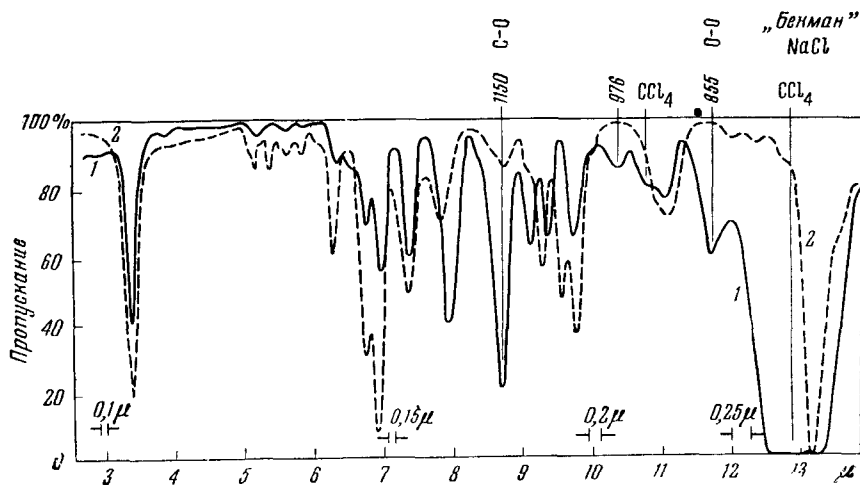


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения насыщенного раствора перекиси диизопропилбензола в CCl_4 и изопропилбензола

относят к $\nu\text{—O—O}$ ⁹¹. Почти к аналогичным выводам пришли при исследовании инфракрасных спектров поглощения третичных перекисей и гидроперекисей^{92, 93}, тридцати двух органических перекисей и гидроперекисей⁸¹. Поглощение с частотой колебания 840 см^{-1} относят к

гидроперекисям, а 880 см^{-1} ^{81, 91-93}, 890 см^{-1} ⁹⁴ — к перекисям. Для ацильных перекисей приводятся значения $840-842\text{ см}^{-1}$, для $\nu\text{ O}-\text{O}$ ⁹⁵.

Более существенные выводы были сделаны при исследовании инфракрасных спектров гомологического ряда шестнадцати алкильных гидроперекисей ⁹⁶. Было установлено, что все гидроперекиси дают сильную полосу поглощения в области $810-830\text{ см}^{-1}$, причем в случае гидроперекисей нормальных углеводородов при нечетном числе углеродных атомов имеет место одна полоса у 815 см^{-1} , а при четном — двойная полоса — 825 и 805 см^{-1} . В гидроперекисях вторичных и третичных углеводородов присутствует только одна полоса в вышеуказанной области спектра. Все гидроперекиси имеют, кроме того, слабую полосу в области $850-870\text{ см}^{-1}$, в которой иногда поглощают некоторые спирты, но и в этом случае

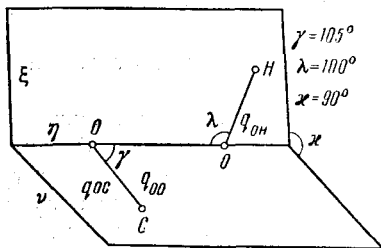


Рис. 3. Геометрическое строение цепочки COOH

можно выявить поглощение, относящееся к гидроперекиси. Более четких выводов о частотах колебания группы $\nu\text{ O}-\text{O}$ и цепочки $\delta\text{ C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и в этой работе сделано не было. Однако анализ инфракрасных спектров гидроперекисей и перекисей, приведенных во всех вышеуказанных работах, показывает, что можно найти довольно четкий набор частот, характеризующий гидроперекисную и перекисную группировки. Значения группы частот колебаний цепочки $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ хорошо согласуются с выводами, полученными нами ранее.

Таким образом, на основе наших исследований и литературных данных, можно считать, что цепочки $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ обладают довольно высокой характеристичностью колебаний и соответствующие полосы поглощения должны находиться всегда в определенной спектральной области. Группа $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, обладающая наибольшей характеристичностью колебаний, вследствие наличия атома водорода в цепочке, имеет следующие характеристические частоты: $840, 870, 1150, 1325$ и 3450 см^{-1} *.

Обращает на себя внимание интенсивная характеристическая полоса в области $800-840\text{ см}^{-1}$, которую условно обозначили как $\delta\text{ C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, так как ее довольно трудно отнести к какому-либо определенному колебанию этой цепочки. Очевидно, представляет интерес теоретическое исследование характеристичности вышеприведенных частот гидроперекисной группы. В дальнейшем был проведен расчет частот колебаний вышеуказанной группы как четырехатомной модельной молекулы $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ^{97, 98} (с целью упрощения), которая имеет строение, изображенное на рис. 3 ^{79, 80}. Однако для расчета необходимо было иметь частоты колебания для дейтерированных гидроперекисей. При исследовании инфракрасного спектра поглощения дейтерированной ($70-75\%$) гидроперекиси изопропилбензола наблюдались не только характеристические полосы поглощения цепочки $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, которые сильно уменьшены по своей интенсивности за исключением частот $\nu\text{ O}-\text{O}$ и $\gamma\text{ C}-\text{O}$, но и две новые полосы поглощения $2550\text{ см}^{-1} - \nu\text{ OD}$ и $995\text{ см}^{-1} - \delta\text{ OD}$. Вследствие наличия в конце цепочки дейтерия частота колебания $\text{O}-\text{O}$ несколько смещается и равна 885 см^{-1} против 881 см^{-1} .

Анализ вышеприведенных систем частот нелинейных цепочек $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{D}$ позволяет сделать заключение о том, что

* Эти значения справедливы при отсутствии внутримолекулярной водородной связи.

эти системы не полны и должны обладать шестью частотами. В наборе частот отсутствует частота δ (COO), которая должна иметь порядок 600 см^{-1} . Дальнейшее исследование гидроперекиси изопропилбензола в инфракрасной области от 700 до 400 см^{-1} показало, что гидроперекись имеет очень интенсивную полосу поглощения с частотой 585 см^{-1} , которую отнесли к δ (COO). Интенсивную полосу с частотой 840 см^{-1} , ко-

ТАБЛИЦА 1

Вычисленные и наблюдаемые частоты колебаний цепочек
COOH и COOD (см^{-1})

COOH			COOD		
связи и углы	вычислено	наблюдено	связи и углы	вычислено	наблюдено
COO	586	585	COO	549	—
\angle	834	840	\angle	680	—
O—O	886	880	O—O	873	855
C—O	1156	1155	OOD	997	995
OOH	1321	1325	C—O	1156	1155
O—H	3450	3450	O—D	2539	2550

торую раньше обозначили как δ (COOH), следует отнести к колебанию двухгранного угла \angle между плоскостями COO и OOH.

После решения механической задачи о колебаниях свободных цепочек COOH и COOD было проведено отнесение частот колебаний, приведенных в табл. 1, в которой также даны частоты, полученные опытным путем.

Как видно из табл. 1, получены достаточно хорошие совпадения вычисленных и наблюдаемых частот, что дополнительно подтверждает вывод о характеристичности набора частот для гидроперекисной цепочки. Кроме того, энергия активации реакций, протекающих с участием гидроперекисей производных бензола, не зависит от длины радикалов и, следовательно, указывает на постоянство строения электронной оболочки гидроперекисной цепочки, что находит свое выражение в постоянстве частот ее колебаний.

Однако не проводилось вычисления формы колебаний и интенсивности полос поглощения для цепочки COOH, которое дало бы возможность получить дополнительные сведения о ее строении и уточнить отнесение наблюдаемых полос поглощения при ее спектральном проявлении. С этой целью был проведен расчет частот COOH (COOD) с вычислением формы колебаний и смещения всех атомов при колебаниях, на основании которых была проведена приближенная оценка интенсивностей⁹⁸ (см. табл. 2).

Расчетное распределение интенсивностей полос поглощения в спектре цепочки COOH хорошо согласуется с опытными значениями. Данное положение дополнительно указывает на неизменность строения цепочки COOH в различных соединениях, обособленность ее потенциального и электрического полей. Наибольшей характеристичностью колебаний по интенсивности будут обладать колебания с частотой 1322 см^{-1} (изменение угла OOH) и валентное колебание связи OH с частотой 3450 см^{-1} , так как они определяются изменением координат λ и φ_{OH} и соответствующие силовые постоянные мало будут зависеть от радикала цепочки COOH. Довольно характеристичным по интенсивности будет колебание с частотой 834 см^{-1} , которое дает полосу поглощения с большой интенсивностью в результате изменения двухгранного угла \angle .

Интенсивности остальных колебаний цепочки COOH будут значительно менее характеристичны, так как они зависят от радикала гидроперекиси вследствие того, что координата γ угла COO в большей степени будет определяться характером радикала.

ТАБЛИЦА 2

Частоты и интенсивности колебаний цепочки COOH

Отнесение полос к соответствующим координатам, см. рис. 4	Частоты, см^{-1}	Теоретическая интенсивность при обычной оценке	Относительная интенсивность	
			вычислено	наблюдено
γ, κ	586	средняя	4,3	11
κ	834	сильная	9	9,5
$\gamma, \nu_{\text{COO}} \kappa$	886	слабая	1,2	1,2
$\nu_{\text{CO}} \gamma$	1156	очень сильная	—	—
λ	1322	сильная	9	9,5
ν_{OH}	3450	очень сильная	—	—

Частота колебания группы O—O 886 см^{-1} является характеристической для цепочки COOH , так как обуславливается не только валентным колебанием группы O—O , но и в равной степени изменением координат γ и κ *. Ее интенсивность будет слабой и мало характеристичной. Интенсивность полосы поглощения с частотой колебания 586 см^{-1} должна быть наиболее чувствительна к радикалу гидроперекиси, чем можно объяснить значительное расхождение вычисленной интенсивности для цепочки COOH и экспериментально определенной для гидроперекиси изопропилбензола.

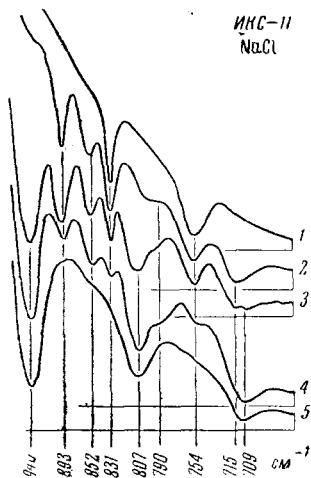


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения пленок при -180° : 1 — бензальдегид; 2 — продукт фотоокисления после 40 минут при $+15^\circ$ (первая фракция, сублимировалась при 1—2 мин.); 3 — то же, что 2 (вторая фракция, сублимировалась при 50—60 мин.); 4 — продукт фотоокисления при -50° ; 5 — бензойная кислота

Наряду с рассмотренными выше перекисными соединениями — гидроперекисями и перекисями, известны другие перекисные соединения — фотооксиды или так называемые трансаннулярные перекиси полициклических ароматических углеводородов, которые были рассмотрены ранее. Для этих соединений предполагается, что кислородный мостик лежит вне плоскости молекулы. Однако имеются предположения, что фотооксиды являются гидроперекисями или гидроксисоединениями⁹⁹.

С целью выяснения строения фотооксидов, а также обнаружения частот, характеризующих цепочку COOS , были измерены при -180° инфракрасные спектры поглощения сублимированных пленок четырех фотооксидов антрацена и его производных, а также

* Для перекисей с цепочкой COOS колебания с такой же частотой, по всей вероятности, будут включать изменения длины связи O—O и углов COO .

исходных углеводородов¹⁰⁰. Инфракрасные спектры поглощения фотооксидов антрацена и его производных не содержат полосы поглощения ОН группы, следовательно, они не являются гидроперекисями или гидрооксисоединениями. Одновременно можно сделать вывод, что фотооксиды имеют кислородный мостик, характеризующийся частотами колебаний цепочки СООС, которые приведены в табл. 3.

Наличие кислородного мостика в фотооксидах сказывается, как известно, на ультрафиолетовом спектре поглощения, который расположен в более коротковолновой области спектра по сравнению со спектром углеводорода.

Это связано с нарушением сопряжения между двумя бензольными кольцами. В инфракрасном спектре поглощения фотооксидов также наблюдаются некоторые различия со спектрами углеводородов. Так, например, полосы поглощения, относящиеся к соответствующим деформационным колебаниям С—Н групп ароматического кольца в транс-

аннулярных перекисях значительно смещены в сторону больших частот. Аналогично полосы поглощения перекисной группы ν —О—О и ν СО имеют несколько большее значение частот, чем те, которые наблюдаются для органических перекисей. Данное увеличение частот следует связать с изменением угла между группой О—О и плоскостью молекулы антрацена (118°)³² по сравнению с углом, который наблюдается в перекисях (100 — 105°)⁸¹. Следовательно, и в случае фотооксидов трансаннулярных перекисей имеет место характеристичность колебаний цепочки СООС.

ТАБЛИЦА 3

Частоты колебаний цепочки СООС по инфракрасным спектрам поглощения в фотооксидах антрацена и его производных

Наименование фотооксида	Частота, см ⁻¹	
	—О—О—	С—О (?)
Антрацен	894	1245, 1260
9-Метилантрацен	890	1230, 1246
9,10-Диметилантрацен	888	1246, 1258
9,10-Дифенилантрацен	888	1260

3. ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ФОТООКИСЛЕНИЯ

Перекисные соединения определяются многими химическими реакциями, основанными на том, что один атом кислорода (активный кислород) перекисной группы участвует в окислительных реакциях⁵.

Наиболее распространенными и чувствительными методами количественного определения органических гидроперекисей являются йодометрический и станнометрический методы. Йодометрический метод основан на выделении перекисными соединениями йода из кислых растворов йодистого калия. Станнометрический метод основан на определении количества хлористого олова, необходимого для расщепления перекиси. Химические методы позволяют с большой точностью определять наличие перекисных соединений в реакционной смеси, но сами перекиси при этом разрушаются.

Метод инфракрасной спектроскопии в применении к исследованию реакции фотоокисления имеет несомненные преимущества перед химическими методами, хотя и имеет значительно меньшую чувствительность, так как он позволяет судить об изменениях структуры молекулы при окислении, обнаруживать образование и распад перекисных промежуточных продуктов непосредственно в реакционной смеси, не нарушая естественного хода реакции. В качестве примера приведем фотоокисление бензальдегида^{86, 101} как реакцию наиболее изученную другими методами, а также окисление изопропилбензола.

Исследование реакции фотоокисления бензальдегида производилось в области обертонов и основных частот колебаний, которые хорошо дополняют друг друга.

Спектры поглощения в близкой инфракрасной области спектра окисленного бензальдегида по сравнению с неокисленным указывают на то, что алифатическая группа СН исчезает (полосы поглощения у 7940 см^{-1} 3 ν СН алиф. и 5650 см^{-1} 2 ν СН алиф. пропадают) и появляется ОН группа (полоса поглощения у 6920 см^{-1} 2 ν ОН и 6950 см^{-1} 2 ν ОН...). Полосы поглощения, принадлежавшие СН группам бензольного кольца (6020 см^{-1} 2 ν СН и 8790 см^{-1} 3 ν СН), не изменяются. В дальнейшем было проведено изучение сублимированных на охлажденном жидком воздухе алюминированном зеркале пленок продуктов фотоокисления бензальдегида, окисленного как при $+20^\circ$, так и при -50° . Исследования производили в области от 700 до 950 см^{-1} , где нет взаимного наложения полос поглощения исходного, промежуточного и конечного продуктов реакции⁸⁶.

В продукте фотоокисления бензальдегида уменьшаются полосы 754 и 831 см^{-1} , принадлежащие бензальдегиду, и появляются полосы поглощения, относящиеся к гидроперекиси: κ 852 см^{-1} и ν O—O 893 см^{-1} , а также 715 и 790 см^{-1} (см. рис. 4). Одновременно появляются полосы поглощения с частотой 709 , 807 и 940 см^{-1} , принадлежащие бензойной кислоте, которая отчетливо выделяется во второй фракции фотопродукта. Следовательно, по наличию полос поглощения, относящихся к различным веществам, можно заключить, что в первой фракции фотоокисленного продукта при $+20^\circ$ присутствуют бензальдегид и гидроперекись как наиболее летучие соединения, а во второй фракции, кроме того, бензойная кислота.

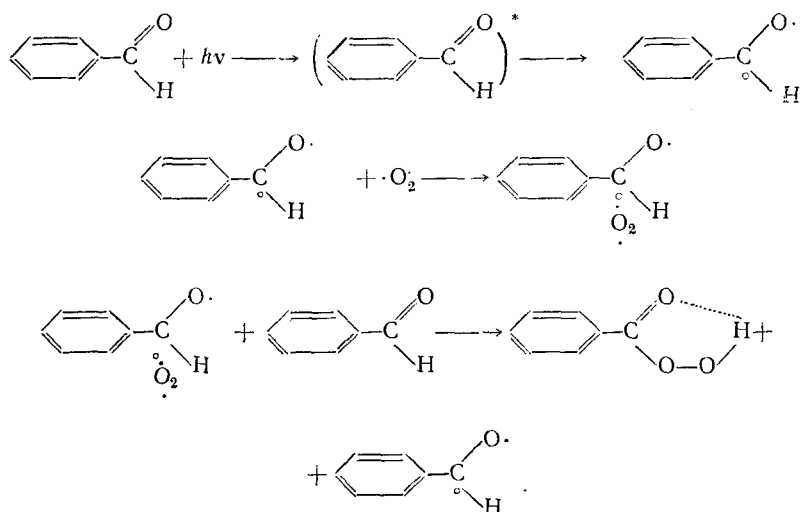
При фотоокислении бензальдегида (-50°) в реакционной смеси в основном присутствует гидроперекись, так как отмечаются полосы поглощения κ 852 см^{-1} и ν O—O 893 см^{-1} .

Ранее отмечалось, что для гидроперекисей, в которых отсутствуют внутримолекулярная водородная связь, полоса поглощения κ по своей интенсивности всегда больше полосы ν O—O , в то время как для гидроперекиси бензальдегида, приготовленной из перекиси бензоила и полученной при фотоокислении, наблюдается обратная зависимость интенсивностей этих полос. Это указывает на наличие в гидроперекиси бензальдегида внутримолекулярной водородной связи. Кроме того, было отмечено, что отношение интенсивностей этих полос поглощения несколько различно для образцов гидроперекиси бензальдегида, приготовленных различными методами. А именно, величина отношения интенсивностей полос поглощения почти одинакова для препаративно приготовленной гидроперекиси и гидроперекиси, полученной при фотоокислении при -50° . Для гидроперекиси, которая образуется при $+20^\circ$, это отношение значительно больше, что указывает на уменьшение гидроперекисной цепочки COOH при сохранении перекисной O—O группы.

Следовательно, в продуктах фотоокисления бензальдегида при $+20^\circ$ присутствует, кроме гидроперекиси, перекись с цепочкой COOS . По всей вероятности, этой перекисью является оксиперекись бензальдегида, образовавшаяся при взаимодействии гидроперекиси с бензальдегидом.

На основе приведенного экспериментального материала, а также литературных данных^{15–18, 52, 102, 103} можно предложить следующий механизм фотоокисления бензальдегида. Молекула бензальдегида, поглотившая квант ультрафиолетового света, переходит в реакционноспособное (триплетно-бирадикальное) состояние и присоединяет другую валентно-ненасыщенную молекулу, каковой является кислород, с образованием активной промежуточной перекиси (мольоксида), которая при столкновении с нормальной (невозбужденной) молекулой бензальдегида превращается в гидроперекись с одновременным образованием возбужден-

ной молекулы бензальдегида. Реакция имеет цепной характер с квантовым выходом $10\,000^{15-18*}$.



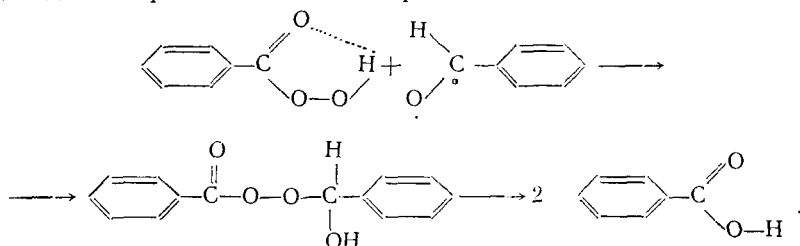
Реальность первого этапа данной схемы подтверждается рассмотрением спектров поглощения и испускания бензальдегида¹⁰³⁻¹⁰⁵. Пары бензальдегида, а также его растворы при -180° дают в видимой области дискретный спектр испускания, в котором выделяется характерная частота колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ 1730 см^{-1} , принадлежащая основному состоянию молекулы (в инфракрасном спектре 1710 см^{-1}). Если бы в возбужденной молекуле бензальдегида двойная связь в группе $\text{C}=\text{O}$ сохранялась, то спектр поглощения паров бензальдегида в ультрафиолетовой области так же, как и спектр испускания, должен был бы дать частоту, близкую к 1730 см^{-1} . В действительности же в спектре поглощения паров бензальдегида можно найти лишь частоты 200 , 950 , 1200 и 1309 см^{-1} , из которых первые две принадлежат фенилу, а последние — частоте колебания карбонильной группы в возбужденном состоянии^{107, 108}. Если принять во внимание, что частоты колебаний группы CO в спиртах, эфирах и кислотах обычно имеют значения $1100-1300\text{ см}^{-1}$ ⁸⁴, то возбужденную карбонильную группу бензальдегида, имеющую частоты 1200 , 1309 см^{-1} , можно представить себе как группу $\text{C}=\text{O}$ как бы с одной разомкнутой связью. Точнее, этот электронный переход трактуется как перенос одного из несвязанных $2p$ электронов атома кислорода на возбужденную отталкивающую π^* орбиту связи $\text{C}=\text{O}$ ¹⁰⁸⁻¹¹¹. Таким образом, колебательная структура бензальдегида, изученная по поглощению и испусканию, подтверждает образование бирадикала после поглощения кванта ультрафиолетового света.

Образование первичной перекиси — мольоксида бензальдегида с кислородом — доказано при изучении инфракрасных спектров адсорбированного бензальдегида на микропористом стекле¹¹². Освещение ультрафиолетовым светом в присутствии кислорода приводит к усилению поглощения в области водородной связи между поверхностными группами OH стекла и карбонилем, что приписывается образованию мольоксида, который обладает сильной протоноакценторной способностью по отношению к OH группам.

При комнатной температуре гидроперекись легко вступает во взаимодействие с находящимися в избытке возбужденными молекулами бен-

* Круглыми и точками обозначены несвязанные электроны с противоположно направленными спинами.

зальдегида с образованием оксиперекиси бензальдегида ⁵:

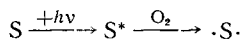


Оксиперекись — неустойчивое соединение, самопроизвольно распадается с образованием двух молекул бензойной кислоты.

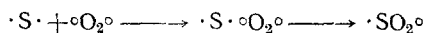
В дальнейшем было проведено исследование сенсibilизации фотоокисления бензальдегида молекулярным кислородом при применении в качестве сенсibilизаторов производных антрахинона и акридина ^{100, 112}, для молекул которых ранее были изучены оптические свойства ^{113, 114}. Изменения, происходящие в реакционной смеси, регистрировались в тех же областях инфракрасного спектра. Растворы бензальдегида с некоторыми сенсibilизаторами, а именно — антрахиноном, β-аминоантрахиноном, 3-аминоакридином и 3,6-диаминоакридином в присутствии кислорода при освещении соответствующей областью видимого спектра, поглощаемой только сенсibilизатором, показывали в инфракрасной области спектра характерные изменения, указывающие на происходящее окисление бензальдегида. Никаких изменений в инфракрасных спектрах поглощения не было отмечено при освещении как чистого раствора бензальдегида, так и растворов, содержащих α-аминоантрахинон, 1- или 2-аминоакридин. Следовательно, имеет место избирательное сенсibilизирующее действие в отношении производных антрахинона и акридина. При сопоставлении явления сенсibilизации для вышеуказанных соединений с сильным тушением их флюоресценции молекулярным кислородом и наличием у них замедленной флюоресценции, т. е. наличием у них близко расположенного триплетного уровня, выявляется четкая их взаимосвязь.

На основании изложенного можно представить себе следующий механизм начальных этапов фотосенсibilизированной реакции окисления бензальдегида ¹¹⁵.

Сенсibilизатор (краситель) при поглощении кванта света переходит в возбужденное состояние, а затем в метастабильное (триплетное) состояние в результате воздействия парамагнитной молекулы O_2

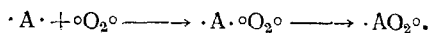
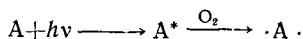


Бирадикал, т. е. молекула в триплетном состоянии, может присоединять кислород с образованием неустойчивого комплекса со свойствами бирадикала

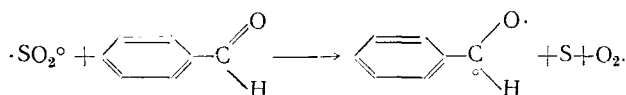


Сенсibilизация фотоокисления бензальдегида производится этим непрочным комплексом сенсibilизатора с кислородом, т. е. молюксидом *, который передает энергию возбуждения окисляемой молекулы

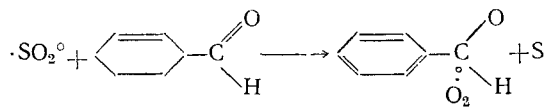
* При тушении флюоресценции антрахинона и акридина, а также их производных молекулярным кислородом также образуется молюксид — непрочный комплекс кислорода с молекулой вещества, находящейся в триплетном состоянии ^{114 115}.



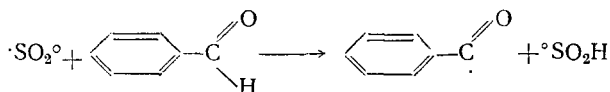
или же дегидрирует ее ^{113, 117, 118}. Передача энергии должна происходить с некоторой вероятностью в том случае, если электронный уровень сенсibilизатора не ниже электронного уровня окисляемой молекулы. Следовательно, данный процесс может происходить только для антрахинона:



Не исключена возможность одновременной передачи кислорода бензальдегиду ⁶⁶:



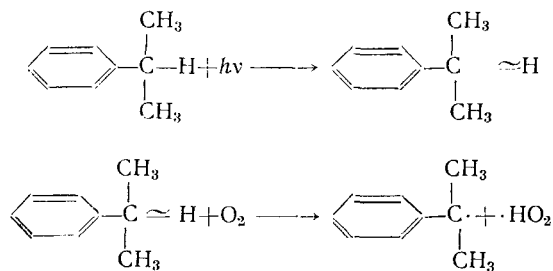
где S — молекула сенсibilизатора. Однако дегидрирование молекулы бензальдегида посредством SO_2° более вероятно в случае производных антрахинона и акридина:



Последний процесс требует, чтобы молекулы, следовательно, молекула сенсibilизатора, обладали протонакцепторными свойствами, что имеет место для большинства производных антрахинона и акридина ^{119, 120}.

Спектральное изучение изопропилбензола, продуктов его фотоокисления и препаративно приготовленной гидроперекиси изопропилбензола в области от 4000 до 700 см^{-1} показывает, что в фотопродуктах присутствуют только характеристические частоты гидроперекисной группы (см. рис. 5) ^{101–103}. Следовательно, в реакционной смеси образуется вначале гидроперекись изопропилбензола; ее образование происходит по следующему механизму.

Первым этапом фотореакции окисления изопропилбензола является «разрывление» связи C—H в результате увеличения энергии колебания за счет поглощенного ультрафиолетового кванта. Непосредственный отрыв атомов водорода под действием ультрафиолетового света (линия ртути 313 $m\mu$) маловероятен по энергетическим соображениям. Следовательно, после поглощения кванта света молекула изопропилбензола обладает большей протондонорной способностью, что будет способствовать отрыву водорода молекулой кислорода с образованием радикалов, которые в дальнейшем развивают цепную реакцию окисления



Механизм реакции вполне возможен с энергетической точки зрения. Энергия образования радикала HO_2 равна 47 ккал¹²¹⁻¹²⁴, и следовательно, дефицит энергии ~50 ккал, необходимый для разрыва связи

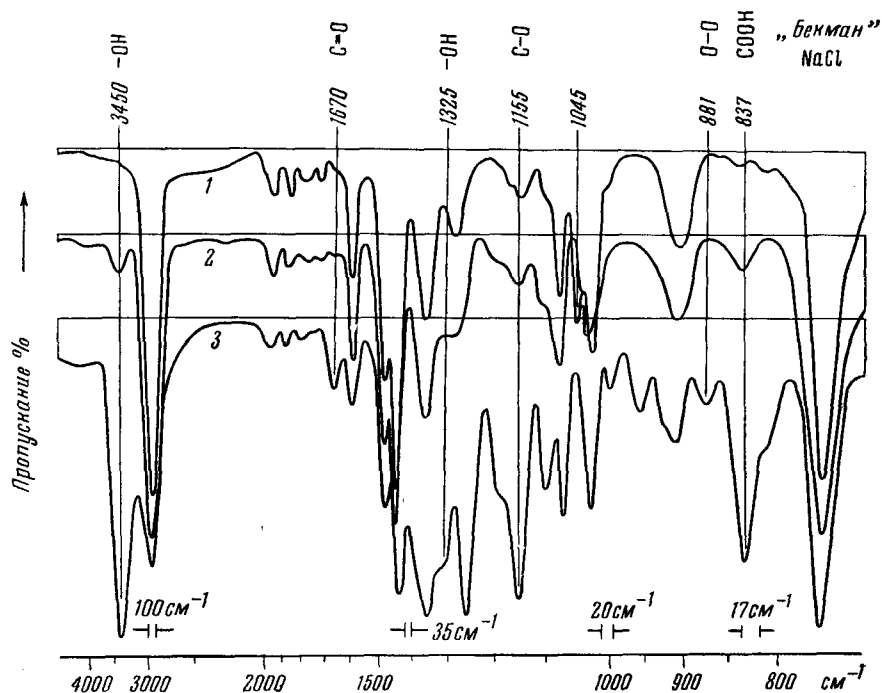
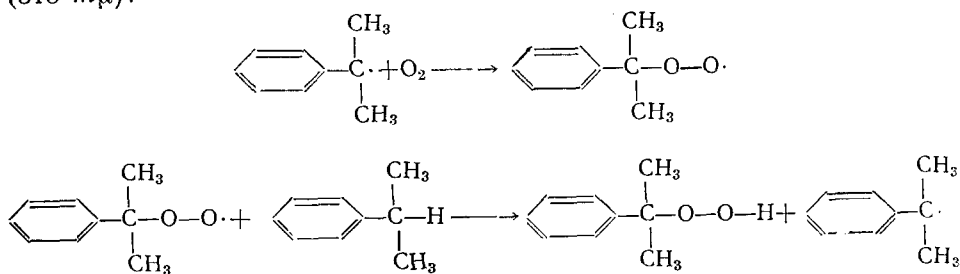
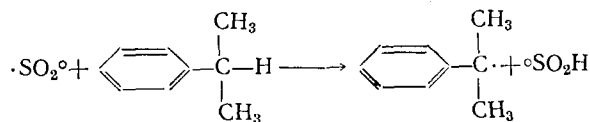


Рис. 5. Фотоокисление изопропилбензола: 1 — инфракрасный спектр поглощения изопропилбензола; 2 — инфракрасный спектр поглощения окисленного изопропилбензола; 3 — инфракрасный спектр поглощения гидроперекиси изопропилбензола

CH (~90 ккал), может покрываться запасом колебательной энергии молекулы, на что необходимо немного больше половины энергии кванта (313 $m\mu$):



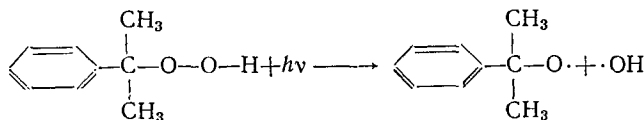
Сенсибилизированное фотоокисление изопропилбензола, осуществляемое сенсибилизаторами — антрахиномом и β -аминоантрахиномом, — приводит также к образованию гидроперекиси¹¹³. Молюксид (бирадикальный комплекс молекулы сенсибилизатора с кислородом) вызывает дегидрирование углеводорода с образованием соответствующего радикала, который развивает цепную реакцию:



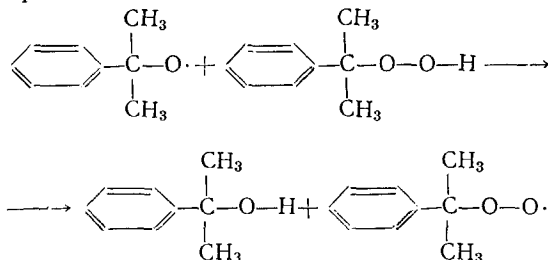
Гидроперекись изопропилбензола, являющаяся стабильным промежуточным продуктом окисления, может, однако, подвергаться разложению под действием ультрафиолетового света ($253,7 \text{ мμ}$) с образованием конечных продуктов фотохимической реакции.

Спектральные измерения, которые производились в области от 800 до 3000 см^{-1} , показали, что продукты фоторазложения гидроперекиси изопропилбензола имеют спектр поглощения, тождественный спектру поглощения диметилфенилкарбинола¹²⁵ (см. рис. 6). На основании этого был сделан вывод, что диметилфенилкарбинол является основным продуктом распада гидроперекиси. Единственное существенное различие в спектрах — появление слабой полосы у 1700 см^{-1} в спектре продукта фоторазложения, которая, очевидно, относится к валентному колебанию связи $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы. Небольшая интенсивность этой полосы говорит о том, что концентрация соединения, содержащего карбонильную группу, невелика; по-видимому, это соединение является побочным продуктом фоторазложения.

Первый этап фоторазложения гидроперекиси — разрыв наиболее слабой связи $\text{O}-\text{O}$ ^{5, 127, 128} с образованием двух радикалов



Образующиеся радикалы взаимодействуют с имеющимися в избытке молекулами гидроперекиси, давая основной продукт фоторазложения — диметилфенилкарбинол



Перекисный радикал либо взаимодействует с радикалами OH по схеме (в жидкой фазе):

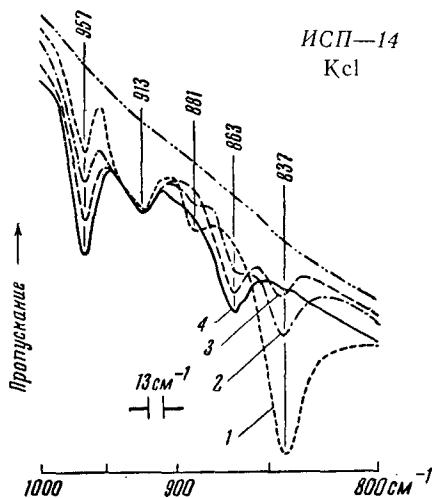
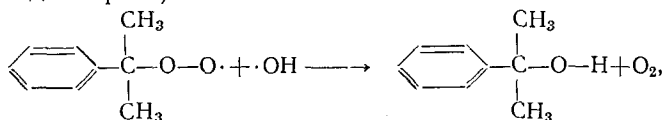
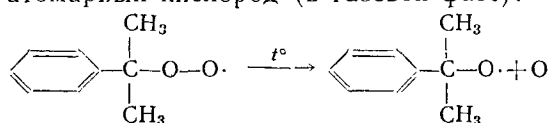
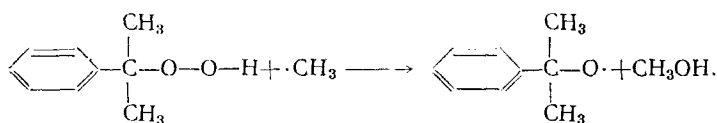
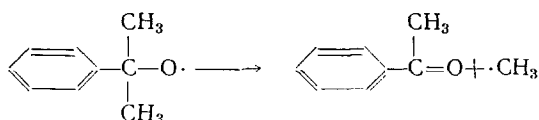


Рис. 6. Изменение в инфракрасном спектре гидроперекиси изопропилбензола при фоторазложении: 1 — до облучения; 2, 3 и 4 — после 3, 10 и 40 мин. облучения (881 см^{-1} относится к γ 0—0, 837 см^{-1} к ν , 863 см^{-1} относится к группе $\text{C}-\text{OH}$ —диметилфенилкарбинола)

либо выделяет атомарный кислород (в газовой фазе):



Возникшие на первом этапе радикалы, кроме взаимодействия с молекулами гидроперекиси, могут в небольшом количестве давать побочные продукты по схеме ¹³⁰:



При сенсibilизированном фоторазложении видимой областью спектра гидроперекиси изопропилбензола образуется также диметилфенилкарбинол, что доказывается инфракрасными спектрами поглощения. Однако первоначальный механизм фоторазложения иной. Так, в случае применения ферроцианида в качестве сенсibilизатора имеет место электронный механизм, т. е. передача электрона от катиона железа к гидроперекиси, приводящая к разрыву группы О—О ¹¹². Сенсibilизаторы типа красителей и пигменты, вероятно, дегидрируют молекулу гидроперекиси с образованием перекисного радикала ^{112, 131}.

Итак, инфракрасные спектры реакционной смеси при прямом и фотосенсibilизированном фотоокислении углеводов позволяют судить об изменениях структуры молекул в ходе реакции и обнаруживать промежуточные перекисные соединения — гидроперекиси по появлению ряда полос поглощения с характеристическими частотами. Для малоустойчивых гидроперекисей можно также установить дальнейший ход реакции с образованием конечных стабильных продуктов реакции. Данное положение справедливо также для прямого и сенсibilизированного фотохимического разложения гидроперекисей.

Спектральные данные позволяют более точно установить механизм вышеуказанных реакций и, главным образом, начальные его этапы, в которых основную роль играют радикалы и бирадикалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, Изд. АН СССР, 1947.
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, Л., 1934; О некоторых проблемах хим. кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
3. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **26**, 416 (1957).
4. Окисление углеводов в жидкой фазе, сборник статей Ин-та хим. физики, Изд. АН СССР, М., 1959.
5. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов, М. Л., Гостехиздат, 1949.
6. E. H. Farmer, Trans. Faraday Soc., **42**, 228 (1946).
7. W. A. Waters, Ann. Repts. Chem. Soc., **42**, 130 (1945).
8. J. L. Boiland, Quart. Revs, **3**, 1 (1949).
9. L. Bateman, Там же, **8**, 147 (1954).
10. R. Cantieni, Ber., **69**, 1101, 1386 (1936).
11. E. Bowen, E. Tietz, J. Chem. Soc. (L), **1940**, 234.
12. C. A. McDowell, L. K. Sharpless, Canad. J. Chem., **36**, 251, 258 (1958).

13. R. Cantieni, *Ztschr. wiss. Phot.*, **38**, 119 (1937).
14. K. Shimomura, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem., Sec.*, **60**, № 10, 1278 (1957).
15. H. Suida, *Ber.*, **46**, 3530 (1913).
16. H. L. I. Bäckström, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1460 (1927).
17. H. L. I. Bäckström, H. A. Beatty, *J. Phys. Chem.* **35**, 2530 (1931); *Ztschr. phot. Chem., (B)*, **25**, 99 (1934).
18. W. P. Jorissen, P. A. A. van der Beck, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, **46**, 42 (1927); **47**, 286, (1928); **49**, 138 (1930).
19. R. Cantieni, *Ztschr. wiss. Phot.*, **36**, 90 (1937).
20. G. Ciamician, P. Silber, *Ber.*, **45**, 38 (1912).
21. H. Kailan, *Monatsh.*, **40**, 445 (1920).
22. H. Suida, *Ber.*, **45**, 2909 (1912); *Monatsh.*, **33**, 1255 (1912).
23. А. А. Красновский, *ЖОХ*, **10**, 1094, 1940.
24. H. Suida, *Ber.*, **47**, 467 (1914).
25. H. Hock, S. Lang, *Ber.*, **77**, 257 (1944).
26. H. W. Melville, S. Richards, *J. Chem. Soc., (L)*, **1954**, 944.
27. Е. К. Варфоломеева, *Укр. хим. журн.* **21**, 215 (1955).
28. Е. К. Варфоломеева, З. Г. Золотова, *Укр. хим. журн.*, **25**, 708 (1959).
29. R. Criegee, E. H. Pilz, H. Flugare, *Ber.*, **72**, 1799 (1939).
30. E. H. Farmer, A. Sundralingam, *J. Chem. Soc. (L)*, **1942**, 121.
31. M. Saito, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.*, **59**, 487 (1956).
32. C. Moureu, C. Dufraisse, P. M. Dean, *C. r.*, **182**, 1440 (1926).
33. C. Dufraisse, A. Etienne, *C. r.*, **201**, 280 (1935).
34. C. Dufraisse, M. Gerard, *C. r.*, **201**, 428 (1935).
35. C. Dufraisse, R. Priou, *C. r.*, **204**, 127 (1937).
36. C. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim. France (5)*, **6**, 422 (1939).
37. C. Dufraisse, M. T. Mellier, *C. r.*, **215**, 541 (1942).
38. A. Etienne, *C. r.*, **217**, 694 (1943); **218**, 841 (1944). *Ann. chim., (12)*, **1**, 5 (1946).
39. A. Etienne, J. Robert, *C. r.*, **223**, 331 (1946).
40. C. Dufraisse, S. Ecary, *C. r.*, **223**, 735 (1946).
41. C. Dufraisse, M. Loury, *J. Soc. Dyers Col.*, **65**, 674 (1949).
42. C. Dufraisse, A. Etienne, P. Valette, *C. r.*, **231**, 1109 (1950).
43. C. Dufraisse, *C. r.*, **239**, 1170, (1954); XIV Internat. Congress of Pure a. Appl. Chem., Zürich, 1955, 27; *C. r.*, **244**, 2209 (1957).
44. A. Etienne, Stachelin, *C. r.*, **234**, 1453 (1952).
45. A. Etienne, J. Lepage, *C. r.*, **240**, 1233 (1955).
46. E. J. Bowen, *Disc. Faraday Soc.*, **14**, 143 (1953).
47. R. M. Hockstrasser, M. Ritchie, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1363 (1956).
48. J. Martel, *C. r.*, **244**, 626 (1957).
49. R. Livingston, *J. Phys. Chem.*, **63**, 794 (1959).
50. А. С. Черкасов, Т. М. Вембер, *Опт. и спектр.*, **4**, 203 (1958), **6**, 232, 503; **7**, 321 (1959).
51. Ж. Матье, Ж. Валь, *Усп. химии*, **28**, 1215 (1959).
52. H. L. I. Bäckström, *Medelanden fran K. Vetenskaps akademies Nobelinstitut* **6**, H. 2, № 6, 1 (1927).
53. C. H. Bamford, M. I. S. Dewar, *J. Soc. Dyers Color*, **65**, 674 (1949); *Proc. Roy. Soc. (A)*, **198**, 252 (1949).
54. I. L. Bolland, H. R. Cooper, *Proc. Roy. Soc. (A)*, **225**, 405 (1954).
55. B. Atkinson, M. Di, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1331 (1958).
56. G. O. Schenck, H. D. Becker, *Angew. Chemie*, **70**, 504 (1958).
57. I. C. Robb, M. Shahin, *J. Inst. Petrol.*, **44**, 283 (1958).
58. G. Oster, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5095 (1959); *J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol.*, **55**, 899 (1958).
59. Е. Рабинович, *Фотосинтез*, ИЛ, 1953—1958.
60. В. Б. Евстигнеев, А. А. Красновский, *ДАН* **58**, 417 (1947).
61. А. А. Красновский, *ДАН*, **58**, 617 (1947); **60**, 421 (1948).
62. А. А. Красновский, Г. П. Брин, *ДАН*, **58**, 1087 (1947).
63. R. Livingston, D. Sickie, A. Uchijama, *J. Phys. Coll. Chem.*, **51**, 775 (1947).
64. R. Livingston, R. Pariser, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1510 (1948).
65. R. Livingston, K. E. Owens, Там же **78**, 3301 (1956).
66. G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwiss.*, **32**, 157 (1944).
67. G. O. Schenck, *Naturforsch.*, **36**, 59 (1948); *Naturwiss.*, **35**, 28 (1948); *Ztschr. Electrochem.*, **55**, 505 (1951); *Angew. Chem.*, **64**, 12 (1952); *Naturwiss.*, **43**, 71 (1956).
68. G. O. Schenck, K. G. Kinkel, *Naturwiss.*, **38**, 355, 503 (1951).
69. G. O. Schenck, H. Wirth, Там же, **40**, 141 (1953).
70. G. O. Schenck, K. Gollnick, *J. chim. Phys., et Phys.-Chim. biol.*, **55**, 892 (1958).
71. G. O. Schenck, C. H. Foote, *Angew. Chemie*, **70**, 505 (1958).
72. C. R. Bailey, R. R. Gordon, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1133 (1938).
73. F. Feher, *Ztschr. Electrochem.*, **43**, 663 (1937).
74. P. Giguere, *J. Chem. Phys.*, **18**, 88 (1950).
75. R. C. Taylor, Там же, **18**, 898 (1950).

76. M. R. Lendbeater, C. r., **230**, 829 (1950).
77. M. D. Magat, Disc. Faraday Soc., **10**, 330 (1951).
78. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
79. P. A. Giguere, A. W. Olmos, Canad. J. Chem., **30**, 821 (1952).
80. M. T. Rogers, T. W. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4742 (1952).
81. G. J. Minkoff, Proc. Roy. Soc., **224**, 176 (1954).
82. А. В. Карякин, В. А. Никитин, К. И. Иванов, ЖФХ, **27**, 1858 (1953).
83. А. В. Карякин, В. А. Никитин, Изв. АН СССР, сер. физ., **17**, 636 (1953).
84. L. J. Bellamy, The infrared spectra of complex molecules, London, 1954.
85. I. Dans, I. Mattner, W. Busse, Angew. Chem., **65**, 57 (1953).
86. В. А. Никитин, Опт. и спектр., **1**, 589 (1956).
87. E. Briner, Ph. Chastonay, H. Paillard, J. Sper, Helv. Chim. Acta, **37**, 1346 (1954).
88. Б. С. Непорент, Т. Е. Павловская, Н. М. Эмануэль, Н. Г. Ярославский, ДАН, **70**, 1015 (1950).
89. W. Davidson, J. Chem. Soc. (L), **1951**, 2456.
90. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, ЖФХ, **26**, 425, (1952).
91. O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., **23**, 282 (1951).
92. A. R. Philoofits, W. Thain, Anal. Chem., **24**, 638 (1952).
93. Р. Ф. Васильев, А. Н. Теренин, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 397.
94. A. L. Olsen, H. W. Kruse, J. Chem. Phys., **24**, 1106 (1956).
95. Ю. А. Ольдекopf, А. Н. Севченко, И. П. Зятыков, Г. С. Тылина, А. П. Ельницкий, ДАН СССР, **128**, 1211, (1949).
96. H. R. Williams, H. S. Mosher, Anal. Chem., **27**, 517 (1955).
97. М. А. Ковер, А. В. Карякин, А. П. Ефимов, Опт. и спектр., **8**, 128 (1960).
98. Л. А. Грибов, А. В. Карякин, Опт. спектр., **9**, 666 (1960).
99. W. A. Waters, Trans. Faraday Soc., **42**, 184, 280 (1946).
100. В. А. Никитин, А. С. Черкасов, Опт. и спектр., **4**, 702 (1958).
101. А. В. Карякин, В. А. Никитин, ЖФХ, **27**, 1867 (1953).
102. M. F. R. Mulcahy, I. C. Watt, Proc. Roy. Soc., **216**, 1030 (1953).
103. T. A. Jugles, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc. (A), **216**, 175 (1953).
104. А. Н. Теренин, Acta Phys. Chim. URSS, **12**, 617 (1940); **13**, 1 (1940).
105. А. Н. Теренин, Н. Я. Яковкин, Б. Волобуев, Учен. зап. ЛГУ, сер. физ., **1949**, вып. 7, 3.
106. В. Л. Ермолаев, Опт. и спектр., **1**, 523 (1956).
107. F. Almasu, J. Chem. Phys., **30**, 528, 634, 713 (1933).
108. А. Н. Теренин, Acta Phys. polonica, **5**, 229 (1936).
109. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **3**, 564 (1935).
110. H. L. McMurrey, R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **26**, 312 (1940).
111. H. L. McMurrey, J. Chem. Phys., **9**, 241 (1941).
112. А. Н. Теренин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Сб. совещания по кинетике хим. реакций, Изд. АН СССР, 1955, стр. 85.
113. А. В. Карякин, А. В. Шабля, ДАН, **112**, 688 (1957).
114. А. В. Карякин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 9 (1949).
115. А. В. Карякин, ЖФХ, **23**, 1332, 1345, (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 556 (1951).
116. А. В. Карякин, ЖФХ, **34**, 144 (1960).
117. Е. В. Гришкун, Э. С. Бородин, Учен. зап. Вильн. ун-та, сер. мат., физ. и хим., **5**, 79 (1956).
118. A. Etienne, A. Le Berge, C. r., **249**, 105 (1959).
119. A. Laudolt, J. Soc. Dyers Color., **65**, 659 (1949).
120. I. I. Morau, H. I. Stonehill, J. Chem. Soc. (L), **1957**, 788.
121. P. A. Giguere, J. Chem. Phys., **22**, 2085 (1954).
122. S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., **23**, 1364 (1955).
123. P. A. Giguere, K. V. Narvey, Там же, **25**, 373 (1956).
124. А. Н. Тагиров, Автореферат канд. диссертации, КГУ, Казань, 1957.
125. А. В. Карякин, В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, ЖФХ, **29**, 1624 (1955).
126. S. T. Martin, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (A), **220**, 322 (1953).
127. F. Seubold, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., **73**, 18 (1951).
128. H. A. Bent, B. Crawford, Там же **79**, 1793 (1957).
129. R. G. W. Norrish, M. H. Searby, Proc. Roy. Soc. (A), **237**, 464 (1956).
130. G. H. Twigg, Disc. Faraday Soc., **14**, 240 (1953).
131. H. Linschitz, E. W. Abrahamson, Nature, **172**, 909 (1953).

П-4272

