

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ *)

Э. В. Шпольский

1. Область применений молекулярного спектрального анализа необычайно широка и во много раз превосходит по разнообразию возможностей использования область применений атомного спектрального анализа. Физика и химия, в частности, биохимия и геохимия нефти, медицина и биология, сельское хозяйство и пищевая промышленность — вот далеко не полный перечень областей, где молекулярный спектральный анализ находит себе многочисленные и весьма разнообразные применения. Но, хотя задачи молекулярного анализа столь велики и разнообразны, осуществление этих задач еще далеко отстает от тех качеств простоты, определенности и достоверности, которыми характеризуется атомный спектральный анализ. Причина этого лежит в весьма серьезных затруднениях, источник которых в свою очередь кроется в самой природе и характере молекулярных спектров, в особенности — в характере спектров практически наиболее интересного и во всяком случае наиболее обширного класса молекул — многоатомных.

Неблагоприятные для анализа черты молекулярных спектров можно коротко суммировать, как а) недостаточную резкость, точнее говоря, размытость, не позволяющую определять положение полос с той высшей степенью точности, которая возможна для определения положения атомных линий в газах; б) недостаточную аддитивность, препятствующую многокомпонентному анализу отчасти из-за перекрывания широких полос; в) недостаточную индивидуальность в известной степени, а иногда, как увидим, и в значительной степени, имеющую место даже в наиболее индивидуальных и практически используемых для анализа спектрах — колебательных спектрах.

Как известно, источник сложности молекулярных спектров лежит в обилии степеней свободы, которыми молекула характеризуется по сравнению с атомом. В атомах, как известно далее, единственный вид состояний, переходы между которыми образуют спектр, — это чисто электронные состояния. В молекуле на каждое электронное состояние накладываются многочисленные состояния колебаний и еще более многочисленные состояния вращения. При современном состоянии экспериментальной техники в принципе возможно использование для получения спектров каждого из этих видов движений, независимо от других. Переходы между чисто вращательными состояниями соответствуют области длинноволнового инфракрасного или радио (микроволнового) диапазона; переходы между колебательными состояниями — это область инфракрасных спект-

*) Расширенное изложение доклада, прочитанного 23 ноября 1958 г.

ров, а также спектров комбинационного рассеяния; наконец, переходы между электронными состояниями дают видимый и ультрафиолетовый спектр, который фактически является результатом комбинации всех видов движения в молекуле.

2. Разнообразные методы молекулярного анализа*), связанные с этими различными видами движений, имеют каждый свои достоинства и недостатки. Мы можем в дальнейшем вращательные состояния и их спектры не учитывать, так как в случае больших многоатомных молекул уровни вращения настолько близки, что они фактически только размывают и, следовательно, «портят» электронные спектры в газах. С точки зрения задач качественного анализа наибольшие возможности дают колебательные спектры, т. е. инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния, так как эти спектры являются наиболее индивидуальными и в наименьшей степени зависят от внешних условий. В популярной литературе эти спектры нередко сравниваются даже с «отпечатками пальцев». Значение колебательных спектров для молекулярного анализа на самом деле огромно, и я не собираюсь его умалять, но его не следует и преувеличивать. Рассмотрим этот вопрос несколько детальнее.

Инфракрасный спектральный анализ основан на существовании так называемых «характеристических частот». Таковы, например, частоты валентных колебаний определенных атомных конфигураций ($C=O$, $C=H$, $C\equiv N$ и т. п.), которые имеют определенную величину, в первом приближении независимо от того, в какую молекулу входит данная группа. Существование таких частот лежит в основе «группового анализа», т. е. установления присутствия в исследуемом образце групп атомов с известными связями по наличию полос поглощения, лежащих в определенном узком интервале частот инфракрасного спектра. При определенных ограничивающих условиях (см. ¹, стр. 527) инфракрасные спектры позволяют решить и значительно более трудную задачу отождествления индивидуальных веществ—чистых или в смесях с другими веществами. Однако в действительности дело обстоит далеко не так просто. Если совершенно оставить в стороне некоторые методические затруднения**), остаются существенные затруднения, связанные с природой самих спектров. Так, например, самое понятие характеристичности частот определенных атомных конфигураций подвержено ряду ограничений: характеристическая частота не только несколько меняется в зависимости от присутствия других групп в молекуле (чтобы дать конкретный пример—частота карбонильной связи >C=O в альдегидах равна 1720 см^{-1} , а в карбоновых кислотах— 1652 см^{-1}), но при наличии резонанса с другими группами, входящими в данную молекулу, частота—в других случаях «характеристическая»—может измениться до неузнаваемости***).

Что касается отождествления индивидуальных веществ по их инфракрасному спектру, то такое отождествление при помощи набора (атласа) заранее промеренных спектров максимально чистых веществ осуществимо в ограниченном числе случаев. Оказывается даже, что в случае некоторых органических веществ инфракрасные спектры не обладают выраженной индивидуальностью. Эту неблагоприятную для анализа особенность имеет

*) В дальнейшем мы будем обсуждать только методы качественного молекулярного анализа.

**) См., например, Гаррисон, Лубуров и Лорд, Практическая спектроскопия, ИЛ, 1950, § 264, стр. 524 и след.

***) Детальный анализ далеко не простого понятия характеристических частот дан М. С. Маянцом².

обширный и важнейший класс соединений ароматические углеводороды. В 1951 г. Кэннон и Сэзерленд³, промерив инфракрасные спектры свыше 120 ароматических соединений, показали, что эти спектры различаются лишь весьма тонкими деталями, а в случае многоядерных конденсированных соединений—вообще крайне мало индивидуальны. Суммируя свои результаты, авторы подчеркивают, что «является в высшей степени нелегкой проблемой различение разнообразных ароматических соединений по их инфракрасным спектрам», и указывают на то, что помощь в этом случае должно оказать изучение ультрафиолетовых спектров поглощения.

Наряду с инфракрасными спектрами колебательное происхождение имеют и спектры комбинационного рассеяния. Мы здесь не будем останавливаться на сравнении обоих методов с точки зрения применения их к химическому анализу (такое сравнение дается, например, в книге Гаррисона, Луфбурова и Лорда¹ § 276): каждый из них имеет свои преимущества и свои недостатки. Поскольку, однако, оба метода основаны на определении колебательных частот нормального состояния, указанные выше затруднения при отождествлении веществ по колебательным спектрам, являются общими для обоих методов. Отметим, что появление высококачественных фотоэлектрических приборов должно существенно способствовать распространению этого ценного метода. Важную роль также должен сыграть обширный цикл работ, посвященных исследованию спектров комбинационного рассеяния около 150 индивидуальных углеводородов, входящих в состав легкого моторного топлива, и разработке методов измерения интенсивностей линий комбинационного рассеяния. Детальное критическое обсуждение этих методов дается в монографии Г. С. Ландсберга, П. А. Бажулина и М. М. Сущинского⁴, где собраны в виде таблиц данные об интенсивности и других основных параметрах линий комбинационного рассеяния около 300 индивидуальных углеводородов.

Представляют большой интерес следующие соображения П. А. Бажулина и М. М. Сущинского⁵, основных участников группы Г. С. Ландсберга, по поводу некоторых трудностей, связанных с анализом при помощи спектров комбинационного рассеяния: «Важной для аналитических применений особенностью спектров комбинационного рассеяния является то, что все линии в этих спектрах располагаются в сравнительно узком спектральном интервале, составляющем для наиболее интересной области спектра не более 300 Å. В этом спектральном интервале располагается несколько десятков линий, обладающих значительной шириной (от 2 до 20 см⁻¹). Поэтому при анализе смесей линии, принадлежащие разным компонентам, часто перекрываются. Из-за этого теряется возможность использовать наиболее интересные в аналитическом отношении линии для количественного анализа. В случае анализа смесей углеводородов существенно также, что линии одних классов углеводородов значительно более интенсивны, чем линии других классов. Например, линии ароматических углеводородов и шестичленных нафтен в десятки и сотни раз сильнее линий парафинов из пятичленных нафтен».

3. Предыдущие замечания, конечно, не имели своей целью «развенчание» методов молекулярного анализа, основанных на изучении колебательных спектров. Плодотворность этих методов ярко иллюстрируется их широким распространением. Очевидно, однако, что разнообразие объектов и разнообразие их свойств, в особенности, если речь идет об органических соединениях, столь велики, что невозможно представить себе единый метод, пригодный для анализа во всех случаях. С другой стороны, возможность применения того или иного метода часто ограничивается

оптическими свойствами определенного класса объектов. Например, как уже упоминалось, использование инфракрасной спектроскопии для качественного анализа ароматических углеводородов явно нецелесообразно; еще менее целесообразно применение в этом случае спектроскопии комбинационного рассеяния, так как помимо наличия общих частот нормальных колебаний эти углеводороды обычно еще сильно флуоресцируют, что делает использование комбинационного рассеяния вообще невозможным. Очевидно вообще, что разумно использовать все виды спектров, учитывая, какие из них по своим свойствам наиболее благоприятны для отождествления данного типа молекул.

Что касается электронных спектров, лежащих в видимой и ближней ультрафиолетовой части спектра, то они приобрели широкие применения. Обычно используются спектры поглощения вещества в растворе при комнатной температуре. При известном качественном составе количественные определения по электронным спектрам возможны с высокой точностью, по-видимому, превосходящей точность всех других методов спектрального анализа^{7,8}. Однако для широкого использования в качественном анализе серьезным препятствием является отмеченная в начале крайняя размытость видимых и ультрафиолетовых спектров поглощения сложных молекул. Именно эта размытость и обуславливает ту недостаточную определенность молекулярного анализа, из-за которой качественный молекулярный анализ не идет в сравнение с качественным атомным спектральным анализом.

4. До сих пор, говоря о молекулярном анализе, мы имели в виду существующие методы, основанные на использовании спектров поглощения, так что в известном смысле методы молекулярного анализа противоположны эмиссионным методам анализа атомного.

И хочу показать в дальнейшем, что пренебрежение эмиссионными спектрами в молекулярном анализе не только не оправдано, но что имеются несомненные возможности использования эмиссионных спектров молекул для тончайших анализов органических соединений.

Чтобы в этом убедиться, необходимо рассмотреть следующие вопросы:

1) Имея в виду, что речь идет о свечении органических соединений, каков наиболее целесообразный метод возбуждения свечения?

2) Насколько широк класс молекул, которые можно заставить светиться, и каковы условия, способствующие появлению свечения, либо увеличению выхода свечения?

3) Можно ли создать такие условия, при которых обычно размытые спектры сложных молекул приобрели бы дискретность, сравнимую с дискретностью атомных спектров в газообразном состоянии или, по крайней мере, с дискретностью спектров комбинационного рассеяния?

а) Ответ на первый вопрос совершенно определен. Хотя свечение органических соединений может быть вызвано различными способами—ударом электронов, быстрыми корпускулярными лучами, γ -лучами и рентгеновскими лучами и, наконец, светом,—наиболее целесообразно возбуждение именно светом. Причина этого в том, что оптическое возбуждение является не только наиболее мягким, но и наиболее селективным методом возбуждения, что в ряде случаев может быть весьма целесообразно использовано в аналитических применениях. Таким образом, свечение, о котором будет идти речь, есть фотолюминесценция, и анализ по этому свечению есть один из видов люминесцентного анализа.

Простейший вид люминесцентного анализа—визуальный анализ по цвету люминесценции—давно уже заслужил широкое распространение благодаря своей необычайной простоте и огромной чувствительности (см.⁹). Однако, хотя такой примитивный метод в ряде случаев оказы-

вается очень полезным, для ответственной идентификации и в особенности для различения веществ, существенно отличающихся по своей природе и свойствам, он не пригоден по той простой причине, что очень многие вещества (особенно органические) имеют одинаковый цвет свечения. Поэтому эмиссионный молекулярный анализ должен быть обязательно анализом спектральным.

б) Способность к свечению и при том к свечению в областях спектра, удобных для наблюдения (видимая часть, кварцевый ультрафиолет и ближайшая инфракрасная), среди органических соединений распространена очень широко. Известно, однако, что существуют органические соединения, в том числе и окрашенные, которые ни в кристаллическом состоянии, ни в растворах при комнатной температуре не флуоресцируют. Тем не менее и в этих случаях, по крайней мере иногда, можно создать такие условия, при которых наблюдается флуоресценция и при том с удовлетворительным квантовым выходом. Хорошей иллюстрацией подобного рода случаев может служить следующее наблюдение П. П. Феофилова⁹. Трифенилметановые красители (например, фуксин), структурный скелет которых содержит три фенильных ядра, соединенных простыми связями с центральным атомом углерода, в жидких растворах не светятся, что, вероятно, связано с возможностью свободного вращения фенильных ядер вокруг простых связей. Но если ввести такой краситель в твердую среду, то он начинает светиться с хорошим квантовым выходом. Благоприятные условия для возникновения свечения осуществляются также в замороженных растворах при глубоком охлаждении. В этом случае молекулы фиксируются в соответствующих матрицах и устраняется возможность безызлучательного перераспределения энергии возбуждения по слишком большому числу степеней свободы. Ниже мы увидим, что именно в замороженных растворах при соответствующем выборе растворителя и возникают благоприятные условия для тонкого эмиссионного качественного анализа органических соединений.

Из сказанного следует, что при подходящих условиях класс органических соединений, доступных для эмиссионного анализа, достаточно широк. В него входят многие важные типы веществ, особенно вещества с ненасыщенными связями, например, ароматические углеводороды, многие биохимически важные вещества (см. ⁷).

в) На первый взгляд ответ на третий вопрос должен быть отрицательным. В самом деле, уже давно известно, что очень многие органические соединения (в частности, красители) дают в спектре флуоресценции широкий бесструктурный континуум, простирающийся на большую часть или даже на весь видимый спектр. Более того, уже в двадцатых годах С. И. Вавилов обратил внимание на то, что этот спектр по существу представляет собой стандартную статистическую кривую, полностью лишенную индивидуальности. В интерпретации таких сплошных спектров сложных молекул за последние годы сделаны большие успехи благодаря работам Б. С. Непорента и Б. И. Степанова¹⁰⁻¹². В частности, была дана целесообразная классификация молекул, характеризующихся подобного рода размытыми спектрами. В основу этой классификации был положен тот факт, что не все многоатомные молекулы подчиняются закону зеркальной симметрии в шкале частот спектров поглощения и флуоресценции. Существуют также молекулы, у которых между спектрами поглощения и флуоресценции имеют место иные соотношения. Подобного рода многоатомные молекулы были условно названы Б. С. Непорентом «сложными».

Обширные экспериментальные и теоретические исследования, выполненные Б. С. Непорентом¹² и его сотрудниками на примере ароматических соединений, относящихся к классу сложных молекул—произ-

водных фталимидов—установлен следующий важный факт: сплошные спектры этих молекул свойственны им не только в конденсированном, но и в газообразном состоянии, причем этот спектр не зависит от упругости паров, изменявшейся в широких пределах вплоть до такого разрежения, когда исключены газокинетические соударения с другими частицами. Это показывает, что появление сплошных спектров в случае молекул, относящихся к этому классу, обусловлено внутримолекулярными взаимодействиями, т. е. присуще самой молекуле. Очевидно, перспектива использования спектрально-аналитических методов в применении к такого рода многоатомным молекулам неблагоприятна. В скобках я замечу, однако, что я вовсе не уверен в том, что положение и в этом явно неблагоприятном случае вполне безнадежно и что отсутствует возможность, так сказать, «упростить» спектры этих молекул и создать такие условия, при которых абсолютно лишенная индивидуальности статистическая кривая их спектров уступит место вполне индивидуальному спектру.

Существуют, однако, и другие типы многоатомных органических молекул, а именно такие, у которых размывание в конденсированном состоянии (например, в растворах) обусловлено воздействием окружающей среды (например, растворителя). К числу таких молекул относятся многоядерные конденсированные ароматические углеводороды, некоторые простые вещества, содержащие карбонильную связь— $C=O$ (антрахинон, бензофенон), некоторые гетероциклические соединения. Все эти вещества обладают следующей интересной особенностью: если они светятся в кристаллическом состоянии, то их спектр флуоресценции сплошной, сильно смещенный в длинноволновую сторону по сравнению со спектром в парах или в растворах. В растворах же спектр имеет известную структуру и состоит из нескольких широких при комнатной температуре полос. Очевидно, что в таких случаях возможности аналитического отождествления вещества по его спектру улучшаются. Еще более благоприятные условия осуществляются при замораживании и глубоком охлаждении замороженного раствора, например до температуры жидкого азота ($77,3^{\circ}K$). В этом случае полосы сужаются, интенсивность их возрастает и спектр иногда приобретает очень характерную структуру. В нашей лаборатории были изучены спектры люминесценции ряда таких соединений—производные пирена, производные антрацена с заместителями в 9, 10 положениях и некоторые производные акридина—во всех случаях в спиртовых и масляных растворах при $77,3^{\circ}K$ ^{14,15}. Примером особенно характерного спектра может служить спектр пятиядерного ароматического углеводорода—3,4 бензпирена,—важнейшего канцерогенного вещества, встречающегося в различного рода смолах. Спектр этого вещества в растворе парафинового масла при $77,3^{\circ}K$, приведенный на рис. 1, состоит из ряда чередующихся сильных и слабых дублетов, иногда наложенных на слабый фон. Следует заметить, что ширина полос этого спектра, даже при низкой температуре, составляет $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$, т. е. довольно значительна, что, как мы увидим, в некоторых случаях создает условия, неблагоприятные для точной идентификации вещества по его спектру.

5. В тех случаях, когда требуются более тонкие признаки для уверенного определения вещества, можно использовать явление, обнаруженное несколько лет назад мною совместно с А. А. Ильиной и Л. А. Климовой. Оказалось, что если в качестве растворителей взять нормальные парафиновые углеводороды, соответственно выбранные (от пентана до декана), то в замороженных растворах при $77,3^{\circ}K$ широкие полосы расщепляются на ряд узких линий, по своей ширине приблизительно соответствующих ширине линий в спектрах комбинационного рассеяния, а иногда даже линий

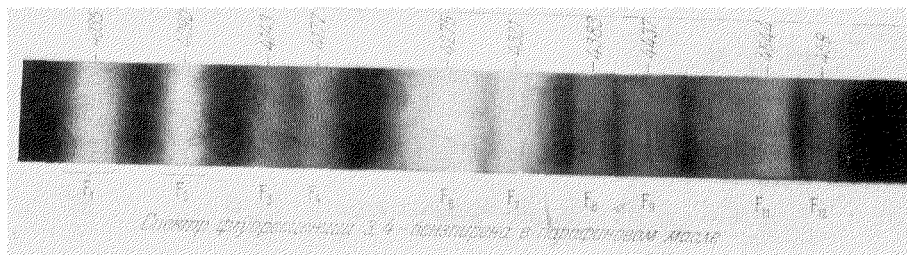


Рис. 1а. Спектр флуоресценции 3,4-бензопирена в парафиновом масле при 77,3° К. Стеклоный спектрограф Фюсса. Линейная дисперсия оригинала 27 Å/мм при 4000 Å. Длины волн максимумов полос и обозначения по ¹¹.

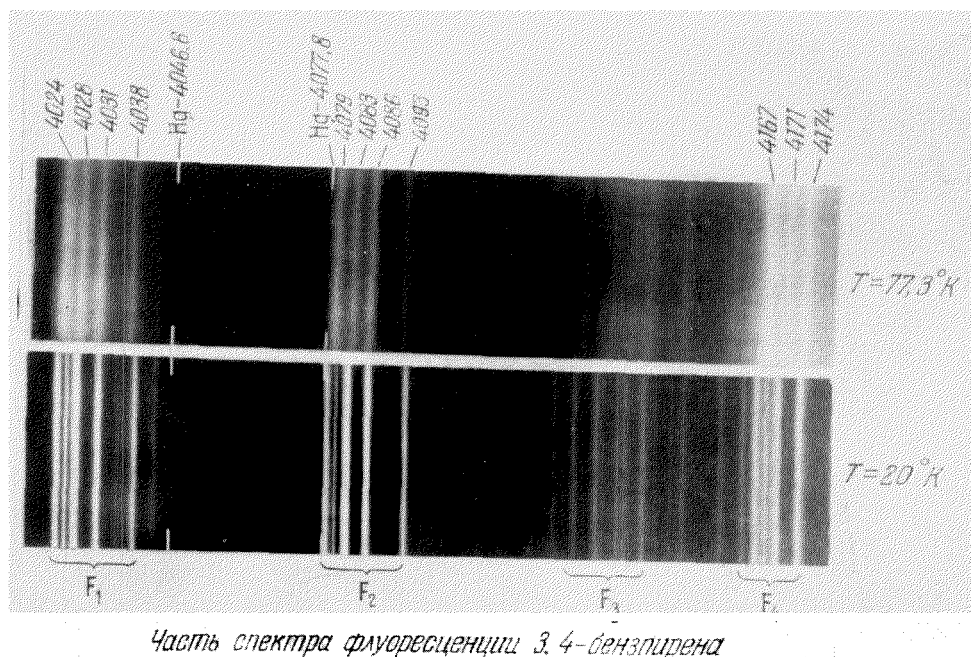


Рис. 1б. Часть спектра флуоресценции 3,4-бензопирена в *n*-гексане при 77,3° К и 20° К. Плоская дифракционная решетка, второй порядок. Линейная дисперсия оригинала ~4,9 Å/мм. Обозначения полос см. рис. 1а.

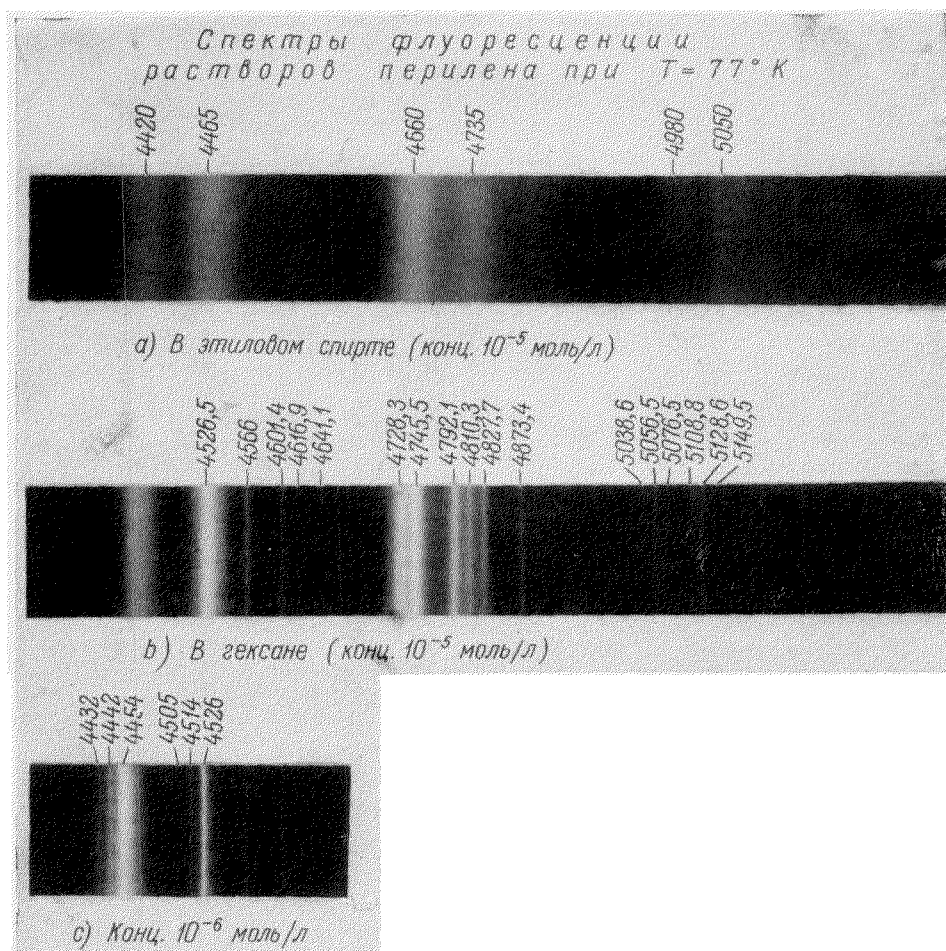


Рис. 2. Спектры флуоресценции перилена при $77,3^\circ \text{K}$: а) в этаноле, б) в *n*-гексане, в) то же при меньшей концентрации. (Фотографии Р. Персонова. Спектрограф Фюсса. Линейная дисперсия при 4500 \AA 30 \AA/мм.)

ртутного спектра в ртутных лампах высокого давления (типа ламп ПРК). Не входя в детальное обсуждение механизма этого явления, отметим, что замерзающий в виде мелкокристаллической массы растворитель играет в этом случае роль матрицы, в которой фиксируются определенным образом излучающие молекулы, в первом приближении образующие «замороженный» ориентированный газ при высоком разрежении. Подчеркнем, что замерзание растворителя в виде кристаллической массы—фактически в виде микрокристалликов—является условием, необходимым для возникновения дискретных спектров. Наоборот, в растворителях, дающих при замерзании прозрачное стекло (смеси спиртов, некоторые специальные смеси растворителей), линии, расширяясь, сливаются, в результате чего получаются широкие полосы вроде полос бензпирена в спектре на рис. 1. а.

На рис. 1, б и 2, а и б приведено несколько примеров интересных нас сейчас квазилинейных спектров, полученных при температурах жидкого азота ($77,3^\circ\text{K}$) или жидкого водорода (20°K). Видно, что линии настолько узки, что положение их без труда может быть определено с высокой степенью точности (при $77,3^\circ\text{K}$ —до 1 \AA или даже с более высокой степенью точности). При понижении температуры до 20°K происходит дальнейшее сужение полос и соответственно увеличение возможности более точных измерений. Однако несомненно, что для практических целей понижение температуры до $77,3^\circ\text{K}$ уже вполне достаточно.

Существенно, что эти спектры абсолютно воспроизводимы, строго индивидуальны и обладают полной аддитивностью. Понижение температуры до 20°K , хотя и вносит некоторые дополнительные черты в виде добавочных линий, не меняет индивидуального характера спектра. Как мы увидим ниже, строгая индивидуальность этих спектров нашла себе превосходное подтверждение в ряде случаев, когда идентифицированное при их помощи вещество, полученное в природных или производственных условиях, могло быть идентифицировано также и независимым путем (химическим или биологическим).

6. Получение резких квазилинейных спектров сложных молекул открывает возможность наряду с применением этих спектров для аналитических целей использовать их для определения частот нормальных колебаний невозбужденных молекул, т. е. для исследования строения молекул. Для обеих целей, т. е. и для аналитических применений, и для исследования структуры молекул важную роль играет одна особенность природы эмиссионных спектров сложных молекул, которая состоит в следующем. В случае атомных спектров, а также в случае электронных спектров простых двухатомных молекул любой возбужденный уровень может быть конечным уровнем для поглощения и в равной степени начальным уровнем для испускания, разумеется, если соответствующий переход допускается правилами отбора. При этом переход вниз, т. е. с испусканием, может происходить либо сразу, либо в два этапа: сначала переход к промежуточному уровню, а затем с промежуточного уровня к нормальному, причем в обоих случаях переходы сопровождаются излучением. Такие ступенчатые переходы имеют место, например, в атомах ртути, возбуждаемых либо электронным ударом, либо светом, как это показали известные опыты Вуда. В случае сложных молекул переходы из нормального состояния с поглощением, т. е. снизу вверх, могут также происходить к любым уровням, переходы к которым разрешается правилами отбора. Напротив, переходы с излучением, т. е. сверху вниз, происходят, вообще говоря, в два этапа (рис. 3), причем в первом этапе происходит переход без излучения (внутренняя конверсия) к нижайшему возбужденному уровню данной мультиплетности и только с этого нижайшего уровня проис-

ходит переход с излучением ²⁰. Это эмпирически установленное правило имеет лишь очень редкие исключения. Так например, азулен (изомер нафталина), у которого нижайший синглетный уровень лежит на высоте $14\,000\text{ см}^{-1}$ над нормальным уровнем, не дает вообще флуоресценции с этого уровня, которая должна бы начинаться у 7100 Å и простирается в инфракрасную часть, но дает флуоресценцию в ультрафиолете, расположенную в области $3571\text{—}4000\text{ Å}$. Эта наблюдаемая флуоресценция происходит не с первого, но со второго возбужденного электронного уровня.

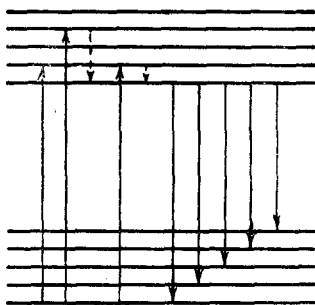


Рис. 3. Схема возникновения спектра флуоресценции сложных молекул. Пунктиром показаны безызлучательные переходы (внутренняя конверсия).

Однако с интересующей нас в данный момент точки зрения это и аналогичные исключения не играют существенной роли, так как остается действительным правило, в силу которого переходы с излучением всегда происходят с одного определенного уровня. Тем самым резко ограничивается число возможных комбинаций и спектр сложной молекулы приобретает замечательную простоту. Легко видеть, что подобного рода спектр представляет собой электронно-колебательную последовательность уровней нижнего состояния. Степень его сложности определяется еще различными правилами отбора из очень большого числа уровней нормальных колебаний, разрешающими переходы только к некоторым. Эти правила отбора (помимо правила отбора, запрещающего комбинации уровней различной мультиплетности и связанного с законом сохранения момента импульса) главным образом вытекают из свойств симметрии молекулы. Вообще говоря, чем выше симметрия молекулы, тем большее число переходов оказывается запрещенным и тем проще спектр. Наглядным примером может служить сравнение спектров коронена (стр. 60, VIII) и 1,12-бензперилена (VII). Коронен обладает высокой степенью симметрии и его спектр характеризуется чрезвычайной простотой. В самом деле, в «разрешенном» синглет-синглетном спектре при самых низких температурах можно насчитать 40—50 линий различной интенсивности и примерно столько же линий насчитывается в «запрещенном» триплет-синглетном спектре. Отсутствие одного бензольного кольца у 1,12-бензперилена по сравнению с короненом резко нарушает симметрию структуры последнего и соответственно число линий у 1,12-бензперилена возрастает до нескольких сотен ³⁶. Аналогичные соотношения имеют место между спектрами пирена (III) и 3,4-бензпирена (IV), причем пирен, молекула которого обладает большей симметрией, нежели молекула бензпирена, обладает и соответственно более простым спектром. Подчеркну, впрочем, что речь во всех случаях идет о спектрах вполне разрешенных применяемой нами техникой, т. е. — спектрах, состоящих из узких линий, а не из широких полос.

7. Тот несомненный факт, что испускание эмиссионного спектра всегда происходит только с одного верхнего уровня, влечет за собой следствие, в силу которого частоты колебаний нормального состояния получаются как разности частот линий, наблюдаемых в спектрах люминесценции, и частоты одной из них, соответствующей переходу между бесколебательными уровнями (переход $0\text{—}0$). Выполненный на основе этого правила вибрационный анализ ряда спектров ароматических углеводородов обнаружил наличие общих частот у различных молекул (см. например ³⁷).

Тем самым подтверждается особенность нормальных колебаний многоядерных ароматических молекул, отмеченная в упомянутой выше работе

Кэннона и Сэзерленда. Однако в то время как для анализа на основе инфракрасных спектров эта особенность создает серьезное препятствие, в случае электронно-колебательных эмиссионных спектров наличие общих частот никакого затруднения не представляет. Действительно, в то время как положение линий инфракрасного спектра целиком определяется частотами колебаний молекулы, частоты колебаний в электронных спектрах находятся как разности частот спектральных линий и линии, соответствующей переходу $0 \rightarrow 0$, сами же эти линии расположены в различных местах спектра: область спектра, в которой они находятся, в основном зависит от высоты нижайшего возбужденного электронного уровня (переход $0 \rightarrow 0$) и только во вторую очередь определяется колебательной частотой.

8. Рассмотрим теперь несколько примеров анализов, выполненных при помощи эмиссионных спектров органических соединений.

а) Канцерогенные вещества, в особенности 3, 4-бензпирен

Известен ряд химических соединений, вызывающих злокачественные опухоли у человека и животных²⁸. Эти так называемые канцерогенные вещества встречаются, например, среди полициклических ароматических углеводородов (особенной активностью обладают 20-метилхолантрен, 3, 4-бензпирен, 9-метил-1, 2-бензантрацен и некоторые другие). Причина, вследствие которой то или иное химическое соединение обнаруживает канцерогенные свойства, до сих пор остается загадочной. Более того, иногда оказывается, что вещества, близкие по структуре или даже изомерные, резко различаются по своей канцерогенной активности. Примерами могут служить два изомера бензпирена, из которых один—3, 4-бензпирен—является сильно канцерогенным, а другой—1, 2-бензпирен—совсем не канцерогенен⁴⁰. Известно, наконец, что различные канцерогенные вещества иногда оказываются специфичными в отношении вызываемых ими видов злокачественных опухолей.

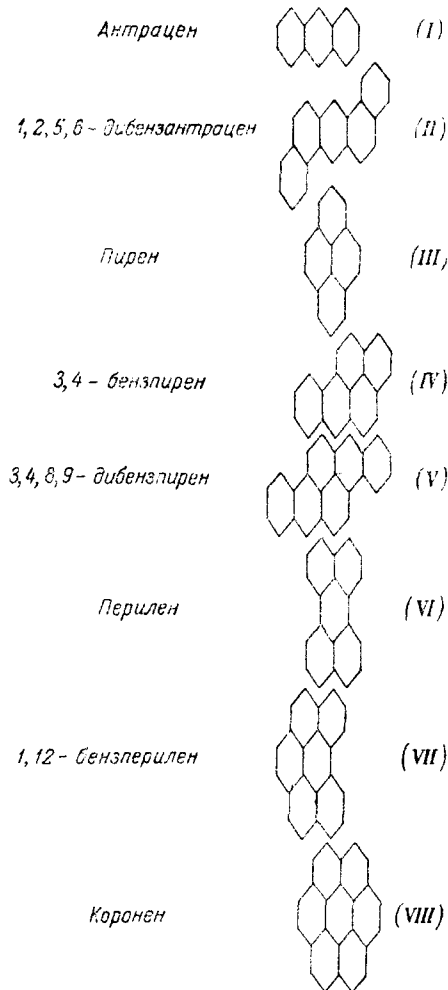
Для идентификации канцерогенных веществ уже давно применялся спектрально-флуоресцентный анализ (Хайджер, Санье и др.), возможность применения которого способствовал тот факт, что большинство полициклических ароматических углеводородов имеют спектры флуоресценции, состоящие из нескольких интенсивных полос. Представление о характере этих спектров может дать изображенный на рис. 1 спектр 3, 4-бензпирена. Отметим сейчас же, что, ввиду указанной выше специфичности канцерогенной активности различных ароматических углеводородов, очень важна точная аналитическая идентификация данного вещества. Между тем в растворах при комнатной температуре вещества этого класса иногда обладают сходными спектрами. Примерами могут служить уже неоднократно упоминавшийся 3, 4-бензпирен и 3, 4, 8, 9-дibenзпирен, обладающие весьма сходными спектрами, различение которых затрудняется большой шириной спектральных полос*).

Ввиду того, что 3, 4-бензпирен встречается довольно часто в смолах и даже в некоторых пищевых продуктах, разработка высокочувствительных и тонких методов анализа на этот углеводород приобретает особую важность. Методика обнаружения 3, 4-бензпирена была детально разработана А. А. Ильиной²⁰. С целью повышения селективности и чувствительности метода было использовано замораживание растворов испытуемых

*) Ароматический углеводород 3, 4, 8, 9-дibenзпирен встречается в каменноугольной смоле. Недавно его присутствие было обнаружено в табачной смоле, где имеется также и 3, 4-бензпирен. Согласно данным лаборатории проф. Лаксана в Париже²², 3, 4, 8, 9-дibenзпирен вызывает саркому у мышей.

веществ в парафиновом масле. Для установления пределов чувствительности метода были произведены модельные опыты, при которых к битуму (дающему сплошной спектр флуоресценции) прибавлялись определенные количества бензпирена и снимались спектры флуоресценции. Оказалось, что следы наиболее интенсивной полосы бензпирена 4035 Å появляются

*Структурные формулы
органических соединений,
упомянутых в тексте*



уже при концентрации $10^{-3}\%$, а при концентрации $5 \cdot 10^{-3}\%$ можно обнаружить присутствие полосы 4035 Å и слабые следы полосы 4320 Å. В табл. I заимствованной из работы Ильиной²⁰, приведен пример анализа смолы, устанавливающий присутствие в ней 3,4-бензпирена и 1,2,5,6-дибензантрацена. Не лишне отметить, что в этом случае уверенное отождествление дибензантрацена возможно при посредстве спектра длительного свечения этого вещества. Дальнейшее усовершенствование методики определения 3,4-бензпирена было выполнено П. П. Дикунном, который, с одной стороны, с целью дальнейшего повышения чувствительности использовал предварительное хроматографическое фракционирование, а, с другой стороны, — для повышения достоверности отождествления — применил разработанный в нашей лаборатории метод получения линейных спектров в замороженных растворах нормальных парафинов. Последнее усовершенствование методики существенно ввиду того, что, как уже было указано, в замороженных растворах парафинового масла или этанола полосы еще достаточно широки ($100-150 \text{ см}^{-1}$), и при малых концентрациях искомого продукта возможно смешение сильно канцерогенного 3,4-бензпирена с близкими канцерогенными или неканцерогенными продуктами, имеющими сходный спектр. Заимствуем из доклада П. П. Дикунна на VI Всесоюзном совещании по люминесценции (Ленинград, февраль 1958 г.)

следующие соображения: «Даже при применении предварительного фракционирования иногда возникают сомнения в правильности идентификации 3,4-бензпирена. Это связано с относительно большой шириной полос спектра флуоресценции 3,4-бензпирена, с наличием в некоторых продуктах соединений, имеющих сходный с бензпиреновым спектр флуоресценции, а также с тем, что не всегда удается выделить достаточно чистую „бензпиреновую“ фракцию. Некоторые исследователи в таких случаях говорят, что они установили наличие „бензпиреноподобного вещества“*).

*) Latarget и др., Bulletin Cancer, 43/2, 1956.

Однако с точки зрения онколога совершенно необходимо знать, имеем ли мы дело в данном случае с 3, 4-бензпиреном или с подобным ему веществом, так как соединение с самым незначительным отличием в химическом строении может оказаться совершенно неканцерогенным.

Таблица I

Пример анализа смолы (экстракта из сажи, полученной при сжигании каменного угля)

$\lambda_{\text{мл}}$ при 18° С	$\lambda_{\text{мл}}$ при -180° С	Идентификация *)	Примечание
—	396	ДБА (394,6) ?	Спектр флуоресценции
—	399		
405	404	БП (403,5)	
—	407	ДБА (406,2) ?	
—	409		
—	412		
415	416	ДБА (417,2) ?	
420	420		
—	424		
—	428	БП (427,5)	
432	432	БП (432,4)	Спектр фосфоресценции
—	435		
—	439		
—	445	БП (445)	
—	549	ДБА (548)	
—	561	ДБА (560,7)	
—	573		
—	605	ДБА (603,6)	
—	620		
—	635		

*) Сокращения: ДБА-1, 2, 5, 6-дибензантрацен; БП-3,4-бензпирен.

Для решения вопроса в таких сомнительных случаях мы используем описанные Э. В. Шпольским с сотрудниками⁵ спектры флуоресценции растворов 3, 4-бензпирена в *n*-гексане и *n*-октане, замороженных в жидком азоте. С целью проверки надежности этого способа мы сравнили длины волн главных линий спектра флуоресценции замороженных растворов 3, 4-бензпирена в *n*-гексане и *n*-октане с длинами волн линий, полученных в тех же условиях спектров флуоресценции „бензпиреновых“ фракций из пяти различных продуктов».

В табл. II приведен пример качественного анализа на бензпирен с использованием предварительного хроматографирования и замораживания раствора в *n*-гексане. Видно, что с точностью до десятых ангстрема линии «бензпиреновых фракций» совпадают с линиями чистого бензпирена, что делает спектральное отождествление 3, 4-бензпирена абсолютно достоверным. С. Г. Богомоллов с успехом применил те же методы для анализа на канцерогенные углеводороды дымовых выбросов заводских труб. Согласно его данным обнаружение бензпирена возможно уже при концентрации 10^{-9} г на грамм вещества³⁸.

Таблица II

Примеры анализа на 3,4-бензпирен по квазилинейным спектрам флуоресценции в замороженных (при 77° K) гексановых растворах. (П. П. Дикун²¹).

Длины волн линий спектра флуоресценции 3, 4-бензпирена (в Å)	Длины волн линий спектров флуоресценции бензпиреновых фракций (в Å)		
	фракции из загрязненный атмосферно- го воздуха	фракции из смолистых составляющих табачного дыма	фракции из сланцевой смолы
4015,7	4015,7	4015,6	4015,7
4021,3	4021,2	4021,5	4021,4
4024,7	4024,7	4025,0	4024,7
4028,5	4027,9	4028,5	4028,3
4031,2	4031,5	4031,4	4030,8
4070,8	4070,4	4071,0	4071,1
4076,3	4076,4	4077,1	4076,9
4080,3	4080,1	4080,0	4080,9
4160,1	4159,9	4159,1	4160,0
4163,7	4163,7	4163,9	4163,7
4167,8	4167,7	4168,3	4167,8
4218,4	4218,7		4218,7
4221,7	4222,3		4221,9
4225,6	4225,5		4225,6
4252,4	4252,4	4252,3	4252,2
4258,6	4258,6	4259,1	4259,2
4264,0	4263,8	4263,6	4263,5
4268,9	4268,7	4268,7	4268,4
4294,8	4294,4	4294,8	4294,6
4298,9	4299,0	4299,0	4298,9
4303,7	4303,3	4305,4	4304,8
4308,2	4308,0	4309,3	4308,5

б) Обнаружение ароматических углеводородов в битумах и во фракциях нефти

Изучение индивидуальных соединений, встречающихся в нефтях или в органическом веществе осадочных горных пород, чрезвычайно важны в общем плане работ по генезису нефти. В этом отношении представляет интерес обнаруженное А. А. Ильиной²² присутствие в экстрактах третичных глин заметных количеств индивидуального пятиядерного ароматического углеводорода перилена. Для нас в данном случае существенна методическая сторона работы. Ввиду того, что полосы этого углеводорода в обычных условиях (растворы в хлороформе, этаноле и т. п. растворителях) даже при низких температурах очень широки (рис. 4), первоначальное отождествление по спектру флуоресценции хлороформенного экстракта не могло считаться вполне достоверным. Поэтому Ильина воспользовалась тем, что замороженные растворы перилена в нормальных парафинах дают линейный спектр, и по совпадению длин волн 14 линий в спектре флуоресценции экстрактов из нефтеносных глин, переведенных в раствор в нормальном гексане с соответствующими линиями в спектре чистого перилена, могла доказать присутствие перилена с абсолютной достоверностью.

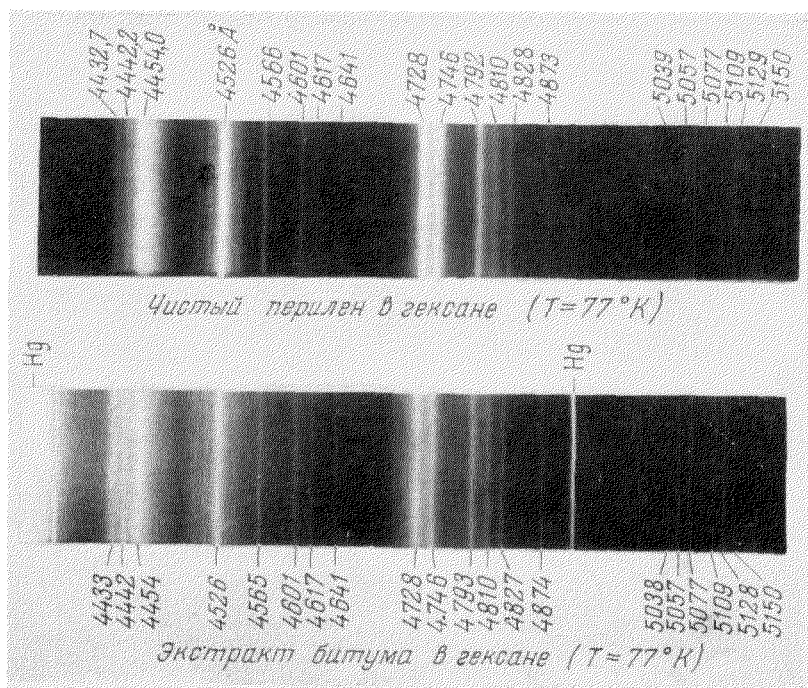


Рис. 5. Сравнение спектров флуоресценции экстракта из битума и чистого перилена при $77,3^{\circ}\text{K}$. Растворитель *n*-гексан. (Фотографии Р. Персонова.)

Отмечу, что линейный спектр чистого перилена в замороженном гексановом растворе был впервые измерен в Оксфорде Э. Боуэном³⁶, который в двух работах подтвердил и расширил наши результаты относительно возможности получения линейных спектров ароматических углеводородов в замороженных парафиновых растворах. В настоящее время эмиссионные и абсорбционные спектры чистого перилена, образец которого любезно предоставлен нам проф. И. Я. Постовским, изучены аспирантом Р. И. Персоновым. В частности, Р. И. Персонов вновь сравнил спектры экстрактов, полученных А. А. Ильиной, со спектром чистого перилена. Его результаты с длинами волн приведены на рис. 5. Совпадение длин волн не оставляет сомнений в достоверности отождествления.

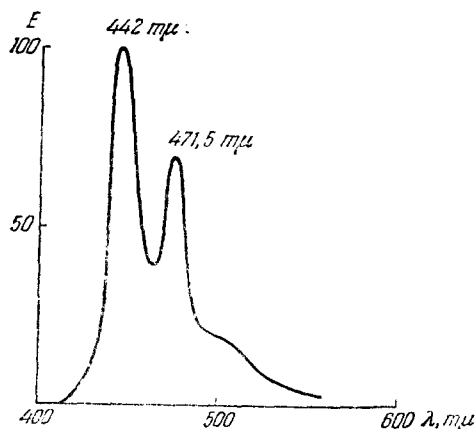


Рис. 4. Спектр флуоресценции хлороформенных экстрактов битумов из глин верхнемайкопских отложений²³. Цифры означают длины волн максимумов полос флуоресценции, близких к длинам волн перилена в спиртовом растворе при 77,3° К.

Х. И. Мамедов²³ применил спектрально-люминесцентный

анализ для отождествления ароматики во фракциях нефти. Спектры флуоресценции узких фракций (196—220°, 225—250°) в изо-октане снимались при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Было использовано

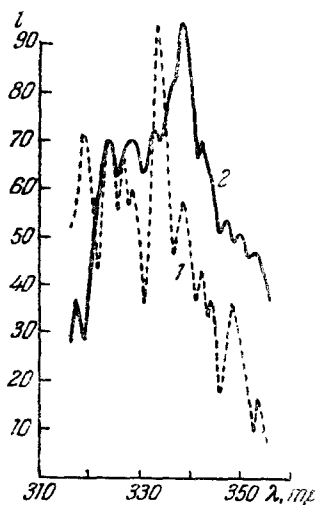


Рис. 6. Спектры флуоресценции: 1—β-метилнафталина, 2—фракции (225—250) нефти в изо-октане при 77,3° К по Х. И. Мамедову²⁴.

селективное возбуждение суммарной ароматики ртутными линиями 313 и 365 мμ с целью возможного разделения спектров различных типов соединений. Далее была сделана попытка идентификации индивидуальных ароматических соединений в указанных выше фракциях нефти. Так, сопоставление спектров флуоресценции фракций нефти со спектром β-метилнафталина в изооктане уже при комнатной температуре обнаружило сходство обоих спектров, откуда автор заключает о присутствии в исследованной нефти β-метилнафталина. К сожалению, полосы при комнатной температуре слишком широки, чтобы по сходству спектров можно было делать достоверное отождествление. Понижение температуры до температуры жидкого азота ведет к сильному увеличению резкости полос (рис. 6). Однако в изо-октане (как и вообще в изо-парафинах) линейные спектры описанного выше типа не наблюдаются. Было бы очень интересно воспользоваться в качестве растворителя соответствующим нормальным парафином с тем, чтобы получить линейный спектр. В таком случае последующий вибрационный анализ позволил бы осуществить

идентификацию с полной достоверностью *).

*) Последнее замечание в еще большей степени применимо к интересной новой работе Х. И. Мамедова³⁹. Прим. при корректуре.

в) Определение коронена и 1, 12-бензперилена

После сказанного достаточно будет продемонстрировать на рис. 7 сравнение спектра побочного продукта переработки нефти со спектром чистого коронена. Ряд линий, имеющих в спектре этого продукта и не совпадающих с линиями коронена, оказался совпадающим с длинами волн 1, 12-бензперилена, измеренными Боуэном³⁸ в Оксфорде в гексане при 77,8° К. Этот пример интересен как иллюстрация полной аддитивности спектров веществ, входящих в сложную смесь.

9. Дополнительное и при том весьма существенное преимущество замораживания растворов состоит в том, что при этом, наряду с флуоресценцией, наблюдается длительное свечение—фосфоресценция. Исследование спектра этого длительного свечения может играть существенную вспомогательную, а в ряде важных случаев, как увидим ниже, также и самостоятельную роль в спектральной идентификации сложных органических соединений.

Остановимся прежде всего на некоторых важнейших свойствах этого свечения. Фосфоресценция органических соединений наблюдается, вообще говоря, в «жестких» средах*). При этом в твердых или высоковязких растворах, как в сахарных леденцах или в борной кислоте, фосфоресценция наблюдается как при комнатной, так и при низких температурах (обзоры старой литературы см. в монографиях П. Прингсгейма²⁹ и В. Л. Левшина³⁰).

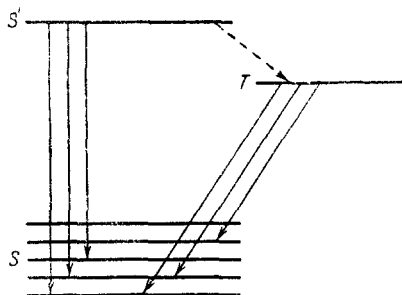


Рис. 8. Схема возникновения фосфоресценции в замороженных растворах: S и S' —сингулярные уровни, нормальный и возбужденный, T —триплетный уровень. Пунктиром показан безызлучательный переход.

Фосфоресценция, наблюдаемая в замороженных растворах органических растворителей, обычно характеризуется большой длительностью (от 10^{-3} сек до целых секунд; в случае коронена—около 10 сек). Спектр этой фосфоресценции сильно смещен относительно спектра флуоресценции в длинноволновую сторону. Величина относительного смещения обоих спектров (имеется в виду расстояние коротковолновых границ или головных линий обоих спектров, если они дискретны) иногда достигает нескольких тысяч ангстрем.

Впервые польский физик А. Яблонский указал на то, что появление этого свечения свидетельствует о существовании метастабильного уровня, расположенного между нормальным и нижайшим возбужденным электронными уровнями. Согласно общепринятой в настоящее время интерпретации, независимо предложенной Гильбертом, Н. Льюисом и А. Н. Терениным, этот метастабильный уровень T (рис. 8) является триплетным, в то время как нормальный и первый возбужденный уровни S и S' являются синглетными. Переход с возбужденного синглетного уровня S' на близлежащий триплетный уровень принадлежит к категории процессов внутренней конверсии: он происходит без излучения и завершается в короткий промежуток времени, во всяком случае меньший, а вероятно, даже значительно меньший 10^{-8} сек времени жизни возбужденного состояния для процессов флуоресценции (М. Капа¹⁹).

*) П. Н. Дикун²⁸ показал, однако, что слабое длительное свечение наблюдается также и в парах органических соединений.

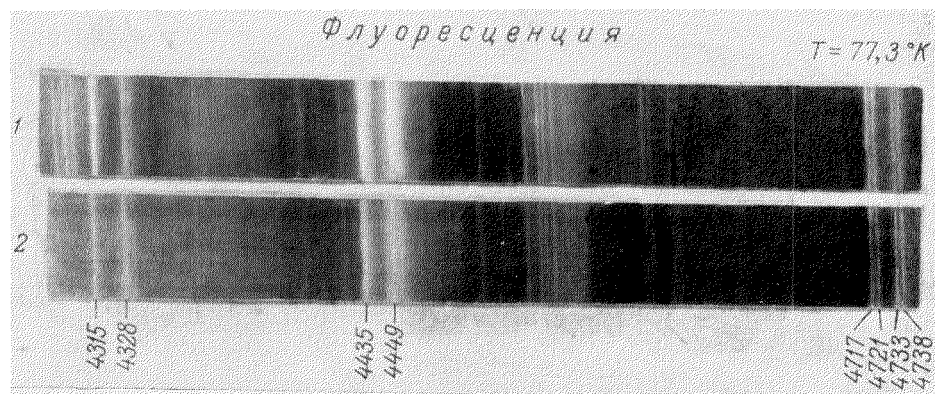


Рис. 7. Спектр флуоресценции: 1—побочного продукта переработки нефти, 2—чистого коронена в *n*-гексане при $77,3^{\circ}\text{K}$.

Попав на триплетный уровень T , молекула оказывается в метастабильном состоянии, так как переход к электронно-колебательным уровням нижнего синглетного состояния, требующий поворота на 180° спина одного из электронов для дипольного излучения, строго запрещен (так называемый запрет интеркомбинаций). Этим и объясняется тот факт, что молекула на уровне T может пребывать в течение промежутков времени, превосходящих вплоть до 10^9 раз нормальное время жизни в возбужденном состоянии. Причина, вследствие которой переход $T \rightarrow S$ несмотря на запрет интеркомбинаций все же происходит, состоит в том, что в действительности метастабильный уровень T не является чисто триплетным, но, вследствие взаимодействия между спиновым и орбитальным моментами (спин-орбитальное взаимодействие), представляет собой суперпозицию триплетного и синглетного состояний. Ввиду этого имеется, хотя и малая, но отличная от нуля вероятность перехода из номинально триплетного состояния к нижним синглетным уровням. Вероятность таких «запрещенных» переходов, обусловленная спин-орбитальными взаимодействиями, в атомных спектрах быстро возрастает с увеличением атомного номера Z (пропорционально Z^8). Это объясняет следующий кажущимся образом парадоксальный факт: в то время как у гелия интеркомбинационная линия $591,6 \text{ \AA}$ ($^3P_{2,1} - ^1S_0$) является сильно запрещенной и соответственно очень слабой, у ртути ($Z=80$) такой же переход ведет к сильнейшей в эмиссии и абсорбции резонансной линии $\lambda 2537 \text{ \AA}$.

В случае молекул запрет интеркомбинаций и связанные с реальными условиями в электронной оболочке обстоятельства (например, зависимость вероятности перехода от Z) остаются в силе. В частности, резкое возрастание вероятности «запрещенного» перехода при больших Z весьма наглядно иллюстрируется интересными наблюдениями Каши и Бэккера над триплет-синглетными переходами в молекулах порфиринов, фталоцианинов и хлорофиллов как в отсутствие, так и в присутствии центральных тяжелых и парамагнитных атомов металла. Оказалось, что присутствие в молекулах атомов с высокими значениями Z сильно повышает вероятность триплет-синглетных интеркомбинаций.

В случае молекул к запрету интеркомбинаций (связанному с законом сохранения момента импульса) может еще присоединиться запрет перехода по симметрии, как это на самом деле имеет место, например, у бензола и у коронена. При этом вероятность перехода должна еще в сильной степени упасть, а время жизни — соответственно возрасти. Например, у коронена время жизни возрастает в 10^9 раз и триплетное состояние становится метастабильным в полном смысле слова.

Отметим следующий интересный и важный факт. Обнаружение поглощения в случае ничтожно малых вероятностей перехода, подобных вышеуказанной, представляет исключительно трудную экспериментальную задачу и, в частности, требует очень толстых слоев (порядка метра) вещества или высоких давлений (в случае газов). Напротив, в случае эмиссии наличие метастабильного уровня сказывается только на длительности возбужденного состояния, что скорее облегчает наблюдения, которые в экспериментальном отношении, во всяком случае, столь же просты, как и наблюдения свечения короткой длительности (т. е. флуоресценции). При этом оказывается, что даже при отсутствии в молекуле тяжелых атомов (малые Z) интенсивность свечения может быть очень большой. Например, в случае коронена отношение выхода флуоресценции к выходу фосфоресценции приблизительно равно 1, т. е. выход фосфоресценции составляет около 50% полного выхода свечения. Этот кажущийся парадокс имеет следующее объяснение. Рассмотрим молекулу, возбужденную до некоторого уровня S' , которым является нижайший возбужденный

уровень синглетной системы. Для перехода вниз имеются два пути. 1. Возможен переход с излучением $S' \rightarrow S$ (флуоресценция) к нормальному (стабильному) синглетному состоянию; средняя продолжительность жизни возбужденного состояния для такого перехода есть $\tau = 10^{-8}$ сек, а вероятность перехода $A = \frac{1}{\tau} = 10^8$ сек $^{-1}$. 2. Возможен переход без излучения $S' \rightarrow T$ к лежащему ниже триплетному состоянию. Поскольку этот переход происходит без излучения, он завершается быстрее (вероятно, даже значительно быстрее), нежели переход $S' \rightarrow S$; время жизни для этого перехода, наверно, на порядки величин больше 10^{-8} сек, например, $\tau \sim 10^{12} - 10^{13}$ сек, так что $A_1 = 10^{12} - 10^{13}$ сек $^{-1}$ (см.¹⁹). Ввиду того, что переход $T \rightarrow S$ запрещен, состояние T — метастабильно, возбужденные молекулы будут накапливаться на этом уровне, а так как интенсивность излучения пропорциональна числу возбужденных молекул, то интенсивность запрещенного излучения (фосфоресценции) может оказаться очень большой. Может даже случиться, что интенсивность фосфоресценции окажется больше интенсивности флуоресценции. Это будет в том случае, когда молекулы с большой вероятностью выводятся из возбужденного состояния S' другими безызлучательными процессами (тушение флуоресценции) помимо безызлучательного перехода $S' \rightarrow T$.

Цепь спонтанных процессов $S' \rightarrow T \rightarrow S$ вполне аналогична цепи радиоактивных процессов $P \rightarrow Q \rightarrow R$: вещество Q возникает из P и в свою очередь превращается в R . Если по-прежнему считать мерой вероятности перехода обратную величину средней продолжительности жизни $A = \frac{1}{\tau}$, то, как показывает теория радиоактивных процессов*), число молекул, находящихся в момент t в триплетном состоянии, будет

$$\bar{N}_2 = N_1(0) \cdot \frac{A_1}{A_1 - A_2} (e^{-A_2 t} - e^{-A_1 t}),$$

где A_1 и A_2 — соответственно вероятности переходов $S' \rightarrow T$ и $T \rightarrow S$. Но так как $A_1 \gg A_2$ (например, в случае коронена $A_1 = 10^{12} - 10^{13}$, $A_2 = 0,1$), то из предыдущей формулы получаем

$$N_2 = N_1(0) \cdot e^{-A_2 t} = \bar{N}_1(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}.$$

Видно, что число молекул в триплетном состоянии в момент t совершенно не зависит от вероятности безызлучательной конверсии $S' \rightarrow T$ и медленно убывает со временем релаксации τ_2 , соответствующем триплетному переходу $T \rightarrow S$. Мы видим, таким образом, что в отличие от поглощения, наблюдение которого в случае запрещенных переходов крайне затруднительно, наблюдение эмиссии из триплетного состояния никаких затруднений по сравнению с флуоресценцией не представляет. В некоторых отношениях с экспериментальной точки зрения наблюдение фосфоресценции даже предпочтительно. Например, при фотографировании спектра оба спектра обычно получаются на пластинке одновременно. Но если нас интересует только спектр фосфоресценции, то вследствие длительности свечения в этом случае можно воспользоваться фосфороскопом, который отфильтрует как спектр флуоресценции, так и возбуждающий свет. Благодаря этому можно возбуждать свечение полным светом источника, не прибегая к фильтрам или монохроматору, что обычно значительно сокращает экспозиции.

10. На целесообразность использования фосфоресценции в спектрально-аналитических целях, насколько мне известно, впервые было указано

*) См., например, Э. В. Шпольский, Атомная физика, т. II, Гостехиздат, 1951, стр. 479 и след.

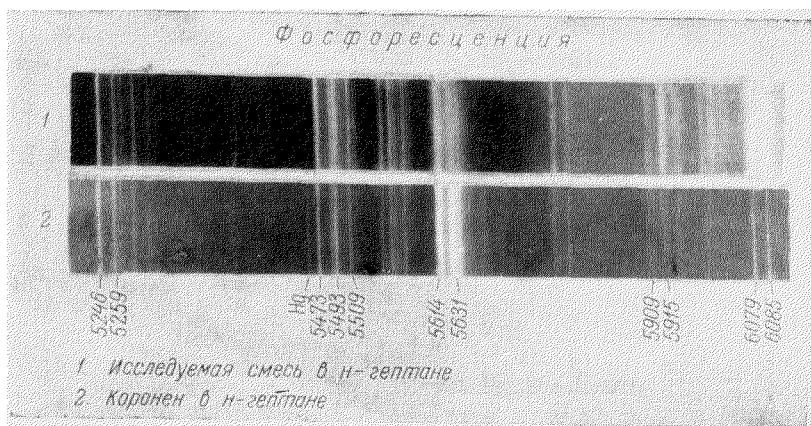


Рис. 10. Спектры фосфоресценции неизвестного продукта и чистого коронана.

А. А. Ильиной²⁰, которая обратила внимание на то, что в некоторых случаях, когда спектры флуоресценции близких по структуре веществ перекрываются, спектры фосфоресценции могут оказаться различными. Примером могут служить спектры двух дибензакридинов, изображенные вместе с формулами веществ на рис. 9. Здесь ясно видно, что спектры фосфоресценции, снятые одновременно со спектрами флуоресценции, но лежащие при $\lambda > 500 \text{ м}\mu$, заметно отличаются друг от друга как по положению, так и по распределению интенсивности между резкими полосами.

Другой пример целесообразности использования спектров фосфоресценции для уверенной идентификации вещества заключен в табл. I. Здесь видно, что в спектре флуоресценции объекта наряду с рядом отчетливых полос, определенно принадлежащих бензпирену, имеется 3 слабых полосы, которые предположительно можно

приписать 1, 2, 5, 6-дибензаптрацену (ДБА). Это предположение, однако, превращается в уверенность, так как в спектре фосфоресценции наблюдаются еще 3 полосы, определенно принадлежащие ДБА. Что же

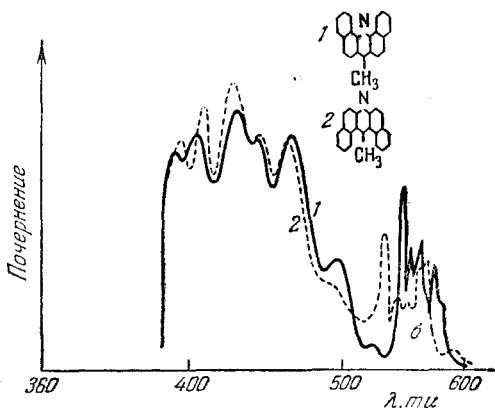


Рис. 9. Микрофотограммы спектров флуоресценции ($\lambda 500 \text{ м}\mu$) и фосфоресценции ($\lambda 500 \text{ м}\mu$) двух дибензакридинов²¹.

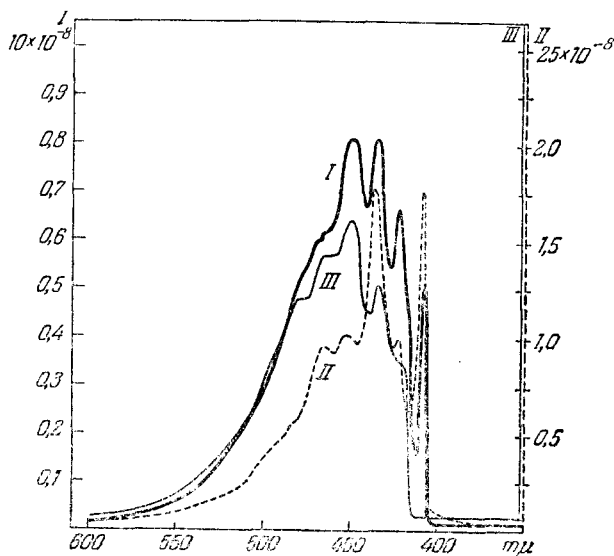


Рис. 11. Спектры фосфоресценции производных индола в смеси спиртов при $77,3^\circ \text{ K}$: I—индол (2,5 мг/мл), II—триптофан (0,5 мг/мл), III—5-гидрокситриптамин (серотонин), креатинин—сульфат (0,1 мг/мл). (По Фриду и Солмру.)

касается фосфоресценции 3, 4-бензпирена, то ее спектр, как это показано в недавней работе Мюэля³¹, сильно смещен в длинноволновую сторону и расположен в ближней инфракрасной части ($8000\text{--}10\,000 \text{ Å}$).

Использование условий, при которых получают квазилинейные спектры естественно расширяет возможности спектрального фосфоресцентного анализа. Каков характер спектра фосфоресценции при этих условиях, можно видеть из рис. 10, где приведено сопоставление спектров фосфоресценции неизвестного продукта и чистого коронена; отождествление неизвестного продукта, как коронена, можно сделать на основе этого сопоставления с достоверностью. Отмечу, что, как показывает наш опыт, линейные спектры фосфоресценции обычно проще спектров флуоресценции и потому легче поддаются вибрационному анализу, который может оказать существенную помощь при идентификации неизвестного вещества.

Фосфоресцентный анализ недавно получил интересные применения в идентификации биохимически важных веществ. С. Фрид и У. Соллер³² из Химического отдела Брукхейвенской национальной лаборатории применили фосфоресцентный спектральный анализ для идентификации производных индола, играющих важную роль в процессах, происходящих в центральной нервной системе. Был использован фосфороскоп для отсеивания возбуждающего света и спектра флуоресценции. Растворы исследуемых веществ в смеси метанола и этанола 9 : 1, дающей при замерзании прозрачное стекло, замораживались при 77,3° К. На рис. 11 приведены фотоэлектрически записанные спектры индола и двух его производных, из которых триптофан—одна из ароматических аминокислот, входящих в состав белков, а серотонин—вещество, играющее большую роль в терапии некоторых психических болезней. Как видно, спектры имеют отчетливую структуру, впрочем сильно подчеркнутую сжатостью масштаба по оси длин волн. Во всяком случае, спектры достаточно индивидуальны, чтобы при их помощи можно было без труда различать спектры каждого из соединений.

Аналогичным спектральным методом Стил и Сент-Дьердь установили присутствие триптофана в белке хрусталика быка и наоборот—отсутствие этой аминокислоты в инсулине³³.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гаррисон, Луфбурови Лорд, Практическая спектроскопия, ИЛ, М., 1950.
2. Л. С. Маянц, Теория характеристических частот и некоторые ее применения, Труды ФИАН V, 1950, стр. 65—183.
3. C. G. Sannon and Sutherland, Spectrochimica Acta 4, 373 (1951).
4. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводов, Изд. АН СССР, М., 1956.
5. П. А. Бажулин и М. М. Сущинский, Усп. физич. наук 63, 317 (1957).
6. А. Тилм и Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, М., 1957.
7. Абсорбционная спектроскопия, Сб. статей под ред. Э. В. Шпольского, ИЛ, 1953.
8. М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, Изд. АН СССР, М., 1948.
9. П. П. Феофилов, ДАН 45, 387 (1944).
10. В. С. Непорент и Б. И. Степанов, Усп. физич. наук 43, 380 (1951).
11. Б. И. Степанов, Флуоресценция сложных молекул, Минск, 1955.
12. В. С. Непорент, Труды ГОИ 35 (вып. 150), 3 (1957); ЖЭТФ 21, 172 (1951).
13. А. А. Ильина и Э. В. Шпольский, Изв. АН СССР, сер. физич. 15, 766 (1951).
14. Э. В. Шпольский и А. А. Ильина, ЖЭТФ 21, 142 (1951).
15. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова, ДАН 87, 935 (1952).
16. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, Э. А. Тирдонияускайте, Материалы X Всесоюз. совещ. по спектроскопии, Том I, Молекулярная спектроскопия, стр. 24, Львов, 1957.
17. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, ДАН 111, 1227 (1956).
18. Э. В. Шпольский, Сб., посвященный памяти Г. С. Ландсберга (в печати).
19. M. Kasha, Discuss. Faraday Soc., № 9, p. 14 (1950).

20. А. А. Ильина, Изв. АН СССР, сер. физич. 15, № 6, 771 (1951).
 21. П. П. Дикун, Доклад на VI Совещании по люминесценции, Ленинград, 17—23 февраля 1958.
 22. А. А. Ильина, Люминесценционный анализ (Материалы IV Совещания по люминесценции, Минск, 20—25 июня 1955), Минск, 1956, стр. 41.
 23. Х. И. Мамедов, См. предыдущ. ссылку, стр. 47.
 24. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, В. В. Базилевич, Изв. АН СССР, сер. физич. 12, 519 (1948).
 25. A. L a s a s s a g n e, N. P. B u u-H o i, F. Z a i d e l a, C. R. Acad. Sci. Paris, 245, 991 (1955).
 26. N. P. B u u-H o i, Nature 182, 1158 (1958).
 27. Л. М. Шабад, Очерки экспериментальной онкологии, М., 1947.
 28. П. П. Дикун, Труды ГОИ—памяти С. И. Вавилова, М., 1953, стр. 77.
 29. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, Перев. под ред. С. И. Вавилова, ИЛ., М., 1949.
 30. В. Л. Левшин, Флуоресценция и фосфоресценция жидких и твердых веществ, М., 1951.
 31. B. M u e l et M. H u b e r t, J. de Chimie Physique 55, 377 (1958).
 32. S. F r e e d and W. S a l m g e, Science 128, № 3335 (28. XI), 1341 (1958).
 33. R. S t e e l e and A. S z e n t-G y ö r g y i, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 43, 477 (1957); 44, 540 (1958).
 34. Т. Н. Болотникова, Изв. АН СССР, сер. физич. 23, 29 (1959).
 35. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. физич. 29, 23 (1959).
 36. E. J. B o w e n and B. B r o c k l e n h u r s t, J., Chem. Soc. London, стр. 3875; 1955, стр. 4320.
 37. Э. В. Шпольский и Э. А. Гирджияускайте, ЖОС 4, 620 (1958).
 38. С. Г. Богомолов, Доклад на VI Совещании по люминесценции, Ленинград, 17—23 февраля 1958.
 39. Х. И. Мамедов, Изв. АН СССР, сер. физич. 29, (1959).
 40. E. C l a r, Aromatische Kohlenwassestoffe, 2 Aufl. 1952, стр. 33.
-