

УДК 543.421

СПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО МЕТОДУ
ШПОЛЬСКОГО*Р. Н. Нурмухаметов*

В статье рассматриваются как некоторые общие исторические моменты, связанные с методом Шпольского, так и результаты, полученные по разным классам органических соединений; разбираются вопросы связи вида электронно-колебательного спектра со строением молекул, кратко освещены некоторые аналитические приложения методики квазилинейчатых спектров. Библиография — 161 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| 1. Спектры Шпольского. Перспективы исследований и применений | 351 |
| 2. Результаты по квазилинейчатым спектрам различных классов соединений | 355 |
| 3. Электронно-колебательный спектр и строение молекулы | 366 |
| 4. Спектрально-аналитические применения | 370 |

1. Спектры Шпольского. Перспективы исследований и применений

Молекула представляет собой квантовую систему с дискретным набором собственных энергетических состояний, однако электронные молекулярные спектры обычно имеют вид широких малоструктурных полос.

Реально исследуются спектры не одной изолированной молекулы, а большой совокупности молекул, испытывающих то или иное внешнее воздействие. Казалось бы, спектры паров должны быть наиболее близкими к спектру индивидуальной молекулы. Однако спектры паров многоатомных молекул, как правило, весьма размыты. Не останавливаясь на всех причинах размытия структуры электронных полос паров, отметим лишь в качестве очевидного фактора «размытие» колебательных подуровней квазинепрерывной системой вращательных подуровней (из-за малости $\Delta E_{\text{вр.}} \sim 1 \text{ см}^{-1}$). В сочетании с действием других факторов это приводит к тому, что размытая структура не может быть разрешена при любой разрешающей способности прибора. Следует, кроме того, указать, что многие соединения неустойчивы в парах.

Ароматические многоатомные молекулы обычно исследуются в конденсированной фазе в виде жидких и твердых растворов, или чистых и смешанных кристаллов. Наилучшее разрешение структуры спектров в конденсированной фазе получено при низких температурах для кристаллов и твердых растворов. В твердом состоянии при низкой температуре вращение молекул затруднено. Кроме того, при низких температурах подавляются безызлучательные процессы, что приводит к усилению флуоресценции и появлению интеркомбинационно запрещенного $T \rightarrow S_0$ -испускания — фосфоресценции. Долгое время считали, что внутримолекулярные причины размытия структуры — основные, а потому предполагалось невозможным добиться улучшения разрешения структуры изменением внешних условий, в которые помещена молекула.

В 1952 г. Шпольский, Ильина и Климова¹ получили квазилинейные спектры ряда сложных ароматических молекул в условиях замороженных кристаллических растворов. Открытие квазилинейных спектров многоатомных молекул послужило толчком для многочисленных новых исследований в области электронной спектроскопии сложных органических соединений. Проблема происхождения электронного спектра молекулы включает в себя два типа задач: 1) установление частоты электронного перехода и интерпретация его природы; 2) установление механизма образования контура полосы, т. е. истолкование ее колебательной структуры. Если по спектрам с широкими полосами решались в каком-то приближении задачи первого типа, то решение задач второго типа оказалось возможным лишь при разрешении структуры полос. Квазилинейные спектры очень характеристичны, и по ним можно с большой точностью установить частоту и интенсивность чисто электронной полосы и колебательные частоты, комбинирующие с данным электронным переходом. В этих спектрах более глубоко отражаются особенности электронного и пространственного строения молекулы (что будет подробно рассмотрено в п. 3). Рассмотрение электронно-колебательных спектров в зависимости от строения позволяет найти возможные ответы на вопросы: почему для молекулы характерна наблюдаемая система электронных полос, каков механизм образования полос (колебательная структура) и какой вклад вносят различные атомные группировки, составляющие молекулу, в ее электронное состояние? Вид колебательной структуры и степень ее разрешенности тесно связаны с природой электронного перехода, а, следовательно, по структуре можно судить в определенной степени о природе перехода, ответственного за рассматриваемую электронную полосу. С другой стороны, зная связь между природой перехода и структурой полосы, можно заранее предсказывать ожидаемый вид колебательной структуры и изменение ее при изменении природы электронного перехода, которую, в свою очередь, можно изменить определенным изменением структуры молекулы.

Проявление частотных интервалов, представляющих комбинацию или обертона нормальных колебаний, позволяет рассматривать вопросы взаимодействия колебаний и форму потенциальной поверхности. В частности, по уменьшению частотного интервала в обертонах от аддитивной суммы устанавливается степень ангармоничности потенциальной кривой. Истолкование колебательной структуры открывает возможность для решения вопроса — по каким колебаниям происходит наиболее эффективно размен электронной энергии возбуждения в колебательную. В квазилинейных спектрах поглощения проявляются частоты колебаний молекул, находящихся в электронно-возбужденных состояниях. Отсюда рассмотрение таких спектров дает простой метод определения колебательных частот возбужденных молекул.

Первоначально круг исследованных молекул ограничивался ароматическими полициклическими конденсированными углеводородами. Такие молекулы обладают плоской, жесткой структурой, что способствует разрешенности колебательной структуры полос, которые к тому же определяются в ближней УФ и видимой областях одним типом перехода $\pi\pi^*$. Было неясно, возможно ли получение квазилинейного спектра для молекул с гетероатомами? В 1958 г. Шигорин, Щеглова, Нурмухаметов, Докунин² сообщили о квазилинейном спектре люминесценции антрахинона и его производных. Впоследствии метод Шпольского был с успехом распространен на молекулы различных классов соединений. При этом не всегда получалось, особенно для молекул с нежесткой структурой, квазилинейная структура, но часто достигалась достаточно четко разрешенная

колебательная структура, поддающаяся анализу. По степени разрешенности, в свою очередь, представлялась возможность судить о внутримолекулярных факторах, приводящих к размытию полос, и о пространственном строении молекул. Стабилизация определенных радикалов в твердых матрицах при низких температурах открывает возможность получения квазилинейчатых спектров Шпольского не только для молекул, но и для радикалов (см. стр. 355).

Многочисленны исследования электроно-колебательных спектров ароматических молекул с цепочечной структурой, широко используемых в качестве сцинтиллирующих добавок (полифенилы, дифенилполиены, арилэтилены, арилоксиадиазолы, диарилдивинилбензолы, арилнафтоксазолы и бензоксазолы и т. д.). Описаны исследования спектров по методу Шпольского для соединений ряда ароматических альдегидов, кетонов, diketонов, разных красителей и родственных соединений (ксантон, акридоны, фталимиды, тиюиндигоиды и индигоиды), N-гетероароматических молекул (аза-гетероаналоги трифенилена, хинолин и бипиридилы). Наконец, получена квазилинейная структура для спектров сложных молекул из класса фталоцианинов и порфиринов.

Для получения квазилинейных спектров Шпольский с сотр. использовали сравнительно простую методику, которая кратко состоит в следующем: 1) используются сильно разбавленные растворы с концентрацией 10^{-4} — 10^{-5} моль/л, так что взаимодействие между растворенными молекулами практически отсутствует; 2) в качестве среды применяются инертные, нейтральные растворители — насыщенные *n*-углеводороды; 3) растворы охлаждаются до низкой температуры (77, 20 и 4° K), замерзающие в виде кристаллической массы; 4) исследуются спектры таких замороженных растворов.



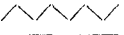




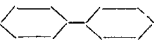
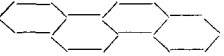
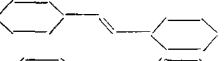
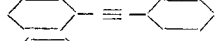
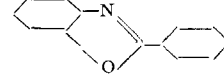

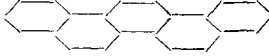

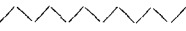
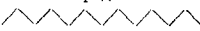
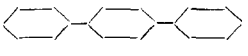
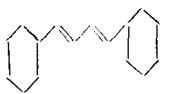
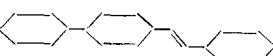
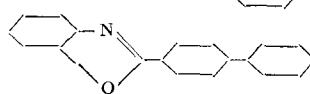
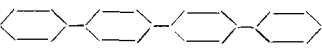
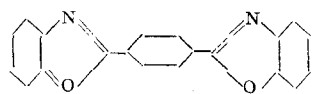
Метод Шпольского был распространен и на соединения, непосредственно не растворяющиеся в *n*-углеводородах, путем использования смешанных растворителей. Так, для получения спектров фталоцианинов использовался раствор в ацетоне³, который затем разбавляли *n*-углеводородами. В обзоре⁴ отмечено, что при разбавлении бензольного раствора перилена гексаном получался спектр, не отличающийся от спектра чисто гексанового раствора. Индиго и индигоиды удалось растворить в гексане посредством диоксанового раствора⁵. Аналогичный прием использован для получения спектров N-замещенных акридона^{6,7}.

Был расширен и круг матриц, в которых удается получить квазилинейную структуру. Шпонер, Канда и сотр.⁸⁻¹⁰ показали, что такие спектры получаются и в матрице циклогексана. Щереметьев и Вальдман¹¹ получили квазилинейный спектр перилена в дибензиламинэтаноле. На примере пирена в полиизобутилене нами была показана^{12,13} возможность разрешения квазилинейной структуры в полимерной матрице. В обзоре⁴ сказано, что спектры пирена обнаруживают квазилинейную структуру в гексиловом спирте при 77° K.

Замечательной особенностью квазилинейных спектров является часто появляющаяся мультиплетная структура электронно-колебательных полос, так что спектр представляет собой наложение нескольких одинаковых, но смещенных друг относительно друга молекулярных спектров. Степень разрешенности и мультиплетная структура полос оказываются очень индивидуальными для системы растворенное вещество — растворитель. Анализ особенностей квазилинейчатых спектров позволил установить одну из важных причин размытия структуры спектров твердых растворов — неодинаковое возмущение электронных уровней растворенных молекул полем окружения (вследствие неоднородности матрицы), приводящее к разбросу энергий (частот) электронных переходов у сово-

ТАБЛИЦА 1

Роль соразмерности молекул растворителя и люминофора для наилучшего разрешения колебательной структуры электронных полос. В верхнем ряду приведены углеродные скелеты молекул *n*-углеводородов, ниже — скелеты молекул люминофоров (под *n*-углеводородом, в котором наблюдается наилучшее разрешение)

| Пентан  | Гептан  | Октан  | Нонан  | Декан  |
|---|---|--|--|---|
|  |   |     |  |  |
| Ундекан  | Додекан  | Тетрадекан  | | |
|   |   |   | | |

купности молекул. Опыт показывает возможность устранения такого разброса путем подбора подходящего растворителя. Хотя нет общего рецепта подбора растворителя, в котором для данного соединения можно ожидать наилучшее разрешение структуры, в некоторых случаях можно воспользоваться закономерностью, установленной Болотниковой. Она показала¹⁴⁻¹⁶, что наилучшее разрешение спектров полиаценов наблюдается в тех углеводородах, молекулы которых близки по размерам к молекулам полиацена. Так, для нафталина наилучшее разрешение получено в пентане, для антрацена — в гептане, нафтацена — в нонане (табл. 1). Аналогичный результат был получен для некоторых анулярированных углеводородов: хризена — в работе¹⁷, пичена¹⁸, бензантрацена¹⁹. Гобов^{20, 21} показал справедливость такого выбора для ряда дифенил — терфенил — кватерфенил и дифенилполиенов — стильбена и дифенилбутидиена, а в работе²² показано, что такой выбор растворителя справедлив и для некоторых бензоксазолов (см. табл. 1). Однако это не является строгим правилом. В качестве иллюстрации укажем, что спектр 1,4-дистирилбензола, молекула которого удлинена на стирильную группу по сравнению со стильбеном, наиболее резко оказывается в гексане²³, а не в *n*-углеводородах с более длинной цепью. Большая чувствительность структуры к растворителю, концентрации и способу замораживания, а в определенных случаях и к примесям, является хорошим индикатором для изучения тонких эффектов межмолекулярного взаимодействия.

Опубликованы экспериментальные работы по выяснению природы мультиплетности²⁴⁻²⁶, на которых мы не будем останавливаться; подробное рассмотрение этих вопросов содержится в обзорах Шпольского^{4, 27-30}. Цель настоящего обзора — осветить успехи, достигнутые в изучении и интерпретации электронно-колебательных спектров молекул раз-

личных классов, показать, какая новая информация получена по вопросам связи электронных спектров со строением (проявление в спектрах особенностей природы электронного перехода, электронной и пространственной структуры молекул, особенно в возбужденном состоянии). Квазилинейную структуру удастся получить не для всех молекул. В настоящем обзоре предпринята также попытка оценить, какие факторы внутримолекулярного строения влияют на разрешение (или размытие) структуры.

Высокая чувствительность и характеристичность квазилинейных спектров послужили основой для ряда спектрально-аналитических методов как качественного и количественного определения веществ в различных продуктах. Эти вопросы будут рассмотрены в п. 4.

2. Результаты по квазилинейным спектрам различных классов соединений

Ароматические полициклические конденсированные углеводороды. В табл. 2 указаны соединения этого класса, которые были изучены по методу Шпольского; для всех них удалось получить квазилинейную структуру в надлежащем растворителе. Общей характерной чертой колебательной структуры электронных полос соединений указанного клас-

ТАБЛИЦА 2

Ароматические конденсированные углеводороды с исследованными квазилинейными спектрами

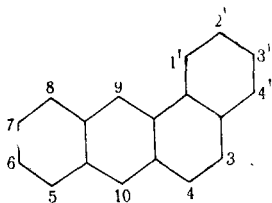
| Соединение | Ссылки на литературу | Соединение | Ссылки на литературу |
|----------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| Бензол | 8, 31, 32 | 1,2,4,5-Дибензпирен | 48 |
| Нафталин | 15, 33—35 | 3,4-Нафто-6,7-бензпирен | 47 |
| Антрацен | 14, 16, 36, 37 | 3,4,8,9-Дибензпирен | 48 |
| Нафтацен | 14, 16, 37 | 1,12-Бензперилен | 49, 50 |
| Фенантрен | 38—41 | Перилен | 51—53 |
| Бензантрацен | 19 | Трифенилен | 54, 55 |
| Хризен | 17 | Флуорантен | 56 |
| Дибензантрацен | 14 | Флуорен | 8, 57, 58 |
| Пирен | 14, 42, 43 | Аценафтен | 58, 59 |
| 1,2-Бензпирен | 44 | Рубицен | 60 |
| 3,4-Бензпирен | 45 | Азулен | 61 |
| Пицен | 18, 46 | Пентацен | 46 |
| Пентафен | 46 | Бензнаф | 46 |

са является то, что в ней преимущественно выступают частоты нормальных колебаний углеродного скелета. Частоты колебаний, активные в спектрах люминесценции, соответствуют колебаниям молекулы в основном электронном состоянии и совпадают или очень близки по значениям к частотам, активным в спектре комбинационного рассеяния того же соединения. Другой особенностью структуры электронных полос ароматических углеводородов является проявление в них общих, близких по значению частот. Аналогичная картина проявления очень сходных частот наблюдается и в ИК спектрах различных ароматических углеводородов, что как раз и делает последние малохарактеристичными, непригодными для аналитических целей. Мы не останавливаемся подробно на вопросах связи между электронно-колебательными спектрами и строением молекул данного класса, поскольку это было сделано в обзоре⁶².

Ароматические углеводородные радикалы. Грейцер и Лич⁶³ удалось получить очень структурные спектры поглощения (ν_{0-0} — 21580 см^{-1}) и флуоресценции (ν_{0-0} — 21630 см^{-1}) бензильного радикала при 77° К в

матрице метилциклогексан + изопентан (2 : 3). В спектре флуоресценции выделены колебательные частоты 570, 965, 1050, 1295 и 1460 см^{-1} , часть из которых близка к частотам колебания бензола. Рипош⁶⁴ исследовал спектры флуоресценции бензильного радикала при 88° К, также возникающего в результате фотолиза толуола, в новых матрицах — циклопентане, метилциклопентане и метилциклогексане. В этих условиях им получены квазилинейчатые спектры с большим числом квази-линий и сделан детальный колебательный анализ с отнесением частот к определенным типам нормальных колебаний. Выделены колебательные частоты 363, 532, 820, 872, 982, 1017, 1087, 1145, 1376, 1439, 1475, 1540 и 1593 см^{-1} (в циклопентане). Милешина, Нурмухаметов, Шигорин и Наджмутдинов⁶⁵ получили квазилинейчатый спектр флуоресценции бирадикала дифенилметилена в матрице гексана при 77° К. Этот спектр обусловлен $T^* \rightarrow T_0$ -переходом (основное состояние дифенилметилена является триплетным) и интерпретируется частотами 630, 800, 1012, 1170, 1600 см^{-1} , которые близки к частотам колебаний бензольного кольца, активных и в спектрах флуоресценции бензильного и трифенилметильного радикалов.

Замещенные ароматические углеводороды. Введение заместителей влияет на электронную структуру и переходы, на симметрию и пространственную конфигурацию молекулы, меняет ее размеры и характер взаимодействия с молекулами растворителя. Все это отражается не только на положении и интенсивности электронных полос, но и на характере колебательной структуры и степени ее разрешения. Рассмотрим первоначально спектры алкил-, галоидо-, и винил-производных ароматических углеводородов. Харитонов⁶⁶ исследовала квазилинейчатые спектры α - и β -метилнафталинов в гексане при 20° К. Дикун^{67, 68} получил квазилинейные спектры ~ 40 производных 1,2-бензантрацена с алкильными и галоидозаместителями.



Фенина^{19, 69} более детально исследовала и интерпретировала колебательную структуру спектров флуоресценции 1,2-бензантрацена и всех его монометильных производных и определила по квазилинейным спектрам частоты длинноволнового ${}^1L_b \rightarrow {}^1A_1$ -перехода. Было установлено, что максимальный длинноволновый сдвиг (450 см^{-1}) наблюдается при введении группы CH_3 в положения 9 или 10, большой сдвиг для 3-метилзамещенного (300 см^{-1}), примерно одинаковый сдвиг средней величины 100 см^{-1} при замещении в положениях 1', 2', 4' и 7-, малый сдвиг для 3'-, 5-, 8- и 4- CH_3 -замещенных, а для 6- CH_3 -бензантрацена наблюдается даже некоторый коротковолновый сдвиг. Величины сдвигов лишь в некоторых случаях согласуются с предсказаниями теории влияния алкильных заместителей на энергии электронных переходов бензантрацена. На основе анализа квазилинейных спектров поглощения сделано заключение о том, что частота ${}^1L_a \rightarrow {}^1A_1$ -перехода в бензантраcene на 1600—1700 см^{-1} выше частоты ${}^1L_b \rightarrow {}^1A_1$ -перехода. Спектры всех производных, кроме 3-метилзамещенного, получены наиболее резкими в октане. Спектры 3-метилзамещенного являются одинаково редкими в гексане и гептане, но более раз-

мыты в октане. Отмечено, что стерически затрудненные заместители в положениях 9 и 1' значительно размывают структуру. Уткина⁷⁰⁻⁷² систематически исследовала производные антрацена. Она показала, что введение алкильных заместителей (метил-, этил-, пропил-) понижает частоту электронного перехода на величину порядка 700—750 см^{-1} , а введение двух алкильных заместителей оказывает смещение примерно вдвое большее. Присоединение аллильного радикала с изолированной от π -системы антраценового ядра двойной связью — $\text{CH}=\text{CH}_2$ вызывает такое же смещение спектров, как и алкильные радикалы. Когда же двойная связь сопряжена (в 9-винилантрацене), длинноволновый сдвиг полосы составляет примерно 2000 см^{-1} , т. е. величину, характерную для увеличения π -системы на двойную связь в направлении рассматриваемого электронного перехода. Структура спектра флуоресценции оказывается тем более размытой, чем больше стерических затруднений в молекуле. Особенно сильное размытие наблюдается в результате введения винильных групп. Для производного фенантрена — ретена получена квазилинейная структура, оказавшаяся очень сходной со структурой спектров незамещенной молекулы. Получена квазилинейная структура и для галоидопиринов. Отмечено, что введение галоидов значительно улучшает разрешенность структуры. Вальдман¹¹ получила квазилинейный спектр флуоресценции для сложного производного перилена — диизобутилового эфира 3,9-периленкарбоновой кислоты. Производные углеводородов с электронодонорными группами NR_2 , NR , OR , SR (соответственно, ароматические амины, эфиры, тиоэфиры) будут рассмотрены ниже.

N-Гетероаналоги ароматических углеводов исследованы по методу Шпольского значительно меньше. Это, по-видимому, связано с большими трудностями разрешения их структуры. Во-первых, многие из них либо не флуоресцируют, либо слабо флуоресцируют в неполярных растворителях, из-за сильной дезактивации путем синглет-триплетной конверсии с участием возбужденных $\pi\pi^*$ -состояний⁷³⁻⁷⁶. Во-вторых, благодаря n -электронам атома N такие молекулы легко ассоциируют с полярными молекулами, следы которых почти всегда присутствуют в углеводородных растворителях.

Мамедов описал квазилинейные спектры фосфоресценции хинолина в гексане⁷⁷, в пентане⁷⁸ и 5,6-бензхинолина в гексане⁷⁸. Рузевич^{79, 80} разрешил структуру полос фосфоресценции 1,4-дiazотрифенилена и 1-азотрифенилена. Эль-Саид⁸¹ сообщил о квазилинейной структуре полосы люминесценции пиридазина в гексане.

Полифенилы и дифенилполиены. Гобов^{20, 21, 82-84} описал структурные спектры люминесценции дифенила, терфенила и кватерфенила при 77° К. Он показал, что наилучшее разрешение структуры для более длинных молекул полифенилов получается в углеводородах с более длинной цепью: для дифенила — в гексане и гептане, терфенила — в ундекане, кватерфенила — в цетане ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$). Полоса флуоресценции 0—0-перехода в дифениле имеет частоту 33 355 см^{-1} и более низкое значение у терфенила — 30 715 см^{-1} , у кватерфенила — 28 080 см^{-1} , т. е. при увеличении молекулы на фенильное звено частота понижается примерно на 2600 см^{-1} . Общей характерной чертой структуры спектров флуоресценции полифенилов является доминирование частоты пульсационного антисимметричного колебания бензольного кольца 1600 см^{-1} . В спектрах терфенила и кватерфенила она образует интенсивные прогрессии, определяя периодический вид структуры. Протяженность их полос флуоресценции определяется обертонами 4·1600 см^{-1} . Дифенил обладает структурной полосой фосфоресценции с ν_{0-0} — 22905 см^{-1} ; для терфенила и кватерфенила видимой фосфоресценции не наблюдается.

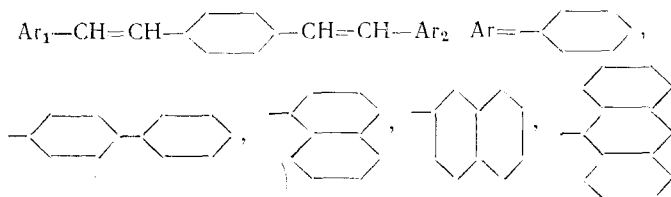
Еще в 1935 г. Хауссер, Кун и др.⁸⁵ провели систематические исследования спектров поглощения и люминесценции ряда дифенилполиенов $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - (-\text{CH}=\text{CH}-)_n - \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ с $n = 1 \div 7$. Авторы отметили закономерное смещение спектров в область более длинных волн с увеличением числа полиеновых групп в молекуле. Структура спектров флуоресценции дифенилполиенов очень сходна и описывается сериальной формулой $\nu = \nu_0 - 1550 \cdot n_1 - 1660 \cdot n_2$; где $n_1, n_2 = 0, 1; 2, 3$, а ν_0 равна для стильбена ($n = 1$) — $29\,730 \text{ см}^{-1}$, для дифенилбутадиена ($n = 2$) — $27\,250 \text{ см}^{-1}$, для дифенилгексатриена ($n = 3$) — $24\,900 \text{ см}^{-1}$, для ($n = 4$) — $22\,135 \text{ см}^{-1}$ и ($n = 5$) — $19\,870 \text{ см}^{-1}$. Впоследствии неоднократно исследовалась колебательная структура спектров стильбена. Гобов⁸³, Левшин и Мамедов⁸⁶ разрешили колебательную структуру полосы флуоресценции и длинноволнового поглощения при 77° К в октоне. Малыхина и Шпак⁸⁷ изучили квазилинейчатые спектры в поляризованном свете монокристалла октан — стильбен, а Дик и Макклур⁸⁸ — монокристалла дибензил — стильбен. Частота $S_1^* - S_0$ -перехода стильбена в октоне равна $30\,034 \text{ см}^{-1}$, в дибензиле — $29\,903 \text{ см}^{-1}$. Все указанные авторы показали, что вид спектра определяется преимущественно прогрессиями частоты валентного колебания этиленовой группы ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в флуоресценции $1640\text{--}1650 \text{ см}^{-1}$ в поглощении — 1600 см^{-1}). Кроме того, в спектре выступают самостоятельно и в комбинации с ней еще семь частот, большинство из которых отнесено к скелетным колебаниям бензольных ядер.

Структурные спектры флуоресценции стильбена, дифенилбутадиена и дифенилгексатриена во многом сходны со спектрами полифенилов. Их структура имеет подобный периодический вид, который определяется прогрессиями частоты валентного колебания этиленовой и полиеновых групп. В стильбене эта частота равна 1640 см^{-1} , в дифенилбутадиене 1616 см^{-1} , в дифенилгексатриене 1600 см^{-1} (для последнего наблюдается лишь грубая колебательная структура: спектр состоит⁸⁹ из широких полос с $\Delta\nu \sim 400 \text{ см}^{-1}$). Полоса $0-0$ -перехода в стильбене ($30\,034 \text{ см}^{-1}$) очень близка по положению к полосе терфенила ($30\,715 \text{ см}^{-1}$), а полоса в дифенилбутадиене ($27\,948 \text{ см}^{-1}$) — к полосе кватерфенила ($28\,080 \text{ см}^{-1}$), таким образом, замена внутренних фенильных звеньев в цепи полифенила на этиленовую связь по существу не меняет положения полосы поглощения и флуоресценции такой цепочечной π -системы. Однако это справедливо только для начальных членов молекул полифенилов; при дальнейшем удлинении полифенильной цепи снижение частоты длинноволнового перехода происходит на значительно меньшую величину, чем при удлинении полиеновой цепи в дифенилполиенах⁹⁰.

Арилэтилены. Наиболее структурные спектры флуоресценции арилэтиленов в n -углеводородах при 77° К получены^{89, 91} для фенилстильбена — в ундекане и додекане, ди- α -нафтил-, ди- β -нафтил-, α -нафтил- β -нафтил- и β -нафтилфенилэтиленов — в гексане. Спектр флуоресценции дифенилстильбена во всех n -углеводородах удается разрешить лишь на широкие полосы ($\Delta\nu \sim 300 \text{ см}^{-1}$). Понижение температуры до 20° К не привело к дополнительному разрешению структуры спектра фенилстильбена, наблюдалось⁸⁹ только некоторое сужение полос. Для электронно-колебательных спектров арилэтиленов характерна общая черта — периодический вид структуры. В качестве интервала периода выступает частота диапазона $1600\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$, отнесенная к валентному колебанию этиленовой связи. Значение частоты понижается с утяжелением арильных радикалов и повышением эффективности сопряжения (оцениваемой по понижению частоты электронного перехода). В спектре флуоресценции стильбена она имеет значение 1640 см^{-1} , у β -нафтилфенилэтилена

1635 см^{-1} , у фенилстильбена 1620 см^{-1} , α -нафтил- β -нафтилэтилена 1610 см^{-1} , ди- α -нафтилэтилена 1600 см^{-1} . Ширина полосы флуоресценции этих молекул определяется интервалом $4 \times 1600 \text{ см}^{-1}$, а максимумы спектра флуоресценции при комнатной температуре отстоят друг от друга примерно на 1600 см^{-1} .

Диарилдивинилбензолы



Спектры флуоресценции исследовались²³ при 77° К в растворах гексана, гептана, октана, нонана, ундекана, гептадекана. Для большинства соединений удалось получить хорошо разрешенную колебательную структуру. Наиболее узкие полосы получены для растворов дистирилбензола и ди- β -нафтилдивинилбензола в гексане. Полосы в спектрах флуоресценции ди-бифенил-, ди- β -нафтил-, β -нафтилфенил-, α -нафтилфенил- и бифенилфенил-дивинилбензолов оказались более диффузными, а спектр флуоресценции диантрилдивинилбензола имеет очень широкие полосы. Плохое разрешение структуры последних соединений связано с существенно неплоской структурой молекул из-за больших стерических затруднений. Общей характерной особенностью структурных спектров диарилдивинилбензолов является периодический вид структуры, в которой доминируют частоты диапазона 1550—1520 см^{-1} , являющиеся валентными колебаниями дивинилбензольной группы и их обертоны.

Арилацетилены. Гобов⁸³ описал структурные спектры люминесценции и поглощения толана в *n*-октане. Спектр флуоресценции интерпретирован частотами 260, 524, 700, 1000, 1150, 1493, 1600 и 2232 см^{-1} ; в фосфоресценции выделены те же частоты, кроме 524 и 1493 см^{-1} . Частота 2232 см^{-1} , наиболее характеристичная для спектра и комбинирующая с остальными частотами, обнаруживает заметную ангармоничность и отнесена к валентному колебанию ацетиленовой группы. В спектре поглощения значение частоты понижено до 2150 см^{-1} . Частоты 1000 и 1600 см^{-1} интерпретированы как характеристичные частоты бензольных колец.

В работе⁹² описаны структурные спектры длинноволнового поглощения, флуоресценции и фосфоресценции фенилацетилена. В спектрах люминесценции также активно проявляется частота колебания тройной связи, значение которой понижено до 2100 см^{-1} из-за кинематических факторов. Но эта частота уже не является доминирующей в спектре, столь же активны частоты бензольного кольца, особенно частоты 1600 и 1000 см^{-1} . В согласии с малой интенсивностью полосы длинноволнового поглощения наблюдается относительно малая интенсивность 0—0-полосы, что свидетельствует о частично запрещенном по симметрии электронном переходе. Наложение неполносимметричного колебания 600 см^{-1} частично снимает запрет. Отметим, что это характерно для таких производных бензола, как фенилацетилен, стирол, дифенил и нафталин. В полосе фосфоресценции такого запрета нет. Для фенилацетилена и толана характерна разность S_1^* — T -расщепления 10 000 см^{-1} , т. е. такая же, как в ряду полиаценов. Багратишвили и сотр.⁹³ получили квазилинейные спектры флуоресценции и фосфоресценции ди- β -нафтила, молекула которого существенно неплоская из-за стерических затруднений. Структура полос содержит много «нафталиновых» частот.

Бензоксазолы и нафтоксазолы. В работе²² были описаны и интерпретированы квазилинейчатые спектры флуоресценции 2-фенилбензоксазола, 2-бифенилилбензоксазола, 2-стирилбензоксазола, 1,4-ди-(2'-бензоксазолил)-бензола и 1,4-ди-(2'-бензоксазолил)-этилена в растворах *n*-углеводородов при 77°K. Показано, что спектр флуоресценции определяется $\pi\pi^*$ -переходом, а π -система этих молекул изоэлектронна с π -системой соответствующих арилэтиленов, например, π -изоэлектронны молекулы фенилбензоксазола и стильбена. Взаимодействие неподеленных пар электронов гетеро-атомов O и N как бы взаимно исключают их влияние на π -электронную систему. Подобие π -электронных структур определяет не только сходные электронные полосы, совпадение люминесцентных и сцинтилляционных свойств, но и одинаковый механизм образования колебательной структуры полос. Для структуры спектров характерна периодичность. В качестве периода выступают валентные колебания внутренней связывающей группы. В молекуле фенилбензоксазола таковой является связь C—N оксазольного кольца, и в структуре доминируют частоты 920, 1550 и 1610 см^{-1} , являющиеся, согласно интерпретации колебательных спектров⁹⁴, характеристическими колебаниями оксазольного цикла. В молекулах 2-бифенилилбензоксазола и 1,4-ди-(2'-бензоксазолил)-бензола внутреннюю связывающую группу составляет связь C=N и фенильное кольцо; в структуре спектра соответственно более активно выступает частота колебания фенильного кольца 1600 см^{-1} . В молекулах 2-стирилбензоксазола и 1,4-ди-(2'-бензоксазолил)-этилена вместо нее активно выступает частота колебания этиленовой группы 1640 см^{-1} . В работе⁹⁵ получены и проанализированы структурные спектры поглощения тех же соединений. Очень четкие структурные электронно-колебательные спектры флуоресценции и поглощения получены⁹⁶ для фенилнафтоксазолов и менее структурные — для бифенилилнафтоксазолов. Их электронные полосы оказались сходными с полосами соответствующих нафтилфенилэтиленов и бифенилнафтилэтиленов.

Ароматические амины, спирты и эфиры. Электронные полосы длинноволнового поглощения и люминесценции аминок- и N-диалкиламинзамещенных ароматических углеводородов в растворах при комнатной температуре имеют вид широких бесструктурных полос. В стеклообразных растворах при низкой температуре они разрешаются на ряд сравнительно широких полос. Ермолаев⁹⁷ описал такие спектры флуоресценции и фосфоресценции с грубой колебательной структурой ряда ароматических аминов в растворах ЭПА (петролейный эфир+этиловый спирт+изопентан) при 77° K. Для тех соединений, в которых аминогруппа не включена в жесткий скелет и способна вращаться относительно оси C—N (например, в анилине, диметиланилине, дифенил- и трифениламине), не удается наблюдать более четкого разрешения структуры в *n*-углеводородных растворах по сравнению со стеклообразными растворами. Когда же аминогруппа жестко фиксирована в молекуле, тогда удается получить для них квазилинейчатую структуру. В работе⁹⁸ получены спектры карбазола в гексане и гептане. В работе⁷ описаны квазилинейчатые спектры акрида. В спектрах флуоресценции и фосфоресценции этих молекул имеются чистоэлектронные полосы высокой интенсивности, свидетельствующие о разрешенном характере переходов. В структуре активны скелетные колебания, особенно бензольного кольца — 1600 см^{-1} . Попытки получить хорошо разрешенную структуру электронных полос ароматических спиртов и эфиров типа фенола, нафтолов, анизол, метокси-нафталинов и т. п. в растворах *n*-углеводородов также не дали положительных результатов. В тех же случаях, когда мостик —O— или —S— включен в жестко фиксированную структуру, получение квазилинейчатых спектров

оказывается возможным (дифениленоксид, дифениленсульфид)⁹⁸. В работе¹⁰⁰ описаны квазилинейные спектры флуоресценции и фосфоресценции дифениленоксида. В работах^{99, 100} исследованы квазилинейные спектры дифениленоксида и карбазола.

Альдегиды и кетоны. В работе¹⁰¹ исследованы спектры люминесценции алифатических альдегидов — формальдегида, ацетальдегида, пропаналя, бутанала и кетонов — ацетона, диэтилкетона, этилметилкетона, циклогексанона, цикlopentanона и циклогептанона в парах и замороженных при 77°K растворах *n*-углеводородов. В парах и растворах наблюдались малоструктурные полосы испускания; отмечено, что некоторые улучшения структуры в растворах наблюдаются для альдегидов при переходе от бутанала к этаналу. Испускание приписано $T_{пл*} \rightarrow S_0$ -переходу. Спектры $\pi\pi^*$ -фосфоресценции и длинноволнового $\pi\pi^*$ -поглощения ароматических альдегидов и кетонов (бензальдегид, ацетофенон, бензофенон и их замещенные) разрешаются в *n*-углеводородах при 77° K на небольшое число широких полос, как и в стеклообразных растворах^{102, 103}. В их структуре удается хорошо выделить лишь частоты валентного колебания группы C=O, которые образуют интенсивную прогрессию. В полосах фосфоресценции эта частота имеет значения 1680—1660 $см^{-1}$, соответствуя колебанию в основном электронном состоянии, в полосах поглощения она понижается до 1200 $см^{-1}$, свидетельствуя о сильном ослаблении связи C=O в возбужденном $\pi\pi^*$ -состоянии. В этом состоянии также заметно увеличивается равновесное расстояние в группе C=O, что определяет характер распределения интенсивности полос. Когда кетогруппа включена в жесткую структуру, то удается наблюдать квазилинейную структуру для $\pi\pi^*$ -фосфоресценции. Шигорин и Щеглова¹⁰⁴ сообщили о квазилинейном спектре фосфоресценции антрацена, автор и др.^{2, 25} — для антрахинона. В работе²⁵ детально проанализирована квазилинейная структура спектра $\pi\pi^*$ -фосфоресценции антрахинона. Показано, что частота $\nu_{C=O}$ образует доминирующие прогрессии и комбинирует со всеми остальными колебательными частотами, активными в спектре. В ароматических альдегидах и кетонах с $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией удается получить квазилинейчатую структуру ее полосы, как это показано на примере бифенилальдегида, α - и β -нафталальдегидов¹⁰⁵.

В серии работ Шигорина, Щегловой и Докунихина^{106–111} исследовано влияние внутримолекулярного взаимодействия различных атомных группировок в производных антрахинона и других хинонах на квазилинейные спектры люминесценции и длинноволнового поглощения. Показано, что введение β -заместителей различной природы (β -галогиды^{2, 25}, β -карбоксо- и β -карбоалкокси группа¹⁰⁶, β -алкилы¹⁰⁷) в молекулу антрахинона не изменяет природы полосы люминесценции. Спектры люминесценции β -замещенных антрахинона определяются $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией и обладают колебательной структурой, подобной структуре спектра антрахинона, в которой доминирует прогрессия частоты колебания группы CO антрахинонового кольца. β -Заместители лишь несколько меняют положение спектра и мультиплетность его полос. Введение α -заместителей (α -алкилы и α -арилы¹⁰⁷, α -галогиды¹⁰⁸) приводит к значительному длинноволновому смещению полос поглощения и появлению полосы флуоресценции, часто с размытой структурой. Особенно сильные изменения спектров вызывают α -оксизаместители и их эфиры¹¹¹. Для первых это можно связать с появлением прочной внутримолекулярной водородной связи с образованием квазиароматического цикла. С наличием такого цикла связывается появление квазилинейной структуры в спектрах поглощения и флуоресценции 1,4-диокси-, 1, 2,5, 8- и 1, 4,5,8-тетраоксиантрахинонов, значительно смещенных в область более длинных волн по

сравнению со спектрами антрахинона. В работе ¹¹⁰ исследовано влияние природы и положения заместителя на структурные спектры в ряду производных нафтохинона, а в работе ¹⁰⁴ — зависимость спектров хинонов от числа и взаимного положения кетогрупп, включенных в ароматическое кольцо (антрон, фенантренхинон, антрахинон).

Эфиры дикарбоновых кислот. Иванова ¹¹¹ получила структурные спектры флуоресценции двух диэтиловых эфиров ω , ω' -ди-карбоновых кислот. Четкое разрешение структуры для спектра $C_2H_5OOC(CH=CH)_6COOC_2H_5$ наблюдалось в *n*-октадециловом спирте (полуширина полос порядка 30—40 cm^{-1}) с начальной полосой $\nu_{0-0} = 20\,023\,cm^{-1}$. Полосы флуоресценции эфира $C_2H_5COO(CH=CH)_6COOC_2H_5$ оказались более диффузными ($\Delta\nu \sim 150\,cm^{-1}$) и примерно одинаковыми в додекане, цетане и октадециловом спирте. Наиболее характерны для структуры спектров частоты 1550 и 1140 cm^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям полиеновой цепочки. Полосы длинноволнового поглощения и флуоресценции определяются в этих эфирах $\pi\pi^*$ -переходом, поэтому характеристичные частоты карбоксильной группы не выступают четко в структуре.

Ксантон и акридоны. Молекула ксантона содержит два различно связанных с π -системой атома кислорода, взаимодействие которых определяет ряд примечательных особенностей. Под влиянием электронодонорного мостика — O — энергии $\pi\pi^*$ -переходов повышаются, а энергии $\pi\pi^*$ -переходов понижаются, так что $\pi\pi^*$ -полоса поглощения оказывается частично перекрытой $\pi\pi^*$ -полосой, хотя и остается длинноволновой, а уровни $T_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ очень близки по энергии, так что под влиянием растворителя наблюдается ¹¹² инверсия положений $T_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -уровней. В растворах *n*-углеводородов ксантон обладает короткоживущей $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией, а в спирте — длительной $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией. В растворах гексана и гептана при 77° К получена квазилинейная структура полос $\pi\pi^*$ -фосфоресценции и двух полос поглощения, связанных с $\pi\pi^*$ -переходами ($\nu_{S_2-S_0} = 29\,575$ и $\nu_{S_3-S_0} = 35\,370\,cm^{-1}$). Однако полоса $\pi\pi^*$ -поглощения в тех же условиях остается диффузной. Это позволяет уточнить один из различительных признаков Каша для $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -полос, который гласит, что в конденсированной фазе $\pi\pi^*$ -полосы диффузны, а $\pi\pi^*$ -полосы более структурны. Пример с ксантоном показывает, что это справедливо лишь относительно $\pi\pi^*$ -полос поглощения, но не $\pi\pi^*$ -фосфоресценции.

Колебательная структура спектра фосфоресценции ксантона имеет очень характерный периодический вид, определяемый тем, что частота $\nu_{C=O}$ образует интенсивные прогрессии и комбинирует со всеми остальными колебательными частотами. Значения частоты уменьшаются в обертонах, указывая на ангармоничность колебания $C=O$ -группы. В полосах $\pi\pi^*$ -поглощения такого доминирования одной из частот, которая была бы близка к частоте колебания группы $C=O$, не наблюдается.

В молекуле акридона мостик — NH — является более сильным электронодонорным заместителем, благодаря чему низшие возбужденные S_1^* - и T -уровни являются $\pi\pi^*$ -уровнями. Сам акридон не удается растворить в *n*-углеводородах, но его N-замещенные оказывается возможным исследовать в гексане путем разбавления последним диоксанового раствора ⁷. Для N-метил-, N-этил- и N-фенилзамещенных акридона удается получить квазилинейную структуру полосы $\pi\pi^*$ -фосфоресценции, в которой активны частоты скелетных колебаний. Частота колебания группы $C=O$ хотя и проявляется в спектре, но не является доминирующей частотой.

Фталимиды и нафталимиды. Хотя спектры поглощения и фосфоресценции фталимида и его N-замещенных обнаруживают в твердых стеклах при 77° К грубую колебательную структуру ¹¹³⁻¹¹⁵, первые попытки

получить квазилинейную структуру полос поглощения в *n*-углеводородах оказались безуспешными^{114, 115}. Это определяется, в первую очередь, плохой растворимостью фталимидов в *n*-углеводородах. Сам фталимид практически не растворяется, а его N-замещенные при охлаждении до 77°K легко выпадают из раствора, так что концентрация оказывается недостаточной для наблюдения спектра поглощения раствора. Нам¹¹⁶ удалось получить квазилинейную структуру спектра фосфоресценции N-метилфталимида в гексане при 77°K, который оказался состоящим из большого числа (более 30) тесно расположенных квази-линий. В структуре нет доминирующих частот, а интервалы, близкие к частоте валентного колебания группы C=O, не выступают отчетливо. Эта особенность структуры является важной дополнительной аргументацией для отнесения фосфоресценции фталимида к $\pi\pi^*$ -переходу.

Молекула нафталимида отличается от фталимида большей π -системой, что обуславливает иное расположение синглетных и триплетных $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -уровней и наличие флуоресценции у нафталимида. В гексане при 77°K спектр флуоресценции состоит из широкой диффузной полосы, на которую наложен ряд узких интенсивных полос. Однако лучшего разрешения структуры получить в *n*-углеводородах не удалось.

Тиоиндигоиды и индигоиды. Электронно-колебательные спектры тиоиндигоидных и индигоидных красителей были изучены с целью выяснения природы электронного перехода, определяющего их цветность, Нурмухаметовым, Шигориным, Козловым и Докунихиным^{5, 117, 118}. Спектр флуоресценции тиоиндиго^{118, 119} разрешается в гексане и гептане на двенадцать узких полос, более размытых в других *n*-углеводородах, начиная с октана. Эти полосы интерпретированы от начальной, резонансной 0-0-полосы — $18\,308\text{ см}^{-1}$ (в гексане) с помощью частот 220, 480 и 1546 см^{-1} . Последняя частота наиболее характеристична в спектре, с ней комбинируют остальные частоты, что и определяет двукратно повторенный вид структуры полос испускания. Характер распределения интенсивности в спектре свидетельствует о разрешенности перехода по симметрии и принципу Франка — Кондона. Частота 1540 см^{-1} отнесена к валентному колебанию центральной этиленовой группы. В поглощении наблюдается аналогичная структура, интерпретируемая частотами 220, 480 и 1500 см^{-1} . Хотя в состав молекулы входят две карбонильные группы, их характеристичные частоты, имеющие, согласно данным по ИК спектрам тиоиндиго, значение 1650 см^{-1} , не проявляются в структуре. Это объясняется тем, что длинноволновый переход молекулы тиоиндиго является π, π^* -переходом, при котором энергия возбуждения в значительной степени сосредоточена на группе C=C, а не на группах C=O, как это имеет место при $\pi\pi^*$ -переходе. Такая интерпретация спектра тиоиндиго находится в согласии с фактом его легкой фото-*цис-транс*-изомеризации, которую установили Роджер, Маргерум и Вайман. Процесс фотоизомеризации требует концентрации энергии возбуждения на связи C=C.

Изучены также¹³ структурные спектры некоторых производных тиоиндиго и родственных молекул, формулы которых представлены в табл. 3. Их спектры сохраняют общие характерные черты тиоиндигоидного спектра.

Хотя молекула красителя индиго отличается от тиоиндиго лишь заменой атомов S на группы —NH, они существенно различаются окраской: кристаллы первого имеют глубоко-синюю окраску, второго — красную. Для изолированных молекул индиго и тиоиндиго различия в поглощении значительно меньше. Изучение структурных электронно-колебательных спектров этих молекул позволило более основательно выяснить

ТАБЛИЦА 3

Данные по электронно-колебательным спектрам (при 77°К) арилоксадиазолов, арилбензоксазолов, тиюиндигоидов и индигоидов (поглощение и флуоресценция)

| Соединение | Ссылка на литературу | Соединение | Ссылка на литературу |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| 2,5-Арилоксадиазолы | | 2-Фенилнафт-[2,1d] | 97 |
| Бифенил- | 92 | 2-Бифенилнафт-[2,1d] | 97 |
| Дибифенилил- | 92 | 1,4-Ди-(2-бензоксазолил)-бензол | 22, 96 |
| Фенил-β-нафтил- | 92 | 1,4-Ди-(2-бензоксазолил)-этилен | 22, 96 |
| Ди-β-нафтил- | 92 | Тиюиндигоиды и индигоиды | |
| Фенил-α-нафтил- | 92 | Тиюиндиго | 120, 121 |
| Ди-α-нафтил- | 92 | 5,5'-Диметил- | 120, 121 |
| α-Нафтил-β-нафтил- | 92 | 6,6'-Дихлор- | 120, 121 |
| α-Нафтилстирил- | 92 | 6,6'-Диэтокси- | 120, 121 |
| Арилбенз- и арил- нафтоксазолы | | 5,5'-Динитро- | 120, 121 |
| 2-Фенилбенз- | 22, 96 | 6,6'-Динитроиндиго | 122 |
| 2-Бифенилилбенз- | 22, 96 | 5,5',7,7'-Тетрабром- | 122 |
| 2-Стирилбенз- | 22, 96 | 5,5',7,7'-Тетрахлор- | 122 |
| 2-Фенилнафт-[1,2d] | 97 | 5,5'-Дихлор- | 122 |
| | | N, N'-Диметил- | 122 |

их общие и индивидуальные свойства. Индиго непосредственно не растворим в *n*-углеводородах. Разбавляя диоксановый раствор гексаном соотношение 1:15) удалось получить при 77°К структурный спектр флуоресценции и поглощения^{5, 117}. Вид структуры оказывается сходным со структурой спектра тиюиндиго, однако протяженность спектра короче, число полос меньше (6) и интенсивность 0—0-полосы с частотой 16440 см⁻¹ по отношению к другим электронно-колебательным полосам заметно выше. Определенное сходство квазилинейных спектров тиюиндиго и индиго позволяет сделать вывод, что их цвет определяется электронным переходом одной природы, а наибольшую ответственность за возбужденное состояние несет группа C=C, частота колебаний которой наиболее характерна для структуры полосы этого перехода. Мостики —NH— в индиго оказываются более сильными ауксохромами, чем мостики —S— в тиюиндиго, вызывая более сильный (на 1900 см⁻¹) батохромный сдвиг полосы и более высокую интенсивность 0—0-полосы.

Изучение производных индиго (см. табл. 3) показало^{5, 117}, что галогенные заместители мало сказываются на структуре и положении спектра флуоресценции, заметней всего влияя на относительную интенсивность 0—0-полосы и приводя в некоторых случаях к более диффузной структуре. Метилирование NH-группы приводит к сильному батохромному сдвигу и размытию структуры электронных полос. Плохая растворимость индигоидов определяется их сильной ассоциацией в первую очередь благодаря сильным межмолекулярным водородным связям, как это показано Шигориным, Докунихиным и Грибовой на примере ассоциации молекул индиго между собой посредством водородных связей. Эта ассоциация и вызывает столь существенное различие в цвете красителей индиго и тиюиндиго (молекулы последнего не могут образовывать водородные связи между собой).

Порфирины и фталоцианины. Метод Шпольского впервые результативно применили Персонов и Литвин^{120, 121} к соединениям этих классов, имеющим важное биологическое значение. Наблюдаемые в обычных условиях три широкие полосы флуоресценции фталоцианина без метал-

ла разрешаются в октане при 77° К более чем на 30 полос, расположенных в области 6840—7775 Å, с характерным дублетным расщеплением ($\Delta\nu$ между дублетами 60 см^{-1}). Дублет 6939/6910 Å имеет резонансно совпадающие полосы поглощения. Спектр длинноволновой полосы поглощения примерно зеркально симметричен спектру флуоресценции и простирается от 6939 до 6248 Å. Квазилинейные спектры длинноволнового поглощения и флуоресценции получены также для фталоцианина магния, каждый из них разрешен более чем на 30 полос; имеется очень сложная мультиплетная структура. Спектр флуоресценции протопорфина в октане состоит из множества дублетов с $\Delta\nu=20 \text{ см}^{-1}$, и удовлетворительно интерпретируется колебательными частотами 240, 740, 790, 985, 1135, 1225, 1345, 1550, 1585 см^{-1} .

Персонов¹²¹ детально исследовал квазилинейные спектры фталоцианина в октане, нонане и декане при 77° К, дав их подробный колебательный анализ. Автор отметил изменение расстояния между дублетами в разных растворителях и на основе тонких особенностей структуры заключил, что в области длинноволнового поглощения наблюдается тонкая структура перекрывающихся полос двух электронных переходов с λ_{0-0} (I) — 6907/6917 Å (в декане) и λ_{0-0} (II) 6506/6530 Å (в декане).

Шкирман и Соловьев¹²² получили квазилинейные спектры поглощения и флуоресценции тетрабензопорфина и тетразапорфина в октане при 77° К. Ввиду плохой растворимости первый растворяли сначала в хлорбензоле, второй — в смеси пиридин — ацетон. Полосы тетразапорфина состоят из сложных мультиплетов, в которых наиболее интенсивны две компоненты. Интенсивный дублет 0—0-полосы наблюдается при 6115/6134 Å с $\Delta\nu=51 \text{ см}^{-1}$. Спектры флуоресценции и поглощения примерно зеркально симметричны и интерпретированы с помощью 17 колебательных частот. Квазилинейные спектры тетрабензопорфина состоят из характерных дублетов с интенсивными резонансными линиями 6580/6594 Å, интервал между которыми $\Delta\nu=32 \text{ см}^{-1}$. Между спектрами флуоресценции и поглощения зеркальной симметрии не имеется. В работе¹²³ описаны квазилинейные спектры порфина и дигидропорфина (хлорина) в октане и декане при 77° К. Эти соединения были растворены в *n*-углеводородах через буферный бензольный раствор. Спектры флуоресценции и поглощения порфина состоят из серий триплетов с резонансным триплетом 0—0-перехода 6127/6134/6149 Å (в октане). Структура спектра флуоресценции интерпретирована частотами 155, 310, 720, 786, 955, 974, 1014, 1057, 1176, 1222, 1263, 1319, 1361, 1389, 1409, 1456, 1497, 1539, 1605, 1615 см^{-1} . В спектре хлорина присутствуют примерно те же частоты, за исключением частот 786, 1176, 1319, 1456, 1605 см^{-1} . Эти частоты порфина отнесены к симметрии b_{1g} . Поскольку в порфине 0—0-переход считается запрещенным по симметрии, указанные частоты снимают запрет. Симметрия молекулы хлорина более низкая, и переход разрешен по симметрии, следовательно, в его спектре активны только полносимметричные колебания.

В работах^{124–127} были исследованы спектры поглощения и люминесценции азосоединений и азометиновых соединений в *n*-углеводородах и других растворителях. Было установлено, что арилазосоединения общей формулы $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$ становятся флуоресцирующими только при введении в арильное ядро *o*-оксизаменителя, когда благодаря внутримолекулярной водородной связи образуется шестичленный цикл, в который включена азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$. Спектры люминесценции оксиазосоединений разрешаются лишь на несколько широких полос. Аналогичная картина наблюдается и для спектров оксиазометиновых соединений, в которых оксигруппа введена в альдегидное ядро и образует прочную

внутримолекулярную водородную связь. Азометины оказываются флуоресцирующими и при введении заместителя $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ в p -положение фенильных колец. На примере α -оксиантрахинонов, оксиазосоединений и оксиазометиновых соединений можно заключить, что при наличии внутримолекулярной водородной связи обычно электронные полосы имеют диффузную структуру, однако повышение симметрии в диокси- и тетраоксиантрахинонах сопровождается улучшением разрешенности структуры. Более размытая структура по сравнению со спектрами бензофенонов наблюдается и для o -оксибензофенонов.

В подавляющем большинстве метод Шпольского применяли для разрешения структуры электронных полос люминесцирующих молекул. Однако в принципе он может быть использован и для получения квазилинейных спектров поглощения нефлуоресцирующих молекул. Это можно проиллюстрировать на примере азобензола, который не люминесцирует. Дик и Мак-Клур исследовали спектр поглощения смешанного кристалла азобензол — дибензил при 77 и 4° К и показали, что тогда как длинноволновая полоса $\pi\pi^*$ -поглощения не обнаруживает разрешенной структуры, полоса $\pi\pi^*$ -поглощения по положению и колебательной структуре подобна полосе поглощения стильбена. Наконец, имеются работы^{128, 129}, в которых наблюдались полосы триплет-триплетного поглощения в условиях метода Шпольского.

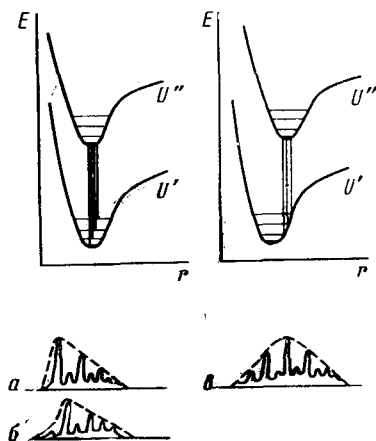
3. Электронно-колебательный спектр и строение молекулы

Электронные переходы в молекулах различаются типом возбужденного состояния ($\pi\pi^*$ или $\pi\pi^*$), которые реализуются при данном переходе; разрешенностью или запрещенностью по симметрии, по принципу Франка — Кондона; могут происходить между состояниями одной мультиплетности — синглет-синглетные или триплет-триплетные, или разной мультиплетности — синглет-триплетные. Все отмеченные черты составляют природу электронного перехода, которая существенно сказывается на виде колебательной структуры.

Когда переход разрешен по симметрии, то полоса чистоэлектронного перехода в системе электронно-колебательных полос отчетливо выступает в спектре и сравнительно высока по интенсивности (если не действуют другие запреты, например, запрет Франка — Кондона). В структуре полосы доминируют частоты полносимметричных колебаний в основном того скелета, который охватывается электронной системой, возбуждаемой при переходе. В случае углеводородов — это частоты колебания углеродного остова, охватываемого π -системой. Значения частот в спектрах флуоресценции и фосфоресценции (где выступают колебания основного электронного состояния) совпадают или очень близки к значениям частот, определяемых по спектру комбинационного рассеяния того же соединения. В спектрах же поглощения те же колебания могут иметь несколько измененные значения частот, что затрудняет идентификацию типа колебаний. Однако благодаря закону зеркальной симметрии идентификация оказывается часто возможной и, таким образом, можно оценивать изменение частот колебаний в различных электронных состояниях. Кроме полносимметричных колебаний, в структуре могут выступать и определенного типа неполносимметричные колебания, а именно те, которые сохраняют разрешенность перехода по симметрии, но меняют направление его поляризации. Это было показано в серии работ Циммермана и Юоопы^{130–135} по исследованию поляризационных спектров поглощения и флуоресценции при -180° спиртовых растворов нафталина, фенантрена, антрацена, тетрацена, тетрафена, хризена, пирена, перилена и

азулена. Дерр с сотр.^{136–138} показал проявление неполносимметричных колебаний, поворачивающих плоскость поляризации электронно-колебательного осциллятора на 90° , в спектрах фосфоресценции растворов ряда ароматических углеводородов. Шпак и Малыхина установили в спектре флуоресценции стильбена две взаимно перпендикулярно поляризованные серии полос. Примерами молекул, в квазилинейчатых спектрах которых удалось установить проявление неполносимметричных колебаний, являются нафталин, фенантрен и пирен. Болотникова показала, что в спектре флуоресценции нафталина в пентане при 77°K проявляется частота 495 см^{-1} колебания симметрии b_{1g} ; комбинирующие с ней частоты полносимметричных колебаний образуют вторую серию полос, поляризованных, согласно исследованиям Мак-Клура, перпендикулярно по отношению к первой серии полос, начинающейся от начальной чистоэлектронной 0—0-полосы. Анализ квазилинейчатых спектров флуоресценции и фосфоресценции фенантрена позволил Пестейлю и Рабо⁴⁰ выделить в спектре частоты нормальных колебаний, число которых превышает общее число полносимметричных колебаний. На основании этого, используя данные по колебательным спектрам, авторы отнесли некоторые частоты к определенным неполносимметричным колебаниям. Климова⁴³ установила проявление частот неполносимметричных колебаний в спектрах пирена. Когда переход запрещен по симметрии, то чистоэлектронная полоса либо не проявляется, либо малоинтенсивна. Запрет по симметрии в этом случае снимается наложением на электронный переход определенного типа неполносимметричного колебания. Соответствующая электронно-колебательная полоса оказывается более интенсивной по сравнению с чистоэлектронной полосой и служит началом для прогрессий частот полносимметричных колебаний. Для таких электронных полос характерен случай б (см. рисунок) распределения интенсивности полос вдоль спектра, если в возбужденном состоянии равновесные межатомные расстояния остались близкими к расстояниям в основном состоянии. Такая картина колебательной структуры (малая интенсивность чистоэлектронной полосы, снятие запрета квантом неполносимметричного колебания и распределение интенсивности полос вдоль спектра по случаю б) имеет место в спектрах молекул бензола, коронена, трифенилена, имеющих запрещенный по симметрии 0,0-переход. Аналогичная ситуация наблюдается в спектрах дифенила и нафталина, где чистоэлектронный переход частично запрещен.

Если же электронный переход происходит в состояние с заметно измененными равновесными расстояниями, то чистоэлектронный переход оказывается запрещенным или сильно ослабленным вследствие принципа Франка — Кондона, и система полос такого перехода характери-



Картина различных случаев распределения интенсивности по электронно-колебательным полосам: случай а — для электронного перехода, разрешенного по симметрии и $r'_0 = r''_0$; случай б — для перехода, запрещенного по симметрии и $r'_0 \neq r''_0$; случай в — для перехода между состояниями с $r'_0 > r''_0$, u' и u'' потенциальные кривые основного и возбужденного состояний, r'_0 и r''_0 — равновесные расстояния в этих состояниях

зуется случаем *в* распределения интенсивности внутри этой системы (см. рисунок). Это имеет место для $\pi\pi^*$ -переходов карбонилсодержащих молекул, как показано на ряде ароматических альдегидов и кетонов, антрахиноне и др.

Таким образом, по относительной интенсивности чистоэлектронной полосы представляется возможность судить о степени разрешенности (или запрещенности) электронного перехода, а по виду распределения интенсивности — о характере запрещенности перехода.

Вид и степень разрешенности структуры тесно связаны с природой (типом) электронного перехода, что нашло отражение в одном из отличительных признаков $\pi\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -полос. Каша⁷³ указал, что структура $\pi\pi^*$ -полос обычно исключительно резка для паров, но сильно размыта в конденсированной фазе (жидкие и твердые растворы), тогда как структура $\pi\pi^*$ -полос оказывается в парах более диффузной, а в растворах, особенно при низких температурах, наблюдается улучшение разрешенности структуры. Нужно отметить, что эти различия выступают четко не всегда. Например, для молекул с нежесткой и неплюской структурой, как $\pi\pi^*$ -, так и $\pi\pi^*$ -полосы оказываются часто бесструктурными (влияние пространственной конфигурации на структуру будет рассмотрено ниже). Но в тех случаях, когда структурные факторы не приводят к размытому виду полос, сформулированная особенность полос $\pi\pi^*$ -переходов оказывается справедливой лишь для синглет-синглетных переходов, т. е. для $\pi\pi^*$ -полос поглощения и $\pi\pi^*$ -флуоресценций, когда она имеется.

Для $\pi\pi^*$ -полос фосфоресценции возможно разрешение квазилинейной структуры, как это было показано на примере молекул антрахинона, антрона, ксантона и др. В тех же условиях, благоприятствующих разрешению колебательной структуры, $\pi\pi^*$ -полоса поглощения остается бесструктурной или малоструктурной, тогда как для полос поглощения более высоких $\pi\pi^*$ -переходов наблюдается разрешение структуры. Если в молекуле $\pi\pi^*$ -уровни оказываются выше $\pi\pi^*$ -уровней при определенном изменении строения молекулы, то для полос $\pi\pi^*$ -поглощения, флуоресценции и фосфоресценции можно получить квазилинейную колебательную структуру (примеры молекул с $\pi\pi^*$ -фосфоресценцией и разрешенной структурой — α - и β -нафтаальдегиды, N-метилфталимид и N-замещенные акридоны). Тесная связь вида колебательной структуры с природой электронного перехода предоставляет новые возможности для суждения об этом переходе по особенностям структуры полосы.

Зависимость колебательной структуры электронных полос от пространственного строения. Для молекул ароматических углеводородов (с одним типом $\pi\pi^*$ -переходов) с жесткой структурой в большинстве случаев удается подобрать условия для четкого разрешения структуры. Введение в такие молекулы алкильных или галоидных заместителей, мало влияющих на энергию и природу $\pi\pi^*$ -переходов, может по-разному сказаться на виде структуры и ее степени разрешенности. Некоторые примеры спектров галоидпроизводных (галоидонафталины, галоидоантрацены, галоидопирены) показывают, что, несмотря на сильно полярный характер связи С — Галоид, что должно привести к усилению взаимодействия растворенной молекулы с растворителем, введение галоида обычно не сопровождается сильным размытием структуры. Более того, переход от пирена к галоидопиренам сопровождается таким сужением квазилиний при 77° К, какое наблюдается для спектров пирена при переходе от 77 до 4° К.

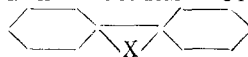
Спектры ароматических углеводородов (полифенилы, дифенилполиены, арилэтилены) обычно состоят из более диффузных полос, особенно у молекул со стерически затрудненными группами. Так, например, элек-

тропные полосы дифенила обнаруживают четкую структуру, которая при введении α -алкильных заместителей размывается. Если полосы поглощения и флуоресценции *транс*-стильбена имеют четкую структуру, то полосы поглощения *цис*-стильбена бесструктурны, а флуоресценция отсутствует.

Однако, если неплоская структура приводит к существенному ослаблению π -сопряжения, так что за электронные полосы основную ответственность несут арильные фрагменты молекулы, то эти полосы обнаруживают четкую структуру, которая подобна структуре полос углеводородов, соответствующих этому фрагменту. Мостик с сильно ослабленным сопряжением начинает выполнять роль некоторого заместителя. Такая картина наблюдалась для β -бинафтила и *цис*-изомера ди-(9-антрил)-этилена.

Введение мостиков, фиксирующих плоскую структуру, но не меняющих π -систему, способствует более четкому разрешению структуры.

В замещенных ароматических соединениях с электронодонорной группой $-\text{NR}_2$, $-\text{NR}-$, $-\text{OR}$, $-\text{O}-$, $-\text{SR}$ и $-\text{S}-$ неподеленная пара электронов гетероатомов $\text{X}=\text{N}$, O , S сопряжена с π -электронами, и их электронные полосы определяются возбуждением общей $\pi(2p_z)$ -системы электронов. Эти π , $\pi^*(2p_z)$ -полосы характеризуются некоторыми характерными особенностями, часть из которых обусловлена неполным сопряжением $2p_z$ -электронов гетероатома с π -электронами. Каша¹³⁹ обратил внимание, что в силу характера гибридизации орбиты неподеленных пар таких гетероатомов не строго параллельны p -орбиталям π -электронов, но могут составлять некоторый угол с ними, что приводит к неполному π -сопряжению. Этим он объяснил несколько меньшие значения коэффициентов экстинкции ϵ полос поглощения, обусловленных $\pi\pi^*(2p_z)$ -переходами по сравнению с коэффициентами ϵ полос, разрешенных $\pi\pi^*$ -переходов и уменьшение времени жизни фосфоресценции (т. е. увеличение вероятности триплет-синглетной конверсии в силу того, что $2p_z$ -орбита гетероатома, наклоненная к p -орбиталям π -системы, занимает как бы промежуточное положение между p -орбиталями и n -орбиталями, перпендикулярно ориентированными к p -орбиталям). Ввиду того, что отмеченные электронодонорные группы имеют возможность вращаться относительно связи $\text{C}-\text{X}$, угол наклона этой орбиты в разных электронных состояниях, вообще говоря, будет различным. Это, по-видимому, является одной из основных причин размытия структуры в спектрах ароматических аминов, спиртов, эфиров и тиоэфиров до такой степени, что их полосы обнаруживают лишь грубую, но не квазилинейную структуру. В пользу этого убедительно свидетельствует то, что при замыкании мостиков $-\text{NR}-$, $-\text{O}-$ или $-\text{S}-$ в жесткий цикл наблюдается квазилинейная структура электронных полос. Автором обзора и Гобовым⁹⁸ это было показано для молекул с общей формулой



$\text{X}=\text{NH}$ (карбазол), O (дифениленоксид или дибензофуран), S (дифениленсульфид). Автором, Шигориным и сотр.⁷ такой же результат получен для молекул акрида (9,10-дигидроакридина), ксантона и N -замещенных акридона.

Другой фактор, приводящий к размытию спектров соединений такого типа, связан с большой чувствительностью их электронных полос к растворителю. Для них наблюдается обычно значительное смещение полос при переходе от неполярного к полярному растворителю. Поэтому достаточно небольших полярных примесей в n -углеводородных растворителях, чтобы в растворе образовались молекулярные центры с заметным разбросом частот электронных переходов. В отношении нарушения плоской структуры из-за взаимодействия электронов неподеленной пары с

π -электронами исключительный пример предстает бензилиденанилин, в котором N-фенильное кольцо вывернуто из плоскости на 60° , так как при этом молекула обретает энергетически наиболее выгодную пространственную конфигурацию. Введение мостика $—O—$ (молекула фенилбензоксазола) приводит к плоской структуре молекулы, в которой π -электроны уже не сопряжены с π -электронами N-фенильного кольца. Если для бензилиденанилина наблюдаются широкие полосы поглощения и отсутствие флуоресценции, то полосы поглощения и флуоресценции 2-фенилбензоксазола обнаруживают четкую квазилинейную структуру.

4. Спектрально-аналитические применения

Высокая характеристичность квазилинейчатых электронных спектров нашла широкое применение для разработок на их основе спектрально-аналитических методик обнаружения и количественного определения малых количеств органических веществ. На основе квазилинейчатых спектров люминесценции удалось достигнуть такой высокой чувствительности в определении следов органических соединений (до 10^{-12} моль/л), которая раньше достигалась лишь для неорганических соединений. То обстоятельство, что свет люминесценции собран в таких спектрах в узкие полосы-квазилинии, позволяет проводить анализ на «уровне шумов», т. е. когда свечение других примесей в той же области по интенсивности сравнимо со свечением определяемого соединения. Высокая чувствительность, быстрота анализа, неограниченная воспроизводимость на одном и том же образце, отсутствие особых требований к анализируемому образцу — все это делает аналитические методы на основе спектров Шпольского очень эффективными и перспективными. Аналитические применения были развиты преимущественно для веществ, флуоресцирующих в видимой области. Спектры Шпольского оказались очень эффективными для обнаружения и определения канцерогенных ароматических соединений. Канцерогенные вещества были найдены и определены по содержанию в атмосферном воздухе ^{140, 141}, в табачном дыму ¹⁴², промышленных продуктах ¹⁴³, в различных копченостях ¹⁴⁴. Обнаружению и идентификации индивидуальных ароматических соединений в битумах и нефтях посвящены работы Ильиной, Алексеевой и Персонова ^{145–147}, идентифицировавших однозначно перилен, 1,12-бензперилен, коронен и пирен в нафтенсо-ароматических фракциях битуминозных веществ. Уткина ¹⁴⁸ определила без предварительного хроматографирования ряд ароматических углеводородов антрацен-фенантроновой фракции каменноугольной смолы.

В цикле работ Теплицкой, Флоровской и сотр. ^{149–154} описаны основанные на спектрах Шпольского аналитические определения органических веществ в горных породах различного происхождения, метеоритах и минералах. Органическое вещество присутствует в горных породах в небольших количествах (от 10^{-4} до $10^{-10}\%$ ¹⁵⁴), причем содержание определяемых ароматических углеводородов часто составляет всего лишь $10^{-7}\%$. Авторам ^{149–154} удалось провести определения органических веществ в породах даже в тех случаях, когда это не удастся сделать никакими другими аналитическими методами. Теплицкая ¹⁴⁹ впервые обнаружила по спектрам Шпольского присутствие ряда полициклических ароматических углеводородов в изверженных породах. В работе ¹⁵¹ изучен индивидуальный состав углеродистого вещества в изверженных породах и, в частности, установлено присутствие в кальците (Дарасунского месторождения) 1,12-бензперилена, 3,4-бензпирена и некоторых других неидентифицированных ароматических соединений.

Благодаря спектрам Шпольского впервые удалось идентифицировать индивидуальные органические вещества, содержащиеся в метеоритах, тогда как до этого считалось достижением установление хотя бы группового состава органического вещества метеоритов. Теплицкая, Флоровская и др.¹⁵² идентифицировали ряд индивидуальных соединений — антрацен, 3,4-бензпирен, 1,12-бензперилен и коронен в экстрактах, извлеченных из метеоритов — углистых хондритов. Авторы¹⁵² отметили также сходство состава полициклических ароматических углеводородов в органической части вещества углистых хондритов, горных пород и минералов эндогенного происхождения.

Интересные результаты получили Теплицкая, Флоровская и др.¹⁵³ при изучении спектров минерала гакманита, обладающего фототропными свойствами. Некоторые образцы гакманита обладают розово-красной окраской, бледнеющей под действием дневного света. В темноте или при действии УФ света эта окраска восстанавливается. Спектр люминесценции, связанный с центрами красной окраски гакманита, обнаруживает при 77° К структуру, подобную структуре спектров тиоиндигоидов. Это позволило авторам¹⁵³ выдвинуть новое предположение, что центрами окраски в данном случае являются органические серусодержащие соединения. В извлеченных экстрактах органических веществ из гакманита установлено по квазилинейным спектрам присутствие ароматических соединений.

На основе метода Шпольского разрабатываются и количественные методики спектрохимического анализа. Персонов и Теплицкая¹⁵⁵ разработали методику количественного определения малых количеств перилена и 1,12-бензперилена по их квазилинейчатым спектрам флуоресценции, достигнув высокой степени чувствительности (до 10^{-11} г/мл) при точности определений 10—20%. Количественные методики определения по квазилинейчатым спектрам сильного канцерогена — 3,4-бензпирена описали Мюэль и Лакруа¹⁵⁶, Дикун¹⁵⁷, Персонов¹⁵⁸ и Хесина¹⁵⁹. В работах^{156, 158, 159} была использована фотоэлектрическая регистрация, в работе¹⁵⁷ — фотографическая регистрация. Мюэль и Лакруа определяли концентрацию методом добавок, а Персонов — по методу эталонов с введенным в них внутренним стандартом, ему удалось достигнуть чувствительности 10^{-9} моль/л с точностью определения 7—15%.

* * *

Широкая перспектива применения спектров Шпольского открывается в фотохимических исследованиях. Персонов⁵² наблюдал фотохимическое превращение перилена в хлороформ под действием дневного света. Продукт фотореакции, предположительно трактуемый как хлорзамещенное перилена, обнаружил в растворе гексана при 77° К квазилинейчатый спектр флуоресценции, смещенный на ~ 400 см⁻¹ в сторону меньших частот.

Гобов, Нурмухаметов и Нагорная⁸⁹ показали, что при УФ облучении раствора ди- α -нафтилэтилена возникает фотопродукт, квазилинейная структура спектров флуоресценции и фосфоресценции указывала на сохранение нафтильных ядер в структуре молекулы этого продукта. Позднее Нурмухаметов и Гришина¹⁶⁰ однозначно доказали принадлежность этих спектров углеводороду пицену, возникающему в результате реакции фотоциклогидрирования ди- α -нафтилэтилена.

В настоящее время интенсивно исследуется широко распространенная реакция фотохимической циклизации (фотоциклодегидрирования), в результате которой из арилэтиленов образуются полициклические конден-

сированные углеводороды (например, из стильбена — фенантрен), из замещенных арилэтиленов — соответствующие замещенные полициклические углеводороды, из N-гетероаналогов арилэтиленов — N-гетероароматические полициклические соединения и т. д. Продукты фотоциклизации характеризуются более жесткой молекулярной структурой и, соответственно, электронными полосами с четко выраженной колебательной структурой. Применение спектров Шпольского при исследовании таких реакций открывает возможность легкой, быстрой и однозначной идентификации продуктов фотоциклизации и изучения кинетики протекания реакции спектральными методами. Нурмухаметов и Гришина¹⁶¹ однозначно идентифицировали по квазилинейчатым спектрам образование хризена из α -нафтилфенилэтилена, 3,4-бензфенантрена из β -нафтилфенилэтилена, 1,12-бензперилена из ди- β -нафтилэтилена.

Заманчивым представляется применение метода Шпольского для обнаружения и идентификации ароматических радикалов. Грейцер и Лич⁶³ определяли по характерному структурному спектру флуоресценции в области 4600 Å образование бензильного радикала при облучении светом 2537 Å (λ_{Hg} толуола в растворе метилциклогексана + изопентан (2:3), замороженного при 77° К. Милешина, Нурмухаметов, Шигорин и Наджмутдинов⁶⁵ наблюдали появление зеленого свечения при фотолизе дифенилкетена в гексане при 77° К. На основе анализа квазилинейчатого спектра этого свечения в сочетании с данными ЭПР было доказано образование бирадикала дифенилметилена из дифенилкетена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, ДАН, **17**, 235 (1952).
2. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Р. Н. Нурмухаметов, Н. С. Докунихин, ДАН, **120**, 1242 (1958).
3. Р. И. Персонов, О. М. Коротаев, Тр. II Межвуз. конф. пединститутов по радиофизике и спектроскопии, 1967 г., стр. 71.
4. Э. В. Шпольский, Усп. физ. наук, **71**, 215 (1960).
5. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Ю. И. Козлов, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 686 (1963).
6. Д. Н. Шигорин, Н. В. Волкова, А. К. Пискунов, А. Н. Гуревич, Оптика и спектроск., **12**, 657 (1962).
7. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Л. А. Милешина, Г. А. Озерова, ЖФХ, **40**, 2206, (1966).
8. H. Sponer, Y. Kanda, L. Blackwall, Spectrochim. acta, **16**, 1135 (1960).
9. Y. Kanda, R. Shimada, Там же, **17**, 279 (1961).
10. Y. Kanda, R. Shimada, Там же, **17**, 1268 (1961).
11. Г. Д. Шереметьев, М. М. Вальдман, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 693 (1963).
12. Р. Н. Нурмухаметов, Е. Г. Попова, Физич. пробл. спектроск., **1**, 216 (1962).
13. Р. Н. Нурмухаметов, Кандид. диссерт. МГПИ им. Ленина, М., 1962.
14. Т. Н. Болотникова, Кандид. диссерт., МГПИ им. Ленина, М., 1958.
15. Т. Н. Болотникова, Оптика и спектроск., **7**, 44, 217 (1959).
16. Т. Н. Болотникова, Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 620 (1960).
17. Р. Н. Нурмухаметов, Е. Г. Попова, Н. С. Докунихин, Оптика и спектроск., **9**, 593 (1960); **11**, 134 (1961).
18. Г. В. Цицишвили, М. К. Чарквиани, ДАН, **167**, 139 (1966).
19. Н. А. Фенина, Оптика и спектроск., **20**, 768 (1966).
20. Г. В. Гобов, Т. Н. Болотникова, Сб. оптика и спектроск., I Люминесценция, 1963, стр. 36.
21. Г. В. Гобов, Оптика и спектроск., **15**, 362 (1963).
22. Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов, Л. Н. Пушкина, ЖФХ, **41**, 1553 (1967).
23. Р. Н. Нурмухаметов, Л. А. Милешина, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, Оптика и спектроск., **20**, 36, 970 (1966).
24. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Там же, **7**, 852 (1961).
25. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **35**, 72 (1961).

26. Г. М. Свищев, Оптика и спектроск., 18, 614 (1965); Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 696 (1963).
27. Э. В. Шпольский, Усп. физ. наук, 68, 51 (1959).
28. Э. В. Шпольский, Там же, 77, 321 (1962).
29. Э. В. Шпольский, Там же, 80, 255 (1963).
30. Э. В. Шпольский, Природа, 1965, № 10, 27; № 11, 6.
31. Cl. Courgron, R. Lochet, Y. Meyer, A. Rousset, C. r. 250, 3095 (1960).
32. Y. Kanda, R. Shimada, Spectrochim. acta, 17, 7 (1961).
33. L. Pesteil, C. r. 250, 497 (1960).
34. В. И. Михайленко, П. А. Тепляков, В. В. Трусков, В. М. Мартыненко, Оптика и спектроск., 20, 58 (1966).
35. И. Б. Лившиц, Р. И. Персонов, Ж. прикл. спектроск., 7, 400 (1967).
36. В. М. Ватульов, Укр. физ. ж. 7, 37 (1962).
37. Т. Н. Болотникова, Л. А. Климова, Г. Н. Нерсесова, Л. Ф. Уткина, Оптика и спектроск., 21, 420 (1966).
38. R. M. Hochstrasser, M. Robin, J. Chem. Phys., 45, 2270 (1966).
39. П. А. Тепляков, Оптика и спектроск., 15, 645 (1963).
40. L. Pesteil, M. Rabaud, J. Chem. Phys. et phys-chem. biol., 59, 167 (1962).
41. В. И. Михайленко, Автореферат кандид. диссерт., Высш. морех. учил., Одесса, 1967.
42. Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, Оптика и спектроск., 4, 620 (1958).
43. Л. А. Климова, Там же, 15, 344 (1963).
44. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Р. И. Персонов, Там же, 13, 341 (1962).
45. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Там же, 13, 174 (1962).
46. М. К. Чарквиани, Автореферат кандид. диссерт. ТбГУ, Тбилиси, 1968.
47. А. Я. Хесина, Оптика и спектроск., 10, 607 (1961).
48. Э. В. Шпольский, А. А. Климова, Сб. физ. проблемы спектроск., 1, 209, 1962.
49. Л. А. Климова, Кандид. диссерт., МГПИ, им. Ленина, М., 1963.
50. Р. И. Персонов, Кандид. диссерт., МГПИ, им. Ленина, М., 1963.
51. Э. В. Шпольский, Р. И. Персонов, Оптика и спектроск., 8, 328 (1960).
52. Р. И. Персонов, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 620 (1960).
53. М. М. Вальдман, Оптика и спектроск., 19, 531 (1965).
54. В. А. Бутлар, Д. М. Гребенщиков, Тр. I Межвуз. конф. пединститутов по радиофизике и спектроскопии, М., 1965, стр. 24.
55. Z. Ruziewicz, Acta phys. polon., 28, 389 (1965).
56. М. М. Вальдман, Г. Д. Шереметьев, Тр. физ. мат. фак. Челябинского пединститута, 1964, т. 2.
57. Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов, Оптика и спектроск., 13, 676 (1962).
58. В. В. Трусков, П. А. Тепляков, Там же, 16, 52 (1964).
59. L. Pesteil, P. Pesteil, F. Laurent, Canad. J. Chem., 42, 2601 (1964).
60. М. М. Вальдман, Кандид. диссерт. МГПИ им. Ленина, М., 1964.
61. Рузевич, Оптика и спектроск., 15, 357 (1963).
62. Р. Н. Нурмухаметов, Усп. химии, 35, 1129 (1966).
63. L. Grajcar, S. Leach, C. r. 252, 1014 (1961).
64. Y. Riposche, Spectrochim. acta, 23A, 1003 (1967).
65. Л. А. Милёшина, Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Ш. Наджмудинов, ДАН, 182, 386 (1968).
66. О. П. Харитонова, Оптика и спектроск., 21, 51, 166 (1966).
67. П. П. Дикун, Вопр. онкол., 7, № 10, 64 (1961).
68. П. П. Дикун, Там же, 6, № 11, 75 (1960).
69. Н. А. Фенина, Ж. прикл. спектроск., 6, 216 (1967).
70. Л. Ф. Уткина, Тр. Комиссии по спектроск. АН СССР, в. II, т. 1, Изд. АН СССР, М., 1964, стр. 626.
71. Л. Ф. Уткина, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1410 (1965).
72. Л. Ф. Уткина, см.³, стр. 99.
73. M. Kasha, Disc. Faraday Soc., 9, 14 (1950).
74. M. A. El-Sayed, J. Chem. Phys., 38, 2834 (1963).
75. Р. Н. Нурмухаметов, В. Г. Плотников, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, 40, 1154 (1966).
76. Р. Н. Нурмухаметов, Усп. химии, 36, 1629 (1967).
77. Х. И. Мамедов, Р. З. Лайпанов, Оптика и спектроск., 20, 505 (1966).
78. Х. И. Мамедов, Р. З. Лайпанов, Ж. прикл. спектроск., 9, 475 (1968).
79. Z. Buziewicz, Zesz. naukowe politechniki Wroclawskiej, Chemia, 14, 1 (1966).
80. Z. Ruziewicz, Proc. Intern. Confer. o Luminescence, Budapest, 1968.
81. М. А. El-Sayed (частное сообщение).

82. Т. Н. Болотникова, Г. В. Гобов, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 683 (1963).
83. Г. В. Гобов, Там же, **27**, 11 (1963).
84. Г. В. Гобов, Кандид. диссерт. МГПИ, М., 1964.
85. K. Haussner, H. Kuhn, E. Kuhn, Ztschr. Phys. Chem., **29**, 417 (1935).
86. В. Л. Левшин, Х. И. Мамедов, Оптика и спектроск., **12**, 593 (1962).
87. Н. Н. Малыгина, М. Т. Шпак, Там же, **14**, 829, 1963.
88. R. N. Dusk, D. S. McClure, J. Chem. Phys., **36**, 2326 (1962).
89. Г. В. Гобов, Р. Н. Нурмухаметов, Л. Л. Нагорная, ЖФХ, **38**, 1142 (1964).
90. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, М., 1957.
91. Р. Н. Нурмухаметов, О. С. Чепиго, О. П. Швайка, ЖФХ, **39**, 2951 (1965).
92. Т. С. Журавлева, Р. Н. Нурмухаметов, Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, Оптика и спектроск., **22**, 898 (1967).
93. Г. Цицкишвили, Г. Д. Багратишвили, М. К. Чарквиани, Г. Г. Ониашвили, Сообщения АН ГрузССР, **34**, 331 (1964).
94. R. Bossignano, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochim. acta, **19**, 1885 (1963).
95. Г. В. Гобов, Р. Н. Нурмухаметов, ЖФХ, **41**, 2330 (1967).
96. Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов, Л. Н. Пушкина, ЖФХ, **43**, 57 (1969).
97. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроск., **11**, 492 (1961).
98. Р. Н. Нурмухаметов, Г. В. Гобов, Там же, **18**, 227 (1965).
99. П. Ф. Тепляков, В. А. Трусков, Там же, **18**, 63 (1965).
100. В. В. Трусков, П. А. Тепляков, Там же, **16**, 52 (1964).
101. P. Longin, C. r., **251**, 2499 (1960).
102. E. Dorr, Ztschr. Electrochem., **61**, 950 (1957).
103. В. Л. Ермолаев, Оптика и спектроск., **1**, 523 (1956).
104. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин, ДАН, **137**, 1416 (1961).
105. Р. Н. Нурмухаметов, Оптика и спектроск., **23**, 389 (1967).
106. Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, Т. С. Рябчикова, Н. С. Докунихин, З. З. Моисеева, ЖФХ, **37**, 371 (1963).
107. Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ЖФХ, **40**, 1048 (1966).
108. Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Там же, **36**, 1938 (1962).
109. Н. А. Щеглова, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Там же, **38**, 1963, (1964).
110. Н. А. Щеглова, Н. С. Докунихин, Там же, **38**, 1261 (1964).
111. Т. М. Иванова, Канд. диссерт., МГПИ им. Ленина, М., 1965.
112. Р. Н. Нурмухаметов, Л. А. Милешина, Д. Н. Шигорин, Оптика и спектроск., **22**, 740 (1967).
113. Б. С. Непорент, А. И. Инюшин, ДАН, **98**, 197 (1954).
114. Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулик, И. Л. Белозаревич, Оптика и спектроск., **17**, 209 (1964).
115. Л. Г. Пикулик, Л. Ф. Гладченко, Изв. АН СССР, сер. физ., **27**, 758 (1963).
116. Р. Н. Нурмухаметов, И. Л. Белайц, Д. Н. Шигорин, ЖФХ, **41**, 1928 (1967).
117. Д. Н. Шигорин, Р. Н. Нурмухаметов, Ю. И. Козлов, Оптика и спектроск., **12**, 659 (1962).
118. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ЖФХ, **34**, 2055 (1960).
119. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Изв. АН СССР, сер. физ., **24**, 728 (1960).
120. Ф. Ф. Литвин, Р. И. Персонов, ДАН, **136**, 798 (1960).
121. Р. И. Персонов, Оптика и спектроск., **15**, 61 (1963).
122. С. Ф. Шкирман, К. Н. Соловьев, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 1378, (1965).
123. А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, С. Ф. Шкирман, М. В. Саржевская, ДАН, **153**, 1391 (1963).
124. Р. Н. Нурмухаметов, Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, В. А. Пучков, Оптика и спектроск., **11**, 606 (1961).
125. Р. Н. Нурмухаметов, Д. Н. Шигорин, Ю. И. Козлов, В. А. Пучков, Сб. Физич. проблемы спектроскопии, Изд. АН СССР, М., 1963.
126. Р. Н. Нурмухаметов, Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, В. А. Пучков, ДАН, **143**, 1145 (1962).
127. Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин, Р. Н. Нурмухаметов, В. А. Пучков, ЖФХ, **37**, 2432 (1963).
128. Д. М. Гребеншиков, В. В. Солодунов, см. ⁵⁴, стр. 20.

129. Т. М. Наумова, Т. Н. Болотникова, Оптика и спектроск., **23**, 384 (1967).
130. H. Zimmermann, N. Yoop, Ztschr. Electrochem., **64**, 1215 (1960).
131. H. Zimmermann, N. Yoop, Там же, **65**, 61 (1961).
132. H. Zimmermann, N. Yoop, Там же, **65**, 66 (1961).
133. H. Zimmermann, N. Yoop, Там же, **65**, 138 (1961).
134. H. Zimmermann, N. Yoop, Там же, **66**, 342 (1962).
135. N. Mentzel, H. Zimmermann, Ber. Bunsen, Ges. phys. chem., **67**, 582 (1963).
136. H. Gropper, F. Dörr, Там же, **67**, 46 (1963).
137. F. Dörr, H. Gropper, Там же, **67**, 193 (1963).
138. R. Müller, F. Dörr, Ztschr. Electrochem., **63**, 1150 (1959).
139. M. Kasha, см⁸⁰, стр. 000.
140. Л. М. Шабад, П. П. Дикун, Загрязн. атмосф. воздуха канцерогенным веществом, Медгиз, М., 1959.
141. О. Л. Донецкая, П. П. Дикун, Гигиена и санитария, **1964**, № 7, 101.
142. П. П. Дикун, С. Г. Чушкин, Вопросы онкол., **5**, 34 (1959).
143. П. П. Дикун, Докл. на VI совещ. по люминесценции, Ленинград, 1958.
144. П. П. Дикун, Вопросы питания, **24**, 31 (1965).
145. А. А. Ильина, Р. И. Персонов, Геохимия, **1962**, 963.
146. А. А. Ильина, Р. И. Персонов, Тр. ВНИГРИ, вып. 27, стр. 217, Ленинград, 1960.
147. Т. А. Алексеева, Там же, вып. 33.
148. Л. Ф. Уткина, см.⁵⁴, стр. 53.
149. Т. А. Теплицкая см.⁵⁴, стр. 66.
150. В. Н. Флоровская, Р. Б. Зезин, А. И. Овчинникова, Ю. И. Пиковский, Т. А. Теплицкая, Диагностика органич. веществ, «Наука», 1968.
151. В. Н. Флоровская, Т. А. Теплицкая, Ю. И. Пиковский, Ж. прикл. спектроск., **3**, 162 (1965).
152. В. Н. Флоровская, Г. П. Вдовыкин, Т. А. Теплицкая, Р. Б. Зезин, Метеоритика, **26**, 169 (1965).
153. В. Н. Флоровская, Т. А. Теплицкая, Р. Б. Зезин, Л. И. Овчинникова, ДАН, **163**, 450 (1965).
154. В. Н. Флоровская, Т. А. Теплицкая, Р. И. Персонов, Геохимия, **1965**, 538.
155. Р. И. Персонов, Т. А. Теплицкая, Ж. аналит. химии, **20**, 1125, 1965.
156. V. Muel, G. Lasgoix, Bull. soc. chim. France, **1960**, 2139.
157. П. П. Дикун, Вопросы онкол., **7**, 42 (1961).
158. Р. И. Персонов, Ж. аналит. химии, **17**, 506 (1962).
159. А. Я. Хесина, Докл. на XIII совещ. по люминесценции, Харьков, 1964.
160. Р. Н. Нурмухаметов, Г. И. Гришина, ЖФХ, (в печати).
161. Р. Н. Нурмухаметов, Г. И. Гришина, ЖФХ, (в печати).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова,
Москва