

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

*A. B. Каракин*

ОГЛАВЛЕНИЕ

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

1. ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

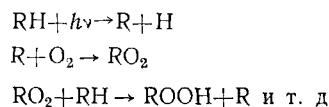
Многочисленные исследования термического и фотохимического окисления органических соединений указывают, что в начальной стадии реакции образуются перекисные соединения — гидроперекиси и фотооксиды, в которых два атома кислорода связаны между собой  $^{1-5}$ . Перекисные соединения, имеющие связь  $—O—O—$ , в дальнейшем экзотермично распадаются с образованием свободных атомов и радикалов, чем и обусловливается цепной характер последующих стадий окисления.

Для спектрального изучения перекисных соединений необходимо создавать их большие количества в реакционной смеси, чего можно достичнуть 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 сенсибилизатор, окисляющий органическое соединение под действием квантов видимого света. Конечно, наибольший интерес представляет именно последний — сенсибилизированный 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 полиолефинов  $^{6-9}$ , спиртов  $^{10}$ , ацетатальдегида  $^{11, 12}$ , паральдегида  $^{13}$ , пропионового альдегида  $^{12}$ , масляного альдегида  $^{14}$ , бензальдегида  $^{15-18}$ , кислот  $^{19}$ , ароматических углеводородов: толуола  $^{20-23}$ , ксиола  $^{20, 24}$ , изопропилбензола  $^{20, 25-27}$ , этилбензола  $^{27}$ , декалина, метилциклогексана, 2,7-деметилоктана, бутилбензолов и других соединений  $^5$ , диоксана  $^{28}$ , циклогексена  $^{29, 30}$  и терпинолена  $^{31}$ .

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

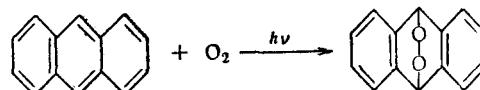
ских веществ, в которых начальная стадия окисления предполагает образование радикала путем дегидрирования углеводородов. В дальнейшем, в результате двух бимолекулярных цепных реакций, образуются гидроперекиси углеводородов:



Однако ряд органических соединений и красителей поглощает кислород при длительном или интенсивном освещении их растворов с образованием перекисей — фотооксидов<sup>32-50</sup>. Образование фотооксидов впервые было отмечено Дюфressом с сотрудниками<sup>32-45</sup> 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, тиофена 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 дibenзакридин 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.

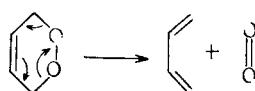
Реакционная способность мезо-углеродных атомов зависит от природы заместителей, особенно находящихся в мезо-положении. Так, алкильные или фенильные группы и, особенно, метоксигруппы облегчают присоединение кислорода. Группы CN, галоиды и кислород полностью подавляют эту способность.

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

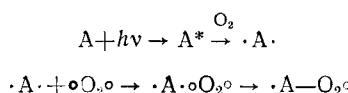
Все фотооксиды ароматических соединений распадаются при нагревании, но количество выделяемого кислорода зависит от строения первоначального углеводорода. Фотооксиды антрацена и нафтацена рас-

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

Термическое разложение последнего фотооксида, а также 1,4-диметоксиантрацена происходит, по-видимому, по механизму циклического электронного переноса<sup>51</sup>:



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

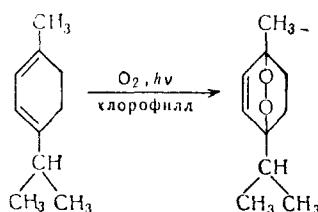


Исследованию сенсибилизированного окисления органических соединений посвящено сравнительно небольшое количество работ. При фотосенсибилизированной реакции окисления непредельных углеводородов, содержащих аллильную группу, образуются гидроперекиси, причем эта реакция идет по другому пути, чем при прямом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

Аналогичным образом были получены гидроперекиси при фотосенсибилизированной реакции окисления бензальдегида в присутствии бензофенона, ацетофенона и других веществ<sup>52</sup>, тетралина<sup>5, 53</sup>, этилового спирта<sup>54, 55</sup>, пропилового спирта<sup>55, 56</sup>, в присутствии бензофенона, антрахинона и его производных в качестве сенсибилизаторов; циклогексена, парафенилендиамина и паратолуилендиамина в присутствии различных красителей<sup>57, 58</sup>.

Хлорофилл и его аналоги вызывают фотоокисление самых разнообразных соединений: бензидина, каротина, ксантофилла, аллилтиомочевины, аминов, фенилгидразина, пировиноградной, олеиновой и аскорбиновой кислот и т. д. (см. обзор<sup>59</sup>, а также<sup>60–65</sup>).

Наряду с образованием гидроперекисей некоторые органические соединения, имеющие коньюгированную диеновую структуру, как например, эргостерин и различные производные стерина, при фотосенсибилизированном окислении образуют перекиси. В качестве сенсибилизаторов применяется хлорофилл, эозин и метиленовый голубой<sup>66–71</sup>. Этим методом были синтезированы многие вещества, которые не были получены другими способами. В качестве примера можно привести фотосинтез аскаридола из  $\alpha$ -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—880  $\text{см}^{-1}$  были приписаны колебанию связи  $-\text{O}-\text{O}-$  в перекисях водорода и дейтерия<sup>72-75</sup>, а значение 882  $\text{см}^{-1}$  было отнесено к колебанию перекисной группы для пяти алкильных и ацильных перекисей и гидроперекисей<sup>76, 77</sup>.

Для обнаружения органических перекисных соединений в реакционной смеси вышеуказанных данных явно недостаточно. Тем более наличие поглощения в области частот 880  $\text{см}^{-1}$  отнюдь не указывает однозначно на присутствие группы  $-\text{O}-\text{O}-$ , а может быть обусловлено колебаниями других атомов, главным образом соответствующими колебаниями скелета молекулы, так как наличие характеристических полос колебания группы  $-\text{O}-\text{O}-$  в перекисях считалось маловероятным. Симметричные колебания цепочки  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$  не вызывают большого изменения дипольного момента и, следовательно, соответствующие полосы в инфракрасном спектре будут слабыми. Кроме того для цепочки  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$  массы и силовые постоянные для группы  $-\text{O}-\text{O}-$  очень близки к величинам для групп  $\text{C}-\text{O}$  и  $\text{C}-\text{C}$  и поэтому появление для группы  $-\text{O}-\text{O}-$  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 полосы<sup>78</sup>.

Рентгеноископический анализ перекиси водорода и перекиси диметила показывает, что атомы цепочки  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$  не лежат в одной плоскости и группа  $-\text{O}-\text{O}-$  образует угол с  $\text{H}$  или  $\text{C}$ , равный 100—105°<sup>72-75, 79-81</sup>. Следовательно, можно ожидать, что группа  $-\text{O}-\text{O}-$  может обладать характеристической полосой. Для гидроперекисей с цепочкой  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  наличие легкого атома водорода на конце цепочки должно сказаться на большей вероятности появления характеристической полосы. Кроме того, теоретический расчет колебаний модельной системы  $\text{X}-\text{O}-\text{O}-\text{X}$  при различных массах  $\text{X}$  (от 15 групп  $\text{CH}_3$  до бесконечности) показал, что частоты колебаний  $\text{X}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{O}$  изменяются сравнительно в небольших пределах  $\text{O}-\text{O}$  от 819 до 985  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{см}}$ .  $\text{X}-\text{O}$  от 978 до 1082  $\text{см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{антисим}}$ .  $\text{X}-\text{O}$  от 824 до 1044  $\text{см}^{-1}$ <sup>81</sup>.

Для установления точных закономерностей проявления перекисных групп в цепочках  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}$  были изучены инфракрасные спектры некоторых гидроперекисей и перекисей органических веществ, а также спектры родственных им соединений<sup>82, 83</sup>.

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 дизопропилбензола, а

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

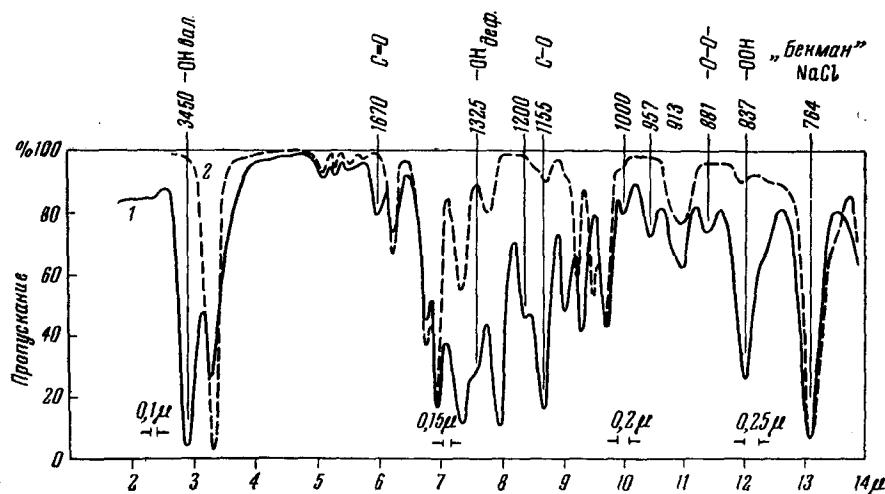
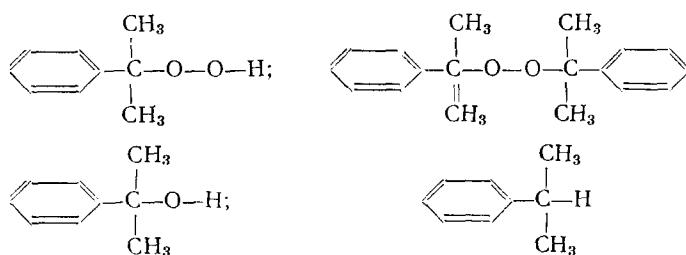


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: 1 — гидроперекись изопропилбензола (жидкий слой 0,02 мм); 2 — изопропилбензола (жидкий слой 0,02 мм)

тенсивной полосой поглощения около  $837 \text{ cm}^{-1}$ , 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 присвоить частоты  $855 \text{ cm}^{-1}$  для перекиси и  $881 \text{ cm}^{-1}$  для гидроперекиси. В трех первых соединениях имеется общая полоса поглощения  $1150-1160 \text{ cm}^{-1}$ , которую следует отнести к валентному колебанию  $\nu$   $\text{CO}^{83}$ . Кроме того, в гидроперекиси и спирте имеется группа  $\text{OH}$ , которая имеет валентное колебание  $\nu$   $\text{OH}$   $3450 \text{ cm}^{-1}$ , а деформационное —  $\delta$   $\text{OH}$   $1325 \text{ cm}^{-1}$ <sup>84</sup>. 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<sup>82, 83</sup>.

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  $\text{cm}^{-1}$

$\nu\text{O}-\text{O}$  880  $\text{cm}^{-1}$

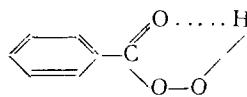
$\nu\text{C}-\text{O}$  1150  $\text{cm}^{-1}$

$\delta\text{OOH}$  1325  $\text{cm}^{-1}$

$\nu\text{OH}$  3450  $\text{cm}^{-1}$

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

Несомненный интерес представляет гидроперекись бензальдегида и идентификация ее по инфракрасным спектрам. Гидроперекись бензальдегида, полученная из перекиси бензоила<sup>85</sup>, в инфракрасном спектре имеет две новые полосы поглощения у 852 и 893  $\text{cm}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектрах бензальдегида и бензойной кислоты<sup>86</sup>. Эти частоты принаследуют цепочке  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ . Однако интенсивность полосы поглощения с максимумом у 852  $\text{cm}^{-1}$  значительно слабее, чем для других гидроперекисей. Согласно полученным экспериментальным данным<sup>82, 83, 87</sup> и литературным данным о наличии внутримолекулярной водородной связи в гидроперекисях кислот<sup>79, 80, 88-91</sup>, следует предположить, что гидроперекись бензальдегида имеет следующее строение:



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

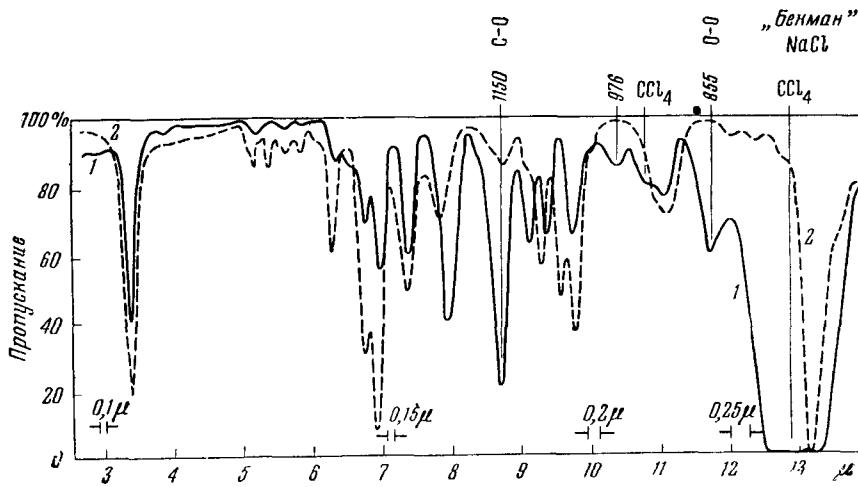


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения пасынченного раствора перекиси динизопропиленбензола в  $\text{CCl}_4$  и изопропиленбензола

относят к  $\nu\text{O}-\text{O}$ <sup>91</sup>. Почти к аналогичным выводам пришли при исследовании инфракрасных спектров поглощения третичных перекисей и гидроперекисей<sup>92, 93</sup>, тридцати двух органических перекисей и гидроперекисей<sup>81</sup>. Поглощение с частотой колебания 840  $\text{cm}^{-1}$  относят к

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

Более существенные выводы были сделаны при исследовании инфракрасных спектров гомологического ряда шестнадцати алкильных гидроперекисей<sup>96</sup>. Было установлено, что все гидроперекиси дают сильную

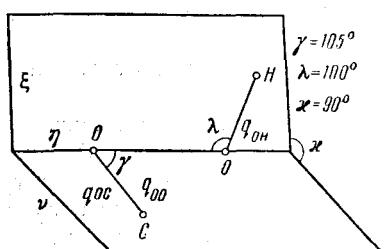


Рис. 3. Геометрическое  
цепочки СООН

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  $815 \text{ см}^{-1}$ , а при четном — двойная полоса —  $825$  и  $805 \text{ см}^{-1}$ . 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

которые спектры, но и в этом случае можно выявить поглощение, относящееся к гидроперекиси. Более четких выводов о частотах колебания группы  $\text{v O}-\text{O}$  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  $3450 \text{ cm}^{-1}$ \*.

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  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ <sup>97, 98</sup> (с целью упрощения), которая имеет строение, изображенное на рис. 3<sup>79, 80</sup>. Однако для расчета необходимо было иметь частоты колебания для дейтерированных гидроперекисей. При исследовании инфракрасного спектра поглощения дейтерированной (70—75 %) гидроперекиси изоопропилбензола 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  $\nu \text{ C}-\text{O}$ , 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  $885 \text{ см}^{-1}$  против  $881 \text{ см}^{-1}$ .

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  $\delta$  (COO), которая должна иметь порядок  $600 \text{ см}^{-1}$ . Дальнейшее исследование гидроперекиси изопропилбензола в инфракрасной области от  $700$  до  $400 \text{ см}^{-1}$  показало, что гидроперекись имеет очень интенсивную полосу поглощения с частотой  $585 \text{ см}^{-1}$ , которую отнесли к  $\delta$  (COO). Интенсивную полосу с частотой  $840 \text{ см}^{-1}$ , ко-

ТАБЛИЦА 1

Вычисленные и наблюденные частоты колебаний цепочек COOH и COOD ( $\text{см}^{-1}$ )

COOH			COOD		
связи и углы	вычислено	наблюдено	связи и углы	вычислено	наблюдено
COO	586	585	COO	549	—
$\chi$	834	840	$\chi$	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 обозначали как  $\delta$  (COOH), следует отнести к колебанию двухгранных углов  $\chi$  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 наблюденных 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 интенсивностей<sup>98</sup> (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  $1322 \text{ см}^{-1}$  (изменение угла OOH) и валентное колебание связи OH с частотой  $3450 \text{ см}^{-1}$ , так как они определяются изменением координат  $\lambda$  и  $\varphi_{\text{OH}}$  и соответствующие силовые постоянные мало будут зависеть от радикала цепочки COOH. Довольно характеристичным по интенсивности будет колебание с частотой  $834 \text{ см}^{-1}$ , которое дает полосу поглощения с большой интенсивностью в результате изменения двухгранных углов  $\chi$ .

Интенсивности остальных колебаний цепочки COOH будут значительно менее характеристичны, так как они зависят от радикала гидроперекиси вследствие того, что координата  $\gamma$  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, $\text{см}^{-1}$	Теоретическая интенсивность при обычной оценке	Относительная интенсивность	
			вычислено	изменено
$\gamma, \kappa$	586	средняя	4,3	11
$\kappa$	834	сильная	9	9,5
$\gamma, \eta_{\text{OO}} \kappa$	886	слабая	1,2	1,2
$\eta_{\text{CO}} \gamma$	1156	очень сильная	—	—
$\lambda$	1322	сильная	9	9,5
$\eta_{\text{OH}}$	3450	очень сильная	—	—

Частота колебания группы O—O 886  $\text{см}^{-1}$  является характеристической для цепочки COOH, так как обуславливается не только валентным колебанием группы O—O, но и в равной степени изменением координат  $\gamma$  и  $\kappa$ \*. Ее интенсивность будет слабой и мало характеристичной.

Интенсивность полосы поглощения с частотой колебания 586  $\text{см}^{-1}$  должна быть наиболее чувствительна к радикалу гидроперекиси, чем можно объяснить значительное расхождение вычисленной интенсивности для цепочки COOH и экспериментально определенной для гидроперекиси изопропилбензола.

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 гидроксисоединениями<sup>99</sup>.

С целью выяснения строения фотооксидов, а также обнаружения частот, характеризующих цепочку COOC, были измерены при  $-180^\circ$  инфракрасные спектры поглощения сублимированных пленок четырех фотооксидов антрацена и его производных, а также

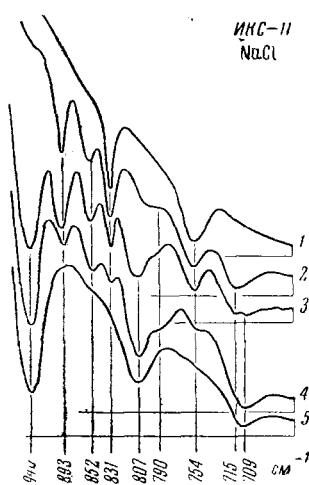


Рис. 4. Инфракрасные спектры поглощения пленок при  $-180^\circ$ : 1 — бензальдегид; 2 — продукт фотоокисления после 40 минут при  $+15^\circ$  (первая фракция, сублимировалась при 1—2 мин.); 3 — то же, что 2 (вторая фракция сублимировалась при 50—60 мин.); 4 — продукт фотоокисления при  $-50^\circ$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

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

исходных углеводородов<sup>100</sup>. Инфракрасные спектры поглощения фотооксидов антрацена и его производных не содержат полосу поглощения OH группы, следовательно, они не являются гидроперекисями или гидроокиси соединениями. Одновременно можно сделать вывод, что фотооксиды имеют кислородный мостик, характеризующийся частотами колебаний цепочки COOC, 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 C—H групп ароматического кольца в транс-аннулярных перекисях значительно смещены в сторону больших частот. Аналогично полосы поглощения перекисной группы  $\nu$ —O—O и  $\nu$  CO имеют несколько большее значение частот, чем те, которые наблюдаются для органических перекисей. Данное увеличение частот следует связать с изменением угла между группой O—O и плоскостью молекулы антрацена (118°)<sup>32</sup> по сравнению с углом, который наблюдается в перекисях (100—105°)<sup>31</sup>. Следовательно, и в случае фотооксидов транс-аннулярных перекисей имеет место характеристичность колебаний цепочки COOC.

ТАБЛИЦА 3  
Частоты колебаний цепочки COOC по инфракрасным спектрам поглощения в фотооксидах антрацена и его производных

Наименование фотооксида	Частота, $\text{см}^{-1}$	
	—O—O—	C—O (?)
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 реакциях<sup>5</sup>.

Наиболее распространенными и чувствительными методами количественного определения органических гидроперекисей являются йодометрический и станнometрический методы. Йодометрический метод основан на выделении перекисными соединениями йода из кислых растворов йодистого калия. Станнometрический 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<sup>86, 101</sup> 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  $7940\text{ см}^{-1}$  3 ν СН алиф. и  $5650\text{ см}^{-1}$  2 ν СН алиф. пропадают) и появляется ОН группа (полоса поглощения у  $6920\text{ см}^{-1}$  2 ν ОН и  $6950\text{ см}^{-1}$  2 ν ОН...). Полосы поглощения, принадлежащие СН группам бензольного кольца ( $6020\text{ см}^{-1}$  2ν СН и  $8790\text{ см}^{-1}$  3ν СН), не изменяются. В дальнейшем было проведено изучение сублимированных на охлажденном жидким воздухом алюминированном зеркале пленок продуктов фотоокисления бензальдегида, окисленного как при  $+20^\circ$ , так и при  $-50^\circ$ . Исследование производили в области от 700 до  $950\text{ см}^{-1}$ , где нет взаимного наложения полос поглощения исходного, промежуточного и конечного продуктов реакции<sup>86</sup>.

В продукте фотоокисления бензальдегида уменьшаются полосы 754 и  $831\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие бензальдегиду, и появляются полосы поглощения, относящиеся к гидроперекиси:  $\chi 852\text{ см}^{-1}$  и ν О—О  $893\text{ см}^{-1}$ , а также 715 и  $790\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 4). Одновременно появляются полосы поглощения с частотой 709, 807 и  $940\text{ см}^{-1}$ , 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.

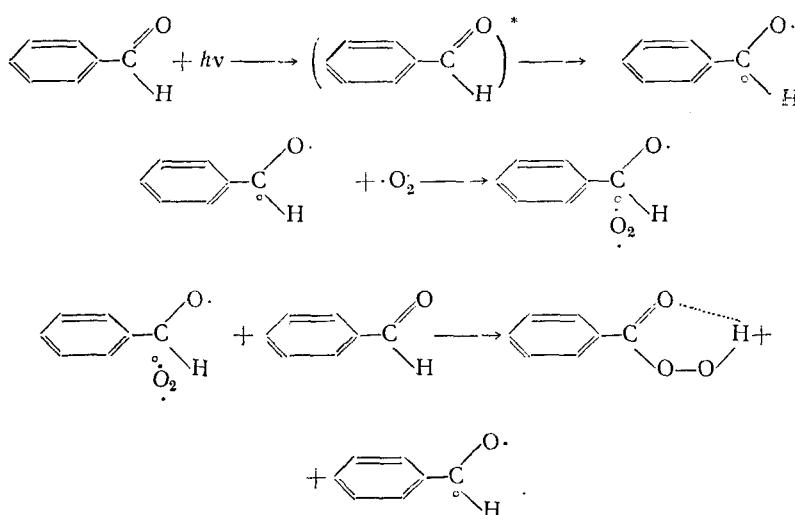
При фотоокислении бензальдегида ( $-50^\circ$ ) в реакционной смеси в основном присутствует гидроперекись, так как отмечаются полосы поглощения  $\chi 852\text{ см}^{-1}$  и ν О—О  $893\text{ см}^{-1}$ .

Ранее отмечалось, что для гидроперекисей, в которых отсутствуют внутримолекулярная водородная связь, полоса поглощения  $\chi$  по своей интенсивности всегда больше полосы ν О—О, 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 препартивно приготовленной гидроперекиси и гидроперекиси, полученной при фотоокислении при  $-50^\circ$ . Для гидроперекиси, которая образуется при  $+20^\circ$ , это отношение значительно больше, что указывает на уменьшение гидроперекисной цепочки СООН при сохранении перекисной О—О группы.

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

На основе приведенного экспериментального материала, а также литературных данных<sup>15-18, 52, 102, 103</sup> можно предложить следующий механизм фотоокисления бензальдегида. Молекула бензальдегида, поглотившая квант ультрафиолетового света, переходит в реакционноспособное (триплетно-бирациклическое) состояние и присоединяет другую валентно-ненасыщенную молекулу, каковой является кислород, с образованием активной промежуточной перекиси (мольксигида), 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<sup>15-18\*</sup>.



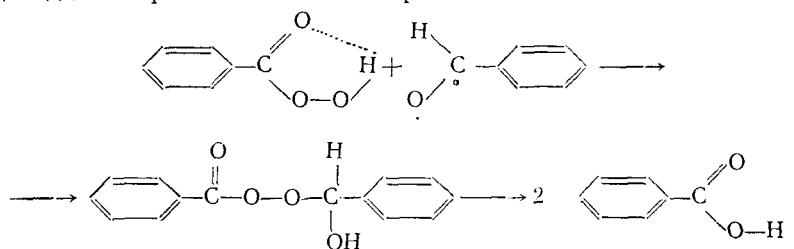
Реальность первого этапа данной схемы подтверждается рассмотрением спектров поглощения и испускания бензальдегида<sup>103-105</sup>. Пары бензальдегида, а также его растворы при  $-180^{\circ}$  дают в видимой области дискретный спектр испускания, в котором выделяется характерная частота колебания карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$   $1730\text{ cm}^{-1}$ , принадлежащая основному состоянию молекулы (в инфракрасном спектре  $1710\text{ cm}^{-1}$ ). 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  $1730\text{ cm}^{-1}$ . В действительности же в спектре поглощения паров бензальдегида можно найти лишь частоты 200, 950, 1200 и  $1309\text{ cm}^{-1}$ , из которых первые две принадлежат фенилу, а последние — частоте колебания карбонильной группы в возбужденном состоянии<sup>107, 108</sup>. Если принять во внимание, что частоты колебаний группы  $\text{CO}$  в спиртах, эфирах и кислотах обычно имеют значения  $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ <sup>84</sup>, то возбужденную карбонильную группу бензальдегида, имеющую частоты  $1200, 1309\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\pi^*$  орбиту связи  $\text{C}=\text{O}$ <sup>108-111</sup>. Таким образом, колебательная структура бензальдегида, изученная по поглощению и испусканию, подтверждает образование бирадикала после поглощения кванта ультрафиолетового света.

Образование первичной перекиси — мольбоксида бензальдегида с кислородом — доказано при изучении инфракрасных спектров адсорбированного бензальдегида на микропористом стекле<sup>112</sup>. Освещение ультрафиолетовым светом в присутствии кислорода приводит к усилению поглощения в области водородной связи между поверхностными группами  $\text{OH}$  стекла и карбонилом, что приписывается образованию мольбоксида, который обладает сильной протоноакцепторной способностью по отношению к  $\text{OH}$  группам.

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

\* Кружками и точками обозначены неспаренные электроны с противоположно направленными спинами.

зальдегида с образованием оксиперекиси бензальдегида<sup>5</sup>:

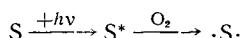


Оксиперекись — неустойчивое соединение, самопроизвольно распадающееся с образованием двух молекул бензойной кислоты.

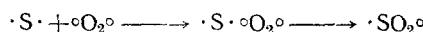
В дальнейшем было проведено исследование сенсибилизации фотоокисления бензальдегида молекулярным кислородом при применении в качестве сенсибилизаторов производных антрахинона и акридина<sup>100, 112</sup>, для молекул которых ранее были изучены оптические свойства<sup>113, 114</sup>. Изменения, происходящие в реакционной смеси, регистрировались в тех же областях инфракрасного спектра. Растворы бензальдегида с некоторыми сенсибилизаторами, а именно — антрахиноном,  $\beta$ -аминоантрахином, 3-аминоакридином и 3,6-диаминоакридином в присутствии кислорода при освещении соответствующей областью видимого спектра, поглощаемой только сенсибилизатором, 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  $\alpha$ -аминоантрахинон, 1- или 2-аминоакридин. Следовательно, имеет место избирательное сенсибилизирующее действие в отношении производных антрахинона и акридина. При сопоставлении явления сенсибилизации для вышеуказанных соединений с сильным тушением их флюoresценции молекулярным кислородом и наличием у них замедленной флюoresценции, т. е. наличием у них близко расположенного триплетного уровня, выявляется четкая их взаимосвязь.

На основании изложенного можно представить себе следующий механизм начальных этапов фотосенсибилизированной реакции окисления бензальдегида<sup>115</sup>.

Сенсибилизатор (краситель) при поглощении кванта света переходит в возбужденное состояние, а затем в метастабильное (триплетное) состояние в результате воздействия парамагнитной молекулы  $\text{O}_2$

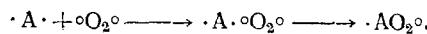
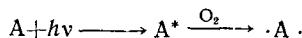


Бирадикал, т. е. молекула в триплетном состоянии, может присоединять кислород с образованием неустойчивого комплекса со свойствами бирадикала

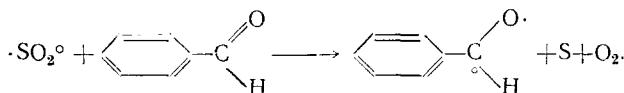


Сенсибилизация фотоокисления бензальдегида производится этим непрочным комплексом сенсибилизатора с кислородом, т. е. мольоксидом \*, который передает энергию возбуждения окисляемой молекулы

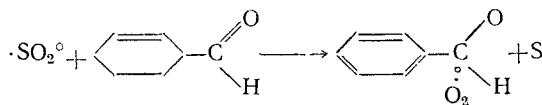
\* При тушении флюoresценции антрахинона и акридина, а также их производных молекулярным кислородом также образуется мольоксид — непрочный комплекс кислорода с молекулой вещества, находящейся в триплетном состоянии<sup>114, 115</sup>:



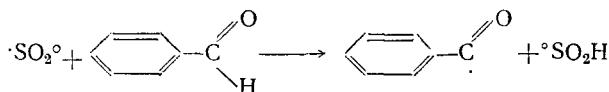
или же дегидрирует ее<sup>113, 117, 118</sup>. Передача энергии должна происходить с некоторой вероятностью в том случае, если электронный уровень сенсибилизатора не ниже электронного уровня окисляемой молекулы. Следовательно, данный процесс может происходить только для антрахинона:



Не исключена возможность одновременной передачи кислорода бензальдегиду<sup>66</sup>:



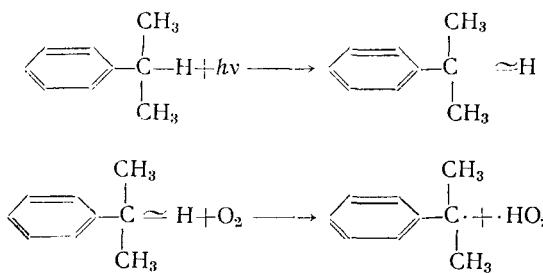
где S — молекула сенсибилизатора. Однако дегидрирование молекулы бензальдегида посредством  $\text{SO}_2^\circ$  более вероятно в случае производных антрахинона и акридина:



Последний процесс требует, чтобы мольекиды, следовательно, молекула сенсибилизатора, обладали протоноакцепторными свойствами, что имеет место для большинства производных антрахинона и акридина<sup>119, 120</sup>.

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

Первым этапом фотопереакции окисления изопропилбензола является «разрыхление» связи C—H в результате увеличения энергии колебания за счет поглощенного ультрафиолетового кванта. Непосредственный отрыв атомов водорода под действием ультрафиолетового света (линия ртути 313  $\text{m}\mu$ ) маловероятен по энергетическим соображениям. Следовательно, после поглощения кванта света молекула изопропилбензола обладает большей протонодонорной 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  $\text{HO}_2$  равна 47 ккал<sup>121-124</sup>, и следовательно, дефицит энергии  $\sim 50$  ккал, необходимый для разрыва связи

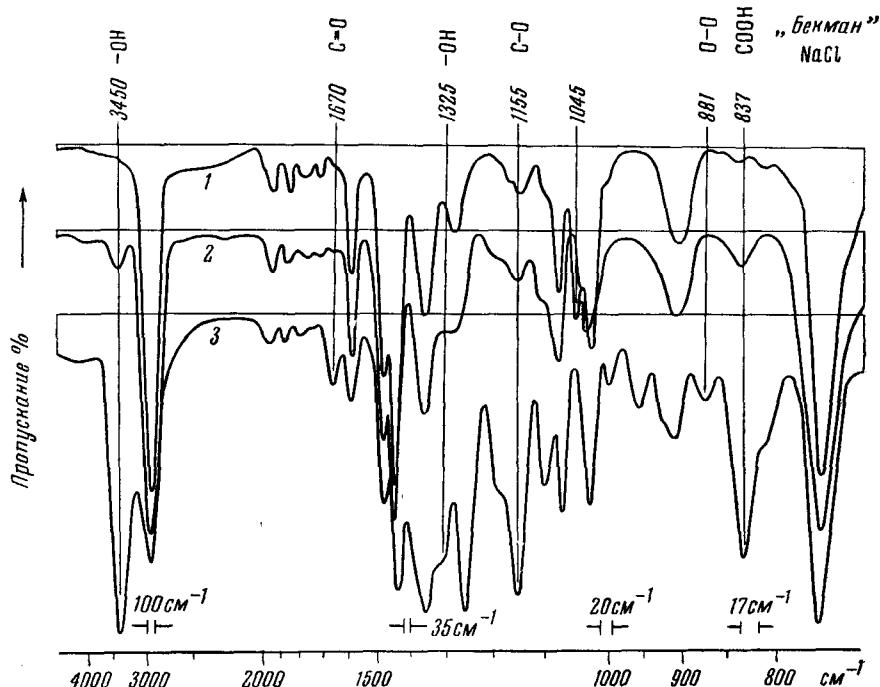
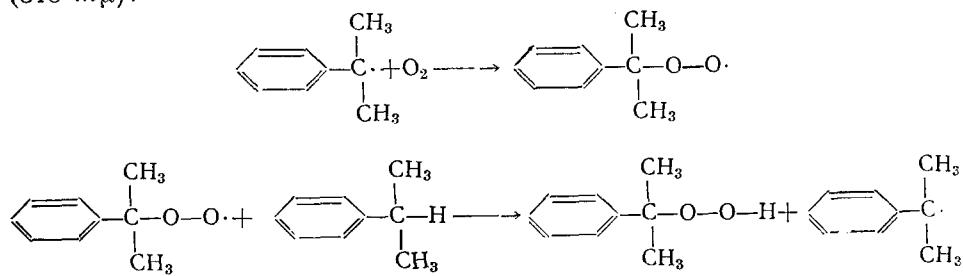
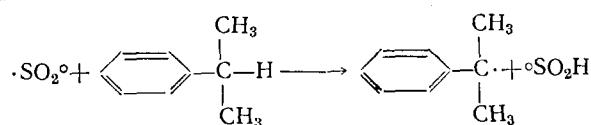


Рис. 5. Фотоокисление изопропилбензола: 1 — инфракрасный спектр поглощения изопропилбензола; 2 — инфракрасный спектр поглощения окисленного изопропилбензола; 3 — инфракрасный спектр поглощения гидроперекиси изопропилбензола

СН ( $\sim 90$  ккал), может покрываться запасом колебательной энергии молекулы, на что необходимо немнога больше половины энергии кванта (313 эВ):



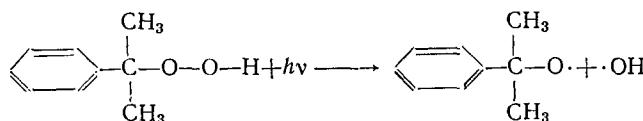
Сенсибилизированное фотоокисление изопропилбензола, осуществляющее сенсибилизаторами — антрахиноном и  $\beta$ -аминоантрахиноном, — приводит также к образованию гидроперекиси<sup>113</sup>. Мольксид (бирадикальный комплекс молекулы сенсибилизатора с кислородом) вызывает дегидрирование углеводорода с образованием соответствующего радикала, который развивает цепную реакцию:



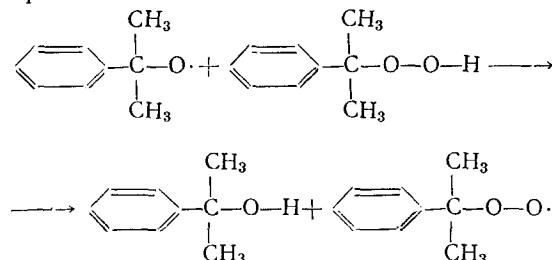
Гидроперекись изопропилбензола, являющаяся стабильным промежуточным продуктом окисления, может, однако, подвергаться разложению под действием ультрафиолетового света ( $253,7 \text{ мкм}$ ) с образованием конечных продуктов фотохимической реакции.

Спектральные измерения, которые производились в области от 800 до  $3000 \text{ см}^{-1}$ , показали, что продукты фоторазложения гидроперекиси изопропилбензола имеют спектр поглощения, тождественный спектру поглощения диметилфенилкарбинола<sup>125</sup> (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  $1700 \text{ см}^{-1}$  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  $\text{O}-\text{O}$ <sup>5, 127, 128</sup> с образованием двух радикалов



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



Перекисный радикал либо взаимодействует с радикалами  $\text{OH}$  по схеме (в жидкой фазе):

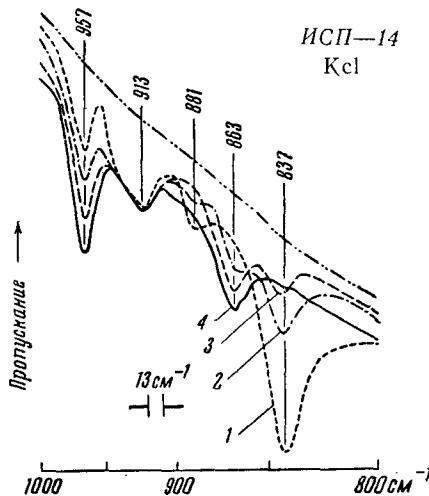
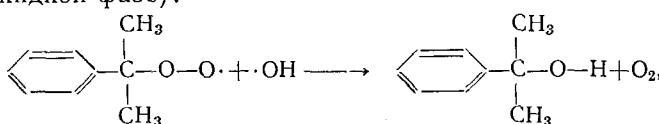
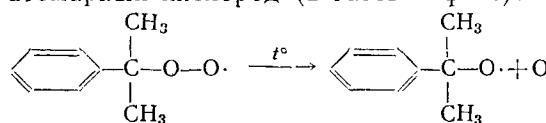
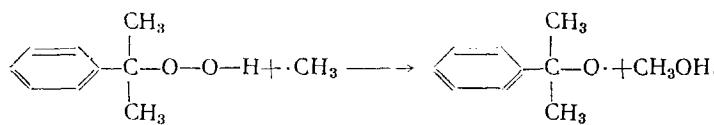
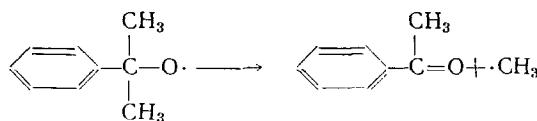


Рис. 6. Изменение в инфракрасном спектре гидроперекиси изопропилбензола при фоторазложении: 1 — до освещения; 2, 3 и 4 — после 3, 10 и 40 мин. освещения ( $881 \text{ см}^{-1}$  относится к  $\gamma \text{ O}-\text{O}$ ,  $837 \text{ см}^{-1}$  к  $\kappa$ ,  $863 \text{ см}^{-1}$  относится к группе  $\text{C}-\text{OH}$  — 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 <sup>130</sup>:



При сенсибилизированном 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 сенсибилизатора имеет место электронный механизм, т. е. передача электрона от катиона железа к гидроперекиси, приводящая к разрыву группы  $\text{O}-\text{O}$ <sup>112</sup>. Сенсибилизаторы типа красителей и пигменты, вероятно, дегидрируют молекулу гидроперекиси с образованием перекисного радикала<sup>112, 131</sup>.

Итак, инфракрасные спектры реакционной смеси при прямом и фотосенсибилизированном фотоокислении углеводородов 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 сенсибилизированного фотокимического 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. Кирропе, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Усп. химии, **26**, 416 (1957).
4. Окисление углеводородов в жидкой фазе, сборник статей Ин-та хим. физики, Изд. АН СССР, М., 1959.
5. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, 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. Bolland, Quart. Revs, **3**, 1 (1949).
9. L. B. Atgerman, 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. A. A. 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. Moureau, C. Dufraisse, P. M. Deau, *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. Чекрасов, 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, *Meddelanden fran K. Vetenskaps akademies Nobelinstitut* **6**, H. 2, № 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. D. I., *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. Öster, *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. Sickle, 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. Elektrochem.*, **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. Гернберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.  
 79. R. 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. Каракин, В. А. Никитин, К. И. Иванов, ЖФХ, **27**, 1858 (1953).  
 83. А. В. Каракин, 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. Daniels, I. Mattnig, W. Busse, Angew. Chem., **65**, 57 (1953).  
 86. В. А. Никитин, Опт. и спектр., I, 589 (1956).  
 87. E. Briniger, Ph. Chastonau, 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. Swegle, 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. Kriguse, J. Chem. Phys., **24**, 1106 (1956).  
 95. Ю. А. Ольдекоп, А. Н. Севченко, И. П. Зятьков, 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. Каракин, А. П. Ефимов, Опт. и спектр., **8**, 128 (1960).  
 98. Л. А. Грибов, А. В. Каракин, 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. Каракин, В. А. Никитин, ЖФХ, **27**, 1867 (1953).  
 102. M. F. R. Mulcahy, I. C. Watt, Proc. Roy. Soc., **216**, 1030 (1953).  
 103. T. A. Juggles, 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. Almasy, 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. McMurry, R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., **26**, 312 (1940).  
 111. H. L. McMurry, 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. Каракин, А. В. Шабля, ДАН, **112**, 688 (1957).  
 114. А. В. Каракин, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 9 (1949).  
 115. А. В. Каракин, ЖФХ, **23**, 1332, 1345, (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 556 (1951).  
 116. А. В. Каракин, ЖФХ, **34**, 144 (1960).  
 117. Е. В. Гришкин, Э. С. Бородин, Учен. зап. Вильн. ун-та, сер. мат., физ. и хим., **5**, 79 (1956).  
 118. A. Etienne, A. Le Bergé, C. r., **249**, 105 (1959).  
 119. A. Laudolt, J. Soc. Dyers Color., **65**, 659 (1949).  
 120. I. I. Mogau, H. I. Stoneyhill, 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. B. Nagle, Там же, **25**, 373 (1956).  
 124. А. Н. Тагиров, Автореферат канд. диссертации, КГУ, Казань, 1957.  
 125. А. В. Каракин, 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. Seabury, 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).

1. 4272

